

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOU D 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 : Sciences des matériaux**

**Lundi le 24/06/2013**

# **Thème**

**Caractérisation de la couche  
d'anodisation du support du thermostat  
d'un réfrigérateur de l'ENIEM**

*Proposé et dirigé par :*

**Mr. N. ZAZI**

*Réalisé par :*

**Mr. AIT BRAHAM Djamal**

*Année universitaire*

**2012- 2013**

## *Remerciements*

*J'exprime mes plus vifs remerciements et ma profonde gratitude à mon promoteur Mr N. ZAZI qui a bien voulu diriger mon travail,*

*Mes sincères remerciements vont à tous mes enseignants, et toutes les autres personnes qui ont collaboré de différentes manières à mon travail.*

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

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

- \* Mes chers parents.*
- \* Mes frères.*
- \* Ma sœur.*
- \* Toute ma famille.*
- \* Tous mes amis.*
- \* Tous les étudiants de génie mécanique.*
- \* Tous ceux qui me sont chers.*

*Djamel*

# SOMMAIRE

|                            |    |
|----------------------------|----|
| LISTE DES FIGURES. ....    | i  |
| LISTE DES TABLEAUX.....    | ii |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1  |

## CHAPITRE I : L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES

|   |    |
|---|----|
| <b>Introduction</b> .....                                       | 3  |
| <b>I.1 Historique</b> .....                                     | 3  |
| <b>I.2 Élaboration de l'Aluminium</b> .....                     | 3  |
| <b>I.3 Caractéristique de l'Aluminium et ses alliages</b> ..... | 4  |
| I.3.1 La légèreté. ....   | 4  |
| I.3.2 La conductivité thermique.....                            | 4  |
| I.3.3 La conductivité électrique. ....                          | 4  |
| I.3.4 La tenue à la corrosion.....                              | 5  |
| I.3.5 La diversité des alliages d'Aluminium.....                | 5  |
| I.3.6 La facilité de mise en œuvre.....                         | 5  |
| <b>I.4. Les alliages d'Aluminium</b> .....                      | 5  |
| I.4.1 Généralités. ....   | 5  |
| I.4.2 Constitution des alliages d'Aluminium. ....               | 5  |
| I.4.3 Rôle des principaux constituants. ....                    | 6  |
| I.4.4 Alliages d'aluminium.....                                 | 8  |
| I.4.5 L'alliage AA1050. ....                                    | 14 |
| <b>I.5 Corrosion de l'Aluminium et ses alliages</b> .....       | 14 |
| I.5.1 Différentes formes de corrosion de l'Aluminium. ....      | 15 |
| I.5.1.1 Corrosion généralisée (ou uniforme).....                | 15 |
| I.5.1.2 Corrosion par piqûre.....                               | 16 |
| I.5.1.3 Corrosion intergranulaire. ....                         | 16 |
| I.5.1.4 Corrosion galvanique. ....                              | 17 |
| I.5.1.5 Corrosion feuilletante (ou exfoliante). ....            | 17 |
| I.5.1.6 Corrosion caverneuse. ....                              | 18 |
| I.5.1.7 Corrosion par érosion. ....                             | 18 |
| I.5.1.8 Corrosion sous tension (contrainte).....                | 18 |
| I.5.2 Potentiel de corrosion des alliages d'Aluminium.....      | 18 |

## **CHAPITRE II : OXYDATION ANODIQUE DE L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II.1 Introduction.....</b>   | <b>20</b> |
| II.2 Protection des alliages d'Aluminium contre la <b>corrosion</b> .....             | 20        |
| II.2.1 Les conversions chimiques.....   | 20        |
| II.2.2 Le placage. ....   | 21        |
| II.2.3 Les revêtements organiques. ....   | 21        |
| <b>II.3 Anodisation ou oxydation anodique.....</b>                                    | <b>21</b> |
| II.3.1 Principe de l'anodisation.....   | 22        |
| II.3.2 Traitements de surfaces.....   | 22        |
| II.3.3 Mécanisme de formation des couches anodiques. ....                             | 23        |
| II.3.4 Structure de la couche d'anodisation. ....                                     | 24        |
| II.3.5 Mécanisme de croissance des couches anodiques. ....                            | 25        |
| II.3.6 Différents types de couches d'oxyde. ....                                      | 26        |
| II.3.6.1 Couche barrière. ....  | 26        |
| II.3.6.2 Couche très mince et poreuse.....  | 26        |
| II.3.6.3 Couche épaisse. ....   | 26        |
| II.3.7 Paramètres d'anodisation. ....   | 26        |
| II.3.8 Procédés d'anodisation.....  | 30        |
| II.3.9 Anodisation au milieu d'acide sulfurique. ....                                 | 32        |
| II.3.9.1 Mécanisme de croissance des couches anodiques dans le milieu sulfurique..... | 33        |
| II.3.9.2 Propriétés des couches élaborées en milieu sulfurique.....                   | 34        |
| II.3.9.3 Aptitude des alliages à l'anodisation sulfurique.....                        | 34        |
| II.3.9.4 Les additifs au milieu sulfurique.....                                       | 35        |
| II.3.10 Traitement complémentaires a l'anodisation. ....                              | 36        |
| II.3.10.1 La coloration. ....   | 36        |
| II.3.10.2 Le colmatage. ....  | 37        |

## **CHAPITRE III : MATERIAU ET METHODES EXPERIMENTALES**

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| <b>III.1 Introduction. ....</b>   | <b>38</b> |
| <b>III.2 Matériau étudié.....</b> | <b>38</b> |

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| III.2.1      | Forme et dimension de la pièce.....  | 38        |
| III.2.2      | Composition chimique.....  | 39        |
| <b>III.3</b> | <b>Caractéristiques mécaniques de la pièce support bulbe du thermostat après anodisation.</b> .....  | <b>39</b> |
| <b>III.4</b> | <b>Analyse de la microstructure</b> .....  | <b>39</b> |
| III.4.1      | Préparation des échantillons.....  | 39        |
| III.4.2      | Observation au Microscopie optique.....  | 41        |
| III.4.3      | Observation au Microscopie électronique à balayage(MEB).....   | 41        |
| <b>III.5</b> | <b>Mesure de MICRODURETE VICKERS</b> .....   | <b>42</b> |
| <b>III.6</b> | <b>Techniques de caractérisation électrochimique</b> .....   | <b>43</b> |
| III.6.1      | Observation au microscope optique de la morphologie de la corrosion de l'alliage AA1050 dans une solution de 0,3% NaCl avant et après anodisation..... | 43        |
| III.6.2      | Cellules électrochimique.....  | 44        |

## **CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction</b> .....  | <b>47</b> |
| <b>IV.1 Examens Microscopiques</b> .....   | <b>47</b> |
| IV.1.1 Analyse par MEB. ....   | 47        |
| IV.1.2 Analyse par M.O.....  | 50        |
| <b>IV.2 Mesure de la Micro dureté</b> .....  | <b>51</b> |
| <b>IV.3 Corrosion de l'alliage dans NaCl a 10 °C</b> .....   | <b>53</b> |
| <b>IV.4 Caractérisation électrochimique</b> .....  | <b>54</b> |
| IV.4.1 Courbes de potentiel et de la densité de courant de la corrosion libre. ....                      | 54        |
| IV.4.2 courbes de potentiel et densité de courant de la corrosion sous un potentiel imposé de 1,6V. .... | 58        |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....   | <b>61</b> |

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I :

**Figure I.1** Diagramme de Pourbaix E- pH de l'Aluminium dans l'eau

**Figure I.2** Mécanisme de la piqûration de l'Aluminium

**Figure I.3** Influence des éléments d'alliage sur le potentiel de dissolution des alliages d'Aluminium.

## Chapitre II :

**Figure II.1 :** Principe de l'anodisation des alliages d'Aluminium

**Figure II.2 :** Structure de la couche anodique

**Figure II.3 :** Mécanisme de formation d'une couche d'oxyde

**Figure II.4 :** Représentation schématique de l'initiation d'une couche poreuse

**Figure II.5:** Conductivité d'une solution d'acide sulfurique en fonction de la concentration

**Figure II.6 :** Phénomène de pulvérencence

**Figure II.7 :** Épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la durée d'anodisation

**Figure II.8 :** Schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique

**Figure II.9 :** Exemples de comportement d'alliages d'Aluminium à l'anodisation sulfurique

**Figure II.10 :** Manière de coloration de l'Aluminium

**Figure II.11 :** Mécanisme de colmatage à l'eau bouillante d'une couche anodique

## Chapitre III :

**Figure III.1:**Support bulbe thermostat pour réfrigérateur électrique Anodisé (ENIEM)

**Figure III.2 :** polisseuse de types « STRUERS ».

**Figure III.3 :** La pièce et les échantillons prélevés

**Figure III.4:** Microscope optique

**Figure III.5:** Microscope électronique à balayage (MEB).

**Figure III.6:** Principe de l'essai Vicker

**Figure III.7 :** Schéma d'un microduromètre de marque ZWICK

**Figure .III.8 :** électrode d'aluminium

**Figure .III.9 :**électrode d'argent

**Figure .III.10 :** électrode de graphite

**Figure III.11 :** cellule électrochimique et électrodes utilisé

**Figure III.12** cellule électrochimique et électrodes utilisé avec une tension imposée

## **Chapitre IV :**

**Figure IV.1** surface de la pièce anodisée sans polissage

**Figure IV.2** Examens au (MEB) de l'épaisseur de la couche d'anodisation dans la région de la boucle **Figure IV.3** Examens au (MEB) de l'épaisseur de la couche d'anodisation à l'extérieur de la boucle

**Figure IV.4** Examens au (MEB) de l'épaisseur de la couche d'anodisation à l'extérieur de la boucle effet loupe.

**Figure IV.5** Examens microscopiques au MO de la couche d'alumine de la pièce anodisée (grossissement 40G)

**Figure IV.6 :** La microstructure par microscope optique de la surface anodisée et non anodisée avant et après l'attaque chimique

**Figure IV.7 :** La morphologie de la corrosion après 36h d'immersion dans une solution de 0,3% NaCl à 10 °C, a et b (pièces anodisées), c et d (pièces non anodisées) le grossissement G200

**Figure IV.8 :** La morphologie de la corrosion après 72h d'immersion dans une solution de 0,3% NaCl à 10 °C, a et b (pièces anodisées), c et d (pièces non anodisées) le grossissement G200.

**Figure IV.9** Variation du potentiel de la corrosion libre en fonction du temps (pièce non anodisée, pièce anodisée)

**Figure IV.10 :** Effet loupe la variation du potentiel de la corrosion libre en fonction du temps (pièce non anodisée, pièce anodisée)

**Figure IV.11:** Variation de la densité de courant de la corrosion libre en fonction du temps (pièce non anodisée, pièce anodisée)

**Figure IV.12 :** Effet loupe de la variation de la densité de courant de la corrosion libre en fonction du temps (pièce non anodisée, pièce anodisée)

**Figure IV.13:** Variation de la densité de courant de la corrosion sous une tension imposée de 1,6V en fonction du temps (pièce non anodisée▲, pièce anodisée■).

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I :

**Tableau I.1 :** La teneur mini et maxi des éléments d'addition de certains alliages.

**Tableau I.2:** Composition chimique des aluminiums 1050 et 1199.

**Tableau I.3:** Composition chimique des alliages d'aluminium 2017 et 2024.

**Tableau I.4:** Composition chimique des alliages d'aluminium 3003 et 3004

**Tableau I.5:** Composition chimique des alliages d'aluminium 4006 et 4043.

**Tableau I.6:** Composition chimique des alliages d'aluminium 5005 et 5086.

**Tableau I.7:** Composition chimique des alliages d'aluminium 6060, 6082 et 6101.

**Tableau I.8:** Composition chimique des alliages d'aluminium 7020 et 7075.

**Tableau I.9 :** Potentiels de dissolution des alliages de l'Aluminium (dans Na Cl 57 g/l).

## Chapitre II :

**Tableau II.1** Tension d'anodisation des alliages d'Aluminium pour une densité de courant de 1,5 A /dm<sup>2</sup>.

**Tableau II.2** Conditions conventionnelles des procédés d'anodisation.

**Tableau II.3** Propriétés comparées des couches d'anodisation.

## Chapitre III :

**Tableau III.1 :** Dimension du support bulbe du thermostat pour réfrigérateur ENIEM.

**Tableau III.2** Composition chimique de l'alliage AA1050.

**Tableau III.3** Caractérisation mécanique de la pièce après oxydation anodique.

## Chapitre IV :

**Tableau IV.1 :** dureté HV (0,1) de la surface de la pièce au voisinage de perçage trou position des essais de dureté sur les échantillons.

**Tableau IV.2 :** Dureté HV 0,1 de l'épaisseur de la pièce anodisée et non anodisée.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

La surface est le siège des interactions entre un solide et son environnement et des réactions qui en résultent. Le traitement de surface (par dépôts, traitements de conversions...etc.) ne se limite pas à la protection contre l'usure ou la corrosion, mais s'élargit à bien d'autres domaines, tels que l'élaboration de surfaces luminescentes, bactéricides, anti-adhésions, autonettoyantes, de hautes performances thermiques ou mécaniques, etc.

L'anodisation de l'aluminium est une opération qui, par le moyen d'un processus électrolytique, substitue à la couche d'alumine qui recouvre naturellement l'aluminium, une couche d'alumine environ 300 fois plus épaisse (donc plus résistante à l'abrasion, l'usure et la corrosion).

La couche d'alumine  $Al_2O_3$  obtenue en milieu acide sulfurique à une structure poreuse, l'existence de pores est avantageuse car elle permet la coloration de la couche d'alumine qui est, naturellement, transparente et incolore en raison de sa faible épaisseur (10 à 20  $\mu m$ ). Pour cela, il suffit de déposer au fond des pores des pigments colorés puis de colmater l'entrée des pores pour assurer une bonne stabilité à l'ensemble.

Le support bulbe du thermostat d'un réfrigérateur ENIEM est une pièce qui travaille dans un milieu humide et riche en chlore. Pour augmenter sa résistance à la corrosion une anodisation de la surface est effectuée par une entreprise privée pour l'entreprise ENIEM.

Dans ce travail nous caractérisons la résistance à la corrosion de cette pièce, avant et après anodisation, dans une solution à faible concentration de 0.3% de NaCl. La caractérisation de la corrosion a été réalisée à l'aide des tests de corrosion tels que, le test de corrosion libre qui nous permet de mesurer le potentiel de corrosion et la densité de courant au cours de la corrosion libre, le test de corrosion sous un potentiel imposé de 1,6V.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

L'analyse par microscopie optique et électroniques à balayage nous ont permis de d'observer la surface des échantillons avant et après anodisation et avant et après corrosion.

Le teste de micro dureté Vickers nous a permet d'analyser l'état de contraintes de la surface avant et après anodisation et au voisinage des trous percé sur la pièce.

De ce fais notre travail est subdivisé en deux parties :

La première partie est bibliographique comprenant deux chapitres : Le premier chapitre traite l'Aluminium et ses alliages ainsi que les différentes formes de corrosion rencontrées. Le deuxième chapitre résume la présentation du principe de l'anodisation des alliages d'Aluminium, les différents procédés employés, le mécanisme de croissance du film d'alumine ainsi que l'influence de différents paramètres pour une meilleure maîtrise du traitement.

La deuxième partie est expérimentale : Engendre les techniques expérimentales de caractérisation mécanique et électrochimique utilisées, ainsi que l'analyse et la caractérisation des pièces anodisées et non anodisées.

En fin nous avons conclues notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I :  
L'ALUMINIUM ET  
SES ALLIAGES

**Introduction :**

L'Aluminium est un élément métallique de symbole Al et de numéro atomique 13. Il appartient au groupe III A (colonne 13) du tableau périodique et son état d'oxydation le plus stable est + 3. C'est l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre.

**I.1- Historique :**

L'Aluminium figure comme le troisième élément de l'écorce terrestre en quantité, après l'Oxygène et le Silicium. Il est le métal le plus récemment découvert puisqu'il n'est utilisé industriellement que depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Son existence ne fut prouvée qu'en 1808 par l'électro chimiste Sir Humphrey Davy, qu'il appelle «Aluminium », en électrolysant des sels fondus d'Aluminium [1].

Il a fallu attendre 1825 pour que Hans Christian Oersted isole pour la première fois l'Aluminium par une réaction chimique impliquant un amalgame (mélange) de Potassium sous forme d'une poudre grise contenant encore une très grande quantité d'impuretés. En 1827, le chimiste allemand Friedrich Wöhler obtint cette même poudre grise d'Aluminium contenant cependant moins d'impuretés. Entre 1827 et 1845, Friedrich Wöhler améliore le procédé d'Oersted en utilisant le Potassium métallique. Il est le premier à mesurer la densité de l'Aluminium et à montrer sa légèreté. En 1854, le chimiste français Henri Sainte- Claire – Deville (S.C.D) obtient le métal en réduisant le Chlorure d'Aluminium par le Sodium. Avec le soutien financier de Napoléon III, S.C.D crée une usine expérimentale à grande échelle et expose l'Aluminium pur à l'Exposition universelle de Paris en 1855.

Ce n'est qu'en 1886 que la production commerciale de l'Aluminium débuta suite à la découverte simultanée de Paul Louis Toussaint Héroult en France, et Charles Martin Hall aux Etats Unis du procédé d'électrolyse de l'oxyde d'Aluminium dissous dans un bain de cryolithe en fusion. C.M. Hall monte en 1888 une usine pour la Pittsburgh Réduction Co qui deviendra en 1907 l'Aluminium Company of America. La production mondiale de celui-ci fut de 6000 tonnes en 1900 et a cru régulièrement surtout après 1950 pour atteindre une production mondiale actuelle de 20 000 kT [2].

**I.2- Élaboration de l'Aluminium :**

L'élaboration de l'Aluminium consiste à extraire l'alumine pure de la bauxite, puis la réduire en Aluminium pur par électrolyse. Le cycle de fabrication est celui du procédé Bayer, breveté en 1887 et toujours en service [1]. Le seul minerai utilisé pour la production de l'Aluminium est la bauxite, elle contient : 45 à 60 % d'alumine, 20 à 30 % d'oxyde ferrique  $Fe_2O_3$ , le reste est formé de silice, d'oxyde de Titane et d'eau. Les réserves en bauxite, très

importantes, peuvent assurer 200 années de production au rythme actuel. Les lieux de production se trouvent en Australie, à la Jamaïque, en Guinée et au Brésil [3].

L'Aluminium et ses alliages occupent la première place de la métallurgie des métaux non ferreux avec 25 millions de tonnes de consommation mondiale annuelle. Ce métal doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable.

Le développement des applications de l'Aluminium et ses alliages, la croissance régulière et soutenue de la consommation, s'expliquent par plusieurs propriétés qui sont autant d'atouts décisifs dans le choix des utilisateurs, en particulier dans le domaine de transport, le bâtiment, l'industrie électrique et l'emballage [4, 5].

### **I.3- Caractérisation de l'Aluminium et ses alliages :**

Le développement des applications de l'Aluminium et de ses alliages s'explique par plusieurs propriétés, en particulier [2] :

#### **I.3.1- La légèreté :**

L'Aluminium appartient à la famille des métaux légers et de plus présente des caractéristiques mécaniques très élevées. Son poids atomique est égal à 27 uma. Il est l'un des métaux les plus répandus sur la surface de la terre; plus que le Fer, le Cuivre et l'Acier qui sont réputés être les métaux les plus communs. Il est très utilisé aussi dans les transports terrestres rapides TGV et maritimes, et de plus en plus dans l'automobile. Bien que cet élément ait une grande diffusion (plus de 7% des composants de la lithosphère), à cause de sa forte réactivité, surtout avec l'Oxygène, il est présent d'une façon trop dispersée et jamais à l'état élémentaire [6].

#### **I.3.2- La conductivité thermique :**

L'Aluminium non allié a une excellente conductivité thermique, de l'ordre de 60 % de celle du Cuivre. Il fond à 660°C et bout à 2500°C , la chaleur de vaporisation est de 10780 kJ/kg. Les applications des échangeurs en Aluminium sont très nombreuses : automobiles, véhicules industriels, aéroréfrigérants, climatisation, dessalement de l'eau de mer, énergie solaire...etc. [1, 4, 6].

#### **I.3.3- La conductivité électrique :**

La conductivité électrique de l'Aluminium est de l'ordre des deux tiers de celle du Cuivre (237 W/m. k à température ambiante). L'Aluminium est très utilisé dans les postes de connexion des réseaux aériens haute et moyenne tension [2,3].

**I.3.4- La tenue à la corrosion :**

L'Aluminium et ses alliages ont en général une bonne tenue à la corrosion atmosphérique, en milieu marin, urbain, industriel. L'Aluminium est utilisé de façon courante par les architectes, aussi bien dans les édifices publics (Grande Arche de la défense, Pyramide du Louvre) [6], que pour les habitations individuelles. Tout en offrant de nombreuses possibilités de formes et de traitements de surface, les structures de bâtiment en Aluminium demandent peu d'entretien et résistent bien dans le temps. Cette bonne tenue à la corrosion alliée à sa faible densité lui a permis un développement large des applications dans le bâtiment [6].

**I.3.5- La diversité des alliages d'Aluminium :**

Les alliages d'Aluminium sont très nombreux et variés quant à leur composition, à leurs propriétés et à leurs usages.

**I.3.6- La facilité de mise en œuvre :**

Les alliages d'Aluminium se prêtent bien aux techniques d'assemblages telles que : soudage, boulonnage, rivetage, collage... etc [3].

**I.4- Les alliages d'Aluminium :****I.4.1 Généralités :**

Les propriétés mécaniques de l'Aluminium sont limitées, elles peuvent être considérablement améliorées par addition d'éléments d'alliages, toutefois, aux dépens d'autres propriétés telles que la ductilité, la résistance à la corrosion, les conductibilités thermiques et électriques... etc.

**I.4.2 Constitution des alliages d'Aluminium :**

Ils sont constitués d'Aluminium (élément de base) et :

- d'éléments d'alliages;
- d'éléments d'addition;
- d'impuretés. [1, 2]

**I.4.2.1 Éléments d'alliages :**

Ils sont ajoutés en quantités de 1 à 7 % pour les alliages de corroyage, et jusqu'à 20 % dans les alliages de moulage. Ces éléments sont le Cuivre, le Silicium, le Magnésium, le Manganèse, le Zinc et des associations Mg + Si, Zn + Mg et Zn + Mg + Cu. Certains de ces éléments peuvent être ajoutés simultanément [1].

**I.4.2.2 Éléments d'addition :**

Ils sont ajoutés souvent en plus faibles quantités (en générale moins de 1%) pour améliorer certaines propriétés, mais sans changer le groupe d'appartenance, telle que la finesse des grains, la trempabilité et la soudabilité. Les éléments d'addition classiques sont : le Fer, le Chrome, le Nickel, le Titane, le Plomb et le Bore [2].

**I.4.2.3 Impuretés :**

Les impuretés contenues dans ces alliages sont importantes car elles modifient, volontairement ou non, les diverses propriétés du matériau. Le Fer et le Silicium sont les deux principales impuretés, le rapport Fe/Si est environ de 2 % pour la plupart des alliages d'Aluminium.

- **Le fer** : c'est une impureté naturelle du silicium et de l'aluminium. Il fragilise la pièce produite par formation de composés intermétalliques durs et fragiles qui peuvent faciliter l'amorçage d'une fissure par décohésion lors d'une sollicitation mécanique. De plus, il gêne l'alimentation en métal liquide des pièces dans le moule par formation de plaquettes d'éléments intermétalliques, Pour avoir de bonnes propriétés mécaniques, sa teneur est limitée à moins de 0.14% dans les alliages de première fusion dits à haute pureté ; le chrome et le manganèse ont sensiblement les mêmes effets . [3]

**I.4.3 Rôle des principaux constituants :****I.4.3.1 L'aluminium Al :**

L'aluminium est le principal composant des alliages d'aluminium. Sa proportion est généralement comprise entre 99% pour l'alliage de série 1000. Il est obtenu industriellement par réduction électrolytique, à partir de l'alumine, elle-même extraite de la Bauxite. Il a particulièrement participé au développement des moyens de transport modernes, principalement à cause de sa faible masse volumique (masse volumique  $\approx 2,7 \text{g/cm}^3$ ) : à volume égal il permet d'obtenir, des pièces trois fois moins lourdes que si elles étaient réalisées en acier ou en cuivre. Il a une très bonne résistance à la corrosion. C'est cependant un métal relativement mou [7]. L'utilisation d'aluminium en alliage avec les autres éléments qui sont cités ci-dessous améliore ses caractéristiques mécaniques. Dans les normes définissant les différents alliages il existe un minimum et un maximum pour certains éléments, qui caractérisent l'alliage, et uniquement un maximum pour les autres (les impuretés) [4].

| Alliages  | %    | Si  | Fe  | Cu  | Mn  | Mg  | Cr   | Zn   | Ti   | TI+Zr | Autres |       | Al       |
|-----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-------|--------|-------|----------|
|           |      |     |     |     |     |     |      |      |      |       | Chacun | Total |          |
| AlSiMg    | Mini | 0.7 | 0.5 | 0.1 | 0.4 | 0.6 | 0.25 | 0.2  | 0.1  |       | 0.05   | 0.15  | le reste |
|           | Maxi | 1.3 |     |     | 1.0 | 1.2 |      |      |      |       |        |       |          |
| AlCu4Mg   | Mini | 0.2 | 0.7 | 3.5 | 0.4 | 0.4 | 0.1  | 0.25 |      | <0.25 | 0.05   | 0.15  | le reste |
|           | Maxi | 0.8 |     | 4.5 | 1.0 | 1.0 |      |      |      |       |        |       |          |
| AlMg3Mn   | Mini | 0.4 | 0.4 | 0.1 | 0.5 | 2.6 | 0.3  | 0.2  | 0.15 |       | 0.05   | 0.15  | le reste |
|           | Maxi |     |     |     |     | 3.6 |      |      |      |       |        |       |          |
| AlCu4Mg1  | Mini | 0.5 | 0.5 | 3.8 | 0.3 | 1.2 | 0.1  | 0.25 | 0.15 | <0.2  | 0.05   | 0.15  | le reste |
|           | Maxi |     |     | 4.9 | 0.9 | 1.8 |      |      |      |       |        |       |          |
| AlZn5MgCu | Mini | 0.4 | 0.5 | 1.2 | 0.3 | 2.1 | 0.18 | 5.1  | 0.2  | <0.2  | 0.05   |       | le reste |
|           | Maxi |     |     | 2.0 |     | 2.9 | 0.28 | 6.1  |      |       |        |       |          |

**Tableau I.1 :** La teneur mini et maxi des éléments d'addition de certains alliages [4]

#### I.4.3.2 Le cuivre Cu :

Le cuivre contribue pour améliorer considérablement les aptitudes à l'usinage des pièces réalisées y compris dans le cas où elles ne sont pas traitées thermiquement. A l'inverse, le cuivre est défavorable à la tenue à la corrosion de la pièce. Une protection de surface (peinture, anodisation) est souvent nécessaire [4]. De plus, les alliages aluminium-cuivre dans lesquels la teneur en silicium est très faible sont assez facilement sujets à la crique (amorce de rupture) si le refroidissement des fonderies est mal contrôlé, ou bien lors du traitement thermique si certaines précautions ne sont pas prises (éviter que les pièces se touchent entre elles, notamment) [4].

#### I.4.3.3 Le silicium Si :

Le silicium est présent dans la majorité des alliages pour fonderie. Sa principale caractéristique est d'améliorer la coulabilité du métal et, par conséquent, de limiter les risques de criques [4]. Par le passé, les alliages à fort pourcentage de silicium étaient les préférés de fondeurs, mais le moulage en sable à prise chimique a permis d'obtenir la majeure partie des pièces avec des teneurs en silicium plus faibles.

Aujourd'hui, on choisira de préférence des alliages à fort pourcentage de silicium pour obtenir des pièces aux formes complexes et fines. En revanche, le silicium diminue l'usinabilité de la pièce et rend plus difficile le traitement anodique de décoration [6].

**I.4.3.4 Le magnésium Mg :**

Le magnésium est le principal agent d'amélioration des caractéristiques mécaniques des alliages d'aluminium

**I.4.3.5 Le zinc Zn :**

Le zinc augmente les caractéristiques mécaniques de l'alliage. Dans une nettement moindre mesure que le cuivre, le zinc diminue un peu la tenue à la corrosion [4].

**I.4.3.6 Le titane Ti, et le bore :**

Sa principale propriété est d'affiner le grain du métal, ce qui à aussi une influence bénéfique sur les caractéristiques mécaniques. Bien que les alliages disponibles sur le marché contiennent déjà du titane, certains fondeurs en ajoutent, additionné d'un peu de bore, un peu avant de couler les pièces, pour améliorer l'affinage [4].

**I.4.3.7 L'antimoine Sb, le sodium Na et le strontium Sr :**

Ces trois éléments ont des propriétés analogues lorsqu'ils sont incorporés à un alliage aluminium-silicium, mais ne doivent pas être mélangés.

Ils permettent la modification de la structure de l'eutectique (dans le cas de l'antimoine, on parle plutôt de pré-affinage). En effet, lors de la solidification, le silicium de l'eutectique Al-Si croît normalement sous forme lamellaire. S'il est modifié, il croît sous forme fibreuse (on l'appelle l'eutectique globulaire), ce qui participe à l'amélioration des caractéristiques mécaniques, surtout pour les pièces coulées au sable [6,4].

**I.4. 4- Alliages d'aluminium :****I.4.4.1 Les alliages de corroyage :****- a) Série 1000: l'aluminium :**

Dans cette série, en principe sans ajout d'éléments, on observe la présence plus ou moins importante d'impuretés. Les deux derniers chiffres de la désignation indique le degré de pureté en donnant la valeur des décimales à ajouter à 99% (exemple : l'alliage AA1050 contient 99.5 % d'aluminium) [10]. Parmi ces nuances, l'alliage AA1050 est le plus représenté. Il est utilisé dans de très nombreuses applications et souvent pour des applications de grande consommation: cuve, échangeur, bardage pour bâtiment, emballage, matériel ménager [10]. Les alliages dits raffinés contiennent plus de 99,99 % d'aluminium. Ils trouvent leurs applications principales dans l'industrie de l'électronique ou de l'optique: condensateur, microprocesseur, pièces de réflexion. Dans ces deux cas, la présence d'impuretés peut provoquer des erreurs ou des pannes. Un des représentants de cette classe d'alliage est le 1199[5].

| Alliage |      | Si    | Fe    | Cu    | Mn    | Mg    | Cr | Ni | Zn    | Ti    | Zr+Ti | Autres<br>chaque |
|---------|------|-------|-------|-------|-------|-------|----|----|-------|-------|-------|------------------|
| 1050    | Max. | 0.25  | 0.40  | 0.05  | 0.05  | /     | /  | /  | 0.07  | 0.05  | /     |                  |
| 1199    | Max. | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.002 | 0.006 | /  | /  | 0.006 | 0.003 | /     | 0.002            |

**Tableau I.2:** Composition chimique des aluminiums 1050 et 1199.

\*Les concentrations sont en pourcentage massique.

### -b) Série 2000: les alliages aluminium cuivre :

L'élément d'alliage de la famille 2000 est le cuivre (Cu) les alliages ont de bonnes caractéristiques mécaniques notamment à l'état trempé revenu ou mûri. Pour cette raison on les retrouve souvent dans les applications aéronautiques. Ils présentent également de bonnes aptitudes à la tenue à chaud et pour le décolletage. En revanche, ils ont une résistance à la corrosion faible en atmosphère corrosive du fait de la présence du cuivre [6]. Ces alliages ont de nombreuses applications en aéronautique et en mécanique. Le 2017 anciennement appelé en France **duralumin** sont utilisés pour ces bonnes aptitudes à l'usinage. En revanche ses caractéristiques mécaniques sont moyennes [4]. L'alliage 2024 a de meilleures caractéristiques mécaniques que le 2017, grâce à un taux plus élevé en magnésium, il présente une bonne tenue à la ténacité (résistance à la propagation des fissures)

| Alliage | -    | Si   | Fe   | Cu   | Mn   | Mg   | Cr   | Ni | Zn   | Ti   | Zr+Ti | Autres<br>chaque | Autres | Al    |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|-------|------------------|--------|-------|
| 2017    | Min. | 0.20 | /    | 3.50 | 0.40 | 0.40 | /    | /  | /    | /    | /     | /                | /      | Le    |
|         | Max. | 0.80 | 0.70 | 4.50 | 1.00 | 1.00 | 0.10 | /  | 0.25 | /    | 0.25  | 0.05             | 0.15   | reste |
| 2024    | Min. | /    | /    | 3.80 | 0.30 | 1.20 | /    | /  | /    | /    | /     | /                | /      | Le    |
|         | Max. | 0.50 | 0.50 | 4.90 | 0.90 | 1.80 | 0.10 | /  | 0.25 | 0.15 | 0.20  | 0.05             | 0.15   | reste |

**Tableau I.3:** Composition chimique des alliages d'aluminium 2017 et 2024.

\*Les concentrations sont en pourcentage massique [6].

### - c) Série 3000: les alliages aluminium manganèse :

L'élément d'alliage de cette série est le manganèse (Mn). Pour certains alliages de cette famille, le taux de magnésium (Mg) est relativement important, on peut parler d'alliage aluminium manganèse magnésium (Al-Mn-Mg). Le manganèse a pour effet d'augmenter les caractéristiques mécaniques. De plus pour améliorer les caractéristiques mécaniques de ces alliages, il est possible de jouer sur le taux de cuivre (jusqu'à 0,20

%) [4]. Ces alliages sont caractérisés par une très bonne aptitude à la mise en forme, une bonne soudabilité et une bonne résistance à la corrosion [4]. L'alliage le plus représentatif de cette série est le 3003. L'alliage 3004 a aussi une meilleure résistance mécanique grâce à l'apport de magnésium. On peut noter également que certains alliages de cette série ont été mis au point pour être émaillés (3009 par exemple) [4]. Les applications de ces alliages sont les emballages (3004 : boîte boisson, conserve), la chaudronnerie grâce aux bonnes caractéristiques à l'emboutissage, l'électroménager, le bâtiment.

| Alliage | /    | Si   | Fe   | Cu   | Mn   | Mg   | Cr | Ni | Zn   | Ti | Zr+Ti | Autres<br>chaque | Autres<br>total | Al          |
|---------|------|------|------|------|------|------|----|----|------|----|-------|------------------|-----------------|-------------|
| 3003    | Min. | /    | /    | 0.05 | 1.00 | /    | /  | /  | /    | /  | /     | /                | /               | Le<br>reste |
|         | Max  | 0.60 | 0.70 | 0.20 | 1.50 | /    | /  | /  | 0.10 | /  | /     | 0.05             | 0.15            |             |
| 3004    | Min. | /    | /    | /    | 1.00 | 0.80 | /  | /  | /    | /  | /     | /                | /               | Le<br>reste |
|         | Max  | 0.30 | 0.70 | 0.25 | 1.50 | 1.30 | /  | /  | 0.25 | /  | /     | 0.05             | 0.15            |             |

**Tableau I.4:** Composition chimique des alliages d'aluminium 3003 et 3004

**- d) Série 4000: les alliages aluminium silicium :**

L'élément d'alliage de cette série est le silicium (Si). Les alliages de la série 4000 sont nettement moins utilisés que les alliages des autres séries.

On peut distinguer :

- Les alliages bas silicium (taux inférieur à 2%) qui sont utilisés pour la soudure et également pour des ustensiles émaillés (alliage 4006),
- Les alliages haut silicium (taux compris entre 5 et 13 %).

| Alliage |      | Si   | Fe   | Cu   | Mn   | Mg   | Cr   | Ni | Zn   | Ti | Zr+Ti | Autres<br>chaque | Autres<br>total | Al       |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|----|------|----|-------|------------------|-----------------|----------|
| 4006    | Min. | 0.80 | 0.50 | /    | /    | /    | /    | /  | /    | /  | /     | /                | /               | Le reste |
|         | Max. | 1.20 | 0.80 | 0.10 | 0.05 | 0.01 | 0.20 | /  | 0.05 | /  | /     | 0.05             | 0.15            |          |
| 4043    | Min. | 4.50 | /    | /    | /    | /    | /    | /  | /    | /  | /     | /                | /               | Le reste |
|         | Max. | 6.00 | 0.60 | 0.30 | 0.15 | 0.20 | /    | /  | 0.10 | /  | /     | 0.05             | 0.15            |          |

**Tableau I.5:** Composition chimique des alliages d'aluminium 4006 et 4043.

**- e) Série 5000: les alliages aluminium magnésium :**

L'élément d'alliage est le magnésium (jusqu'à 5%), Ces alliages ont des

caractéristiques mécaniques moyennes qui augmentent avec le taux de magnésium. Ils ont une bonne aptitude à la déformation. Cette aptitude diminue si le taux de magnésium augmente. Ils ont aussi un excellent comportement à la soudure et à ce titre ils sont utilisés en chaudronnerie soudure. Ils ont également un bon comportement aux basses températures et un bon comportement à la corrosion qui justifie leur utilisation dans les applications marines. Cependant, une exposition à la température (à partir de 65°C) peut générer des problèmes de corrosion extrêmement importants. Ce phénomène augmente avec le taux de magnésium. Ils sont également utilisés pour certaines applications de décoration grâce à un bon comportement aux traitements de surface (anodisation, brillantage) [4].

Ils sont utilisés dans la construction navale, le transport, l'industrie chimique.

| Alliage |      | Si   | Fe   | Cu   | Mn   | Mg   | Cr   | Ni | Zn   | Ti   | Zr+Ti | Autres<br>chaque | Autres<br>total | Al          |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|-------|------------------|-----------------|-------------|
| 5005    | Min. | /    | /    | /    | /    | 0.50 | /    | /  | /    | /    | /     | /                | /               | Le<br>reste |
|         | Max. | 0.30 | 0.70 | 0.20 | 0.20 | 1.10 | 0.10 | /  | 0.25 | /    | /     | 0.05             | 0.15            |             |
| 5086    | Min. | /    | /    | /    | 0.20 | 3.50 | 0.05 | /  | /    | /    | /     | /                | /               | Le<br>reste |
|         | Max. | 0.40 | 0.50 | 0.10 | 0.70 | 4.50 | 0.25 | /  | 0.25 | 0.15 | /     | 0.05             | 0.15            |             |

**Tableau I.6:** Composition chimique des alliages d'aluminium 5005 et 5086

- **f) Série 6000: les alliages aluminium magnésium silicium :**

Les éléments d'alliage de cette série sont le magnésium (Mg) et le silicium (Si). Cette famille d'alliage a une grande importance industrielle. Elle est très utilisée pour les profilés [6]. Ils ont une très bonne aptitude à la déformation (filage, matriçage principalement) et à la mise en forme à froid à l'état recuit. Leurs caractéristiques mécaniques sont moyennes inférieures à celles des alliages 2000 et 7000. Ces caractéristiques peuvent être augmentées par addition de silicium qui donnera le précipité durcissant  $Mg_2Si$ . Ces alliages présentent aussi une excellente résistance à la corrosion notamment atmosphérique, et se soudent très bien (soudure à l'arc ou brasage). On peut les diviser en deux groupes [6]. Un groupe dont les compositions sont plus chargées en magnésium et silicium (6061, 6082 par exemple). Ils sont utilisés pour des applications de structure (charpente, pylône...) [6].

Une deuxième catégorie moins chargée en silicium qui par conséquent aura des caractéristiques mécaniques plus faibles. C'est le cas du 6060 qui permettra de grandes vitesses de filage mais qui aura des caractéristiques mécaniques plus faibles. Il sera utilisé par exemple en décoration et ameublement, menuiserie métallique [6].

| Alliage |      | Si   | Fe   | Cu   | Mn   | Mg   | Cr   | Ni | Zn   | Ti   | Zr+Ti | Autres<br>chaque | Autres<br>total | Al       |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|-------|------------------|-----------------|----------|
| 6060    | Min. | 0.03 | 0.10 | /    | /    | 0.35 | /    | /  | /    | /    | /     | /                | /               | Le reste |
|         | Max. | 0.60 | 0.30 | 0.10 | 0.10 | 0.60 | 0.05 | /  | 0.15 | 0.10 | /     | 0.05             | 0.15            |          |
| 6082    | Min. | 0.70 | /    | /    | 0.40 | 0.60 | /    | /  | /    | /    | /     | /                | /               | Le reste |
|         | Max. | 1.30 | 0.50 | 0.10 | 1.00 | 1.20 | 0.25 | /  | 0.20 | 0.10 | /     | 0.05             | 0.15            | Le reste |
| 6101    | Min. | 0.30 | /    | /    | /    | 0.35 | /    | /  | /    | /    | /     | /                | /               | Le reste |
|         | Max. | 0.70 | 0.50 | 0.10 | 0.03 | 0.80 | 0.30 | /  | 0.10 | /    | /     | 0.05             | 0.15            |          |

**Tableau I.7:** Composition chimique des alliages d'aluminium 6060,6082 et 6101.

- **g) Série 7000: les alliages aluminium zinc :**

L'élément d'alliage de cette série est le zinc (Zn). Globalement, ces matériaux ont de très bonnes caractéristiques mécaniques ; ce sont les alliages d'aluminium à haute résistance. Malheureusement ces très bonnes caractéristiques mécaniques sont obtenues au détriment de la résistance à la corrosion [6]. Pour retrouver une bonne résistance à la corrosion, il faut effectuer ce qui est appelé un sur-revenu ou revenu à double pallier. Ce traitement se paie par une baisse des caractéristiques mécaniques. Ces alliages se divisent en deux groupes : les 7000 avec addition de cuivre et les 7000 sans addition de cuivre [6].

➤ **Les alliages 7000 avec cuivre :**

Ce sont eux qui ont les meilleures résistances mécaniques. Le sur-revenu fait baisser les caractéristiques mécaniques d'environ 20 %. L'alliage le plus connu de ce groupe est le 7075 utilisé en aéronautique, armement, sport.

➤ **Les alliages 7000 sans cuivre :**

En les comparant avec les alliages avec cuivre, ils ont de moins bonnes caractéristiques mécaniques mais une meilleure résistance à la corrosion. Certains comme le 7020 présentent également de bonnes aptitudes à la soudure.

| Alliage |      | Si   | Fe   | Cu   | Mn   | Mg   | Cr   | Ni | Zn   | Ti   | Zr   | Zr+Ti | Autres<br>chaque | Autres<br>total | Al       |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|------|-------|------------------|-----------------|----------|
| 7020    | Min. | /    | /    | /    | 0.05 | 1.00 | 0.10 | /  | 4.00 | /    | 0.08 | 0.08  | /                | /               | Le reste |
|         | Max. | 0.35 | 0.40 | 0.20 | 0.50 | 1.40 | 0.35 | /  | 5.00 | /    | 0.20 | 0.25  | 0.05             | 0.15            |          |
| 7075    | Min. | /    | /    | 1.20 | /    | 2.10 | 0.18 | /  | 5.10 | /    | /    | /     | /                | /               | Le reste |
|         | Max. | 0.40 | 0.50 | 2.00 | 0.30 | 2.90 | 0.28 | /  | 6.10 | 0.20 | /    | /     | 0.05             | 0.15            |          |

**Tableau I.8:** Composition chimique des alliages d'aluminium 7020 et 7075.

#### I.4.4.2 Les alliages de fonderie

- **a) Les alliages Aluminium-Cuivre Al-Cu série 20 000 :**

Les alliages aluminium-cuivre sont largement utilisés dans l'aéronautique du fait de

leurs excellentes caractéristiques mécaniques, de leur bonne aptitude à l'usinage, et états de surfaces de très bonne qualité obtenu sur les parties usinées. L'alliage le plus représentatif de cette série est  $AlCu_4MgTi$  (21000) dont la désignation métallurgique diffère légèrement de sa désignation chimique AU5GT du fait que la concentration en cuivre est comprise entre 4,2 et 5%. On peut citer aussi l' $AlCu_5Ti$  (21100), dont la composition chimique est proche mais qui ne contient pas de magnésium.

**- b) Les alliages Aluminium-Silicium Al-Si série 40 000 :**

Les alliages aluminium-silicium sont les plus appropriés à la réalisation des pièces de fonderie. De nombreuses nuances existent, souvent avec adjonction de magnésium et de titane. Certains alliages de cette série contiennent aussi du cuivre, ce qui permet d'associer les propriétés du silicium et du cuivre, et d'obtenir ainsi des alliages ayant de bonnes caractéristiques mécaniques et une très bonne aptitude à l'usinage tout en évitant le principal défaut des Al-Cu (série 20000), à savoir le risque de criques.

**- c) Les alliages Aluminium-Magnésium Al-Mg série 50 000 :**

Les alliages aluminium-magnésium sont beaucoup moins utilisés que les AlSi ou même les Al-Cu. Il s'agit d'alliages pauvres en silicium, auxquels la teneur en magnésium (comprise entre 3% et 10% suivant les nuances) confère une bonne résistance mécanique à l'état brut. Comme exemple de cette série, on peut citer l' $AlMg_9$  (AG9 ou 51200) qui est utilisé principalement en moulage sous pression. Il est parmi les AlMg les plus utilisés pour réaliser des pièces de fonderie.

On peut aussi citer l' $Al-Mg_{20}$  (AG20, sans désignation numérique) qui n'est pas à proprement parler un alliage de fonderie, mais un alliage mère que le fondeur ajoute à ses bains de métal en fusion. Les ajoutées sont en quantité déterminée en fonction des analyses spectrométriques. Elles servent corriger la teneur en magnésium des alliages qui seront coulé [6].

**- d) Les Al-Zn - Alliages Aluminium-Zinc, série 70 000**

Le principal représentant de cette série assez peu courante en fonderie est l' $AlZn_5Mg$  ( $AZ_5G$  ou 71000). Il est principalement utilisé en moulage sable par gravité, avec refroidissement contrôlé après solidification (trempe au démoulage) et vieillissement naturel (maturation). On peut citer aussi l' $AlZn_{10}Si_8Mg$  ( $AZ_{10}S_8G$ , sans désignation numérique) peu utilisé lui aussi.[27]. Les alliages aluminium-zinc sont beaucoup plus courants en produits de corroyages qu'en fonderie [6].

### I.4.5 L'alliage AA1050: [4]. [27]

L'alliage AA1050 appartient à la série 1000, c'est-à-dire un alliage d'aluminium sans élément d'addition et ne comportant que les impuretés fer et silicium. Il s'agit d'un alliage dont la pureté est supérieure à 99,5%. Il est donc relativement homogène

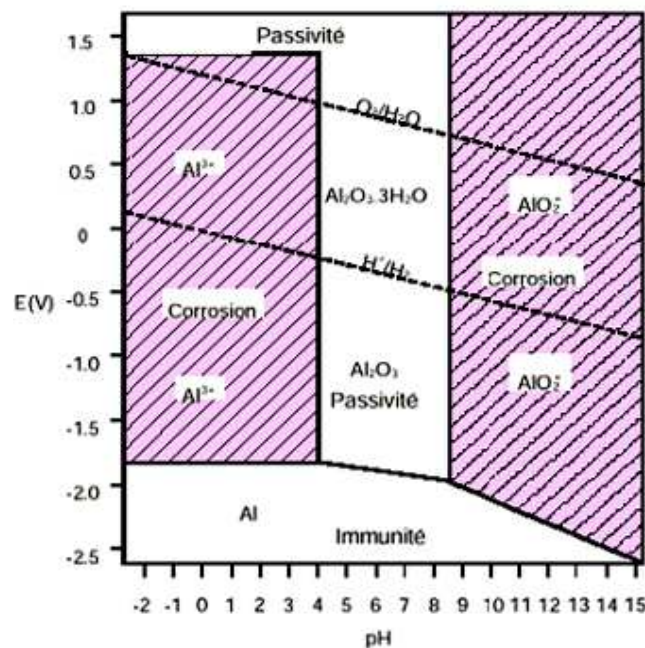
La combinaison avec les impuretés peut, toutefois, conduire à la formation de différents types de phases intermétalliques :

- une phase stable  $Al_3Fe$ ,
- des phases métastables  $Al_6Fe$ ,  $Al_xFe_y$ ,  $Al_2Fe_9$  et enrichies en silicium  $\alpha-Al-Fe-Si$ ,  $\beta-Al-Fe-Si$ ,  $Al_3FeSi$ ,  $Al_4FeSi_2$ .

Dans tous les cas, ces phases contenant du fer et du silicium sont plus nobles que la matrice.

### I.5- Corrosion de l'aluminium et ses alliages

L'Aluminium est un métal amphotère et donc capable de se dissoudre à la fois en milieu acide, sous forme  $Al^{3+}$ , et en milieu alcalin sous forme d'anion  $AlO_2^-$ . Il est très oxydable ( $E = -1,66$  V) mais qui doit sa bonne résistance à la corrosion à la formation à sa surface d'une couche d'oxyde d'Aluminium (alumine). Il en résulte ainsi la passivation du métal. Cette couche d'oxyde est stable dans un domaine dont le pH est compris entre 4 et 9. Elle est insoluble et assure au métal une excellente protection. Par contre dans les solutions fortement acides ou alcalines, l'Aluminium et ses alliages sont violemment attaqués comme le montre le diagramme de Pourbaix (figure I.3) [10, 11]



**Figure I.1 :** Diagramme de Pourbaix E- pH de l'Aluminium dans l'eau.

Dans ces milieux, les alliages d'Aluminium sont naturellement passifs. Toutefois, en présence de Chlorures (ou d'autres halogénures) [11], certains alliages d'Aluminium peuvent subir divers types de corrosion sous plusieurs formes plus ou moins visibles à l'œil nu: corrosion généralisée, corrosion par piqûres, corrosion sous contrainte...etc. La prédominance d'une forme de corrosion dépendra d'un certain nombre de facteurs relatifs au métal, au milieu et aux conditions d'emploi [10].

### **I.5.1 Différentes formes de corrosion de l'Aluminium :**

L'Aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous diverses formes suivant des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu [12].

#### **I.5.1.1 Corrosion généralisée (ou uniforme) :**

Elle se développe à la même vitesse en tous les points du métal sous forme de micro piqûres de très petit diamètre, de l'ordre du micromètre. Elle se traduit par une diminution uniforme et régulière de l'épaisseur de toute la surface du métal. Pour l'Aluminium, cette forme de corrosion se rencontre dans les milieux très acides ( $\text{pH} < 4$ ) ou très alcalins ( $\text{pH} > 9$ ) [12]. La vitesse de corrosion dépend beaucoup des ions présents dans la solution est il existe des exceptions aux limites de pH à l'intérieurs desquelles on peut utiliser l'Aluminium : ainsi résiste à la corrosion dans l'acide nitrique concentré ( $\text{pH} = 1$ ) et dans l'ammoniaque ( $\text{pH} = 13$ ) [12]. Il existe naturellement, un certain nombre d'exceptions à cette règle. L'Aluminium peut ainsi se passiver en milieu acide si le pouvoir oxydant du milieu est très élevé (par exemple l'acide nitrique fumant). La vitesse de la corrosion uniforme est déterminée par la mesure de la perte de poids en appliquant la relation de Faraday [4]:

$$M = \frac{A.I.t}{96500} n$$

Où :

- $M$  : la masse en gramme;

- $A$  : la masse atomique du métal (27 pour l'Aluminium);

- $I$  : l'intensité en Ampère;

- $t$  : le temps en seconde;

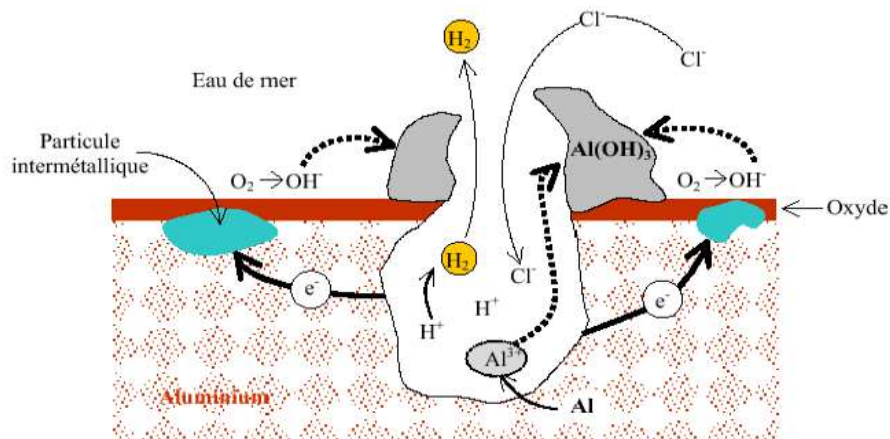
- $n$  : le nombre de valence (3 pour l'Aluminium).

### I.5.1. 2 Corrosion par piqûre :

C'est une forme de corrosion très localisée qui affecte l'Aluminium et ses alliages. Elle se traduit par la formation des cavités microscopiques dont le diamètre et la profondeur dépendent de la nature de l'alliage, du milieu corrosif et du temps d'exposition. L'intensité de la corrosion dans ce cas décroît en général avec le temps. Ceci s'explique par le fait que les produits de corrosion (alumine hydratée) gênent l'échange entre le milieu corrosif et le métal (figure I.2) [12].

La corrosion par piqûres est évaluée selon trois critères :

- La densité, c'est à dire le nombre de piqûres rapporté à l'unité de surface,
- La vitesse d'approfondissement



**Figure I.2 :** Mécanisme de la piqûration de l'Aluminium.

### I.5.1.3 Corrosion inter granulaire :

Certains alliages d'Aluminium sont sensibles à cette forme d'attaque. Elle est due à l'existence d'hétérogénéités de composition de phase au joint de grain en présence d'un milieu corrosif [3]. La précipitation inter granulaire Al-Cu dans les alliages au Cuivre entraîne une diminution de la teneur en cet élément d'addition de la zone adjacente au joint de grain. Le précipité est alors plus noble que la région voisine, ce qui provoque ainsi une corrosion inter granulaire par effet galvanique [3]. La corrosion inter granulaire dans les alliages au Magnésium (série 5000) est due à l'attaque directe de la phase précipitée  $Mg_2Al_3$ , lorsque celle-ci se présente sous la forme d'un réseau continu de précipité intergranulaire. Les alliages dont la concentration en Mg est inférieure à 4 %, ne sont pas sujets à la corrosion intergranulaire [11].

**I.5.1.4 Corrosion galvanique :**

Lorsque deux métaux différents sont en contact électrique dans un milieu corrosif, ils se forment une pile qui produit du courant en consommant le métal le plus électro-négatif qui constitue l'anode. La très grande réactivité de l'Aluminium donne une dimension toute particulière aux problèmes de corrosion galvanique. En effet, en dehors du Magnésium et du Zinc, tous les métaux sont cathodiques par rapport à l'Aluminium, et donc capables de promouvoir une corrosion galvanique de celui-ci. Le contact électrique avec des métaux différents, ou même avec d'autres alliages d'Aluminium, doit être étudié dans tous les cas avec la plus grande attention. Les assemblages avec le graphite et les alliages cuivreux sont à cet égard les plus dangereux [11].

En fait, la vitesse d'attaque de l'Aluminium dépend :

- 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<sup>2</sup>) est particulièrement agressive à cet égard;
- des possibilités de polarisation des deux métaux [11].

**I.5.1.5 Corrosion feuilletante (ou exfoliation) :**

C'est une forme de corrosion de certains alliages d'Aluminium qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation (par laminage en particulier), plans qui correspondent généralement aux frontières de grains (corrosion intergranulaire) ou aux alignements de constituants insolubles. Le gonflement par les produits de corrosion fait écarter les feuillets de métal inattaqué qui s'écartent de la surface du métal comme les feuillets d'un livre, d'où le nom de corrosion feuilletante. Cette forme de dégradation se produit sur les alliages d'Aluminium de faible épaisseur ayant une texture fibreuse. Il s'agit d'une corrosion intergranulaire particulière qui se manifeste par une attaque des joints de grains suivant l'orientation de la texture. Ce type de corrosion touche surtout les alliages au Cuivre de la série 2000 et 7000, elle est rarement rencontrée sur les alliages au Magnésium (série 5000) [11].

**I.5.1.6 Corrosion caverneuse :**

C'est une forme particulière de la corrosion par piqûre. Elle est localisée dans les recoins. Une acidification locale dans un coin confiné empêche la répartition homogène des piqûres et de ce fait la corrosion se concentre en un seul point [4].

**I.5.1.7 Corrosion par érosion :**

Elle se produit en présence d'un fluide en mouvement. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de passage du fluide. Elle se caractérise par un amincissement local du métal qui prend la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orientés dans une même direction, celle de l'avancement du fluide [4].

**I.5.1.8 Corrosion sous tension (contrainte) :**

Les alliages d'Aluminium et plus particulièrement ceux à haute résistance peuvent être sensibles à la corrosion sous tension lorsqu'ils sont dans certains états métallurgiques: sous l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif, il se forme des fissures dont la propagation toujours intercrystalline peut conduire à la rupture de la pièce. Elle affecte surtout les alliages à plus de 3,5 % en Magnésium de la série 5000, les alliages ayant un excès marqué en Si et les alliages au Cuivre [11].

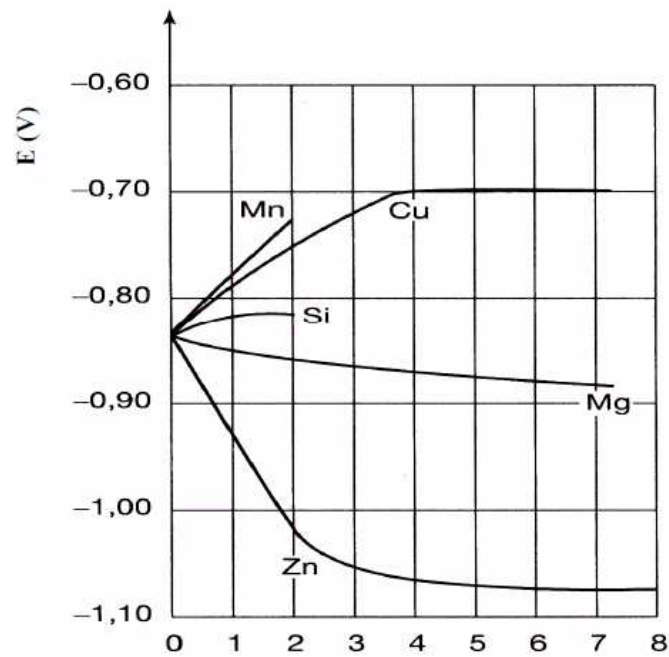
**I.5.2 Potentiel de corrosion des alliages d'Aluminium :**

Le potentiel de corrosion (ou potentiel de dissolution) est le potentiel mesuré à une électrode de référence dans un milieu choisi, tel que l'eau de mer ou une solution de NaCl.

Le potentiel de dissolution dépend de plusieurs facteurs [1] :

- nature de la solution;
- nature de l'alliage;
- état de surface du métal;
- durée d'immersion.

Les éléments d'alliage peuvent modifier le potentiel de dissolution de l'Aluminium dans les deux sens comme le montre la figure I.3. Le Zinc abaisse fortement le potentiel; c'est pourquoi les alliages de la famille 7000 ont les potentiels les plus électronégatifs. Les alliages de la série 2000 ont les potentiels les moins électronégatifs. Les potentiels de dissolution des principaux alliages de l'alliage d'Aluminium sont indiqués dans le tableau I.9 [12].



**Figure I.3 :** Influence des éléments d’alliage sur le potentiel de dissolution des alliages d’Aluminium

| Alliage | Etat   | Potentiel (mV/ECS) | Alliage | Etat | Potentiel (mV/ECS) |
|---------|--------|--------------------|---------|------|--------------------|
| 1060    | /      | - 750              | 3003    | /    | - 740              |
| 1100    | /      | - 740              | 5052    | /    | -750               |
| 2014    | T4     | - 600              | 6060    | /    | - 710              |
|         | T6     | - 690              | 7050    | T7   | - 750              |
| 2024    | T3, T4 | - 600              | 7075    | T6   | - 740              |
|         | T8     | - 710              |         | T7   | - 750              |

**Tableau I.9 :** Potentiels de dissolution des alliages de l’Aluminium (dans NaCl57g/l)

CHAPITRE II :  
OXYDATION  
ANODIQUE DE  
L'ALUMINIUM ET SES  
ALLIAGES

## II.1 Introduction

Dans le cas des alliages d'Aluminium, la mise en œuvre des traitements de surface nécessite une bonne connaissance des réactions chimiques de surface, non seulement avec l'Aluminium— métal amphotère, mais également avec les éléments d'addition présents dans les alliages. 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. Il faut les considérer comme une particularité du comportement anodique de l'Aluminium, où les conditions opératoires et la nature de l'électrolyte jouent un rôle important sur la qualité, la structure des couches qu'il est possible de réaliser et sur leurs propriétés d'usage. Ils ne doivent en aucun cas être assimilés aux procédés de revêtement. L'anodisation, selon un mécanisme bien particulier, transforme les couches superficielles en oxydes d'Aluminium naturels ou synthétiques.

## II.2 Protection des alliages d'Aluminium contre la corrosion

L'Aluminium et ses alliages possèdent une affinité élevée vis-à-vis de l'oxygène, ce qui entraîne le recouvrement permanent de ce métal par une couche d'oxyde superficielle protectrice appelée alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A l'état naturel, la couche d'alumine de faible épaisseur qui varie entre 40 et 100 Å, suivant les conditions dans lesquelles est formée, est sujette à la détérioration. La protection contre la corrosion de ces matériaux repose sur diverses méthodes comme les conversions chimiques, le placage et les revêtements métalliques [1,2].

### II.2.1 Les conversions chimiques

Les traitements de conversion chimique tendent à former sur la surface d'alliages d'Aluminium une couche d'oxydes complexes insolubles (oxyde d'Aluminium hydraté  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), de faible épaisseur (0,05 à 0,15  $\mu\text{m}$ ), par immersion dans un bain approprié. Ce traitement se différencie de l'anodisation, dans la mesure où il n'y a pas d'apport extérieur d'énergie. Ces traitements servent principalement de base d'accrochage des peintures et des colles; ils augmentent légèrement la résistance à la corrosion de l'Aluminium [1].

Il existe 03 types de conversions chimiques [1,3] :

- ❖ Procédés à base de phosphate de chrome (phosphochromatation): ce revêtement est utilisé dans l'industrie aéronautique comme protection temporaire ou protection définitive en milieu peu corrosif. Sa résistance à la corrosion est de l'ordre de 168 heures au brouillard salin;

- ❖ Procédés à base de chromates de chrome (chromatation) : ce procédé est utilisé dans l'industrie du bâtiment en protection de surface avant peinture. Sa résistance à la corrosion est de l'ordre de 96 heures au brouillard salin
- ❖ Procédés sans chrome : ces procédés sont plus récents et leur industrialisation en est à ses débuts. Leur mise au point a été motivée par la volonté de supprimer le Chrome hexavalent à cause de sa toxicité

### **II.2.2 Le placage :**

Le placage est une protection cathodique de l'alliage par un placage en alliage d'Al plus électro-négatif.

### **II.2.3 Les revêtements organiques :**

Les revêtements organiques sont souvent utilisés à des fins décoratives; cependant étant donné que certains alliages d'Aluminium (par exemple ceux de la série 2000) doivent toujours être protégés dans les milieux agressifs, la peinture est souvent la méthode la plus économique. Un prétraitement approprié et un choix judicieux du système de peinture sont de première importance pour la durée de vie du revêtement. Une couche de peinture forme une barrière physique vis à vis de l'environnement mais des pigments spécifiques peuvent jouer le rôle d'inhibiteurs de corrosion.

Une meilleure protection de l'Aluminium contre la corrosion est obtenue en augmentant l'épaisseur de la couche d'alumine par un processus électrochimique appelé anodisation ou oxydation anodique.

## **II.3 Anodisation ou oxydation anodique : [2]**

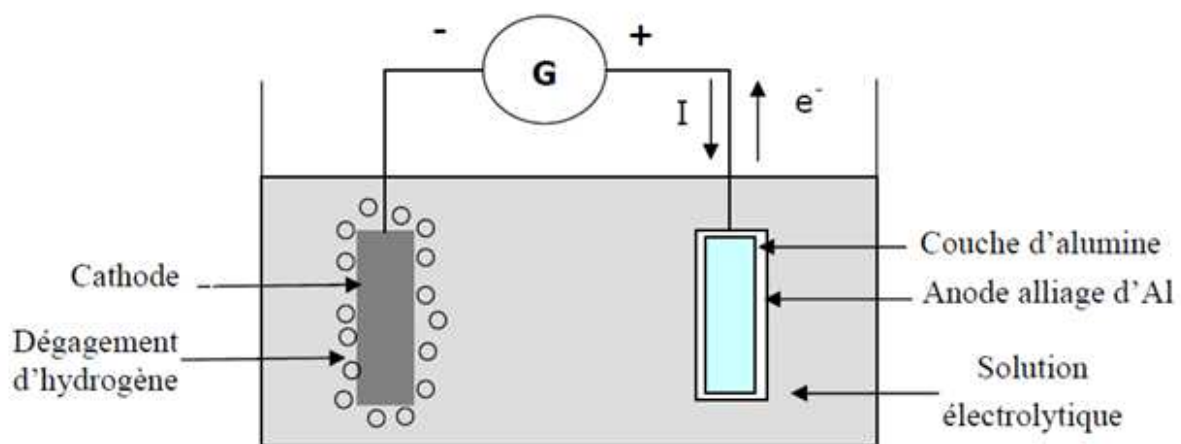
L'anodisation est un procédé de conversion électrolytique au cours duquel les surfaces d'Aluminium subissent une oxydation anodique qui a pour but de substituer au film naturel d'alumine, un film d'oxyde dont les propriétés peuvent être modelées en fonction du procédé utilisé et de ses paramètres d'application. L'anodisation permet d'édifier une couche d'oxyde beaucoup plus épaisse que la pellicule naturelle conférant ainsi au métal une bonne protection contre la corrosion, une amélioration de l'aspect de surface et une modification de certaines propriétés telles que l'isolation électrique, le pouvoir réflecteur, la dureté superficielle, le coefficient de frottement ...etc.

Il ne faut pas comparer l'anodisation de l'Aluminium avec d'autres traitements de surface comme le laquage, le chromage, le nickelage...etc. En effet, tous ces traitements sont

caractérisés par un apport de matériaux différents sur le matériau de base, tandis que l'anodisation constitue la modification superficielle du métal.

### II.3.1 Principe de l'anodisation

Le principe de l'anodisation consiste à réaliser la conversion superficielle par polarisation anodique du métal de base (relié au pôle positif d'un générateur de courant), immergé dans une cuve contenant un électrolyte approprié (généralement une solution aqueuse d'un acide minéral). On pourra utiliser comme cathode un métal (conducteur électronique) non dégradé dans le milieu acide utilisé : métal noble (feuille d'or ou grille de platine) ou un métal passif (plomb), comme illustre la figure II.1[26].



**Figure II.1 :** Principe de l'anodisation des alliages d'Aluminium

Le recouvrement en alumine de la pièce est accompagné par un dégagement d'hydrogène à la cathode [26].

### II.3.2 Préparation de la surface

Avant tout procédé d'anodisation, il est indispensable au préalable de bien préparer les pièces par des traitements chimiques ou électrolytiques, ces traitements se résument dans le dégraissage et le décapage [6].

#### II.3.2.1 Dégraissage

La pièce à anodiser est bien lavée pour enlever toute salissure se trouvant en surface, après cette étape, la pièce est dégraissée dans la solution composée de [16, 17] :

- ✓ Soude caustique ..... 10 à 15 g/l.
- ✓ Phosphate trisodique..... 60 g/l.
- ✓ Carbonate de soude..... 30 g/l.
- ✓ Dodecyl sulfate de sodium 1,5 g/l.

La température de ce bain est fixée au voisinage de 80 °C et le temps de traitement varie en fonction de l'état de la pièce entre 15 et 45 secondes.

Cette opération est directement suivie d'un rinçage à l'eau froide puis à l'eau distillée (démminéralisée) afin d'éliminer toute trace de réactif restant.

Il faut noter que les bains chlorés éliminent les graisses et les huiles, toutefois la composition aqueuse permet d'effectuer une partie du décapage en plus du dégraissage.

### II.3.2.2 Décapage

Son rôle est d'éliminer les traces d'oxydes qui se trouvent en surface. Il s'effectue dans deux solutions différentes, la première (basique) permet l'élimination de toute trace d'oxyde alors que la seconde sulfochromique a pour rôle surtout d'empêcher la formation de la couche d'oxyde qui recouvre spontanément l'Aluminium en contact avec l'air.

Les compositions de ces bains, ainsi que leurs conditions opératoires sont résumées comme suit : Solution 1 [18, 19, 20]:

- ✓ Soude caustique ..... 10 à 15 g/l.
- ✓ Température..... 65 °C.
- ✓ Durée du traitement ..... 3 à 5 minutes (en fonction de l'état de la pièce).

Solution 2 [16] :

- ✓ Acide sulfurique (d = 1,83) . 180 ml/l.
- ✓ Acide chromique ..... 55 à 65 g/l.
- ✓ Température..... 50 à 65 °C.
- ✓ Durée du traitement ..... 8 à 10 minutes.

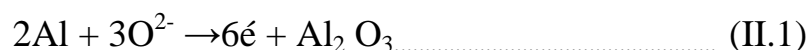
Après chaque étape, les échantillons sont rincés successivement à l'eau courante puis à l'eau distillée. La pièce à anodiser est immédiatement plongée dans le bain d'anodisation.

### II.3.3 Mécanisme de formation des couches anodiques :

L'électrolyse en milieu aqueux et sous courant continu produit normalement un dégagement gazeux aux deux électrodes (hydrogène à la cathode, oxygène à l'anode).

En revanche si l'on utilise de l'Aluminium comme anode, aucun dégagement gazeux n'est observé sur celle-ci alors que l'hydrogène est toujours visible à la cathode.

On peut décrire ce phénomène comme étant une combinaison entre l'Aluminium dissous et l'oxygène naissant, selon la réaction II.1:

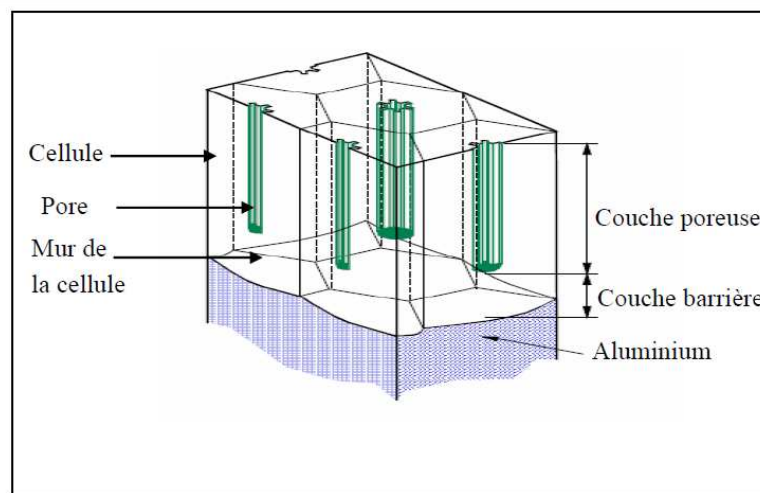


Le processus d'évolution de la couche anodique relève d'une compétition entre deux phénomènes compétitifs :

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

### II.3.4 Structure de la couche d'anodisation : [2, 21]

La structure de la couche d'oxyde se représente sous forme d'un gel colloïdal constitué de deux zones distinctes comme indique la figure II.2:



**Figure II.2 : Structure de la couche anodique [21]**

- La première zone très compacte et mince (de quelques nanomètres d'épaisseur), en contact direct avec le métal, est nommée couche barrière. La surface de cette couche barrière est caractérisée par la présence d'une multitude de points d'attaque correspondant à un effet de dissolution, ce qui constitue l'amorce des pores. L'épaisseur de la couche-barrière dépend de la composition de l'électrolyte et des conditions de fonctionnement.

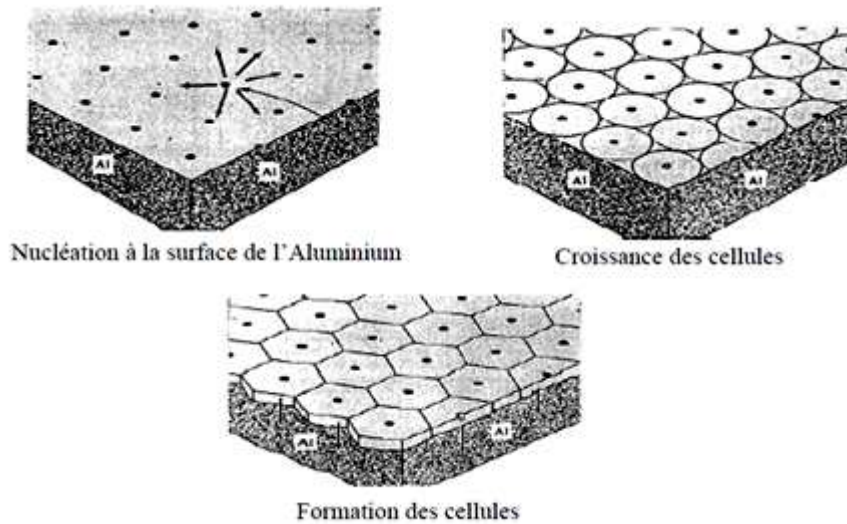
- La seconde zone est la plus importante en épaisseur (plusieurs micromètres), elle possède une structure cellulaire hexagonale caractéristique. Elle commence à partir de la couche barrière jusqu'à l'électrolyte, et se forme à partir des points d'attaque de cette couche.

Ces points sont considérés comme une source de courant nécessaire à la croissance.

Lors de l'électrolyse, l'action de dissolution de l'électrolyte continue à la base du pore tendant à diminuer l'épaisseur de la couche barrière. Le pore s'approfondit, les ions y pénètrent facilement et ils l'échauffent favorisant ainsi son développement en hexagone. Ainsi est obtenu pour tous les points un faisceau de prisme hexagonal jointif percé en leurs centres à section étoilée [21].

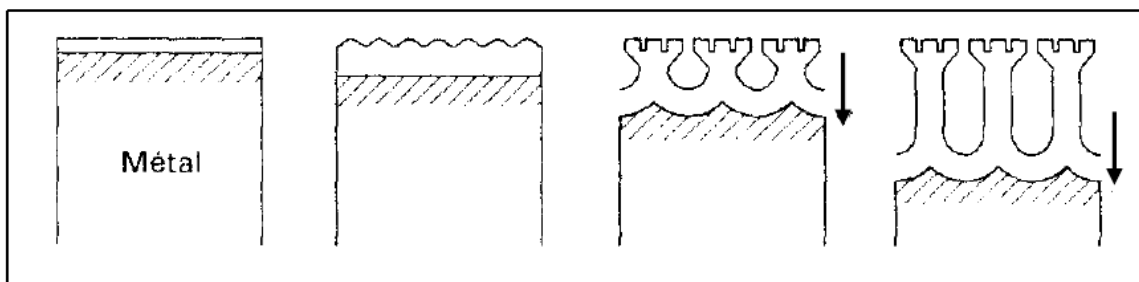
**II.3.5 Mécanisme de croissance des couches anodiques : [23]**

Il existe de nombreux modèles relatifs à l'initiation, à la croissance et à la morphologie des couches poreuses. D'après ces modèles on peut décrire le processus comme suit : dès la mise sous tension, une couche barrière se forme à la surface ; sa formation se traduit par un pic initial de courant. Au moment où l'intensité décroît, la dissolution chimique de l'oxyde commence en de nombreux points.



**Figure II.3 : Mécanisme de formation d'une couche d'oxyde [23]**

Pendant que l'oxyde croît sous l'action du courant, un processus transitoire voit la naissance dans l'alumine de nombreuses microporosités et irrégularités dont certaines seulement vont évoluer vers la structure poreuse finale (figure II.4). La croissance poreuse prend par la suite un caractère permanent (sous tension constante)



**Figure II.4 : Représentation schématique de l'initiation d'une couche poreuse**

### **II.3.6 Différents types de couches d'oxyde : [24, 25]**

#### **II.3.6.1 Couche barrière**

C'est une anodisation en milieu acide faible où l'électrolyte ne dissout pas l'oxyde d'alumine formé. Lorsqu'on applique une tension aux bornes de la cellule d'électrolyse, l'intensité du courant décroît très rapidement pour devenir pratiquement nulle. La couche d'oxyde édifiée est mince, compacte et non poreuse.

#### **II.3.6.2 Couche très mince et très poreuse**

Des films d'alumine très poreux peuvent être obtenus dans des électrolytes assez forts tels que l'acide phosphorique et dont l'agressivité peut être augmentée par élévation de la température. C'est une couche d'alumine de 1 à 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec des pores suffisamment ouverts utilisés comme base d'accrochage de peinture et des colles sur Aluminium.

#### **II.3.6.3 Couche épaisse**

La grande dureté du film obtenu par oxydation anodique procure aux pièces traitées une protection mécanique contre l'usure. Toutefois, l'épaisseur du film doit être importante; ceci est réalisé par abaissement de la température d'anodisation.

### **II.3.7 Paramètres d'anodisation : [2]**

Dans les bains d'anodisation les paramètres ci-dessous peuvent influencer considérablement les propriétés finales des couches, il est par conséquent important d'en comprendre les principaux effets

#### **II.3.7.1 Densité de courant**

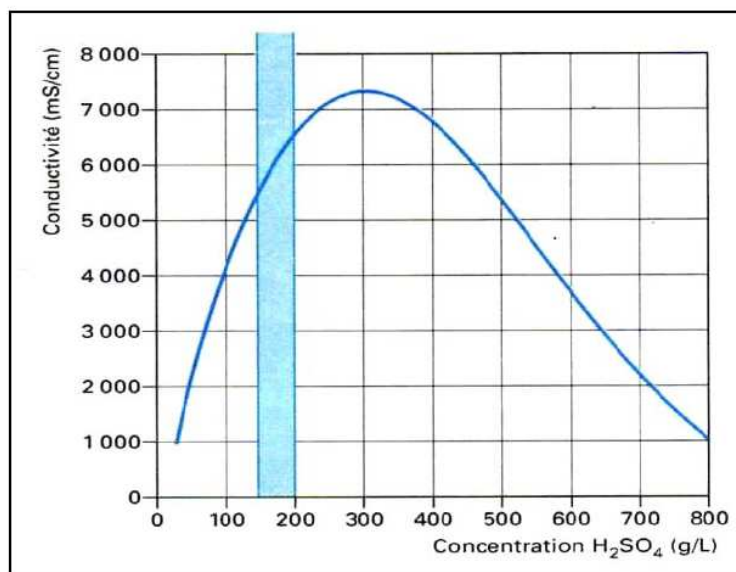
Elle conditionne la vitesse d'élaboration de la couche. La qualité de la couche d'oxyde d'Aluminium est optimale dans un certain intervalle de valeur de la densité de courant ; celui-ci dépend de la nature de l'électrolyte. En effet si la densité de courant est faible, un temps long d'anodisation sera nécessaire qui résultera en une attaque excessive de la couche d'oxyde par l'électrolyte.

La densité de courant ne peut être augmentée indéfiniment, l'effet Joule qui en résulte au fond des pores, lors du passage du courant, conduit à une élévation locale de la température, d'où dissolution accélérée de l'oxyde d'Aluminium. A l'extrême, on peut

provoquer le phénomène de «brûlure», c'est à dire la mise à nu du métal et l'arrêt du processus d'anodisation.

### II.3.7.2 Concentration de l'électrolyte

La concentration en acide sulfurique est généralement située entre 180 et 200 g/l pour trouver un meilleur compromis entre la conductibilité du bain (figure II.5) et la dissolution chimique de l'oxyde. Des concentrations trop élevées conduisent à une attaque excessive de la couche, alors qu'une concentration trop basse nécessite une tension d'anodisation plus importante.



**Figure II.5 :** Conductivité d'une solution d'acide sulfurique en fonction de la concentration

### II.3.7.3 Voltage

Durant le processus d'anodisation c'est la densité de courant qui est souvent maintenue constante, et le voltage varie suite à l'élévation de la température et à la croissance de la couche d'oxyde (et par conséquent de la résistance électrique) .

Les différents alliages de l'Aluminium possèdent des résistivités diverses. Le tableau II.1 indique pour différents alliages le voltage qui s'établit pour permettre une densité de courant de 1,5 A/dm<sup>2</sup>. Ceci implique qu'il ne faut jamais anodiser simultanément dans un même bain des alliages différents.

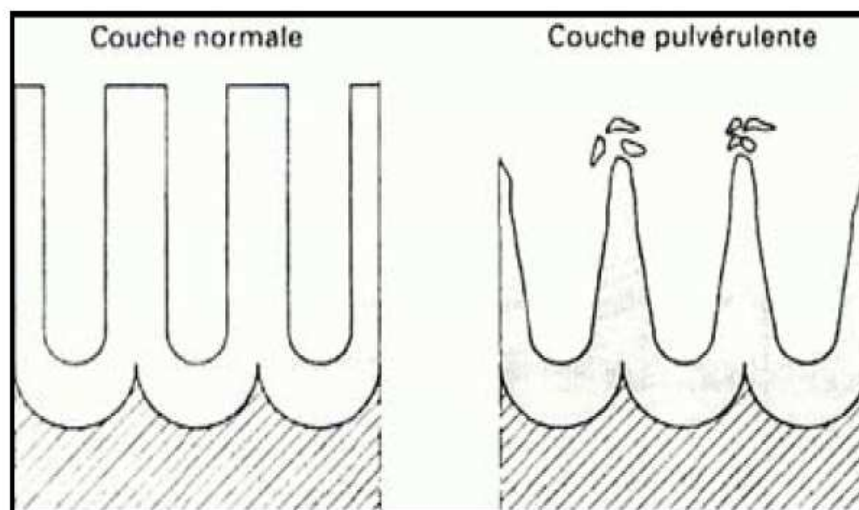
|                       | Alliages                                  | Tension (V) |
|-----------------------|---|-------------|
| Alliages au Magnésium | AG1, AG3                                  | 12-15       |
|                       | AG5, AGSU                                 | 12-14       |
|                       | AG10                                      | 8-10        |
| Alliages au Cuivre    | AU2N, AU2GN, AU4NT,<br>AU4G, AU5GT, AU5NK | 15-18       |
| Alliages au Zinc      | A-Z4G, A-Z5GU                             | 13-15       |
| Alliages au Silicium  | A-S10G, A-S13, A-S7GO6                    | 18-25       |

**Tableau II.1** : Tension d'anodisation des alliages d'Aluminium pour une densité de courant de 1,5 A /dm<sup>2</sup>

### II.3.7.4 Température du bain

Elle joue un rôle fondamental sur la structure de l'oxyde. La réaction chimique de dissolution varie de façon exponentielle avec la température, une augmentation de cette dernière conduit à une attaque importante de la couche en surface, se manifestant par un phénomène de « pulvérulence » qui se traduit par l'apparition d'une poudre blanche à la surface de la couche traduisant une fragilisation importante de l'oxyde (figure II.6).

L'anodisation à une température inférieure à 18°C est possible, mais elle nécessite une tension plus élevée.



**Figure II.6** : Phénomène de pulvérulence

### II.3.7.5 Agitation

Il est important de bien agiter l'électrolyte dans le bain pour éviter les problèmes de surchauffe locale. Bien que la température du bain soit à 20°C, la température de la surface est beaucoup plus élevée [15], [18].

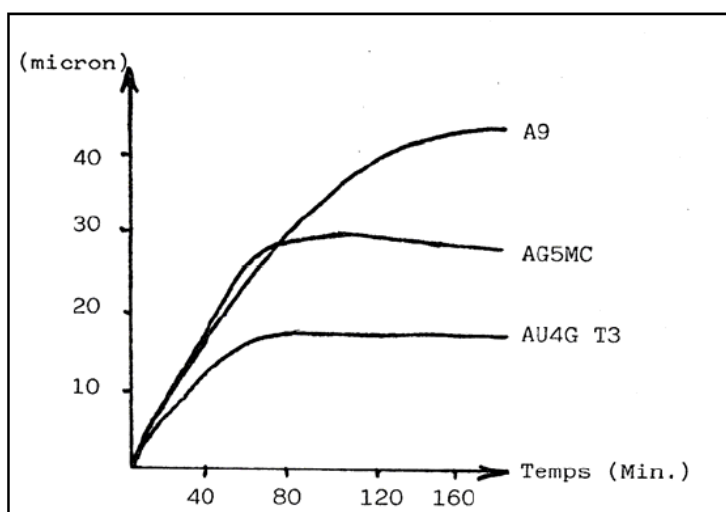
### II.3.7.6 Concentration en Aluminium

La concentration optimale de l'Aluminium dans le bain d'anodisation doit être entre 8 et 12 g/l. Lorsque la teneur en Aluminium atteint 15 g/l il faut régénérer le bain; une teneur élevée dans le bain donne lieu à une conductibilité réduite et augmente la tension requise.

La teneur élevée de l'Aluminium dans le bain produit aussi une coloration grise des oxydes d'Aluminium [15, 18].

### II.3.7.7 Durée de l'anodisation

D'une manière générale, l'épaisseur tend vers une valeur asymptotique lorsque la durée de l'anodisation est prolongée indéfiniment (figure II.7).



**Figure II.7 :** Épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la durée d'anodisation

Cette valeur limite s'explique par l'augmentation de la résistance des conducteurs qui sont les porosités. Il conviendra d'arrêter l'anodisation bien avant d'avoir atteint cette valeur limite pour laquelle la structure de la surface n'est plus de bonne qualité. La durée de l'anodisation varie selon l'alliage et le but recherché, elle se situe généralement entre 20 et 60 minutes.

### **II.3.8 Procédés d'anodisation :**

De nombreuses méthodes d'oxydation anodiques ont été mises en œuvre. Il existe quatre principaux procédés essentiels d'anodisation des alliages d'Aluminium, qui diffèrent principalement par la composition de l'électrolyte et les conditions expérimentales [2, 24].

#### **II.3.8.1 Procédé à l'acide chromique :**

Le procédé à l'acide chromique est actuellement la méthode la plus employée après l'anodisation sulfurique. Ce procédé trouve des applications dans l'industrie aéronautique et la mécanique de précision. Cela se justifie par les raisons suivantes:

- la chute limitée de la tenue en fatigue des pièces traitées.
- Le faible pouvoir dissolvant de l'acide chromique qui évite l'attaque de la couche en cas de rétention d'électrolyte lors du traitement (rinçage de zones d'accès difficile)
- Le contrôle de l'état de la durée de vie des matériaux du fait de la révélation de leur structure macrographique ainsi que les défauts superficiels (fissures, porosités... etc.)

A cause de la très grande toxicité de certains constituants de ce bain (présence de  $\text{Cr}^{6+}$ ), oblige les applicateurs à ne l'utiliser que lorsque cela est nécessaire.

#### **II.3.8.2 Procédé à l'acide phosphorique :**

Ce procédé de traitement est exclusivement réservé pour des applications de collage. Il est utilisé dans l'industrie des loisirs ainsi que dans l'industrie aéronautique. Il remplace avantageusement l'anodisation chromique. Les couches formées d'épaisseurs inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , se prêtent bien à l'adhérence des polymères en raison de leur porosité et des propriétés de l'ion phosphate comme inhibiteur d'hydratation des joints collés [26].

#### **II.3.8.3 Procédé à l'acide sulfurique : [26]**

Brevetée pour la première fois en Angleterre en 1927, c'est le traitement le plus répandu et le plus employé actuellement. Selon les conditions opératoires (concentration, température et durée de traitement), l'aspect de la couche est transparente, homogène et peut être colorée facilement.

Les tableaux II.2 et II.3 donnent respectivement les conditions de traitement de ces quatre procédés d'anodisation et les principales propriétés des couches obtenues:

|                                   | <b>Anodisation<br/>chromique</b> | <b>Anodisation<br/>phosphorique</b> | <b>Anodisation<br/>dure</b>    | <b>Anodisation<br/>sulfurique</b> |
|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Electrolyte</b>                | C <sub>r</sub> O <sub>3</sub>    | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    |
| <b>Concentration (g/l)</b>        | 50 – 100                         | 50 - 80                             | 90 - 135                       | 180 – 200                         |
| <b>Température (°C)</b>           | 30 – 45                          | 15 - 30                             | -5 - 0                         | 15 – 25                           |
| <b>Tension (V)</b>                | 20 – 50                          | 20                                  | 30 - 60                        | 15 – 20                           |
| <b>Courant (A/dm<sup>2</sup>)</b> | 0,1 – 0,5                        | 0,5 - 2                             | 2 – 2,5                        | 1,2 – 1,8                         |
| <b>Durée (min)</b>                | 30 – 60                          | 15 - 25                             | <10                            | 20 – 60                           |

**Tableau II.2 :** Conditions conventionnelles des procédés d'anodisation

|                                      | <b>Anodisation<br/>chromique</b> | <b>Anodisation<br/>phosphorique</b> | <b>Anodisation<br/>dure</b> | <b>Anodisation<br/>sulfurique</b> |
|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| <b>Epaisseur (µm)</b>                | 2 – 6                            | < 1                                 | 50 - 250                    | 2 - 30                            |
| <b>Résistance à la<br/>corrosion</b> | Signifiante                      | très faible                         | Faible                      | Signifiante                       |
| <b>Adhérence</b>                     | Bonne                            | Excellent                           | Bonne                       | Bonne                             |
| <b>Usure</b>                         | Faible                           | Moyen                               | excellente                  | Bonne                             |
| <b>Tenu à la fatigue</b>             | Moyenne                          | Moyenne                             | élevée                      | Forte                             |
| <b>Aspect</b>                        | gris opaque                      |                                     | gris clair ou<br>noir       | Transparent                       |

**Tableau II.3 :** Propriétés comparées des couches d'anodisation

### II.3.8.4 Procédé d'anodisation dure

L'anodisation dure est un cas particulier de l'anodisation sulfurique. Il a pour but essentiel de conférer aux surfaces traitées une meilleure résistance à l'usure [18]. Ce procédé est caractérisé par la faible température du bain (- 5 à 0 °C) et l'emploi de densité de courant plus élevées (2 - 2,5 A/dm<sup>2</sup>), la durée de traitement est inférieure à 10 minutes.

Ce traitement est appliqué par divers secteurs industriels :

- la mécanique (résistance à l'usure, frottement et parfois isolation thermique) d'autant plus qu'il permet le rattrapage de cotes du fait de la forte épaisseur des couches.
- le matériel électrique et électronique (isolation thermique).

### II.3.9- Anodisation en milieu sulfurique : [4, 12,15]

Elle est aujourd'hui la plus répandue industriellement, essentiellement pour trois raisons: le faible coût de l'électrolyte ; le large domaine d'utilisation du procédé et la maîtrise aisée des paramètres de traitement.

L'anodisation en milieu sulfurique est la plus utilisée dans le cas de l'Aluminium destiné au bâtiment.

Le traitement se fait généralement en immergeant dans une cuve contenant une solution d'acide sulfurique, l'Aluminium relié au pôle positif (anode) d'un générateur à courant continu. Il existe aussi des anodisations réalisées à l'aide de courant alternatif, de courant pulsé ainsi que continu et alternatif associés.

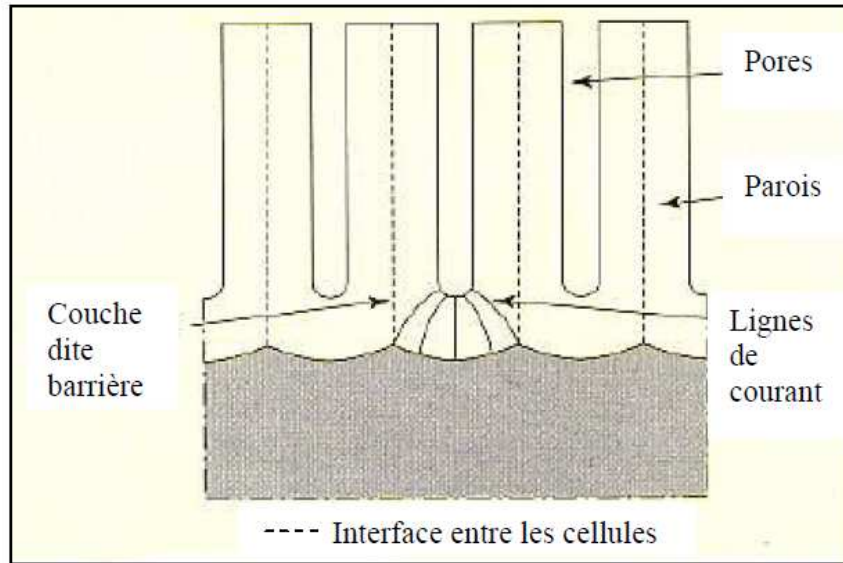
Sachant que les besoins de l'industrie nécessitent des conditions précises pour les réaliser, c'est pour cette raison qu'aujourd'hui, on a tendance à distinguer :

- l'anodisation sulfurique de décoration;
- l'anodisation de protection;
- l'anodisation sulfurique technique dure ou épaisse des alliages d'Aluminium.

Ce traitement est appliqué par divers secteurs industriels :

- la résistance mécanique (corrosion, usure, abrasion, érosion ou rayures);
- le bâtiment (résistance à la corrosion, décoration);
- les télécommunications et l'électricité (corrosion et isolement électrique);
- l'électroménager (décoration);
- l'agroalimentaire (corrosion, usure et non toxicité).

Le schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique est représenté sur la figure II.8. D'après Keller et Robinson [23], le diamètre des cellules dépend de la tension d'électrolyse, celui des pores du volume de l'anion de l'électrolyte.



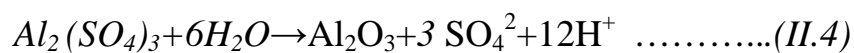
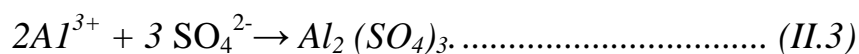
**Figure II.8 :** Schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique

La structure poreuse est formée de cellules quasi hexagonales avec un diamètre de pore de l'ordre de 1 nm/V et une épaisseur des parois de l'ordre de 3 nm/V.

### II.3.9.1 Mécanisme de croissance des couches anodiques dans le milieu sulfurique

La croissance de la couche d'oxyde s'initie d'abord par une étape de dissolution du métal (réaction II.2) qui s'accompagne d'un dégagement d'oxygène. En présence des ions sulfates ( $SO_4^{2-}$ ), les ions d'Aluminium ( $Al^{3+}$ ) précipitent en sulfate d'Aluminium à l'interface (réaction II.3). Progressivement, le sulfate d'Aluminium  $Al_2(SO_4)_3$  se transforme en oxyde (réaction II.4).

L'ensemble de ces transformations est schématisé par les réactions ci-dessous :



La croissance de la couche superficielle, par la suite, se fait par le transport des charges ( $Al^{3+}$ ) à travers les pores du film, initialement formé, depuis le métal jusqu'à l'interface oxyde solution par le déplacement des anions ( $O^{2-}$ ) vers l'intérieur de cette même interface.

### **II.3.9.2 Propriétés des couches élaborées en milieu sulfurique : [1, 4, 12]**

#### **II.3.9.2.1 Aspect :**

L'anodisation en milieu sulfurique de l'Aluminium et de ses alliages donne des couches transparentes pour l'Aluminium pur et grises allant jusqu'à la teinte ardoisée pour certains alliages dont les éléments sont finement dispersés.

#### **II.3.9.2.2 Porosité :**

L'obtention des couches poreuses est mise à profit dans les techniques de coloration et d'imprégnation.

#### **II.3.9.2.3 Dureté :**

L'Aluminium est un métal mou, l'oxydation anodique permet d'améliorer sa dureté superficielle. Cette dureté varie généralement en sens inverse de la porosité de la couche d'oxyde.

#### **II.3.9.2.4 Résistance électrique :**

Le film anodique, constitué d'alumine, est un isolant électrique d'excellentes qualités. La résistivité de ce film se situe aux environs de  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ . La tension de claquage varie entre 500 et 1500 V selon l'alliage.

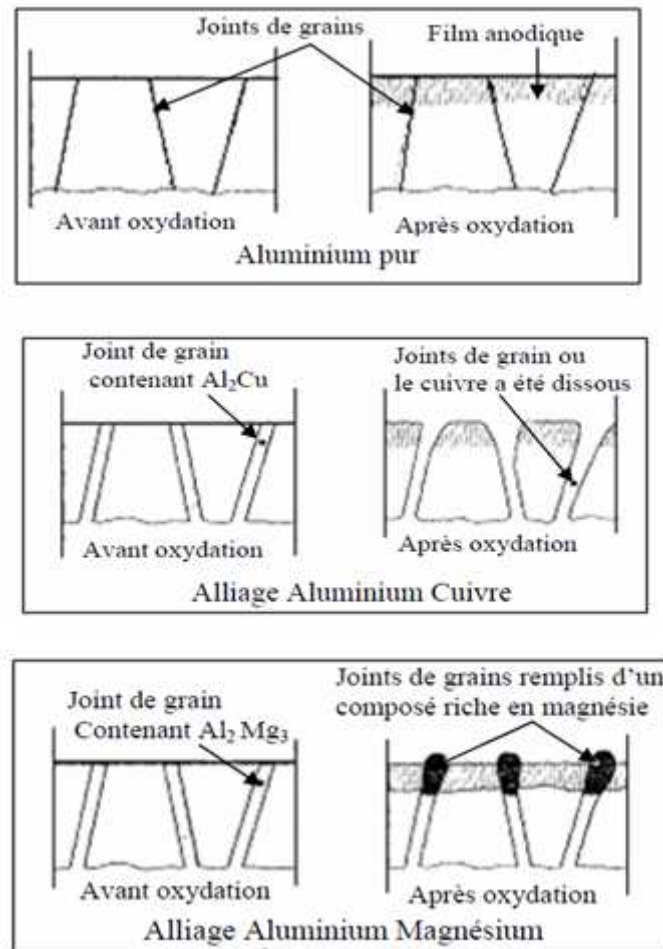
#### **II.3.9.2.5 Résistance à la corrosion :**

Le film anodique réalisé en milieu sulfurique protège efficacement le métal contre l'action de nombreux milieux agressifs. Cette propriété est renforcée par une opération essentielle qui est le colmatage dont le rôle est de fermer les pores de la couche en question.

### **II.3.9.3 Aptitude des alliages à l'anodisation sulfurique : [14 ,15]**

Au cours de l'anodisation, les éléments d'addition se comporteront selon leurs propriétés physico-chimiques propres s'ils sont en solution solide ou celles de composés définis formés s'ils sont hors solution. C'est la raison fondamentale pour laquelle les propriétés des couches anodiques seront affectées par les constituants des alliages.

La figure II.9 montre que le film anodique obtenu pour l'Aluminium non allié est continu et transparent. Pour le cas de l'alliage Aluminium- Cuivre, la dissolution de cuivre en est la cause provoquant une porosité accrue de la couche anodique. Par contre, dans le cas de l'alliage Aluminium- Magnésium, le Magnésium est oxydé en un composé riche en magnésie qui teintera le film en gris.



**Figure II.9 :** Exemples de comportement d'alliages d'Aluminium à l'anodisation sulfurique

#### II.3.9.4 Les additifs au milieu sulfurique : [15,18]

De nombreux additifs ont été étudiés pour améliorer les propriétés des couches ou augmenter les productivités du procédé. On peut citer, entre autres :

- l'acide acétique qui procure une vitesse de dissolution plus faible que le milieu sulfurique pur.
- l'acide oxalique, qui permet d'obtenir, sur des couches élaborées à 30°C, une dureté équivalente à celle produite à 20 °C dans l'acide sulfurique seul.
- L'adjonction d'acide oxalique permet en outre d'améliorer la résistance à l'abrasion des couches, ce qui explique par ailleurs son utilisation en anodisation dure.
- L'acide chromique augmente le taux de dissolution du bain par l'obtention de couches souples.
- l'acide glycolique et le glycérol sont également mentionnés dans la littérature comme limitant la dissolution de la couche.

- l'acide borique d'une concentration qui varie de 0,5 à 1%, permet d'obtenir des couches de 1 à 3  $\mu\text{m}$ , qui peuvent être colmatées, et dont les performances revendiquées sont au moins équivalentes à celles obtenues en anodisation chromique (tenue à la corrosion, adhérence des revêtements).

### II.3.10- Traitement complémentaire a l'anodisation : [24, 25].

#### II.3.10.1 La coloration :

Le film d'alumine obtenu par électrolyse, dont la structure est poreuse, a la propriété d'absorber certains colorants de l'industrie textile. Ils peuvent être organiques ou minéraux. Dans la pratique, l'opération peut être réalisée de deux manières différentes :

✓ **Coloration chimique :**

Se fait par immersion directe dans une solution aqueuse d'un colorant organique;

✓ **Coloration électrolytique :**

Basée sur la réduction d'un ion métallique (cation coloré) au fond des pores. Les teintes réalisées par cette technique sont plus stables que celles obtenues par coloration chimique, mais la variété des teintes reste moins large. Toutefois, des améliorations notables ont été constatées dans ce domaine en modifiant l'état de surface de la couche après anodisation pour la réalisation de la coloration électrolytique.

Pour stabiliser la coloration, quel que soit le procédé, il faut réaliser un colmatage qui piège le colorant à l'intérieur des pores.

Pour obtenir une coloration régulière et durable il faut [18, 25] :

- éviter une autre attaque superficielle du film au cours de l'électrolyse ;
- que l'épaisseur et la porosité du film soient régulières sur toute la surface ;
- que les conditions de teinture (temps, température, concentration du pigment et pH) soient bien respectées.

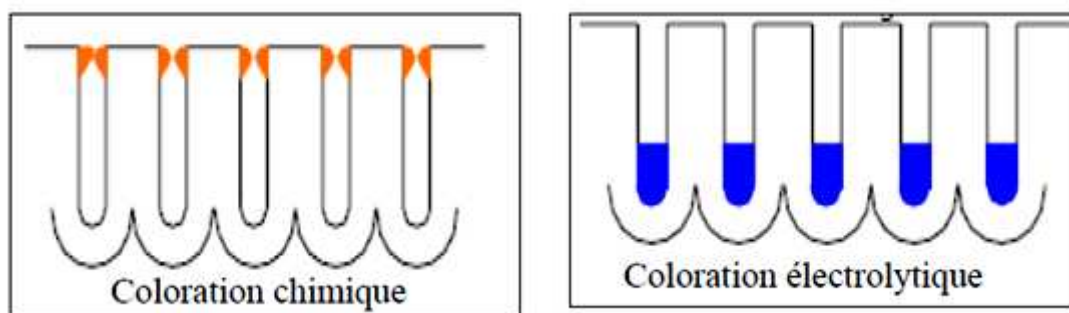


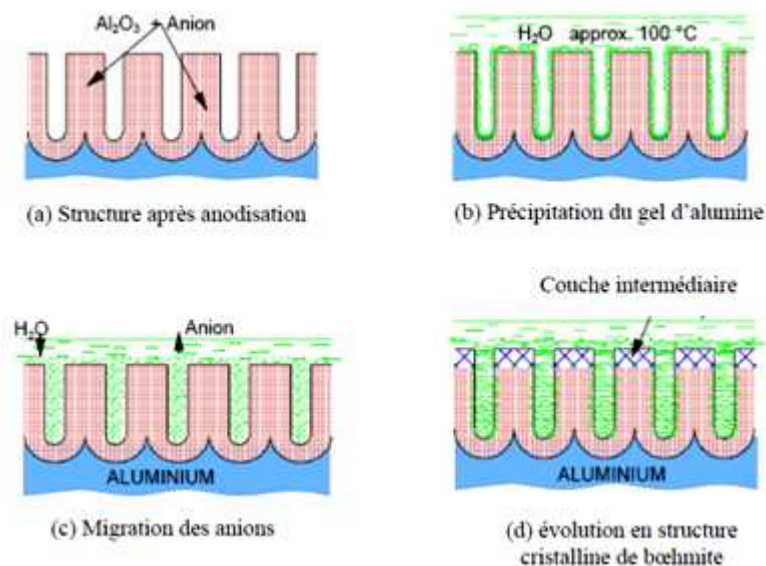
Figure II.10 : Manière de coloration de l'Aluminium [21]

**II.3.10.2 Le colmatage : [1, 3].**

C'est un procédé qui permet de «refermer» les pores par réhydratation du film pour engendrer l'oxyde d'Aluminium et diminution le volume spécifique des pores. Cette opération est effectuée par simple immersion dans de l'eau bouillante à une température proche de 96°C et un pH compris entre 5,5 et 6,5

Le colmatage permet également d'augmenter la tenue à la corrosion des couches. En effet la tenue des couches colmatées dépend du substrat, du bain d'anodisation et de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Elle peut être améliorée en ajoutant aussi dans le bain des produits inhibiteurs de corrosion qui sont incorporés dans la couche colmatée.

Le temps de colmatage et la durée de l'anodisation sont égaux. La figure II.13 illustre le mécanisme de colmatage.



**Figure II.11** : Mécanisme de colmatage à l'eau bouillante d'une couche anodique [15, 21]

CHAPITRE III :  
MATÉRIAUX ET  
MÉTHODES  
EXPÉRIMENTALES  
UTILISÉ

### III.1 Introduction

Afin de caractériser l'alliage d'aluminium (AA1050) étudié avant et après le traitement de surface d'anodisation effectués dans l'industrie, la qualité de la couche d'oxydes d'Aluminium et de faire une étude comparative de la morphologie et de la cinétique de la corrosion de l'alliage étudié avant et après anodisation. Pour atteindre cet objectif nous avons utilisé les techniques de caractérisations qui vont être décrites dans ce chapitre.

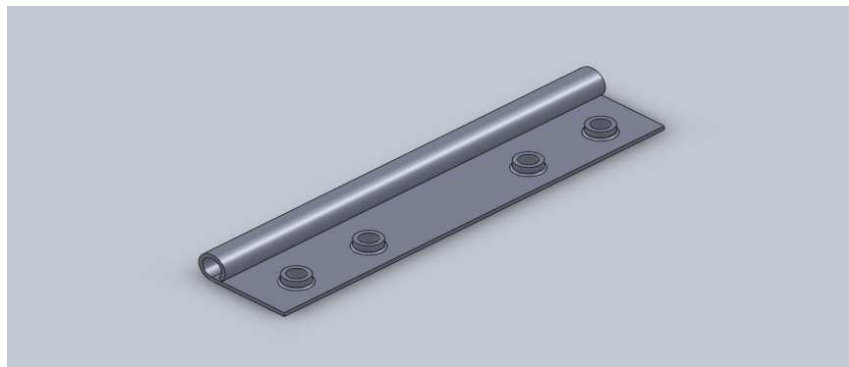
### III.2 Matériau étudié

Il s'agit d'un alliage **AA1050** qui ne comporte que les impuretés de fer et de silicium, utilisé comme support bulbe du thermostat pour réfrigérateur électrique fabriqué par l'entreprise **ENIEM**.

La caractérisation de ce matériau a été faite sur pièce support bulbe du thermostat avant et après anodisation.

#### III.2.1 Forme et dimension de la pièce :

La pièce à caractériser se présente sous la forme suivante :



**Figure III.1** : Support bulbe du thermostat pour réfrigérateur électrique Anodisé  
(ENIEM)

| Longueur | Largeur | Epaisseur |
|----------|---------|-----------|
| 100 mm   | 20 mm   | 1 mm      |

**Tableau III.1** : Dimension du support bulbe du thermostat pour réfrigérateur ENIEM

Il est à noter que les dimensions des pièces anodisée sont les mêmes que les dimensions de la pièce non anodisée.

### III.2.2 Composition chimique :

La composition de l'alliage **AA1050** constituant la pièce est donnée par le tableau suivant (Tableau III.2).

| AL   | Si   | Fe   | Cu   | Mn   | Zn   | Ti   | Mg   | Autres |
|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| 99,5 | 0,25 | 0,40 | 0,05 | 0,05 | 0,07 | 0,05 | 0,05 | 0,0 3  |

**Tableau III.2 :** Composition chimique de l'alliage AA1050.

### III.3 Caractéristiques mécaniques de la pièce support bulbe du thermostat après anodisation

AL 99,5 F11-selon 1745(Tableau III.3).

| Propriétés                   | Critères   |
|------------------------------|--|
| Résistance a la traction Rm  | Min .110N /mm <sup>2</sup><br>Max.150 N /mm <sup>2</sup> |
| Limite élastique Rp 0,2      | Min .90N /mm <sup>2</sup>                                |
| Allongement A5               | Min .6%  |
| A10                          | Max.4%   |
| Dureté BRINEL (HB) 2,5 /62,5 | 35   |

**Tableau III.3** Caractérisation mécanique de la pièce après oxydation anodique

### III.4 Analyse de la microstructure :

Le but de l'analyse microstructurale des échantillons est de voir les constituants de la microstructure de l'alliage a AA1050 avant et après l'anodisation, après corrosion dans une solution 0,3% NaCl, et l'évaluation de l'épaisseur de la couche anodique formée à la surface de la pièce support bulbe du thermostat.

Les techniques disposées pour cette partie sont : la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB).

#### III.4.1 Préparation des échantillons

Avant de passer à l'observation de la surface des échantillons, nous avons préparé les échantillons par les techniques suivantes:

### a) - Prélèvement des échantillons :

Pour les différentes essais de caractérisation on a découpé les échantillons à partir des pièces étudiées (anodisé et non anodisé) sous forme de portions rectangulaires d'environ  $1\text{cm}^2$ , puis on les a enrobé a froid dans la pate ABRO

### b) - Polissage :

Les échantillons représentant la surface perpendiculaire au laminage avant et après anodisation et les échantillon représentant la surface du laminage avant anodisation ont été polies à l'aide d'une polisseuse avec différent papiers abrasifs de grade de : 320, 500, 1200 et 4000 suivi d'un polissage de finition a l'alumine, puis rincés avec de l'eau distillé et sécher à l'air libre. Les figures suivante montre quelques échantillons et l'appareille utilisés. Nous avons préparé les échantillons selon la surface perpendiculaire au plan du laminage pour pouvoir observer la présence de la couche d'anodisation formée sur les échantillons anodisés (Figures : III.2 et III.3).



**Figure III.2 :** Polisseuse de types « STRUERS ».



**Figure III. 3 :** La pièce et les échantillons prélevés

### c) - Attaque chimique :

Pour observé l'effet de l'attaque chimique sur la couche anodisé et l'échantillon non anodisé, nous avons attaqué ces échantillons avec le réactif de aluminium et ses alliages constitué de 0,1% NaOH dans 100% d'eau. La durée de l'attaque est comprise entre cinq à dix secondes à la température ambiante, puis on les a rincés à l'eau et laissés sécher à l'air libre. Après avoir réalisées toutes ces opérations on passe à l'observation.

### III.4.2 Observation au Microscopie optique :

Pour procéder à l'observation des différents échantillons avant et après le polissage et l'attaque chimique, on a utilisé un microscope optique de type Hund (Figure III.4), qui est muni d'une camera permettant la transmission de l'image sur l'écran ordinateur et un logiciel d'acquisition et de traitement d'image Piced CORA (Figure III.4).

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



**Figure III.4:** Microscopie optique.

### III.4.3 Observation au Microscopie électronique à balayage(MEB) :

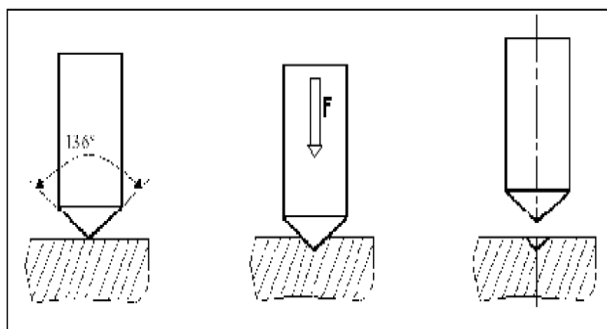
Cette technique nous a permis de visualiser et d'étudier la topographie des surfaces du matériau avant et après anodisation. Le microscope utilisé a une résolution de l'ordre de 50 nm ainsi il permet l'observation des détails relatifs aux surfaces d'un métal comme la couche d'oxyde formée. Du fait du balayage de la surface à l'aide d'un faisceau d'électrons et à différents grossissements. Le microscope que nous avons utilisé est de marque Philips ESEM XL30 à filament de tungstène ceci est couplé à un système complet de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS X). La figure suivante montre la morphologie de cet appareil (Figure III.5).



**Figure III.5:** Microscope électronique à balayage (MEB).

### III.5 Mesure de MICRODURETE VICKERS :

L'essai de la MICRODURETE VICKERS consiste à pénétrer dans la pièce à essayer un pénétrateur en forme de pyramide droite, à base carrée, d'angle au sommet  $136^\circ$ , sous une charge  $F$ , et à mesurer la diagonale  $d$  de l'empreinte laissée sur la surface après enlèvement de la charge Figure. Nous avons utilisé le MICRODUROMETRE DE MARQUE ZWICK, nous avons effectué plusieurs essais pour chaque échantillon (anodisé en non anodisé). Nous avons appliqué une charge de 100g (Figure III.7).



**Figure III.6:** Principe de l'essai Vickers.

La dureté Vickers est calculée à partir de la relation (1) :

$$HV = F / \dots\dots\dots (III.1)$$

La surface de l'empreinte est donnée par la relation (2)

$$S = d^2 / (2 \cdot \sin A/2) \dots\dots\dots (III.2)$$

$$HV = 0,189 F / d^2 \dots\dots\dots (III.3)$$

Avec:

- d : diagonale de l'empreinte en millimètres.
- A : Angle au sommet du pénétrateur :  $136^\circ$ .
- F : Charge d'essai en newtons, celle qu'on a appliquée est de 100 g.



**Figure III.7** : Schéma d'un MICRODUROMETRE de marque ZWICK

### **III.6 Techniques de caractérisation électrochimique :**

#### **III.6.1 Observation au microscope optique de la morphologie de la corrosion de l'alliage AA1050 dans une solution de 0,3% NaCl avant et après anodisation :**

L'environnement de la pièce à étudier est un milieu humide contenant du chlore, pour simuler la corrosion dans ce milieu et observer l'effet de celui-ci, nous avons immergé des échantillons de la pièce anodisée et non anodisée dans une solution de NaCl de concentration de 0,3%, puis tous ont été mis dans un réfrigérateur électrique, à une température de  $10^\circ\text{C}$ . Une analyse au microscope optique a été effectuée après 24h, 48h, 72h d'immersion.

Les essais électrochimiques ont été réalisés dans la même solution à une température de  $20^\circ\text{C}$ .

### III.6.2 Cellules électrochimique

#### III.6.2.1 Corrosion libre :

Le suivi du potentiel de la corrosion libre, la densité du courant en corrosion libre, le potentiel de corrosion sous une tension imposée de 1,6V et de la densité de corrosion sous une tension imposée de 1,6V ont été réalisés dans une cellule constitué d'un bain de 0,3% NaCl, d'une électrode de référence d'Ag/AgCl, d'une électrode auxiliaire de graphite.

Dans la suite de ce paragraphe nous décrivons attentivement la préparation de notre expérience.

La cellule utilisé est un cylindre en verre munie d'ouverture permet l'introduction de l'électrode auxiliaire, de l'électrode de travail et de l'électrode de référence.

A l'aide de deux multimètres, nous avons mesuré la différence de potentiel et la densité du courant de corrosion par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl.

Les mesures de potentiel et la densité du courant sont réalisées après immersion des échantillons dans la solution de 0,3% NaCl durant 72 heures.

#### III.6.2.2 La préparation des électrodes :

##### A - Electrode de travail :

L'électrode de travail constitué d'un conducteur électrique en cuivre de diamètre de 1.5mm assemblé avec les échantillons prélevés des pièces anodisé et non anodisées, la dimension de la parti en contact avec la solution est de dimension de 0.5cm x 1cm (Figure .III.8).



**Figure III.8 :** Électrode de travail.

### **B -Électrode de référence**

L'électrode de référence choisie est une l'électrode de AgCl/Ag de potentiel  $E^{\circ} = 197\text{mV}$ .

Pour préparer cette électrode on a immergé un fil d'argent pendant 30 secondes dans l'eau de javel contenant les molécules ( $\text{ClO}^-$ ). Sur la surface du fil d'argent une couche noire d'AgCl s'est formée. Pour éliminé les molécules de ( $\text{ClO}^-$ ) accroché à la surface de l'électrode on a rincé l'électrode avec de l'eau déminéralisée (Figure .III.9).



**Figure III.9 :** Electrode d'argent

### **C – Électrode auxiliaire :**

L'électrode auxiliaire choisie et une électrode de graphite assemblé avec le fil électrique de 1,5 mm de diamètre (Figure .III.10).



**Figure III.10 :** Électrode de graphite

**D- Le montage :**

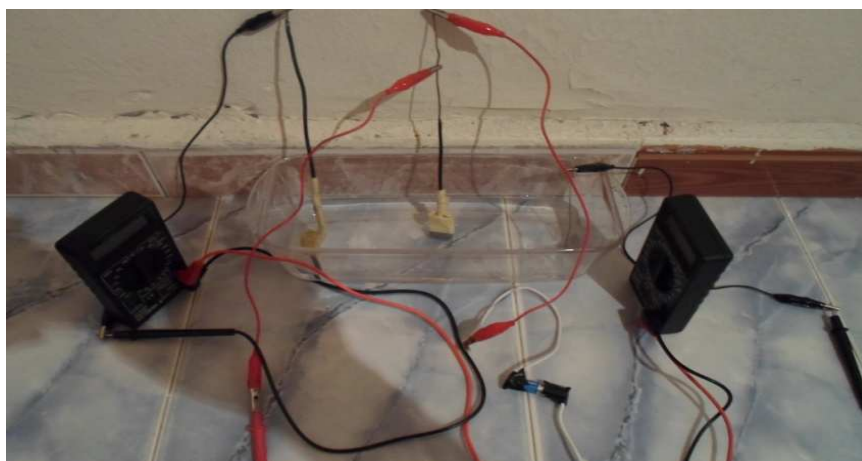
La Figure III.11 représente le montage de la cellule électrochimique.



**Figure III.11 :** Le montage de la cellule électrochimique

**III.6.2.3 Corrosion avec une tension imposée**

En ce qui concerne les essais sous une tension imposée, le principe du montage est identique à celui décrit précédemment (même solution, mêmes électrodes), sauf avec ce dernier on impose une tension de 1,6V entre l'électrode de travail et l'électrode de référence comme le montre la (Figure III.12).



**Figure III.12 :** Cellule électrochimique et électrodes utilisés avec une tension imposée.

L'objectif est le même avec l'expérience précédente, mesurer la différence de potentiel et la densité du courant de corrosion en fonction de temps, et tracer les courbes  $i=f(t)$ ,  $E=f(t)$  pour des échantillons anodisés et non anodisés en fonction de temps à l'aide d'un microscope optique.

CHAPITRE IV :  
RÉSULTATS ET  
DISCUSSION

## **Introduction**

Le but de cette partie d'étude est de présenter les différents résultats obtenus après caractérisations expérimentales, examens métallographiques de l'image au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB), la détermination de l'épaisseur de la couche anodique, la mesure du potentiel et du courant de corrosion libre et sous une tension imposé de 1,6 V et la mesure de la dureté (HV) avant et après anodisation.

### **IV.1 Examens Microscopiques**

#### **IV.1.1 Analyse par MEB**

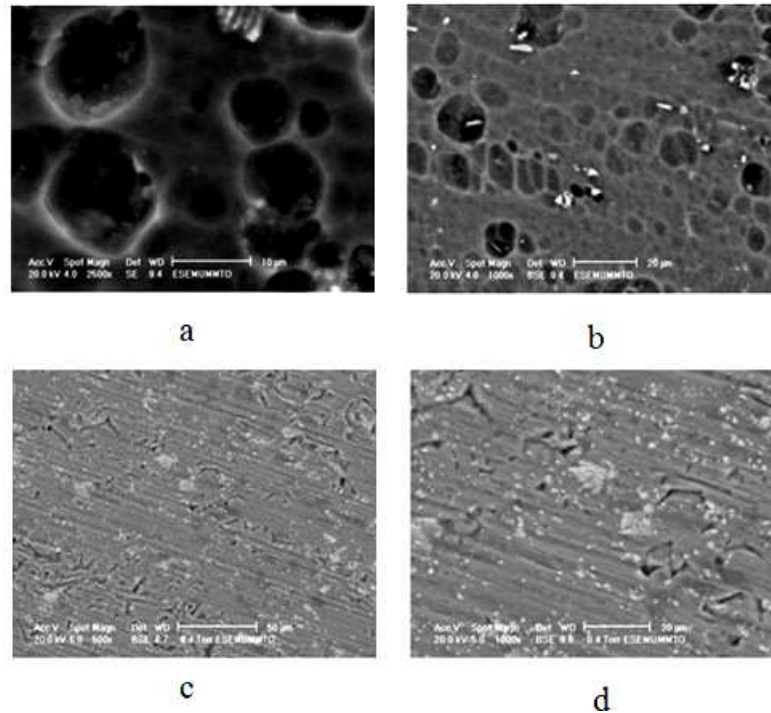
Avant de l'examiner au M.O et au MEB, les échantillons ont été enrobés à froid dans une résine sous forme de pate (pate ABRO) et subis un polissage mécanique. Afin d'observer la microstructure est pour mieux décerner la couche d'anodisation du reste du matériau, la pièce enrobée doit être attaquée par une solution de 0,1% NaOH.

Sur la Figure IV.1 représentant la surface de la pièce, on a observé une anodisation poreuse sur les échantillons anodisés Figure IV.1 (a,b) et la présence de précipités blanc, fragmenté probablement sous l'effet des traitements thermomécanique préalables, avec une concentration variable d'une zone à une autre Figure IV.1(a-d) ainsi le matériau à anodisé est un matériau hétérogène.

Une surface hétérogène est caractérisée par une variation des contraintes résiduelles ceci peu affecté à cette surface en donnant une réponse variable aux traitements de surface (dépôts et traitements de conversions).

Une surface hétérogène peut aussi être anisotrope d'où la réponse aux traitements de surface est variable en fonction de la direction.

La taille des pores est variable d'une position à une autre.



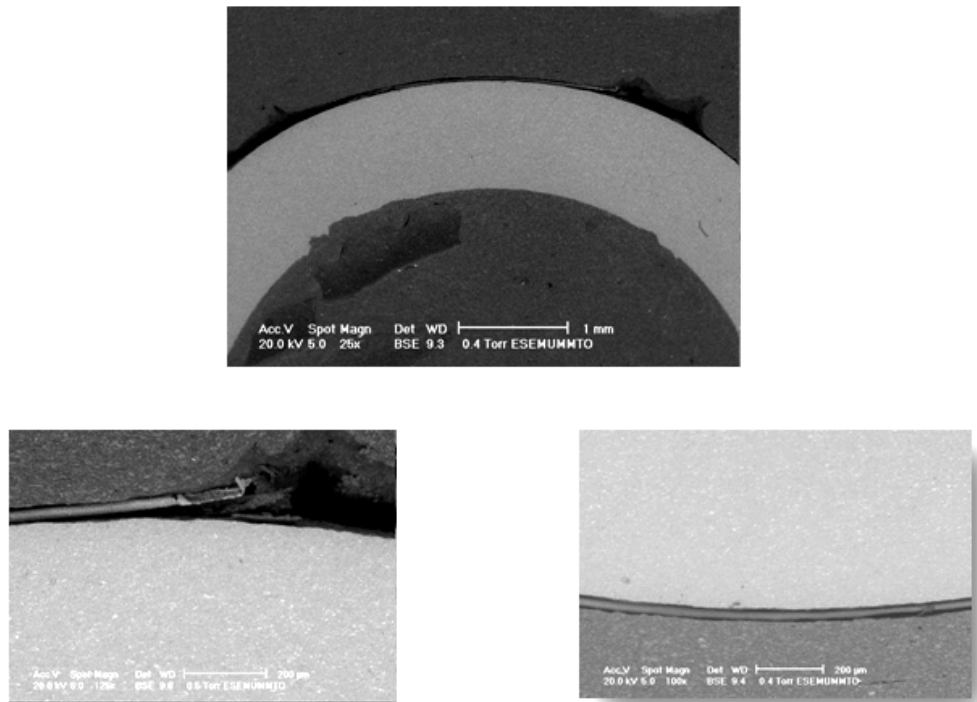
**Figure IV.1** : Surface de la pièce anodisée sans polissage observé par MEB

L'examen microscopique est aussi effectué en vue de déterminer l'épaisseur et voire la continuité de la couche d'alumine.

La Figure IV.2 illustre les résultats obtenus par le MEB sur la surface représentant l'épaisseur de la pièce anodisée dans la région de la boucle. Rappelons que la boucle et les trous sur la pièce ont été obtenus après déformation à froid avant anodisation, ceci dit le traitement de déformation à froid affecte les propriétés physico-chimiques de notre matériau.

La Figure IV.2 montre que la couche d'anodisation est peu adhérente et discontinue dans certaines régions de la boucle. Ceci rend le matériau susceptible à la corrosion localisée.

Nous pouvons expliquer cette discontinuité et ce manque d'adhérence à la variation des propriétés mécaniques de la pièce d'une position à une autre et d'une direction à une autre ou bien par le fait que la couche d'anodisation est épaisse et elle se décolle par l'effet de son poids. Cette question est intéressante, nous proposons son étude en détails. En caractérisant avec des méthodes structurales telles que la diffraction sous angles rasants nous pouvons déterminer la variation des contraintes résiduelles en fonction de la direction.

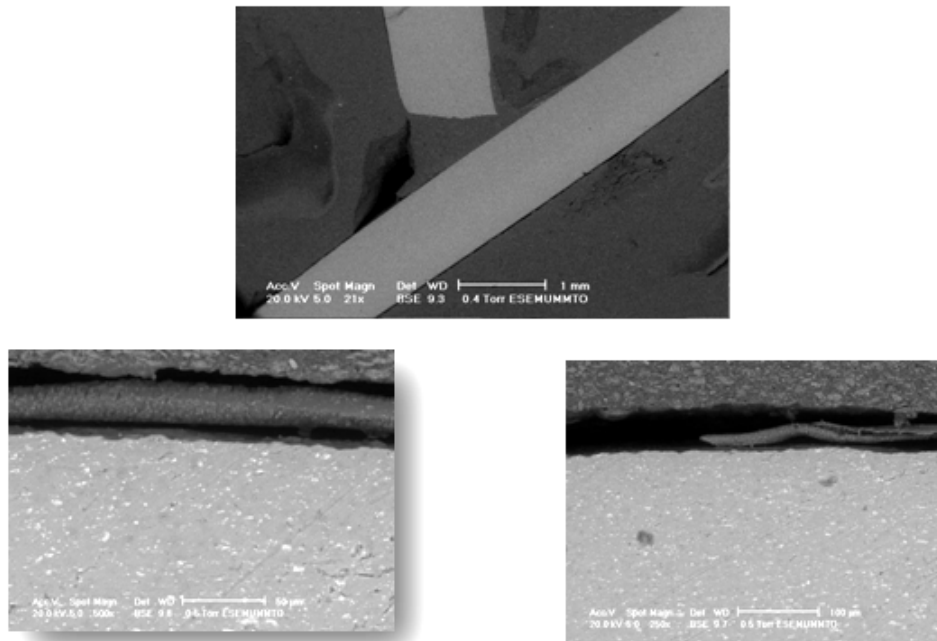


**Figure IV.2 :** Examens au (MEB) de la surface de la couche d'anodisation dans la région de la boucle.

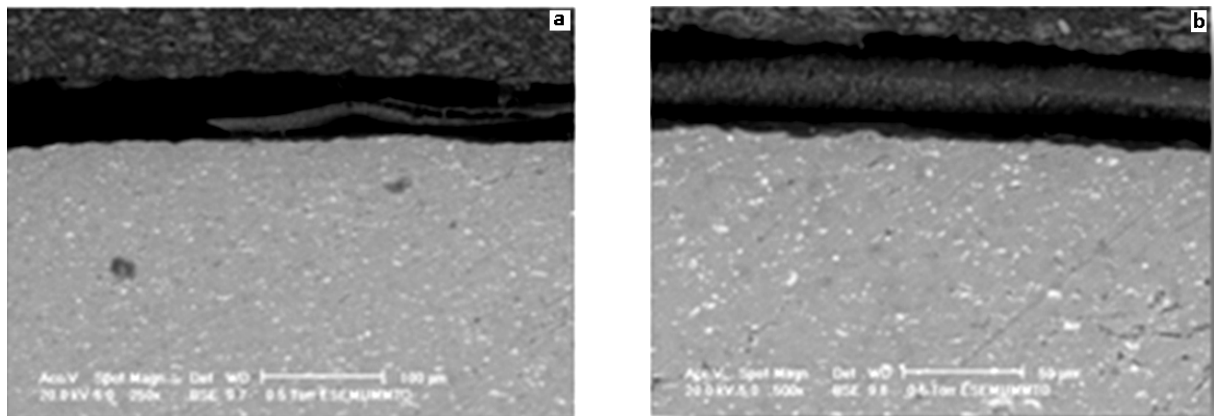
La figure IV.3 montre les résultats obtenus par le MEB sur la surface représentant l'épaisseur de la pièce anodisée à l'extérieur de la boucle. Il y a une discontinuité et détachement de la couche d'anodisation. De ce fait le risque d'une corrosion localisée est présent même en dehors de la boucle.

Après ceci nous pouvons dire que la discontinuité de la couche n'est pas due uniquement à la variation de l'état de contraintes d'une région à une autre, par ce que la zone externe à la boucle n'a pas subi une déformation à froid. Ce problème est sûrement dû à l'histoire thermomécanique et chimique de la pièce. Pour mieux comprendre les raisons de cette anomalie il faut une étude des conditions de d'élaboration, mise en forme, prétraitements et des traitements subis par la pièce.

L'effet loupe sur l'épaisseur de l'échantillon montre une distribution homogène des précipités de la deuxième phase (Figure IV.4).



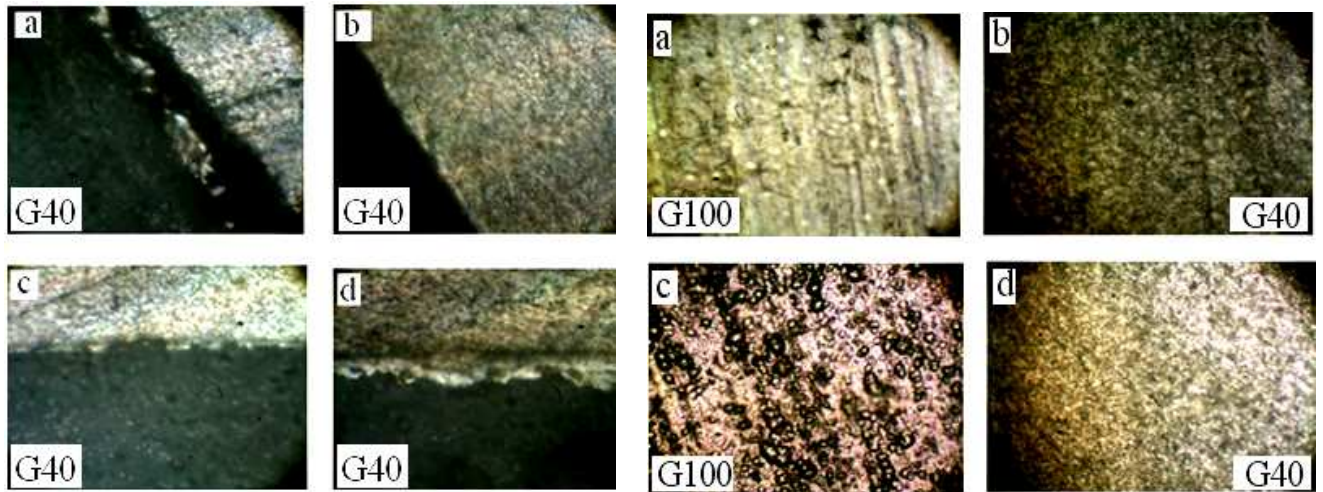
**Figure IV.3 :** Examens au (MEB) de l'épaisseur de la couche d'anodisation à l'extérieur de la boucle.



**Figure IV.4 :** Examens au (MEB) de l'épaisseur de la couche d'anodisation à l'extérieur de la boucle effet loupe.

#### IV.1.2 Analyse par M.O :

L'examen au microscope optique (Figure IV.4), montre l'absence de la couche d'anodisation sur certaines surfaces Figure IV.5(b) et la variation de l'épaisseur de cette couche d'une zone à une autre Figure IV.5 (a,c,d). Cette même figure montre une irrégularité de l'épaisseur de la couche d'anodisation. L'absence de la couche d'anodisation dans certains endroits est un défaut d'anodisation qui favorise une corrosion localisée à la surface de la pièce en service.



**Figure IV.5 :** Examens microscopiques au MO de la couche d'alumine de la pièce anodisée ((a,b) représente la surface non anodisée avant et après attaque) ( (c,d) et la surface anodisée avant et après attaque)

Figure IV.5 (a) observée au microscope optique avant attaque et la figure IV.5 (c) montrent la présence de porosité sur la pièce anodisée et l'absence de la porosité sur la pièce non anodisée, sur la surface non anodisée Figure IV.5(b) et la surface anodisée Figure IV.5(d) après attaque ne montre aucune différence entre la surface anodisée et la surface non anodisée. Ceci dit l'attaque chimique ne montre pas grand chose.

## IV.2 Mesure de la Micro dureté

Les tests de MICRODURETE (HV) ont été effectués sur les échantillons anodisés et non anodisés dans de différents endroits, dans le but de faire une comparaison de la dureté entre une pièce anodisée et une pièce non anodisée et voir l'influence et l'évolution de la dureté de la pièce au voisinage du trou. Les résultats montrent que la dureté Vickers d'une pièce anodisée est différente de la dureté de la pièce non anodisée, l'anodisation augmente légèrement la dureté. La dureté diminue légèrement lorsqu'on s'éloigne du trou et augmente légèrement lorsqu'on se rapproche du trou. L'anodisation ne change pas la dureté dans la zone adjacente au trou (Tableau IV.1).

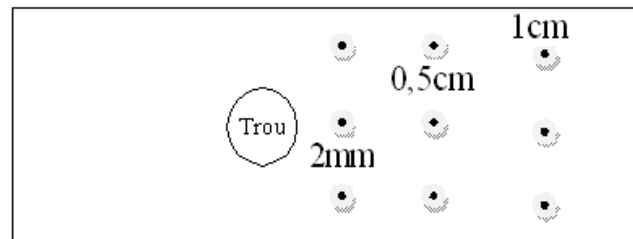
Les résultats de la dureté sur la surface de la pièce au voisinage de trou l'échantillon anodisée et non anodisée (Tableau IV. 1-2) montrent que la dureté de

l'échantillon non anodisé est inférieur à la dureté de l'échantillon anodisé de ce fait nous pouvons dire que l'anodisation augmente la dureté de la pièce.

Sur la surface de l'épaisseur la dureté varie d'une position à une autre pour la pièce anodisée et non anodisée.

|                         | Dureté HV 0,1<br>1 cm du trou | Dureté HV 0,1<br>0,5 cm du trou | Dureté HV 0,1<br>0,2 mm du trou |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Échantillon non anodisé | 56                            | 57                              | 59                              |
| Échantillon anodisé     | 62                            | 60                              | 60                              |

**Tableau IV.1 :** Dureté HV (0,1) de la surface de la pièce au voisinage de perçage trou



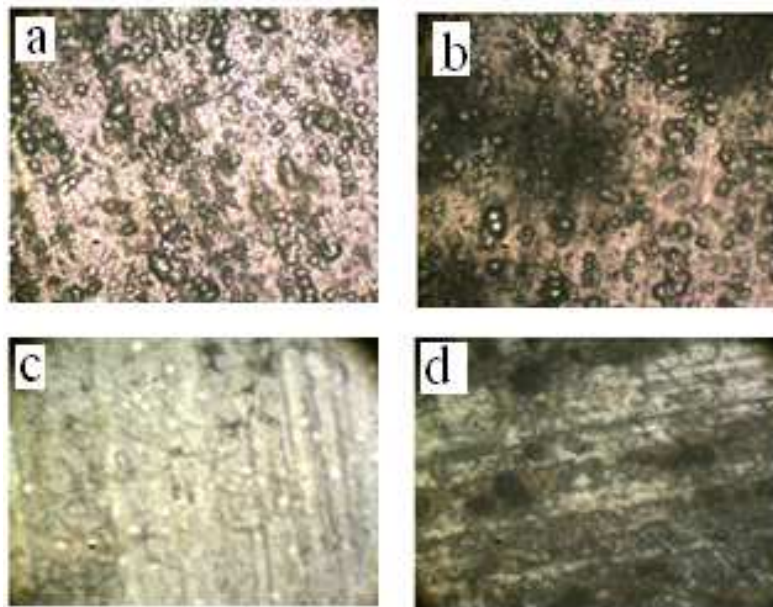
**Figure IV.6 :** Position de prise de MICODURETE VICKERS

| Échantillon non anodisé         |               | Échantillon anodisé             |               |
|---------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|
| Diamètre HV 0,1<br>(micromètre) | Dureté HV 0,1 | Diamètre HV 0,1<br>(micromètre) | dureté HV 0,1 |
| 57,8                            | 56            | 48,7                            | 78            |
| 55,1                            | 66            | 45,5                            | 82            |
| 52,8                            | 67            | 54,6                            | 62            |
| 56,1                            | 59            | 54,9                            | 62            |
| 58,8                            | 54            |                                 |               |
| 54,5                            | 62            |                                 |               |

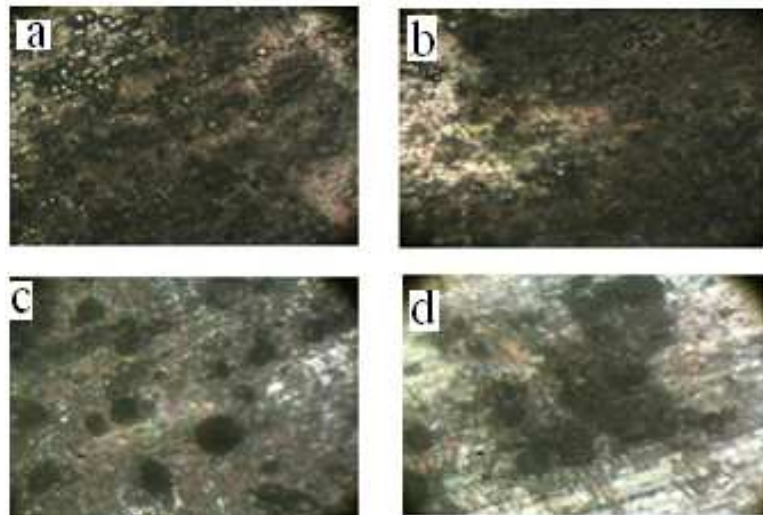
**Tableau IV.2 :** Dureté HV 0,1 de l'épaisseur de la pièce anodisée et non anodisée

### IV.3 Corrosion de l'alliage dans NaCl a 10 °C

La pièce étudiée est support bulbe du thermostat pour un réfrigérateur électrique (de marque ENIEM), ceci dit cette pièce travail à une température inférieure à la température ambiante, c'est pour cette raison que nous avons testé la corrosion de cette pièce dans une solution de faible concentration de NaCl (0,3%) à une température de 10°C dans un réfrigérateur. Les résultats de cette expérience ont montrés que la corrosion de la pièce anodisée est plus marquée que la corrosion de la pièce non anodisée (voir la Figure VI. (7-8)). Comme vous le savez bien, en applique l'anodisation qui est un traitement de conversion pour protégé l'aluminium contre la corrosion. Mais les résultats obtenus montrent le contraire, ceci est surement dû à la discontinuité et à la mauvaise adhérence de la couche d'anodisation favorisant la corrosion localisée.



**Figure IV.7 :** La morphologie de la corrosion après 36h d'immersion dans une solution de 0,3% NaCl à 10 °C, **a** et **b** (pièces anodisées), **c** et **d** (pièces non anodisées) le grossissement G200.



**Figure IV.8 :** La morphologie de la corrosion après 72h d'immersion dans une solution de 0,3% NaCl à 10 °C, a et b (pièces anodisées), c et d (pièces non anodisées) le grossissement G200.

#### IV.4 Caractérisation électrochimique

Cette caractérisation a été menée à une température ambiante de 20°C dans la solution de 0,3 % de NaCl aéré, on a utilisé un montage à trois électrodes l'électrode de travail la pièce à caractérisée, l'électrode auxiliaire l'électrode de graphite et l'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl. La caractérisation électrochimique a été faite pour la pièce anodisée et pour la pièce non anodisé.

Les tests électrochimiques effectués ont permis de mesurer le potentiel de corrosion libre, la densité de courant de la corrosion libre, le potentiel de corrosion sous une tension imposée de 1,6 V et la densité de courant de corrosion sous une tension imposée de 1,6 V.

Dans la première étape nous avons enregistré la variation de potentiel et de la densité de courant de la corrosion libre en fonction du temps pendant 72h pour les deux pièces anodisées et non anodisées.

##### IV.4.1 Courbes de potentiel et de la densité de courant de la corrosion libre

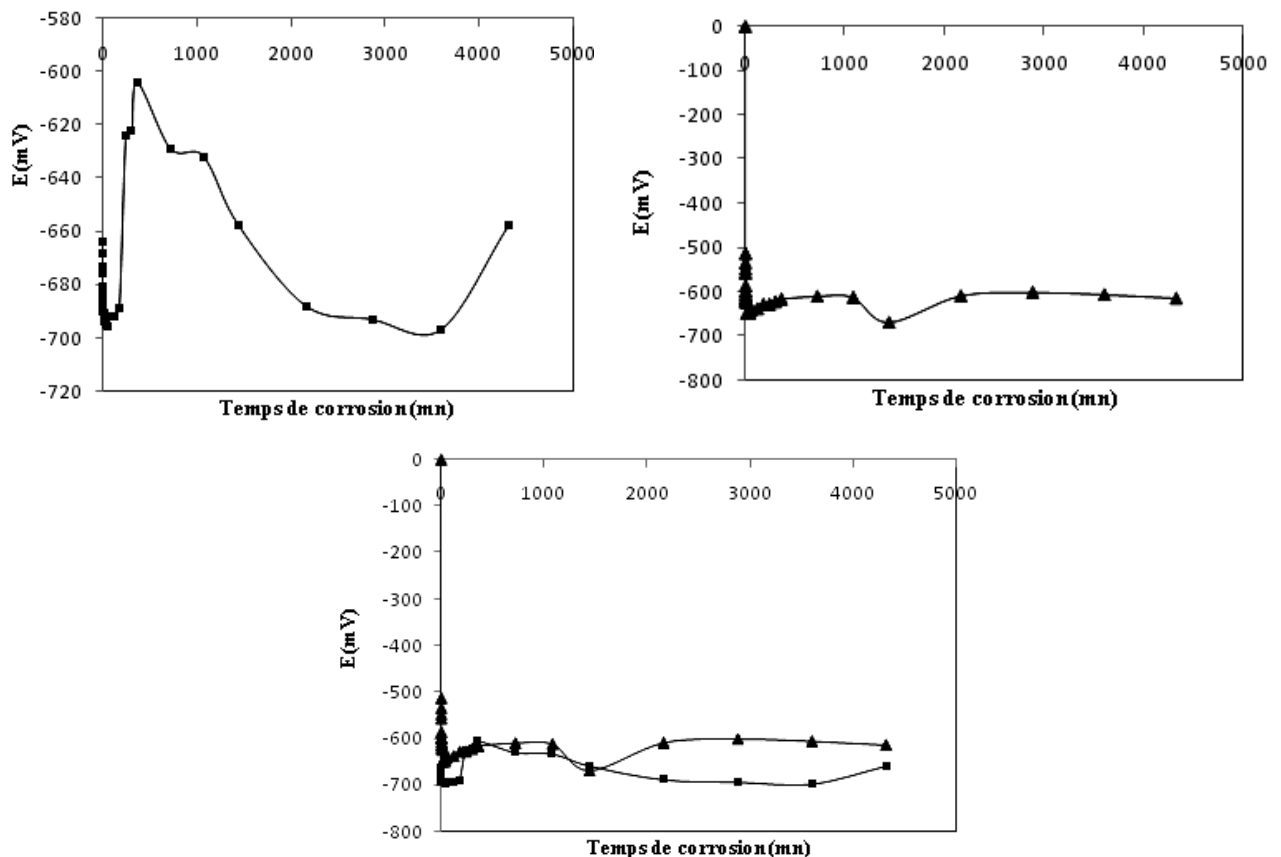
La corrosion libre est une dégradation purement naturelle du matériau en contact avec une solution, le suivi de celle-ci nous renseigne sur l'évolution de phénomène de corrosion et de passivation au cours du temps, nous permet aussi de

déterminé la durée du régime actif et le temps nécessaire pour obtention du régime stationnaire.

Nous avons effectué des mesures de potentiel de la corrosion libre pour les deux pièces anodisée et non anodisée pendant une durée de trois jours après immersion dans la solution de 0,3% NaCl.

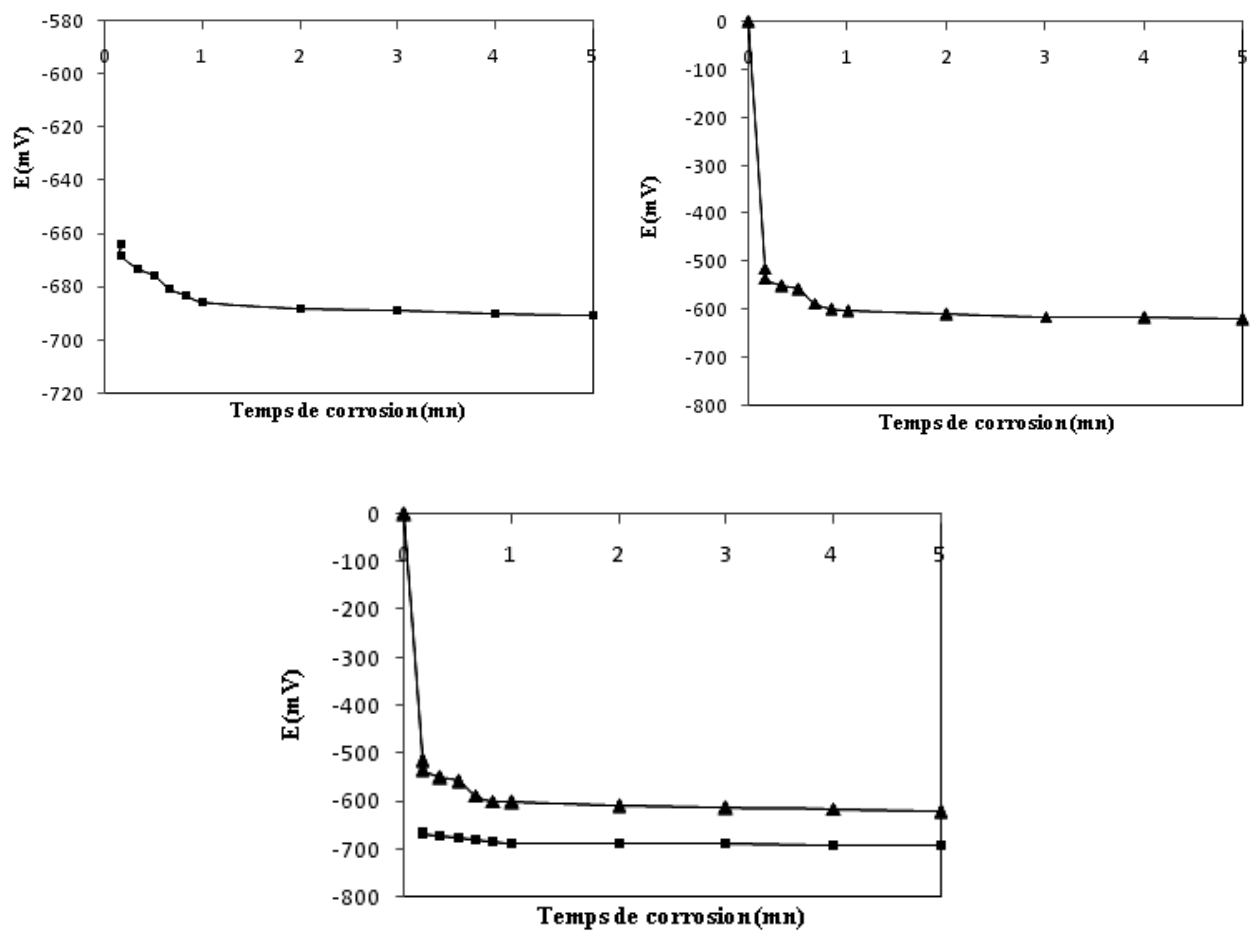
Les Figures IV.8-9 représentent la variation du potentiel de la corrosion libre pour les deux pièces étudiées, en fonction du temps. et les Figures IV.10-11 représentent la variation d'intensité de courant de la corrosion libre des deux pièces en fonction du temps.

La Figure IV.8 montre que le potentiel de la corrosion libre de la pièce anodisée est différent du potentiel de la corrosion libre de la pièce non anodisée. Ces deux potentiels convergent vers le même potentiel de passivation après 4000 mn de corrosion dans une solution de 0,3NaCl. Ceci dit nous pouvons dire que la cinétique de la corrosion des deux pièces est différente. Le potentiel de corrosion de la pièce anodisée est inférieur au potentiel de corrosion libre de la pièce non anodisée, de ce fait la pièce anodisée est moins noble que la pièce non anodisée.



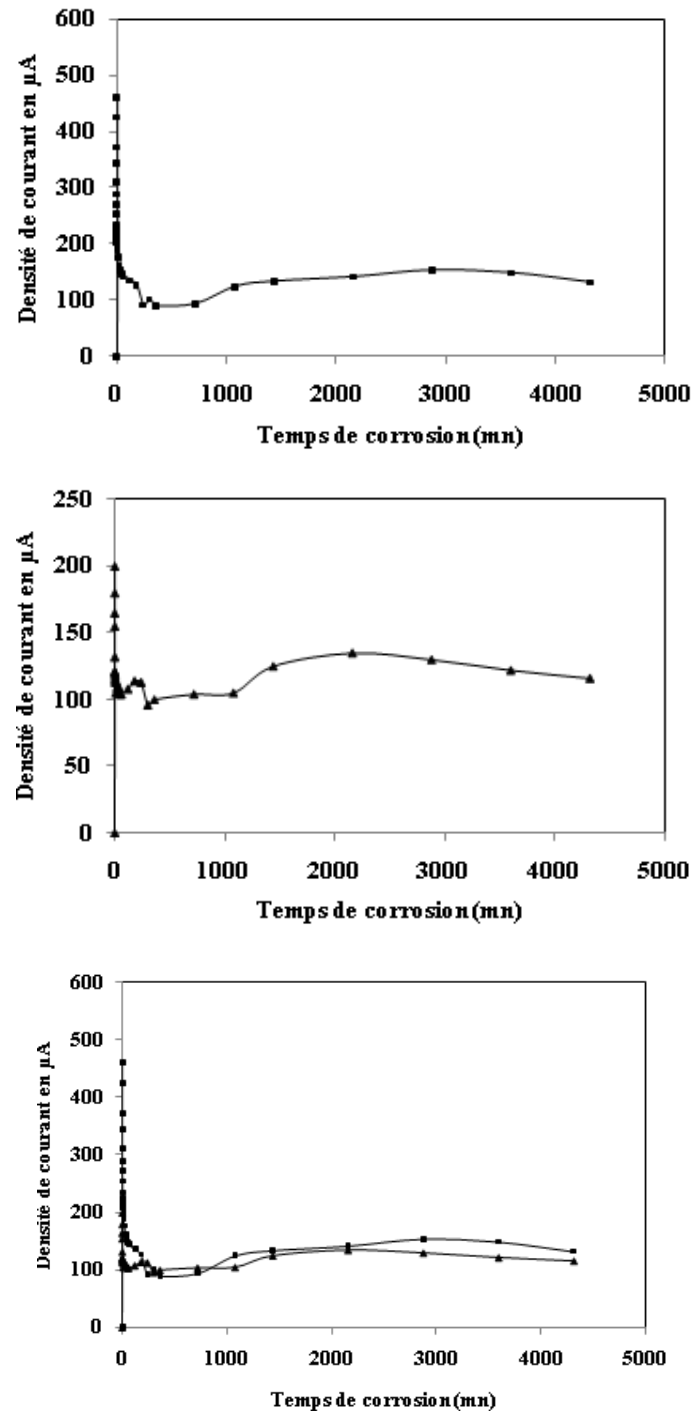
**Figure IV.8 :** Variation du potentiel de la corrosion libre en fonction du temps (pièce non anodisée ▲, pièce anodisée ■)

La Figure IV.9 représentant l'effet loupe de la corrosion des deux pièces aux premières minutes d'immersion montre qu'il y a une différence d'environ 100mV entre le potentiel de la corrosion libre de la pièce anodisée et la pièce non anodisée. Là aussi on observe que le potentiel de pièce anodisée est inférieur au potentiel de la pièce non anodisée.



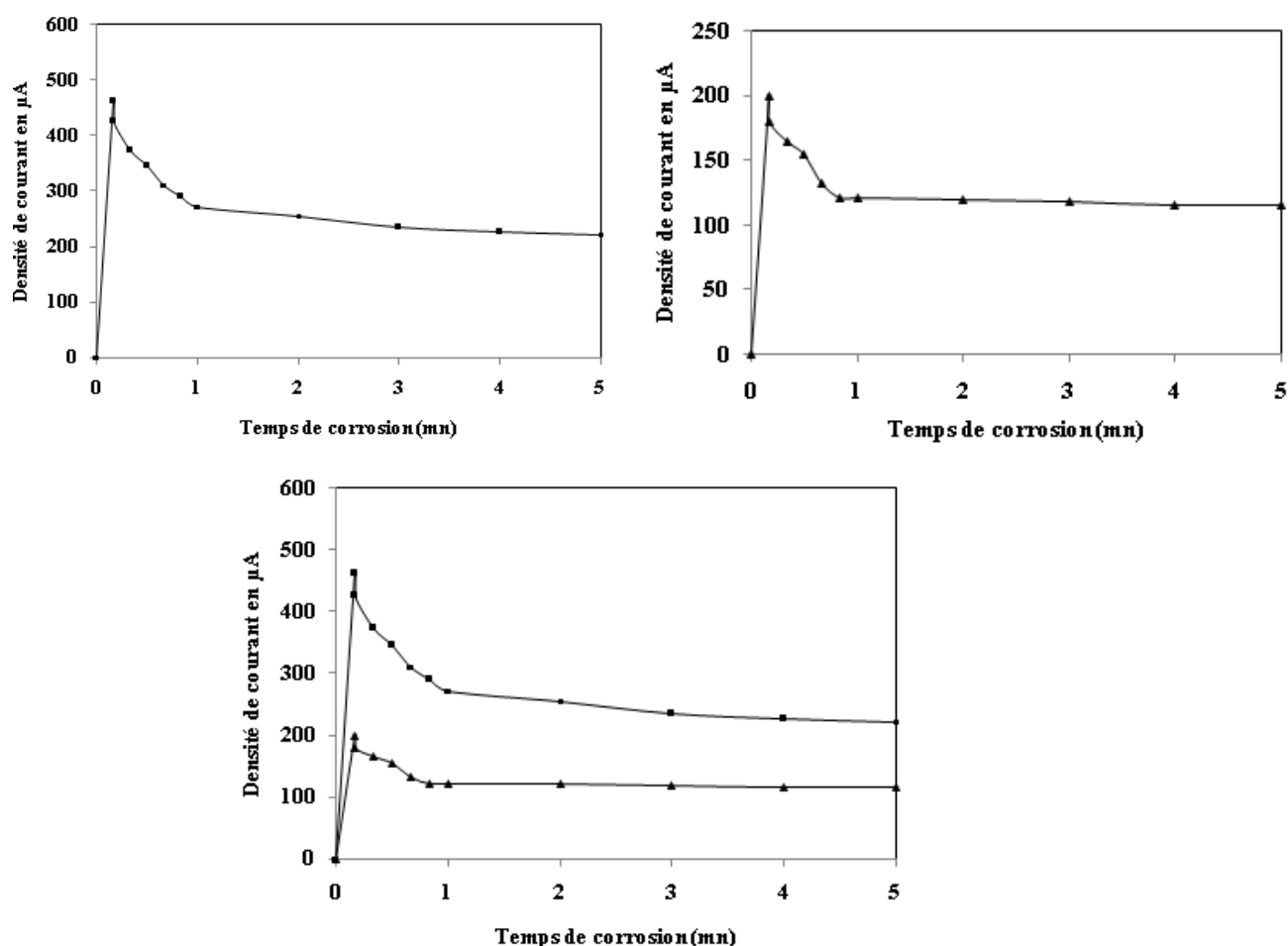
**Figure IV.9 :** Effet loupe la variation du potentiel de la corrosion libre en fonction du temps (pièce non anodisée ▲, pièce anodisée ■)

La Figure IV.10 montre que le courant de corrosion libre des deux pièces est légèrement différent durant la corrosion des deux pièces dans la solution de 0,3% NaCl.



**Figure IV.10 :** Variation de la densité de courant de la corrosion libre en fonction du temps (pièce non anodisée ▲, pièce anodisée ■)

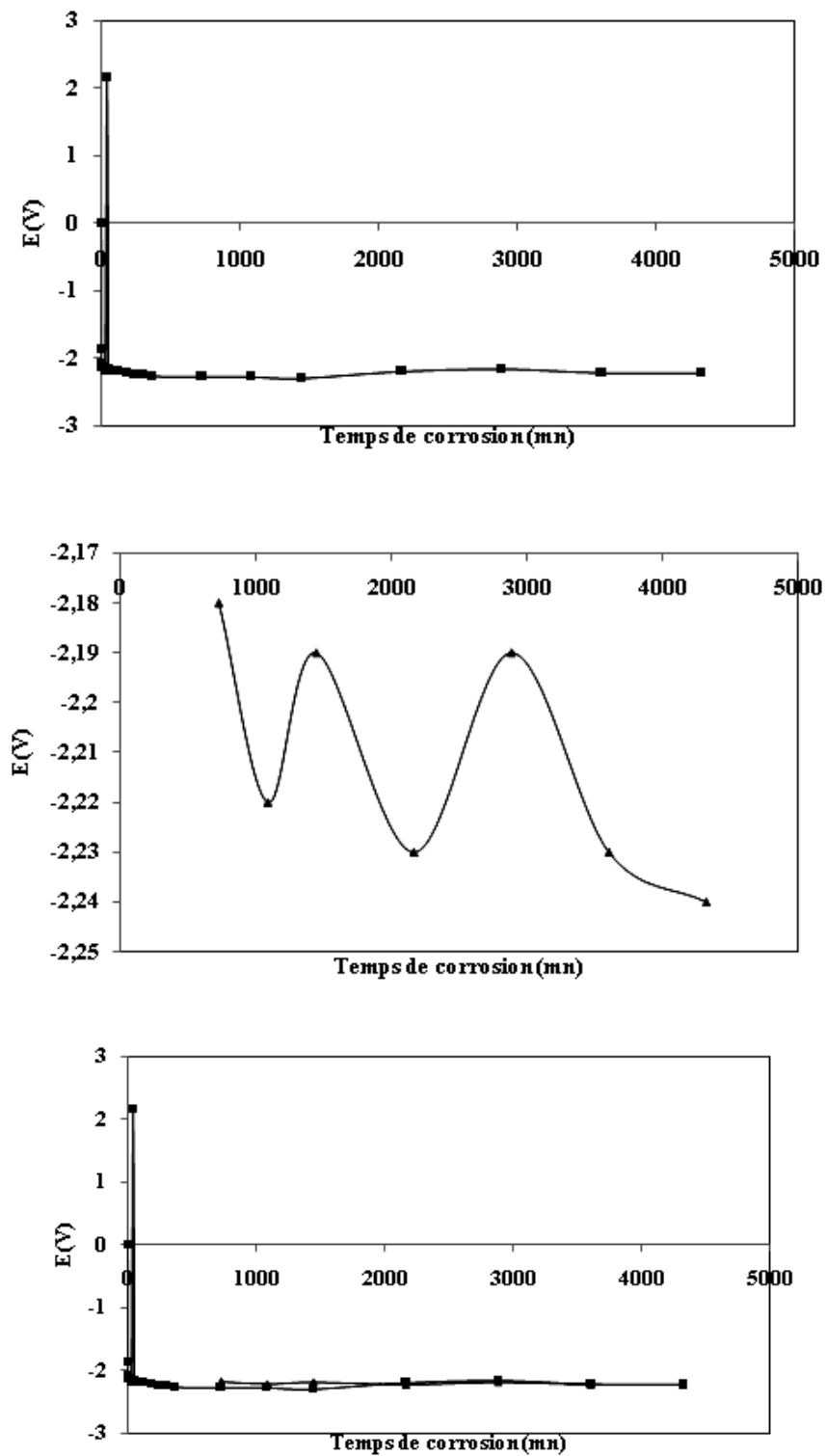
La Figure IV.11 représentant l'effet loupe de la densité de courant montre que la densité de courant de corrosion libre des deux pièces est très différent au cours des premières minutes de corrosion, celui-ci est plus grand pour la pièce anodisée que pour la pièce non anodisée, de ce fait nous pouvons dire que la vitesse de corrosion de la pièce anodisée est plus grande que la vitesse de corrosion de la pièce non anodisée.



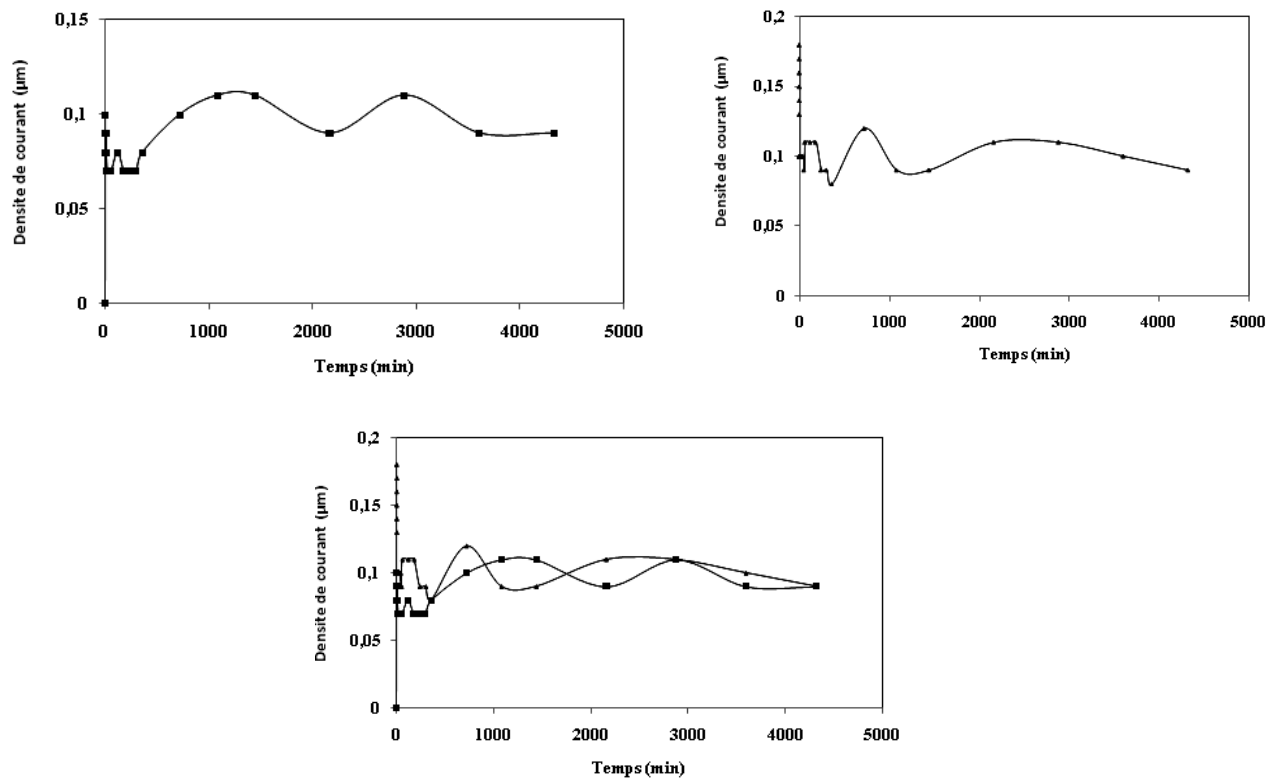
**Figure IV.11 :** Effet loupe de la variation de la densité de courant de la corrosion libre en fonction du temps (pièce non anodisée ▲, pièce anodisée ■)

#### IV.4.2 Courbes de potentiel et densité de courant de la corrosion sous un potentiel imposé de 1,6V:

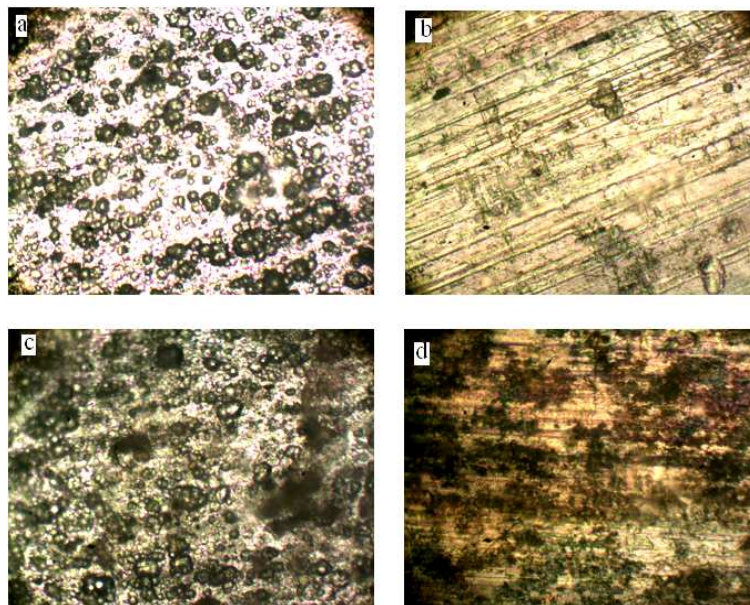
Sous une tension imposée la cinétique de la corrosion semble être la même car le potentiel de corrosion et le courant de corrosion se superpose (Figure IV.12, Figure IV.13). La morphologie de corrosion des deux pièces se ressemble après 76 h de corrosion.



**Figure IV.12 :** Variation du potentiel de la corrosion sous une tension imposée de 1,6V en fonction du temps (pièce non anodisée ▲, pièce anodisée ■).



**Figure IV.13:** Variation de la densité de courant de la corrosion sous une tension imposée de 1,6V en fonction du temps (pièce non anodisée ▲, pièce anodisée ■).



**Figure IV.14:** Morphologie de corrosion sous tension imposée après 36 h (a : pièce anodisée, b : pièce non anodisée) et 76 h (c : pièce anodisée, d : pièces non anodisée).

CONCLUSION

GÉNÉRALE

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

L'objet de cette étude a été l'analyse et la compréhension de l'effet d'anodisation sur la pièce de bulbes du thermostat d'un réfrigérateur d'ENEIM.

Cette étude nous a permis de conclure ce qui va suivre :

➤ L'état de contraintes est variable d'une position à une autre, ceci est probablement dû aux déformations mécaniques réalisées sur la tôle lors de sa mise en forme et sur les pièces lors de leur perçage. Cette fluctuation de contraintes influence considérablement l'aptitude à l'anodisation, pour remédier à ce problème nous recommandons de faire un recuit d'homogénéisation pour la pièce avant anodisation.

➤ Certaines zones dans les pièces anodisées sont dénudées de la couche d'anodisation.

➤ La couche d'anodisation est peu adhérente ceci est probablement dû au procédé de préparation des échantillons pour l'anodisation.

➤ L'anodisation effectuée est une anodisation poreuse.

➤ Les propriétés mécaniques des pièces non anodisées sont très proches des propriétés des pièces anodisées.

➤ Les propriétés chimiques des pièces non anodisées sont meilleures que celles des pièces anodisées.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] **M. COLOMBIE, COLL.** Matériaux métalliques. DUNOD Paris 2000.
- [2] **D. LANDOLT.** Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Ed Press. Polytechniques et universitaires, 1997.
- [3] **T. GREGOIRE.** Traitements de surface et protections. Formation continue, stage GME 2003.
- [4] **A. CHRRIFI** Caractérisation d'un alliage d'aluminium et étude de sa forgeabilité. Aspects numériques et expérimentaux (UMMTO) Promotion 2010.
- [5] **C. VARGEL.** Comportement de l'aluminium et ses alliages, Edition Dunod, Paris, 1979
- [6] **C. VARGEL.** Corrosion de l'aluminium, Edition Dunod, Paris, 1999.
- [7] **J. LANTHONY.** L'aluminium et ses alliages légers, Edition Presses Universitaires de France, 1962.
- [8] **B. CLAUDE.** Traitements de surfaces des alliages d'aluminium, Formation continue stage 2003.
- [9] **D. SCHUSTER.** Principes de la corrosion et de la protection des matériaux. Formation continue, Stage GME 2003.
- [10] **M. POURBAIX.** Diagramme potentiel- pH de l'aluminium. **In** : Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C. Paris France : GAUTHIER VILLARS & Cie, 1963.
- [11] **E. DELTOMBE, M. POURBAIX.** Comportement électrochimique de l'aluminium, diagramme d'équilibre tension pH du système AI-H 0 à 25 °C, décembre 1956.
- [12] **D. TALBOT, J. TALBOT.** Corrosion science and Technology, by CRC. Press LLC 1998.
- [13] **R. DEVELAY.** Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés, Techniques de l'Ingénieur MII, pp 438-449, 2000.
- [14] **M. I. S. PEREIRA, C.G. CARIDADE.** Electrochemical noise and impedance study of aluminium in weakly acid chlorid solution. Electrochemical, ELSEVIER, 2003.
- [15] **J. S. SAFARANY.** Anodisation de l'aluminium et de ses alliages, Technique de l'Ingénieur. M 1630, pp 1-22.
- [16] **M. WRZECIAN.** Recueil de formules de Galvanoplastie, p. 22, Edition librairie de traitement de surface, 1992.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [17] **M. WERY.** Dégraissage, Techniques de l'ingénieur, Vol. M5, M1450, pp. 1-26, Edition Technip, 1995.
- [18] **M. HADDAOUI.** Etude de l'oxydation anodique dure d'un alliage d'aluminium AG3 en milieu sulfurique et sulfurique- acétique. Thèse de Magister, EMP, 2000.
- [19] **L. ANTOINE.** Décapage. Techniques de l'Ingénieur, Vol. M5, M1496, pp. 1-16, Edition Technip, 1995.
- [20] **M. A. ALLAG.** Co déposition chimique et électrochimique du nickel sur acier- élaboration et caractérisation, Thèse de Magister, EMP, 1999.
- [21] **J. L. GAZAPOE, J. GEA.** INESPAL Laminación, Alicante Anodizing of Aluminium, TALAT Lecture 5203, 1994.
- [22] **M. SOLIRENNE.** L'anodisation de l'aluminium et de ses alliages, article Traitement de surface N°161, avril 1976.
- [23] **S. AUDISIO, M. CAILLET, A. GALERIE, H. MAZILLE.** Traitement de surface et protection contre la corrosion. École d'été d'Aussois, pp230-240.
- [24] **INGENIEURS DU GROUPE PECHINY.** L'aluminium, Tome II. Mise en œuvre et utilisation de l'aluminium et de ses alliages, Ed Eyolles, 1954.
- [25] **P. LELONG, R. SECOND, J. HEHENGUEL.** L'oxydation anodique de l'aluminium et de ses alliages.
- [26] **J. C. CATONNE, J. M. CUNTZ, J. COQUELLE.** Les traitements d'anodisation des alliages d'aluminium. Bulletin du cercle d'études des métaux. Surmat 02, Tome 17, N° 6, novembre 2002.
- [27] **A .PERNOT-GEHIN** Étude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé Henri Poincaré Nancy-Octobre 2007.