

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Technologie

Département Génie Mécanique

Mémoire Mastère

En vue de l'obtention d'un diplôme **Master** en :

Filière : Génie Mécanique

Option : Electromécanique

Effet de la concentration d'acide sulfurique sur les
Propriétés anticorrosives d'un alliage d'aluminium
Anodisé

Présenté par :

DJEBRI Slimane

KHOUDI Kamel

Encadré par :

Mr TEKKOUK Nazih

Co-Encadreur :

Mr AGUIB Salah

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

Nos vifs remerciements, accompagnés de toute notre gratitude, vont tout d'abord à notre encadreur Mr TEKROUK Nazih, pour nous avoir proposé ce sujet et dirigé notre travail. Nous le remercions aussi pour son prestigieux aide, sa disponibilité et avis éclairés.

Je désire aussi remercier le laboratoire science et génie de matériaux / Faculté génie des procédés et génie mécanique USTHB de Babezzouar et le professeur Mr CHERAITIA Kamel, qui nous a fourni les outils nécessaires, et qui a été toujours disponible pour répondre à mes questions durant mes recherches.

Sans oublier notre Co-encadreur Mr AGUIB Salah pour sa disponibilité et son aide impressionnant.

Je remercie mes très chers parents, pour leurs encouragements, qui ont toujours été là pour moi, je remercie mes amis pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Dédicaces 1

Je dédie ce mémoire à ma petite famille mon père et ma mère mes frères et mes sœurs que mille dédicaces ne puissent exprimer mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices.

Mes chers frère Taki, Mohammed, Nabil, Redouane, Moumouh, mes chères sœurs Nor-elhouda, Nawal, maram, Sara, Riham, Mariem pour garder mon sourire et pour leur encouragement.

Mon binome Khoudi Kamel, mes chers amis Fares, Yacine, Lyes, Samy, Nasreddine, Plouplou, Nounou, Karim, Hassan, Houssin, Fycel, Madjid, Elhachmi, qui sans leur encouragement ce travail n'auras jamais vu le jour.

Les dédicaces ne seraient rien sans mention particulière pour nous collègues de la promotion électromécanique.

Et à toute ma famille et à ceux que j'aime.

Dédicaces 2

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

À mes chers frères, youcef, Samir, Redouane, Hamza, pour leur appui et leur encouragement,

À mes chères sœurs, Anisa, Lila, Lamia, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

À mes chers Amis, Nadir, Moussa, Amine Razghane, Abdellah, Sidali, Oussama,

À toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Table des matières

Table des matières.....	i
Introduction Générale.....	2
I.1. Généralités sur l'aluminium.....	2
I.1.1. Historique	2
I.1.2. Fabrication d'aluminium.....	2
I.1.3. Principales caractéristiques d'aluminium	3
I.1.3.1. Masse volumique	3
I.1.3.2. Résistance à la fatigue	3
I.1.3.3. Résistance à la corrosion.....	3
I.1.3.4. Mise en forme	4
I.1.3.5. Soudage	4
I.1.3.6. Conductibilité électrique.....	4
I.1.3.7. Propriétés mécaniques	4
I.1.3.8. Propriétés optiques	5
I.1.3.9. Module d'élasticité	5
I.1.3.10. Ténacité.....	5
I.1.3.11. Résistance à la fatigue	5
I.1.3.12. Propriétés à chaud.....	5
I.1.4. Propriétés physique de l'aluminium.....	6
I.2 Les alliages d'aluminium	6
I.2.1 Généralités.....	6
I.2.2 Les familles d'alliages d'aluminium	7
I.2.2.a Alliages corroyés.....	7
I.2.3 Alliages étudiés	8
I.2.3.a Les alliages de la série 2000	8
II.1 Principe de l'anodisation	12
II.1.1 Anodisation de type barrière.....	13
II.1.2 Anodisation de type poreux.....	14
II.2 Description générale du procédé d'anodisation.....	16
II.3 Principaux procédés d'anodisation et leur effet sur la résistance à la corrosion	18
II.3.1 Anodisation chromique	18
II.3.2 Anodisation phosphorique	19

II.3.3 Anodisation sulfurique	19
II.4 Facteurs qui influencent l'anodisation	21
II.4.1 Température de l'électrolyte	21
II.4.2 Concentration et type d'électrolyte	23
II.4.3 Densité de courant	26
II.4.4 Tension d'anodisation	27
II.4.5 Agitation de l'électrolyte dans la cellule.....	28
II.4.6 Solutés et impuretés contenues dans l'électrolyte	29
II.4.7 Influence de la nature de l'alliage anodisé	31
II.4.7.1 Alliages de corroyage.....	31
II.4.7.2 Alliages de fonderie	37
II.3 Comportement électrochimique des phases intermétalliques riche en cuivre au potentiel de corrosion .	38
II.3.1 Phase Al₂Cu	38
II.3.1.1 Etude en milieu NaCl 35 g/l.....	38
III.1 Composition chimique de l'alliage d'aluminium.....	39
III.2 Procédés d'anodisation	39
III.2.1 préparation des échantillons	39
III.2.2 Conditions d'anodisation.....	40
III.2.3 Caractérisation des échantillons	40
III.2.3.1 Essais de Vickers	40
III.2.3.2 Résultats d'essais.....	41
III.3 Tests électrochimique de la corrosion	41
III.3.1 Description du dispositif	41
III.3.2 Résultats des tests des différents échantillons.....	43
L'échantillon (Référence) :	43
III.3.3 Interprétation des résultats	50
III.3.4 Détermination des paramètres cinétiques	51
III.3.4 Etude de l'effet de l'anodisation sur les propriétés anticorrosives.....	52
III.3.5 Analyse des résultats	52
Conclusion et Perspectives.....	53
Références bibliographiques.....	54

Liste des figures

Fig. I.1 : Représentation de l'interaction particule/matrice pour une particule a) cathodique et b) anodique.....	10
Fig. II.1 : Anodisation de l'aluminium.....	12
Fig. II.2: a) Réponse en tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constante b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière.....	14
Fig. II.3: a) Réponse en tension ou en densité de courant pour une anodisation de type poreux b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux.....	15
Fig. II.4 : Schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique.....	16
Fig. II.5 : Schéma d'une cellule d'anodisation.....	17
Fig. II.6 : Effet d'une température trop élevée sur la couche d'oxyde.....	22
Fig. II.7 : Variation de la porosité dans la couche d'oxyde en fonction de la température de l'électrolyte.....	23
Fig. II.8 : Influence de la concentration en acide sulfurique (% massique) et du temps d'anodisation sur la quantité d'oxyde déposé à température ambiante.....	24
Fig. II.9 : Différentes puretés d'alumine produite avec un électrolyte contenant (a) de l'acide sulfurique, (b) de l'acide oxalique, (c) de l'acide phosphorique et (d) de l'acide chromique.....	25
Fig. II.10 : Schéma qui illustre la répartition du courant dans la couche d'oxyde pendant l'anodisation.....	27
Fig. II.11: Influence de la tension dans la cellule sur l'aspect des pores après anodisation.....	27
Fig. II.12: Influence de la tension d'anodisation sur le diamètre des pores dans différents électrolytes.....	28
Fig. II.13: Aspect d'une particule de seconde phase riche en cuivre dans une couche d'oxyde.....	32
Fig. II.14: Schéma qui illustre la dissolution d'une particule de Al ₂ Cu lors de l'anodisation.....	32
Fig. II.15 : Cavités créées par la présence d'un précipité de seconde phase lors d'une anodisation en acide sulfurique.....	33
Fig. II.16 : Schéma qui illustre l'évolution de la couche d'oxyde en présence de seconde phase lors d'anodisation générale des alliages de la série 5000.....	34

Fig. II.17 : Schéma qui montre l'influence de particules de seconde phase sur la formation de l'oxyde lors de l'anodisation d'alliages de la série 6000.....	35
Fig. II.18: Coupes transversales qui montrent l'influence des précipités (Al ₆ Fe) et (Al ₃ Fe) sur la morphologie de la couche d'oxyde déposée par anodisation dans un Electrolyte constitué d'acide sulfurique.....	35
Fig. II.19: Défaut causé par une particule Al(Fe,Mn)Si dans la couche d'oxyde lors de l'anodisation.....	36
Fig. II.20: Influence de particules riches en silicium sur le développement de la couche d'oxyde (a) couche d'oxyde sans particule, (b) avec particules.....	37
Fig. II.21 : Evolution du potentiel de corrosion (a) et courbe de polarisation (b) après 20 heures d'immersion de la phase Al ₂ Cu.....	38
Fig. III.1 Procédé d'anodisation : a-Anodisation, b- Colmatage.....	39
Fig. III.2: Essai de microdureté a - dispositif pour essai de microdureté piloté par ordinateur, avec acquisition d'image, b - trace d'un indenteur (Berkovitch).....	40
Fig. III.3 Cellule électrochimique. a : à trois électrode, b : relié à un système d'acquisition.....	42
Fig. III.4. Diagramme de l'échantillon à 0%, a: potentiel de corrosion, B: Diagrammes complets d'une réaction électrochimique a- i(E), b- Log i (E).....	43
Fig. III.5 : Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps.....	44
Fig. III.6 : Diagrammes complets d'une réaction électrochimique a- i(E), b- Log i (E), (échantillon N°2).....	45
Fig. III.7 : Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps.....	46
Fig. III.8 : Diagrammes complets d'une réaction électrochimique a- i(E), b- Log i (E), (échantillon à 20%).....	47
Fig. III.9 : Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps.....	48
Fig. III.10 : Diagrammes complets d'une réaction électrochimique a- i(E), b- Log i (E), (échantillon à 30%).....	39

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés mécaniques d'aluminium pur.....	4
Tableau I.2. Propriétés physiques de l'aluminium.....	6
Tableau I.3 : Classement en séries de l'Aluminium Association.....	7
Tableau I.4: Familles d'alliage d'aluminium.....	8
Tableau II.1 : Influence du type d'électrolyte sur la quantité de pores produits par unité de surface lors de l'anodisation.....	26
Tableau II.2: Influence de l'agitation sur la densité de courant utilisé pendant l'anodisation.....	29
Tableau II.3 : Influence de l'agitation sur l'épaisseur de la couche d'oxyde déposée pendant l'anodisation.....	29
Tableau III.1 composition chimique de l'alliage A2024.....	39
Tableau III.2 : Conditions d'anodisation des échantillons.....	40
Tableau III.3 : Valeurs d'essais de dureté.....	41
Tableau III.4 : les paramètres cinétiques.....	51

ملخص

الألمنيوم هو معدن نشط للغاية يرجع الفضل في مقاومته للأكسدة من خلال تكوين طبقة واقية من الألومينا (Al_2O_3). نظرا لأهمية تطبيقاتها فمن الضروري حمايتها من التآكل.

الهدف من عملنا هو السعي لتحسين الخواص الميكانيكية مثل: الصلابة ومقاومة التآكل لسبائك الألمنيوم من سلسلة 2000، نريد أن نعرف تأثير تركيز حامض الكبريتيك على الخصائص المضادة للأكسدة للأنودة. سبيكة الألمنيوم وهذا يعني أننا نغير تركيز حامض الكبريتيك لسبائك الألمنيوم ثم نحسب الخصائص المضادة للتآكل مثل إمكانية التآكل ومعدل التآكل واستقطاب المقاومة.

اخترنا سبيكة A2024 لدراستنا. الأنودة هي عملية كهر وكيميائية تنتج طلاء أكسيد على سطح السبيكة لزيادة مقاومتها للتآكل والتآكل ؛ هذا النوع من العمليات سهل التنفيذ وأقل تكلفة ويحسن الخواص الميكانيكية المرتبطة بالتآكل.

في أربع عينات بتركيزات مختلفة من حامض الكبريتيك (0% ، 5% ، 20% ، 30%) ، أجرينا اختبار الصلابة الدقيقة (اختبار فيكرز) واختبار المقاومة الكهروكيميائية للأكسدة لمعرفة طلاء السبائك الذي يعطي أفضل صلابة وأكثرها مقاومة للأكسدة.

كلمات مفتاحية: لسبائك الألمنيوم، التغليف الانودي، الصلابة، الاكسدة

Abstract

Aluminum is a very active metal which owes its resistance to corrosion by the formation of a protective layer of alumina (Al_2O_3). Given the importance of its applications, it is necessary to protect it against corrosion.

The objective of our work is to seek to improve the mechanical properties such as: the hardness and the corrosion resistance of an aluminum alloy of the 2000 series, we want to know the effect of the concentration of sulfuric acid on the anticorrosive properties of an anodized aluminum alloy that means we vary the concentration of sulfuric acid of the aluminum alloy then we calculate the anticorrosive properties such as the corrosion potential, the corrosion rate and the resistance polarization.

We chose the A2024 alloy for our study. Anodizing is an electrochemical process that produces an oxide coating on the surface of the alloy to increase its resistance to corrosion and abrasion; this type of process is easy to perform and less expensive and improves the mechanical properties associated with abrasion well.

Of four samples of different concentrations of sulfuric acid (0%, 5%, 20%, 30%), we performed the microhardness test (Vickers test) and the electrochemical corrosion test to find out which alloy coating gives the best hardness and the most corrosion resistant.

Key words : Aluminium alloy, anodization, hardness, Electrochemical corrosion resistant.

Résumé

L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion par la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice. Compte tenu de l'importance de ses applications, il est nécessaire de le protéger contre la corrosion.

L'objectif de notre travail est de chercher à améliorer les propriétés mécaniques tel que : la dureté et la résistance à la corrosion d'un alliage d'aluminium de la série 2000, on veut savoir l'effet de la concentration d'acide sulfurique sur les propriétés anticorrosives d'un alliage d'aluminium anodisé ça veut dire on fait varier la concentration d'acide sulfurique de l'alliage d'aluminium ensuite on calcule les propriétés anticorrosives telle que le potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion et la résistance de polarisation.

On a choisi pour notre étude l'alliage A2024. L'anodisation est un procédé électrochimique permet de produire un revêtement d'oxyde à la surface de l'alliage afin d'augmenter sa résistance à la corrosion et à l'abrasion ; ce type de procédé est facile à réaliser et moins coûteux et améliore bien les propriétés mécaniques liées à l'abrasion.

Sur quatre échantillons de différentes concentrations d'acide sulfurique (0%, 5%, 20%, 30%), nous avons fait l'essai de microdureté (essai Vickers) et le test électrochimique de la corrosion pour savoir quel revêtement d'alliage donne la meilleure dureté et le plus résistant à la corrosion.

Mots clés : alliage d'aluminium, anodisation, dureté, test électrochimique de corrosion.

Nomenclatures

Symboles	Unités	Description
R_p	Ω/ cm^2	Résistance de polarisation
d	g/cm^3	La densité
i_{corr}	A/ cm^2	La densité de courant de corrosion
E_{corr}	V	Le potentiel de corrosion
ρ	$\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Masse volumique ρ
u	$\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1}$	Energie interne massique
C_p	$\text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Capacité thermique massique
λ	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Conductivité thermique
α	K^{-1}	Coefficient de dilatation linéique
ρ	$\Omega \cdot \text{m}$	Résistivité électrique
K		Susceptibilité magnétique
E	MPa	Module d'élasticité longitudinal
V	/	La valence
b_c	/	La pente de Tafel cathodique
b_a	/	La pente de Tafel anodique

Introduction Générale

Introduction Générale

Les matériaux en général et les métaux en particulier prennent une place importante dans tout développement industriel ou progrès technologique. Vu les exigences de l'industrie moderne, nombreux programmes de recherche sont en route pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites, les céramiques, les polymères...etc. Mais les alliages métalliques occupent toujours une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux recherches. Les transformations de phases ainsi que certaines précipitations caractéristiques mécaniques des matériaux métalliques de façon le plus souvent non négligeable. L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion par la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice. Compte tenu de l'importance de ses applications, il est nécessaire de le protéger contre la corrosion.

Pour prévenir ce phénomène, plusieurs techniques peuvent être utilisées à savoir l'addition des inhibiteurs de corrosion, les revêtements et les traitements de surface. L'aluminium à l'état pur présente de faibles caractéristiques mécaniques rendant impossible son utilisation dans la construction de structures mécaniques. Cependant, l'ajout d'éléments d'addition et l'application de traitements thermiques provoquent la précipitation de certaines phases dans la matrice d'aluminium. L'alliage est alors généralement plus résistant mais aussi moins ductile que l'aluminium pur. Il existe plusieurs familles d'alliages d'aluminium qui diffèrent par leurs éléments d'addition principaux ; (série 2000), (série 3000), (série 4000), (série 5000), (série 6000) et les alliages (série 7000). La faible masse volumique des alliages d'aluminium associée à leurs bonnes caractéristiques mécaniques intéresse l'industrie du transport (ferroviaire, navale, routière, aéronautique).

L'objectif de notre travail est de chercher à améliorer les propriétés mécaniques tel que : la dureté et la résistance à la corrosion d'un alliage d'aluminium de la série 2000, On a choisi pour notre étude l'alliage A2024. L'anodisation est un procédé électrochimique permet de produire un revêtement d'oxyde à la surface de l'alliage afin d'augmenter sa résistance à la corrosion et à l'abrasion ; ce type de procédé est facile à réaliser et moins coûteux et améliore bien les propriétés mécaniques liées à l'abrasion.

Le procédé d'anodisation est bien expliqué dans le deuxième chapitre, le premier chapitre donne des généralités sur les alliages d'aluminium, le troisième chapitre est consacré pour l'expérimentation.

Chapitre I

Généralités sur les alliages d'aluminium

I.1. Généralités sur l'aluminium

I.1.1. Historique

La première apparition de l'aluminium était en 1854 lors d'une présentation à l'académie des sciences par le chimiste français Sainte-Claire Deville, sous la forme d'un lingot. Cette pièce avait été obtenue par voie chimique. En 1886 il y'a eu l'invention du procédé d'électrolyse l'aluminium par Paul Héroult (France) et Charles Martin Hall (USA).

Depuis, l'aluminium a connu un développement très important grâce notamment à son utilisation dans les industries ayant attrait au transport: aviation, automobile, marine .Il est aussi employée dans l'emballage, le bâtiment, l'électricité, la mécanique...[1]

I.1.2. Fabrication d'aluminium

L'aluminium est un métal très répandu sur la terre, c'est le troisième élément après l'oxygène et le silicium. Les bauxites qui sont des roches riches en aluminium[1].

I.1.2.1. Production d'alumine

La bauxite est le minerai le plus utilisé pour obtenir de l'alumine, matière intermédiaire nécessaire à la fabrication de l'aluminium. La bauxite contient de 40 à 60% d'oxyde d'aluminium hydraté mélangé à de la silice et à de l'oxyde de fer.[1]

I.1.2.2. Production de l'aluminium

L'aluminium est produit par électrolyse de l'alumine dans de la cryolithe (Na_3AlF_6) fondue, à environ 1000°C dans une cuve comportant un garnissage intérieur en carbone.

L'aluminium se dépose au fond de la cuve avec un titre de 99,7% (les principales impuretés étant le fer et le silicium). Plusieurs procédés de raffinage permettent d'obtenir un titre plus élevé sachant que pour fabriquer une tonne d'aluminium, il faut deux tonnes d'alumine et quatre tonnes de bauxite [1].

I.1.3. Principales caractéristiques d'aluminium

En tonnage, la production d'aluminium ne représente que 2% environ de celle des aciers. Cependant, ce métal et ses alliages arrivent en seconde position dans l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable. L'aluminium et ses alliages prennent encore aujourd'hui une place importante dans les différents domaines de l'industrie. Son utilisation s'accroît de jour en jour grâce à ses propriétés particulières. [1]

I.1.3.1. Masse volumique

La masse volumique de l'aluminium est de 2700 kg/m³. L'utilisation de l'aluminium s'impose donc dans les domaines de la construction aéronautique et du transport. [1]

I.1.3.2. Résistance à la fatigue

La courbe de WÖHLER ne présente pas de coude marqué et l'asymptote horizontale n'est atteinte que vers 108 cycles. En général, le coefficient d'endurance est de l'ordre de 0.5 pour les alliages non trempant, 0.25-0.3 pour les alliages trempant. [1]

I.1.3.3. Résistance à la corrosion

La très bonne tenue à la corrosion de l'aluminium explique le développement de ses nombreuses applications dans le bâtiment, les transports, l'équipement du territoire, la construction navale... milieux dans lesquels les conditions d'emploi peuvent être sévères.

La tenue à la corrosion dépend des paramètres suivants :

- le métal lui-même : sa composition, son état métallurgique, l'état de surface
- les caractéristiques du milieu dans lequel il est exposé : humidité, température, présence d'agents agressifs...
 - les conditions de services prévues
 - Le mode d'assemblage éventuel des structures, les dispositions constructives
 - La durée de vie espérée, la fréquence d'entretien

Il n'y a pas de métal ou d'alliage universel du point de vue tenu à la corrosion. Pour un même matériau, toutes les nuances n'ont pas la même résistance aux différentes formes de corrosion. [1]

I.1.3.4. Mise en forme

L'aluminium a une température de fusion relativement basse ce qui résulte une facilité de fusion qui présente un avantage certain pour les opérations de fonderie. Les alliages d'aluminium sont faciles à laminier (coefficient d'érouissage $n = 0.2$ à 0.3), facile à emboutir. [1]

I.1.3.5. Soudage

Le soudage est facile si l'on tient compte de la présence de la couche protectrice d'alumine. Les procédés sont donc des procédés sous gaz protecteur (TIG, MIG) ou sous vide (faisceaux d'électrons). Mais s'il n'y a pas de difficulté pour les alliages non trempant, par contre des problèmes peuvent exister pour les alliages trempant ayant une vitesse de trempe élevée (série 2000 ou Al-Cu).[1]

I.1.3.6. Conductibilité électrique

La conductibilité électrique de l'aluminium commercialement pur atteint 62 % de celle du cuivre. Par ailleurs, la masse volumique du cuivre est plus élevée que celle de l'aluminium.

Un conducteur en aluminium, dont la masse est inférieure à celle d'un conducteur en cuivre, s'échauffe moins.[1]

I.1.3.7. Propriétés mécaniques

L'aluminium commercialement pur possède, à l'état recuit, des propriétés mécaniques faibles. On peut toutefois améliorer considérablement ces propriétés par érouissage, addition d'éléments d'alliage ou traitements thermiques, selon les cas. L'aluminium et ses alliages ont une structure cristalline cubique à faces centrées. Ils font donc preuve, à l'état recuit, d'une excellente ductilité à toute température.[1]

Tableau I.1: Propriétés mécaniques d'aluminium pur [1]

Etat du métal	Charge de rupture à la traction	Allongements de rupture à la traction
coulé	5 à 9 kg/mm ²	0 à 5 %
laminé et recuit	8 à 10 kg/mm ²	30 à 40 %
Laminé et écroui	20 à 25 kg/mm ²	2 à 5 %

I.1.3.8. Propriétés optiques

Le pouvoir réflecteur de l'aluminium poli est excellent et varie avec la longueur d'onde. Dans le spectre du visible, il est de l'ordre de 85% à 90%, seul l'argent peut faire mieux. Cette propriété peut être améliorée par des traitements de surface comme le polissage et le brillantage. Le pouvoir émissif de l'aluminium revêtu de sa couche naturelle d'oxyde est très faible, de l'ordre de 5% du corps noir à l'état poli. Cette propriété est utilisée en isolation [2].

I.1.3.9. Module d'élasticité

Le module d'élasticité est égal à 66,6 GPa pour l'aluminium pur et augmente en présence d'impuretés et d'éléments d'addition. D'un point de vue commercial il est admis pour

69 GPa. Dans le cas des alliages, ce module est compris entre 69 et 72 GPa. La teneur en silicium l'augmente sensiblement de 70 à 82 GPa lorsque la teneur en silicium augmente de 2 à 18%. Le module de torsion est de 25 GPa pour l'aluminium pur; il est de 26 GPa pour l'aluminium commercial. Les caractéristiques mécaniques de traction varient en fonction de [2] :

- Conditions de transformation et de moulage
- Sensibilité à la trempe
- Conditions de moulage
- maintient à chaud.

I.1.3.10. Ténacité

La ténacité ou résistance statique résiduelle à la propagation d'une fissure est une notion très importante en particulier dans le cas des alliages à haute résistance car elle conditionne la fiabilité et la sécurité des structures [2].

I.1.3.11. Résistance à la fatigue

La résistance à la fatigue à 10⁸ cycles est donnée pour chaque alliage dans les tableaux de Caractéristiques mécaniques. On détermine le rapport d'endurance comme étant le rapport entre la limite à la fatigue à 10⁸, en contraintes alternées et la charge de rupture en traction [2]:

0,35 à 0,45 dans le cas des alliages sans durcissement structural

0,25 à 0,35 dans le cas des alliages avec durcissement structural

I.1.3.1.2. Propriétés à chaud

Les propriétés mécaniques à chaud des alliages d'aluminium diminuent lorsque la température

Augmente. La nature de l'alliage, la durée du maintien à chaud et la température de maintien sont les Paramètre les plus sensibles [2].

I.1.4. Propriétés physique de l'aluminium

Les principales propriétés physiques de l'aluminium non allié sont résumées dans le tableau (I.2) [2].

Tableau I.2. Propriétés physiques de l'aluminium [2].

Propriété	Unité	Valeur	Remarque
Numéro atomique		13	
Masse volumique ρ	Kg.m^{-3}	2698	
Point de fusion	$^{\circ}\text{C}$	660.45	Sous $1013 \cdot 10^{-3}$ bar
Point d'ébullition	$^{\circ}\text{C}$	2 056	Sous $1013 \cdot 10^{-3}$ bar
Pression de vapeur	Pa	$3.7 \cdot 10^{-3}$	à $927 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Energie interne massique u	J.Kg^{-1}	$3.98 \cdot 10^5$	
Capacité thermique massique C_p	$\text{J.Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	897	à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Conductivité thermique λ	$\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	237	à $27 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Coefficient de dilatation linéique	$10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	26.548	
Résistivité électrique ρ	$10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$		
Susceptibilité magnétique K		$0.6 \cdot 10^{-3}$	
Module d'élasticité longitudinal E	MPa	69 000	
Coefficient de poisson V		0.33	

I.2 Les alliages d'aluminium

I.2.1 Généralités

La résistance mécanique de l'aluminium pur est relativement faible et interdit son emploi pour certaines applications. Cette résistance mécanique peut être notablement augmentée par l'addition d'autres métaux, formant ainsi des alliages. La différence entre les alliages est essentiellement liée à l'élément d'addition principal. L'addition d'éléments secondaires va également influencer sur les caractéristiques physico-chimiques. Enfin, des éléments peuvent être présents dans l'alliage sans qu'ils aient été ajoutés volontairement ; ce sont les impuretés dont

les plus importantes sont le fer et le silicium, et dont il faut contrôler précisément la teneur pour certaines utilisations[3].

Nous désignerons les alliages d'aluminium suivant les normes de l'Aluminium Association des Etats-Unis. Ces normes affectent à chaque type d'alliage un nombre de quatre chiffres qui permet de les classer en séries (tableau I.3)[3].

Tableau (I.3) : Classement en séries de l'Aluminium Association

Série	Aluminium ou alliage
1000	Aluminium pur (teneur en aluminium supérieure à 99,00%)
2000	Alliages aluminium - cuivre
3000	Alliages aluminium – manganèse
4000	Alliages aluminium – silicium
5000	Alliages aluminium – magnésium
6000	Alliages aluminium – magnésium - silicium
7000	Alliages aluminium - zinc
8000	Autres alliages d'aluminium

Parmi ces huit classes, une autre distinction peut être faite entre les alliages non trempants et les alliages trempants. Les alliages non trempants correspondent aux séries 1000, 3000 et 5000 (alliages sans durcissement structural) et les alliages trempants à durcissement structural, aux séries 2000, 6000 et 7000[4].

I.2.2 Les familles d'alliages d'aluminium

Les huit familles d'alliages d'aluminium se divisent en deux groupes bien distincts en relation avec leur mode de durcissement (Tableau I.4)[4].

I.2.2.a Alliages corroyés

En métallurgie, les familles d'alliages d'aluminium de corroyage se divisent en deux groupes très distincts tant par la gamme de fabrication que par certaines propriétés comme : les alliages à durcissement structural, et les alliages sans durcissement structural[4].

◆ Alliage durcissement par écrouissage:

L'écrouissage se traduit par une augmentation de la résistance mécanique de la dureté et par perte de ductilité[4].

◆ **Alliage durcissement structural:**

Les caractéristiques mécaniques maximales de ces alliages sont obtenues par un traitement en trois étapes : chauffage, refroidissement et maintien[4].

Tableau (I.4): Familles d'alliage d'aluminium [4]

Famille	Elément d'alliage	% en masse	Additions possibles
1000	Aucun		Cuivre
3000	Manganèse	0.5 – 1.5	Magnésium – cuivre
5000	Magnésium	0.5 – 5	Manganèse– Chrome
8000	Fer et silicium	Si : 0.3 – 1 Fe : 0.6 - 2	Nickel
6000	Magnésium et silicium	Mg : 0.5 – 1.5 Si : 0.5 – 1.5	Silicium – Magnésium - Manganèse
2000	Cuivre	2 - 6	
7000	Zinc et magnésium	Zn : 5 – 7 Mg : 1 - 2	Cuivre

I.2.3 Alliages étudiés

Les alliages d'aluminium sont multiples et leurs applications diversifiées (aéronautique, automobile, emballage, alimentaire, architecture....). Nous nous attarderons sur les alliages qui ont été utilisés lors de cette étude, à savoir les alliages de la série 2000[3-5-6].

I.2.3.a Les alliages de la série 2000

Les alliages 2024 et 2214 sont des alliages de la série 2000 : aluminium plus cuivre (4-5% massique). Ils contiennent également du magnésium, du manganèse, du fer, du zinc, du silicium, du chrome (et du titane pour l'alliage 2214) en faible quantité. Ils sont couramment employés dans l'industrie aéronautique car ils possèdent de très hautes caractéristiques mécaniques (résistance à la fatigue élevée) dues à un durcissement structural. Par contre, ces

nuances sont sensibles à la corrosion du fait de leur forte teneur en cuivre. Elles nécessitent donc une protection [3].

Ces alliages sont hétérogènes et comprennent 3 principaux types de précipités:

- Al-Cu,
- Al-Cu-Mg,
- Al-Fe-Mn-Cu-(Si)-(Mg).

Généralement, les particules intermétalliques Al-Cu et Al-Cu-Mg correspondent aux composés intermétalliques Al_2Cu (phase θ) et Al_2CuMg (phase S), respectivement. C'est la précipitation de ces intermétalliques qui confère d'excellentes propriétés mécaniques aux alliages 2024 et 2214. L'addition de silicium et de manganèse favorise la formation de composés quaternaires. Par dispersion, ces derniers améliorent les propriétés mécaniques de la matrice. Par contre, la présence de fer est souvent nuisible. La formation de $CuFeAl_7$ diminue la quantité de cuivre participant au durcissement structural. Cependant, si, en plus du fer, on ajoute du nickel, la formation du composé Al_9FeNi , confère à l'alliage une bonne tenue mécanique jusqu'à 230 °C[7-8-9].

La morphologie et le comportement en corrosion de ces composés intermétalliques sont très différents :

- Les particules Al_2Cu sont de forme irrégulière et de petites tailles, d'environ 1 μm de diamètre. Elles se situent préférentiellement au niveau des joints de grains. Elles sont cathodiques par rapport à la matrice. Ainsi, la zone pauvre en cuivre adjacente à ces précipités va se dissoudre préférentiellement dans un milieu corrosif.
- Les phases Al_2CuMg sont sphériques et régulières avec une taille plus importante allant de 5 à 10 μm de diamètre. Elles germent préférentiellement aux joints de grains et ont un comportement anodique par rapport à la matrice (figure I.1)[7-8-9].

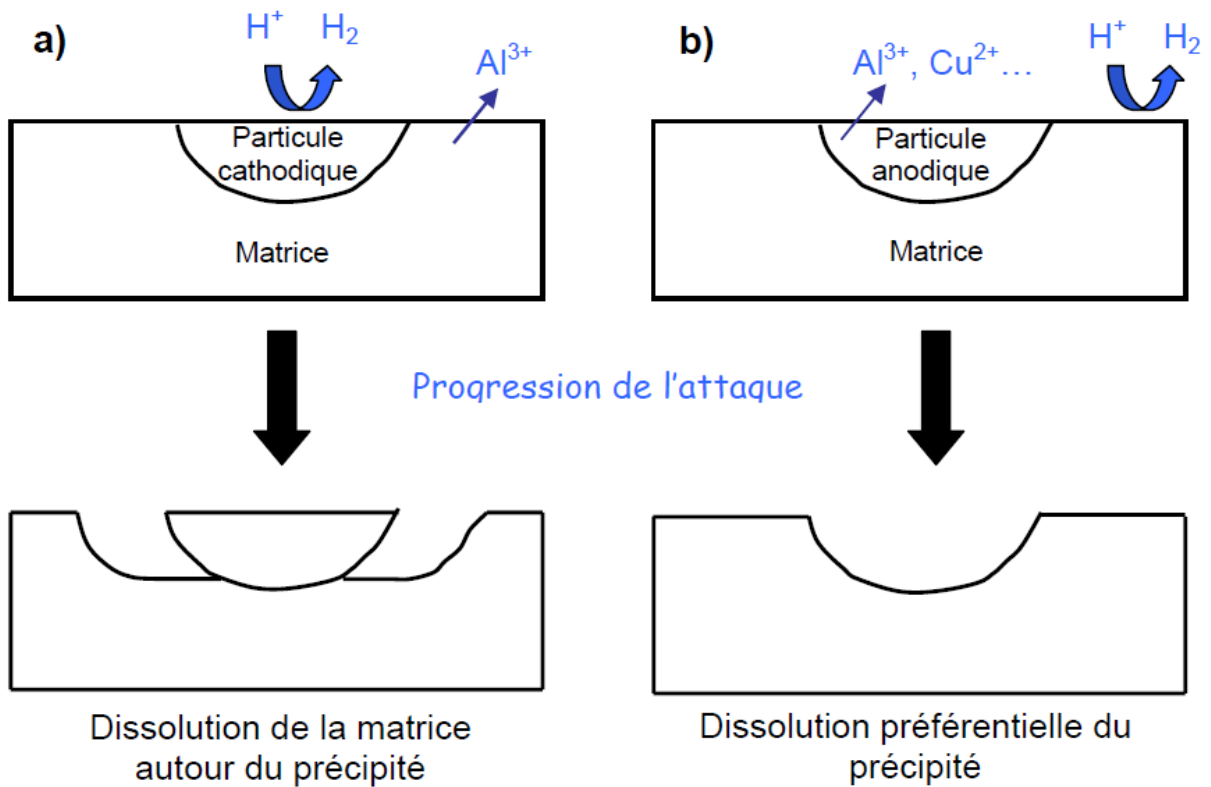


Fig. I.1 : Représentation de l'interaction particule/matrice pour une particule a) cathodique et b) anodique[7-8-9].

- Les phases Al-Fe-Mn-Cu-(Si)-(Mg) sont irrégulières, de 5 à 10 μm de diamètre. Ces phases ont un comportement cathodique par rapport à la matrice.

Chapitre II Procédés d'anodisation

II.1 Principe de l'anodisation

Une des méthodes permettant d'améliorer la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium est l'anodisation. C'est une opération qui, par un processus électrolytique, substitue à la couche d'oxyde (alumine) qui recouvre naturellement l'aluminium, une couche d'oxyde d'épaisseur plusieurs centaines de fois supérieure. En effet, l'épaisseur de la couche d'oxyde naturelle est de l'ordre d'une centaine de nanomètres, alors que la couche obtenue par anodisation est couramment de l'ordre de la dizaine de micromètres. Celle-ci peut même atteindre, dans des conditions particulières, plusieurs centaines de micromètres.

L'anodisation, appelée également oxydation anodique, est essentiellement basée sur la propriété suivante : l'aluminium et ses alliages, lorsqu'ils sont placés à l'anode d'une cuve d'électrolyse (figure II.1) contenant un acide dilué, réagit avec l'eau pour former à la surface du métal une couche d'oxyde, leur conférant ainsi leur bonne résistance à la corrosion [11].

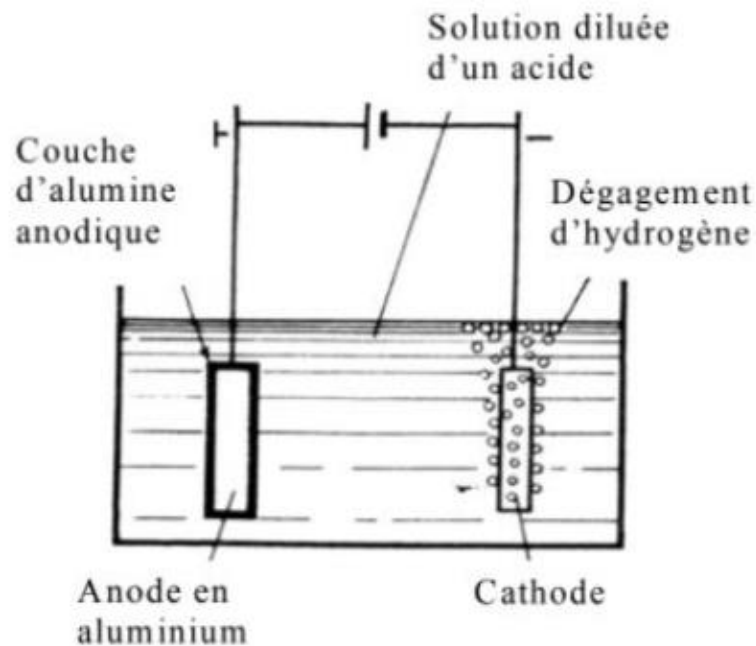
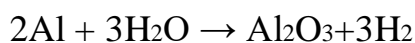


Fig. II.1 : Anodisation de l'aluminium [10]

La réaction globale d'oxydation anodique de l'aluminium en milieu acide habituellement avancée est [12, 13, 14, 15] :



A la cathode, un dégagement d'hydrogène provenant de la réduction des protons a lieu

L'alumine ainsi formée est peu conductrice. Cependant, cette description ne suffit pas à expliquer les différences fondamentales de comportement observées en modifiant l'électrolyte et les conditions opératoires. En particulier, selon l'action dissolvante du milieu sur l'oxyde d'aluminium, on obtiendra des couches anodiques à caractère barrière ou à caractère poreux. Particulier, selon l'action dissolvante du milieu sur l'oxyde d'aluminium, on obtiendra des couches anodiques à caractère barrière ou à caractère poreux [10].

II.1.1 Anodisation de type barrière

Des anodisations de type barrière peuvent être réalisées sous une densité de courant constante, dans un électrolyte qui n'a pas d'action dissolvante sur le métal, ni sur son oxyde (solutions à base d'acide borique, d'acide tartrique, d'acide citrique, de tartrate d'ammonium, de carbonate de sodium...) [16, 12, 17, 18].

Dans ce cas, lors d'une oxydation galvanostatique, une montée rapide et linéaire de la réponse en tension est observée, traduisant une croissance homogène de la couche compacte et isolante, appelée couche barrière (figure II.2).

Des études ont montré que le film d'oxyde se développe de manière uniforme, en suivant la rugosité de la surface [19].

L'utilisation de marqueurs radioactifs a permis de montrer que la croissance de la couche d'oxyde n'avait pas lieu au sein même du film [18].

Sous l'effet du champ électrique créé lors de la polarisation de l'échantillon, le film anodique se forme par migration des ions Al^{3+} de l'interface métal/film vers l'interface film/électrolyte et par migration des ions O^{2-}/OH^{-} dans le sens opposé (figure I.4.b). Si l'efficacité de l'anodisation est de 100%, la croissances'effectue à 40% à l'interface oxyde/électrolyte et à 60% à l'interface métal/oxyde [10].

Le caractère barrière de la couche anodique tient au fait que celle-ci s'oppose rapidement au passage des ions. Le processus d'oxydation est donc non évolutif. Cette propriété barrière n'est valable que si l'alliage est de haute pureté. Dans le cas contraire, les impuretés du métal provoquent des défauts dans l'oxyde. La couche barrière est finalement compacte, exempte de porosité et relativement mince [10].

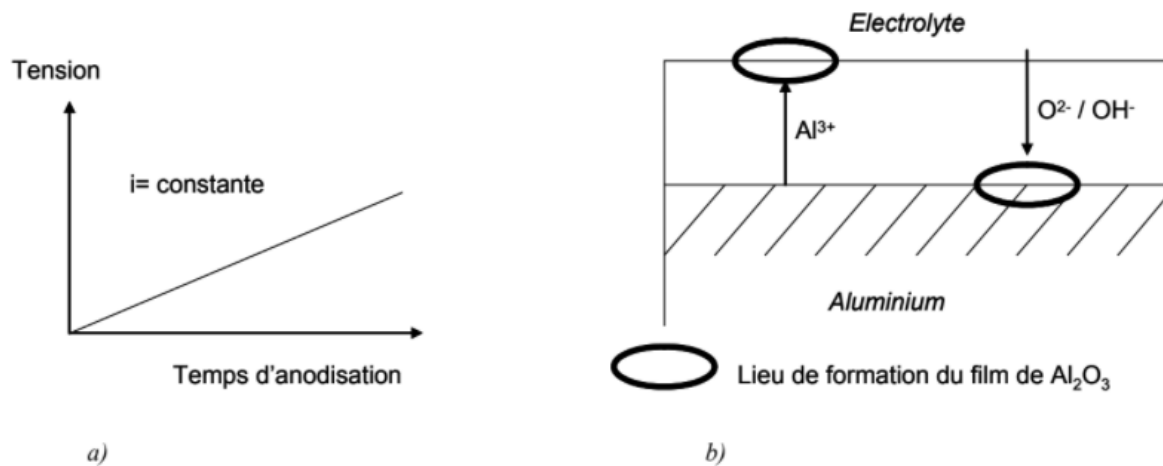


Fig. II.2: a) Réponse en tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constante
b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière [10]

II.1.2 Anodisation de type poreux

Dans le cas où l'électrolyte choisi possède une action dissolvante sur le métal ou sur son oxyde (ce qui est le cas avec les acides chromique, sulfurique et oxalique....), le processus d'évolution de la couche anodique révèle une compétition entre deux phénomènes :

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

La compétition entre ces deux phénomènes conduit à la formation d'une couche anodique de type duplex, c'est-à-dire qu'un film adhérent se forme sur l'anode et simultanément (mais de façon plus lente que la formation) une dissolution du film à la surface du métal se produit : il y a alors formation de pores dans le revêtement [12].

Il existe de nombreuses théories et modèles relatifs à l'initiation, à la croissance et à la morphologie des couches poreuses. En intégrant les principaux modèles publiés (Keller, Murphy, Thompson.....), on peut schématiser le processus en plusieurs étapes (figure II.3) [18]:

Etape I : Dès l'application d'une tension (ou d'une densité de courant), la couche barrière se forme à la surface du substrat. Cette couche possède des propriétés similaires à celles décrites au paragraphe précédent. La formation de cette couche barrière se traduit par une chute en

densité de courant lors d'une oxydation potentiostatique (ou une montée en tension lors d'une oxydation galvanostatique).

Etape II : Au moment où l'intensité décroît, la dissolution chimique de l'oxyde commence en de nombreux points. L'interaction entre l'électrolyte et la surface du film d'oxyde provoque le développement de fines fissures.

Etape III : Pendant que l'oxyde croît sous l'action du courant, un processus transitoire voit la naissance dans l'alumine de nombreuses microporosités. Certaines de ces irrégularités vont évoluer vers la structure poreuse finale en formant des pores dont l'extrémité, du côté de la couche barrière, s'élargit. En effet, l'action dissolvante de l'électrolyte devient de plus en plus prononcée à l'interface oxyde/électrolyte.

Etape IV : Cette étape correspond à la stabilisation de la tension ou de la densité de courant au cours du processus d'anodisation et est attribuée à la croissance de la structure poreuse.

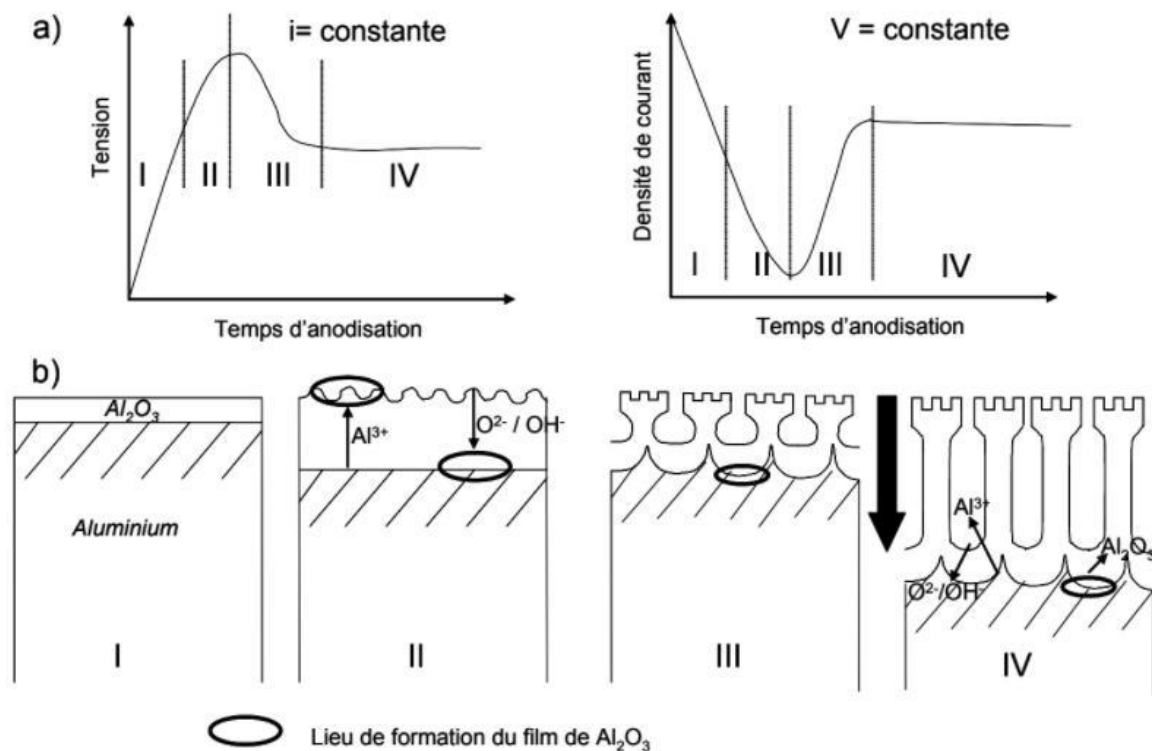


Fig. II.3: a) Réponse en tension ou en densité de courant pour une anodisation de type poreux

b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux. [20][12][18]

La couche d'oxyde anodique obtenue possède donc une structure duplex constituée d'une couche interne mince, dense et diélectrique appelée couchebarrière, et d'une couche externe épaisse et poreuse dite en nid d'abeille (figure II.4).

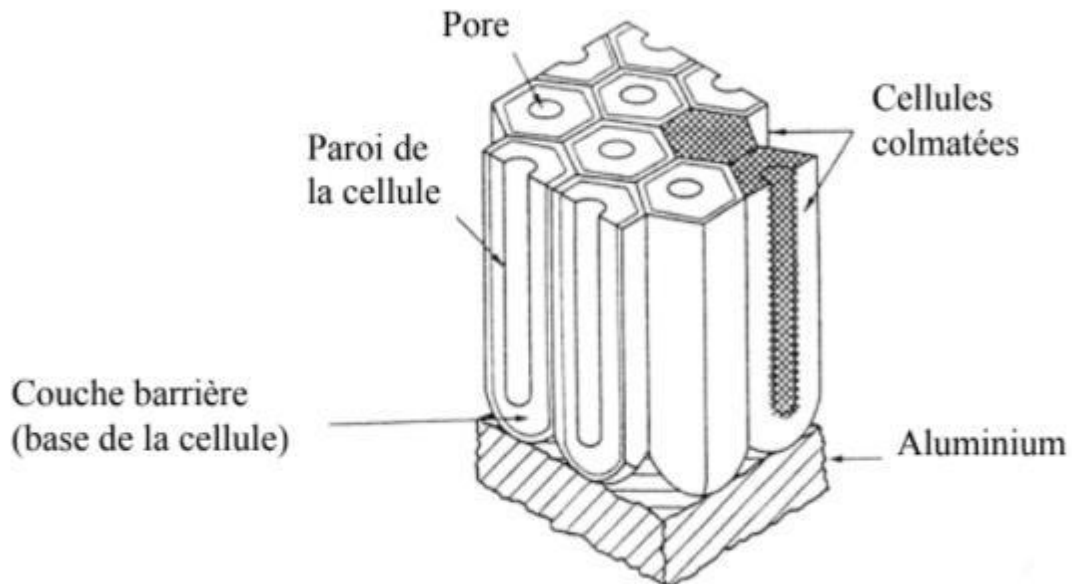


Fig. II.4 : Schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique [10].

II.2 Description générale du procédé d'anodisation

L'anodisation est un procédé électrochimique qui comporte quatre étapes principales: (1) le nettoyage des pièces, (2) l'oxydation de la surface par anodisation, (3) la coloration et (4) le colmatage [23]. Ces étapes sont les mêmes pour l'anodisation dure que pour l'anodisation conventionnelle. Toutefois, le colmatage est rarement effectué en anodisation dure, car il réduit sensiblement la dureté de la couche d'oxyde [21].

Le nettoyage permet d'enlever les résidus de matière organique (graisses, huiles, etc) qui contaminent la surface des pièces. Pour ce faire, les pièces sont d'abord immergées dans un bassin de soude caustique dont la concentration est de l'ordre de 30 g/l. L'immersion dans la solution nettoyante ne doit pas durer plus de 5 minutes sinon la surface risque d'être attaquée, détériorant ainsi l'aspect des pièces. Ensuite, les pièces sont rincées dans 2 bassins différents d'eau déminéralisée puis immergées dans une solution d'acide nitrique dont la concentration

est d'environ 150 à 250 g/l afin de neutraliser les résidus de soude caustique et éliminer les hydroxydes formés sur la surface pendant le nettoyage [22, 23].

Après le nettoyage, les pièces sont anodisées. Les facteurs qui influencent la qualité de la couche d'oxyde sont : la nature de l'alliage, la température et la concentration de l'électrolyte, la distance anode-cathode, l'agitation de l'électrolyte, la densité de courant et la durée de l'anodisation [24, 25, 26-27]. La quantité totale de courant qui circule dans la cellule est fonction de la densité de courant désirée et de la surface totale des pièces dans le bassin. La durée du traitement dépend de l'épaisseur visée pour la couche d'oxyde. La figure 2.1 montre un schéma d'une cellule d'anodisation. La pièce traitée au centre est l'anode tandis que les pièces de part et d'autre de celle-ci sont les cathodes. Les cathodes sont faites d'aluminium d'alliage 6061-T6. L'électrolyte est une solution acide. Ce type de solution est utilisé afin d'obtenir une certaine conductivité afin d'abaisser la résistance électrique de la solution et de permettre d'obtenir une couche anodique poreuse. Selon l'action dissolvante du milieu, on obtiendra des couches anodiques plus ou moins poreuses [28].

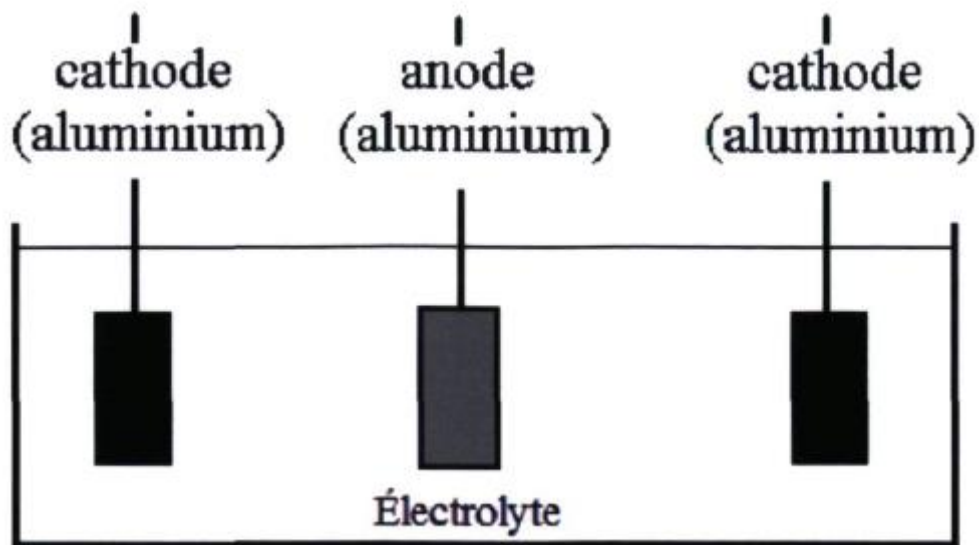
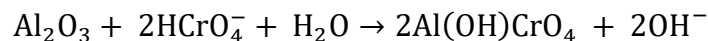


Fig. II.5 : Schéma d'une cellule d'anodisation.

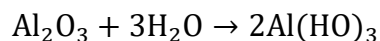
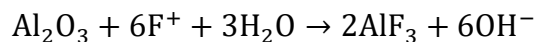
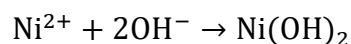
Lorsque l'anodisation est terminée, les pièces sont rincées dans deux bassins d'eau déminéralisée afin d'éliminer tout résidu d'électrolyte. Ensuite, il est possible de colorer les pièces anodisées en les immergeant dans une solution contenant un pigment de couleur. Le temps d'immersion est fonction de la couleur recherchée. Les pigments se déposent dans les

pores de la couche d'oxyde ce qui permet à la couche anodique de prendre la coloration voulue [24].

La dernière étape est le colmatage qui consiste à remplir les pores de la couche d'oxyde d'un hydrate. Cet hydrate permet d'augmenter la résistance à la corrosion et de protéger les pigments de couleur s'il y a lieu. Cette étape peut être faite de différentes manières, soit en plaçant les pièces dans un bassin d'eau bouillante ou dans d'autres types de solution à plus basse température telle qu'une solution de dichromate de potassium ou de fluorure de nickel. L'utilisation de l'eau bouillante permet de former de la boehmite à partir de l'oxyde à l'intérieur des pores. Cette boehmite gonfle et obstrue les pores. Lors de l'utilisation du dichromate de potassium, les pores de la couche anodique sont remplis par la formation du composé $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$. L'oxyde de la couche réagit de la manière suivante :



Dans le cas du fluorure de nickel, l'obturation se fait selon les mêmes principes. Les réactions menant à la formation du sel protecteur et de l'hydrate sont les suivantes :



C'est de cette manière que les différentes solutions de colmatage agissent pour former la couche d'hydrate permettant d'accroître la résistance à la corrosion [22, 25-21].

II.3 Principaux procédés d'anodisation et leur effet sur la résistance à la corrosion

Plusieurs procédés d'anodisation et de nombreuses variantes ont été développés en fonction de l'alliage à traiter et des caractéristiques de couche recherchées [10].

II.3.1 Anodisation chromique

L'anodisation chromique (OAC) a connu un développement parallèle à l'anodisation sulfurique car les couches obtenues, tout en permettant la protection contre la corrosion du métal, possèdent d'excellentes caractéristiques d'adhésion peinture. Aujourd'hui, malgré la

toxicité de l'ion chromate, l'OAC est encore utilisée dans l'industrie, notamment pour traiter les éléments de structure des avions civils et militaires et l'équipement naval. Typiquement, ce procédé utilise un bain d'acide chromique à 30 g/L à la température de 40 °C et un cycle de tension comportant plusieurs phases [13].

De nombreuses variantes ont été mises au point en fonction de l'alliage et des objectifs visés mais ce procédé est généralement réservé aux alliages à hautes caractéristiques (séries 2000, 5000 et 7000) utilisés en aéronautique et en mécanique. Les couches obtenues en OAC ont une épaisseur limitée : de 1 à 8 μm selon les variantes les plus courantes. L'incorporation dans la couche d'oxyde de chrome VI, probablement sous la forme d'ions chromate, augmente sa résistance à la corrosion. Plusieurs hypothèses sur les fonctions inhibitrices du chrome VI ont été répertoriées [29, 30, 31, 32, 33, 34]:

II.3.2 Anodisation phosphorique

L'anodisation en milieu acide phosphorique conduit, en raison de son pouvoir de dissolution élevée, à la formation de couches minces et très poreuses. Cette anodisation est donc particulièrement adaptée à la préparation de surfaces avant collage.

L'un des domaines majeurs de l'anodisation phosphorique est l'aéronautique, principalement aux Etats-Unis. Ce traitement a été en effet privilégié pour se substituer à l'anodisation chromique dans la préparation de surface du métal avant collage structural ou avant peinture [12].

II.3.3 Anodisation sulfurique

Brevetée pour la première fois en 1927, l'anodisation sulfurique (OAS) est aujourd'hui le procédé le plus répandu industriellement pour de nombreuses applications et essentiellement pour trois raisons [12] :

1. le faible coût de l'électrolyte
2. le large domaine d'application du procédé
3. la maîtrise aisée des paramètres de traitement

L'influence de ces paramètres peut être toutefois considérable sur les propriétés finales des couches. Il est par conséquent important d'en comprendre les principaux effets.

La concentration en acide sulfurique est située entre 180 et 200 g/L pour trouver le meilleur compromis entre la conductivité du bain et la dissolution de l'oxyde. Des concentrations trop élevées conduisent à une attaque excessive de la couche, alors que des concentrations trop basses nécessitent une tension d'anodisation plus importante.[12, 35, 36, 37].

La température du bain joue un rôle fondamental sur la structure de l'oxyde. Dans le domaine de concentration cité précédemment, il ne faut pas dépasser 21 °C.

Au-delà les couches d'alumine formée deviennent pulvérulentes.

La gamme de densité de courant ou la tension imposée, qui conditionne la vitesse d'élaboration de la couche est limitée. Les porosités du film, imprégnées d'électrolyte, peuvent être assimilées à des conducteurs ; à ce titre, plus la densité de courant est importante, plus l'effet Joule au fond des pores qui en résultent vont être important. Ceci conduit à une élévation locale de la température et à la dissolution accélérée de l'oxyde.

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.

L'agitation du bain doit assurer une bonne homogénéité de la concentration en acide et de la température [12].

Bien que des épaisseurs de couche très importantes puissent être obtenues avec ce procédé (plusieurs dizaines de μm), les couches d'OAS ont généralement une épaisseur variant de 2 à 20 μm selon les applications. Lorsque le but principal est la décoration, où l'uniformité d'aspect est importante, les couches, élaborées sous faible densité de courant (0,8 à 1 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$) ont une épaisseur de 2 à 8 μm [10].

En architecture, la tenue à la corrosion est tout aussi importante que la pérennité d'aspect. Les couches sont alors typiquement réalisées dans une solution à 180 g/L d'acide sulfurique à 20 °C sous une densité de courant de 1,5 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$. L'épaisseur des couches varie de 15 à 20 μm selon l'agressivité de l'environnement où le matériau sera utilisé [10].

L'anodisation dure est un cas particulier de l'anodisation sulfurique car, dans la majorité des cas, l'acide sulfurique est utilisé comme électrolyte de base

(Même composition que dans l'OAS classique), en combinaison ou non avec d'autres produits [12, 13, 38].

Dans cette anodisation, la faible température (-5 à 0 °C) de l'électrolyte minimise la dissolution de l'oxyde, ce qui permet d'atteindre des épaisseurs plus importantes qu'en anodisation conventionnelle, à savoir de 25 à 100 µm. La dissolution des précipités est également diminuée, d'où leur incorporation plus importante dans l'oxyde. La faible porosité de l'oxyde et la bonne résistance à l'usure sont autant de caractéristiques spécifiques à cette anodisation. Les alliages anodisés « dur » trouvent donc leur principal emploi dans les applications en frottement. Des procédés plus récents utilisent des solutions d'acide sulfurique plus diluées que l'OAS classique.

L'oxydation anodique sulfurique à film mince (TFSA) est destinée à produire des couches d'anodisation très minces afin de limiter l'abatement de la tenue en fatigue. Ce procédé utilise des bains d'anodisation contenant environ 5% d'acide sulfurique [15].

II.4 Facteurs qui influencent l'anodisation

La croissance de la couche d'oxyde lors du traitement d'anodisation conventionnelle et dure dépend de plusieurs facteurs : la température de l'électrolyte, la densité de courant, la concentration de l'électrolyte, la tension d'opération, l'agitation, le type d'alliages, etc. La section suivante résume l'influence de ces facteurs sur la croissance, l'uniformité et la morphologie de la couche. Ces paramètres influencent de la même manière la couche d'oxyde déposée par anodisation conventionnelle et anodisation dure.

II.4.1 Température de l'électrolyte

La température influence la croissance de la couche d'oxyde et de sa morphologie. Premièrement, la température influence de manière exponentielle la dissolution de l'oxyde [28].

Ainsi, une augmentation de la température peut mener à une attaque trop importante de la couche d'oxyde ce qui amincit les parois de la cellule, la fragilise et réduit sa dureté. La figure (Fig II.6) montre cet effet sur la couche d'oxyde [28].

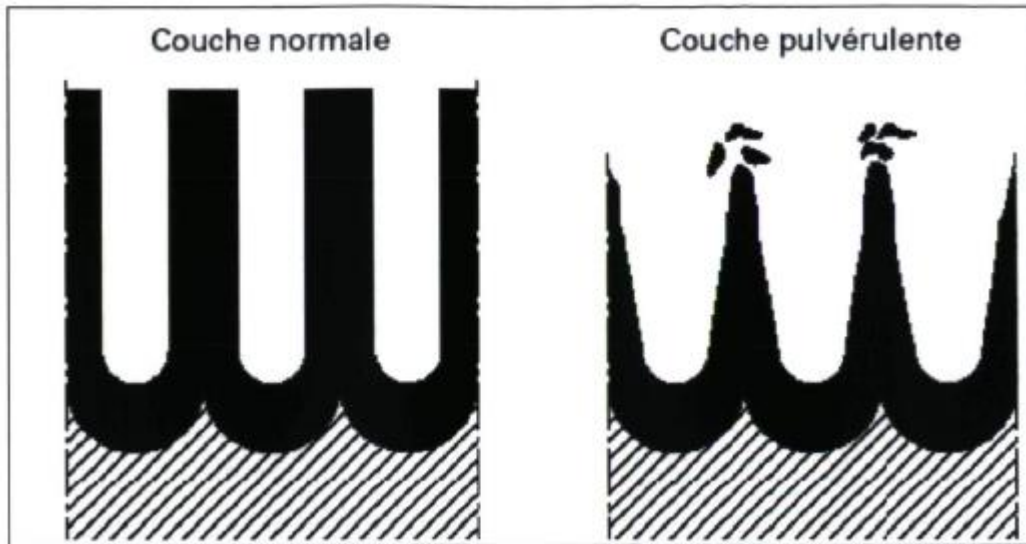


Fig. II.6 : Effet d'une température trop élevée sur la couche d'oxyde [28]

Par exemple, dans une cellule d'anodisation dont l'électrolyte présente une concentration de 200 g/l (environ 15% massique), la température ne devrait pas dépasser les 22°C afin d'éviter cet effet indésirable. En l'anodisation dure, la température d'anodisation est généralement inférieure à 5°C ce qui favorise dureté élevée de la couche d'oxyde [22, 25].

L'influence de la température sur la forme et la taille des pores dans la couche d'oxyde a été étudiée par Aerts et al. (2007) [39]. L'anodisation de pièce d'aluminium pure à 99.7% a été effectuée avec une tension constante de 17 V dans un électrolyte composé d'acide sulfurique à une concentration de 185 g/l (environ 13% massique). La température de l'électrolyte a été variée de 5 à 55°C. Les auteurs ont noté que le diamètre des pores à l'interface métal/oxyde était relativement constant pendant l'expérimentation et directement fonction de la tension utilisée et de la température de l'électrolyte. Leurs travaux ont montré que la porosité de la couche d'oxyde augmente de 4% à 32% lorsque la température de l'électrolyte croît de 5 à 55°C. L'évaluation de la porosité des couches minces a été faite à l'aide d'un FE-SEM et d'un programme d'analyse d'image. La figure (Fig II.7) illustre l'évolution de la porosité avec la température de l'électrolyte durant l'anodisation.

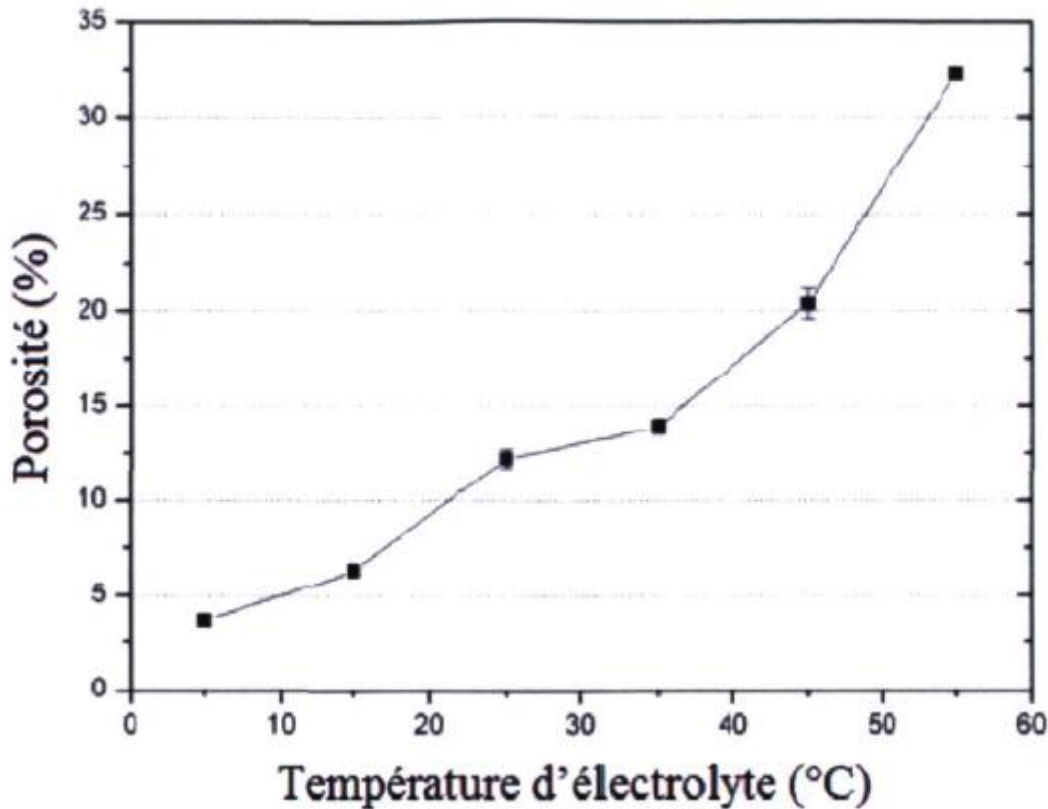


Fig. II.7 : Variation de la porosité dans la couche d'oxyde en fonction de la température de l'électrolyte [39].

On constate qu'il est indispensable de bien contrôler la température de l'électrolyte dans une cellule d'anodisation afin d'obtenir de bonnes propriétés de la couche anodique. Une couche trop poreuse est très friable [28, 39]. Ce contrôle est encore plus important en anodisation dure car l'utilité première de ce traitement est d'augmenter la résistance à l'abrasion [22, 25, 40].

II.4.2 Concentration et type d'électrolyte

L'électrolyte utilisé pour l'anodisation est acide. La concentration en acide dans l'électrolyte influence directement la conductivité de la solution : lorsque la concentration augmente, la conductivité croît. Une faible conductivité réduit l'efficacité de la réaction anodique car une portion plus importante de l'énergie électrique est perdue en chaleur [41].

De plus, lorsque la concentration en acide est élevée le pouvoir de dissolution de l'électrolyte augmente ce qui conduit à des pores plus grands et une réduction des propriétés mécaniques. Cependant dans ce cas, l'anodisation peut être effectuée avec une puissance électrique plus basse : pour une même valeur de courant, la tension d'opération sera plus basse. De plus, en augmentant la concentration en acide dans l'électrolyte, l'épaisseur de l'oxyde cesse de croître

plus tôt puisque le taux de dissolution est plus grand. Ceci finit par limiter la création d'oxyde. La figure (Fig.II.8) montre bien cet effet [40].

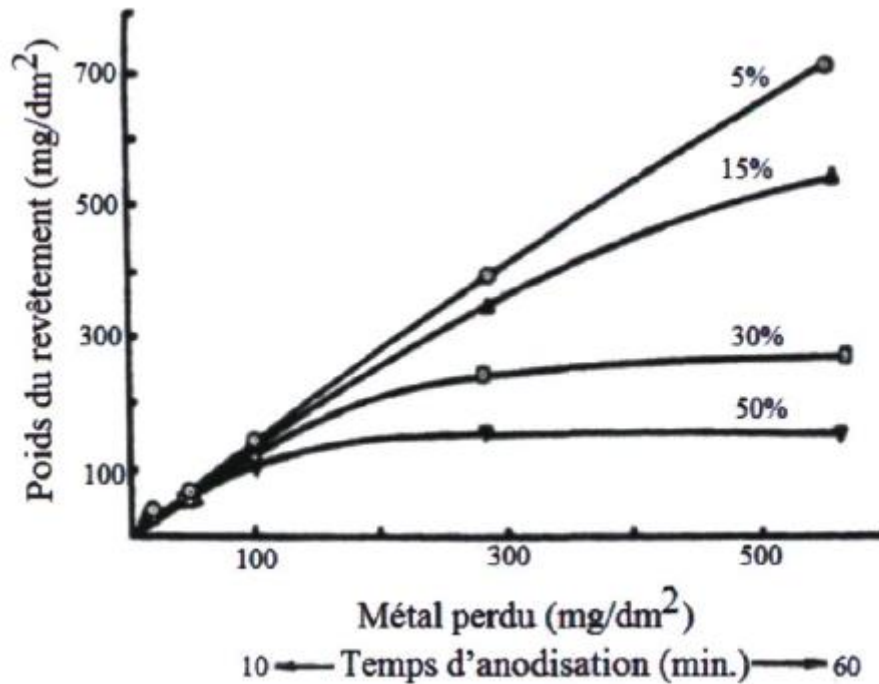


Fig. II.8 : Influence de la concentration en acide sulfurique (% massique) et du temps d'anodisation sur la quantité d'oxyde déposé à température ambiante [40]

L'utilisation de différents acides dans l'électrolyte influence aussi le type de structure obtenue. La qualité de l'alumine qui constitue la couche d'oxyde est différente selon qu'on utilise un acide sulfurique, phosphorique, oxalique ou chromique [40, 42]. En effet, lors de l'anodisation, les ions présents dans l'électrolyte se retrouvent dans la couche d'oxyde. Il a été montré par exemple que 15% massique d'ions sulfates sont incorporés dans la couche lors de l'anodisation en acide sulfurique [43]. Aussi, Tompson et Wood (1981) [44] ont montré qu'il y avait une contamination par des composants de l'acide utilisé pour préparer l'électrolyte dans la couche d'oxyde après anodisation (Fig II.9). Ces auteurs expliquent que la nature de l'électrolyte influence le taux de croissance de la couche d'oxyde. Ceci serait relié directement à l'incorporation d'impuretés dans l'oxyde. Parexemple, le taux de croissance de l'oxyde serait plus élevé avec l'acide chromique qu'avec l'acide sulfurique [44].

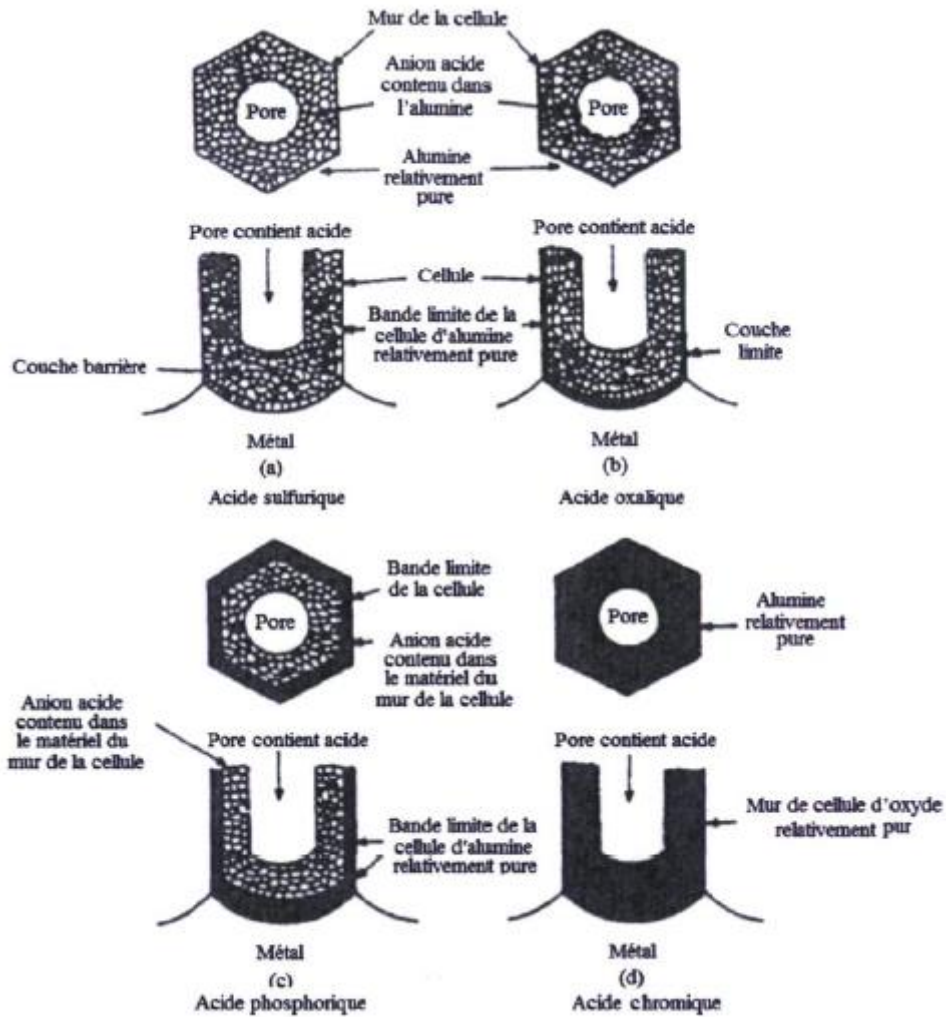


Fig. II.9 : Différentes puretés d'alumine produite avec un électrolyte contenant (a) de l'acide sulfurique, (b) de l'acide oxalique, (c) de l'acide phosphorique et (d) de l'acide chromique [44]

L'utilisation de types différents d'électrolyte influence aussi la quantité de pores par unité de surface. Le tableau 2-4 montre que pour l'utilisation d'un acide phosphorique ou chromique permettra de produire un oxyde ayant une plus faible densité de pores qu'une couche anodique traitée dans un milieu d'acide sulfurique. La formation d'une couche ayant un pourcentage de porosité plus faible permet d'avoir de meilleure propriété en abrasion car l'oxyde est plus compact [28]. L'utilisation de l'acide sulfurique par l'industrie est motivée par le faible coût de l'acide sulfurique et par la possibilité d'avoir des propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion intéressante [22].

Tableau II.1 : Influence du type d'électrolyte sur la quantité de pores produits par unité de surface lors de l'anodisation [28]

Conditions d'anodisation		Nombre de pores (en $10^9/\text{Cm}^2$)
Electrolyte	Tension (V)	
Acide sulfurique 15% (en masse) à 10°C	15	76
	20	52
	30	28
Acide oxalique 2% (en masse) à 25°C	20	35
	40	11
	60	6
Acide chromique 3% (en masse) à 50°C	20	22
	40	8
	60	4
Acide phosphorique 4% (en masse) à 25 °C	20	19
	40	8
	60	4

II.4.3 Densité de courant

La densité de courant influence le taux de croissance de la couche d'oxyde de deux façons. D'une part, une densité de courant plus élevée tend à augmenter le taux de croissance de la couche d'oxyde [22, 23, 40]. Cependant, le courant qui circule par le fond des pores (fig II.10) crée un échauffement par effet joule qui peut causer une augmentation locale de température et contribuer à augmenter la dissolution de l'oxyde. Lorsque la densité de courant est trop élevée, il peut y avoir « brûlure » ce qui entraîne une disparition de l'oxyde et l'arrêt de l'anodisation. En anodisation dure, lorsque la densité de courant augmente, cela provoque une élévation de la température à l'interface oxyde/électrolyte (cette température peut monter à plus de 25°C) et peut causer une diminution substantielle de la dureté de la couche d'oxyde [25]. Ce problème peut être solutionné par une bonne agitation du bain d'anodisation [28]. Cette agitation doit pouvoir évacuer davantage la chaleur produite sur la surface anodisée [22].

Par ailleurs, une anodisation à haute densité de courant fait augmenter la tension nécessaire lors de l'anodisation ce qui influence négativement la micro structure de la couche comme on en discutera à la prochaine sous-section [45].

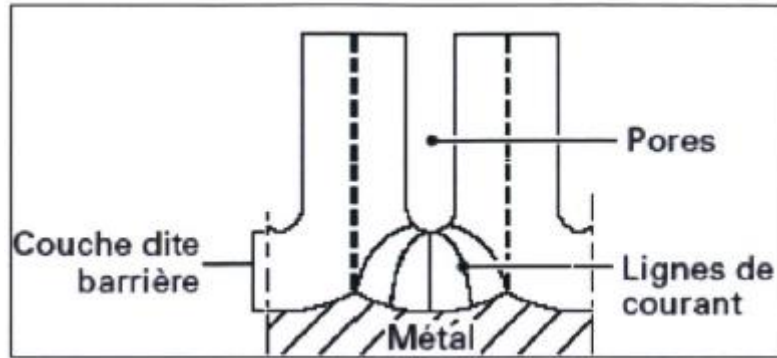


Fig. II.10 : Schéma qui illustre la répartition du courant dans la couche d'oxyde pendant l'anodisation [42]

L'anodisation en milieu industriel est réalisée avec des courants continus et une densité de courant constante [22]. Ainsi, la tension varie dans le temps afin de maintenir le courant constant. Cette fluctuation provient de la résistance électrique qui croît avec l'épaisseur de la couche d'oxyde [22, 40].

II.4.4 Tension d'anodisation

Une augmentation de la tension influence le diamètre et la forme des cellules d'oxyde tel qu'illustré sur la figure (Fig. II.11) [42].

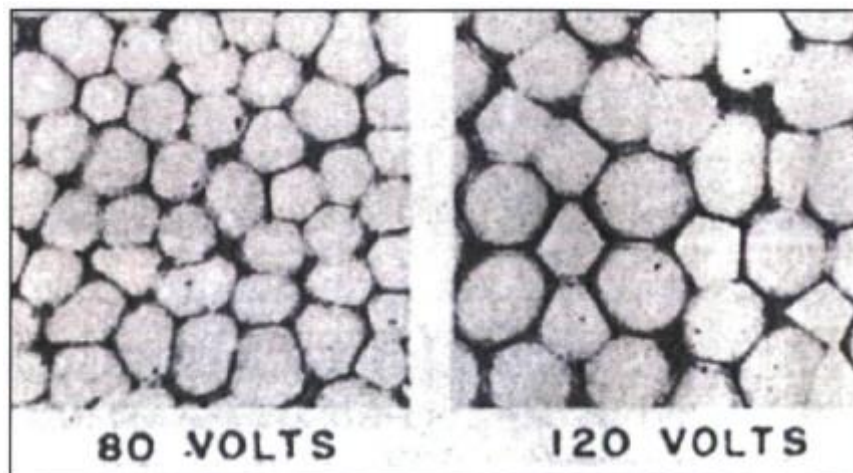


Fig. II.11: Influence de la tension dans la cellule sur l'aspect des pores après anodisation [42]

La tension affecte aussi la taille des pores dans les cellules. Comme il a été mentionné précédemment, une augmentation de la tension est nécessaire pour maintenir constante la densité de courant tout au long de l'anodisation. Ceci affecte la structure de la couche d'oxyde, car lorsque l'anodisation est prolongée, les pores sont plus gros à la fin de l'anodisation. La figure (Fig. II.12) montre que le diamètre des pores varie selon la tension d'anodisation [46].

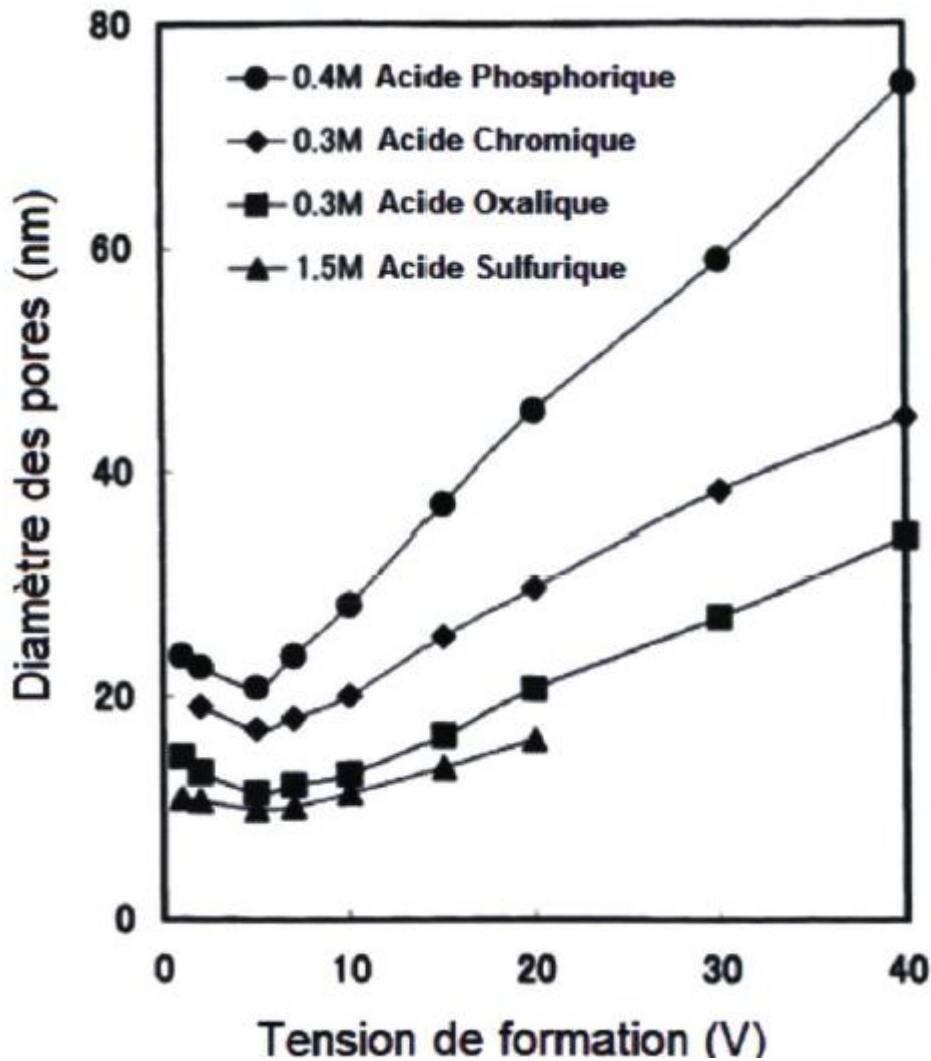


Fig. II.12: Influence de la tension d'anodisation sur le diamètre des pores dans différents électrolytes [46].

Lors de l'anodisation dure, la tension d'opération est plus élevée que lors de l'anodisation conventionnelle, environ 50% plus élevée (de 12 à 24 volts) [22, 40]. Cela permet d'obtenir des cellules d'oxyde plus grandes et des parois de cellules plus épaisses. Le diamètre des cellules réduit le nombre de pores présents sur la surface totale de la couche d'oxyde. Il y a moins de cellules d'oxyde sur la surface qu'à la suite d'une anodisation conventionnelle. De plus, le fait d'obtenir des parois de cellule plus épaisses augmente la dureté [22, 45].

II.4.5 Agitation de l'électrolyte dans la cellule

Dans une cellule d'anodisation, l'électrolyte doit être constamment agité afin d'extraire la chaleur produite par le courant qui circule dans les pièces anodisées et bien répartir les solutés dans l'électrolyte. Il y a peu d'information qui a été relevée dans la littérature concernant l'influence de l'agitation [22]. Toutefois, certains auteurs ont montré qu'il peut se produire une diminution de la densité de courant dans la cellule lorsque l'électrolyte est agité par des bulles

d'air durant l'anodisation (tableau 2-5) [47]. La mesure du degré d'agitation a été établie à partir du débit d'air injecté dans la cellule. L'anodisation a été effectuée à tension constante. Dans le cas contraire, si l'anodisation avait été faite à densité de courant constante, la tension augmenterait avec l'intensité de l'agitation.

Tableau II.2: Influence de l'agitation sur la densité de courant utilisé pendant l'anodisation (adapté de [47])

Agitation	Débit d'air	Densité de courant
-----	m ³ /min/l	Ampère/m ²
Aucune	0	2.15
Faible	0.65	1.82
Modérée	1.30	1.30
Vigoureuse	1.78	1.30

De plus, il a été montré que l'agitation peut influencer la croissance de l'oxyde [47-48]. Un exemple de ce phénomène est montré au tableau II.3. Il illustre qu'une agitation même modérée permet d'obtenir davantage d'oxyde.

Tableau II.3 : Influence de l'agitation sur l'épaisseur de la couche d'oxyde déposée pendant l'anodisation [47]

Agitation	Epaisseur du revêtement
-----	µm
Aucune	16.2
Faible	17.5
Modérée	18.2

Une meilleure agitation permet d'homogénéiser l'électrolyte, d'améliorer la diffusion des ions et de produire une plus grande épaisseur d'oxyde [47].

II.4.6 Solutés et impuretés contenues dans l'électrolyte

Certaines impuretés et solutés présents dans l'électrolyte influencent la qualité de la couche d'oxyde de façon plus marquée. Dans la prochaine section, leur influence est brièvement décrite.

Aluminium

L'aluminium est un élément généralement présent dans l'électrolyte lors de l'anodisation de pièces en alliage d'aluminium. Sa présence est essentielle pour initier la formation de la couche d'oxyde mais en trop grande concentration, il cause des problèmes. Il est recommandé de ne pas anodiser les alliages d'aluminium lorsque la concentration en aluminium excède 15 g/l dans l'acide sulfurique [40]. Pendant l'anodisation, 1 atome d'aluminium sur trois passe en solution dans l'électrolyte, ce qui cause une augmentation graduelle de la concentration en aluminium. La concentration en aluminium doit être régulièrement vérifiée pendant l'anodisation.

Lorsque la concentration en aluminium excède la limite de 15 g/l, l'aluminium peut précipiter sous forme de sulfate sur les pièces traitées car la limite de solubilité dans l'acide sulfurique est dépassée. Ceci entraîne le dépôt d'une poudre sur la surface des pièces qui, lors de la coloration de la pièce, empêche l'entrée des pigments dans les pores, nuit à la coloration et mène au rejet de pièces. De plus, l'aluminium peut précipiter sous forme de sulfate d'aluminium sur les pièces causant une surchauffe localisée. Les sections des pièces touchées ne s'anodisent alors pas [13]. Aussi, la dissolution de l'aluminium fait varier la résistance électrique de l'électrolyte, ce qui diminue le taux de formation de l'oxyde [49].

Fer

La présence de fer dans l'acide sulfurique lorsqu'il est employé comme électrolyte influence très négativement l'anodisation. Lorsque la concentration en fer excède 40 à 50 parties par million, la brillance et la dureté de la couche d'oxyde sont affectées [40]. L'ion Fe^{3+} se rend deux fois plus rapidement à l'interface couche d'oxyde/électrolyte que l'ion Al^{3+} . Ainsi, lorsque la concentration en ion fer est trop élevée à l'interface, le fer forme avec l'oxygène une mince couche d'oxyde Fe_2O_3 , ce qui diminue la dureté de la couche d'oxyde [50].

Cuivre et nickel

La présence de cuivre provoque une diminution de la résistance à la corrosion de la couche d'oxyde lorsque sa présence excède environ 100 ppm. Cet élément est souvent introduit dans l'électrolyte lors de l'anodisation d'alliages de la série AA-2XXX qui contiennent du cuivre. Le cuivre s'incorpore à la couche d'oxyde, car l'ion cuivre possède une

mobilité trois fois supérieure à celle de l'ion Al^{3+} . Le cuivre présent dans l'électrolyte diminue la dureté et la résistance à la corrosion de la couche d'oxyde [51]. Il est possible de diminuer la concentration en cuivre dans l'électrolyte en utilisant un échangeur d'ions ou par électrodéposition du cuivre sur des pièces d'aluminium [40].

La présence du nickel dans l'électrolyte influence la qualité de la couche d'oxyde un peu de la même manière que le cuivre. La présence du nickel est problématique lorsqu'elle dépasse environ 100 ppm [40].

Chlore

Le chlore est un élément néfaste. Lorsqu'il se retrouve dans le bain d'anodisation, il peut initier la formation de piqûres de corrosion sur la couche anodisée [40]. C'est généralement lorsque de l'eau chlorée ou fluorée de l'aqueduc est utilisée pour préparer l'électrolyte que la concentration en chlore peut excéder les limites permises. Sur le plan industriel, la déminéralisation par osmose inverse peut éliminer le chlore.

2.4.7 Influence de la nature de l'alliage anodisé

La composition des alliages anodisés influence la qualité de la couche d'oxyde. La présence d'éléments en solution solide n'est généralement pas problématique. Toutefois, la présence de phases secondaires peut introduire des changements dans la qualité, perturber le processus de déposition et nuire à la qualité de la couche d'oxyde.

II.4.7.1 Alliages de corroyage

Série 1000 (Al)

Cette famille d'alliages d'aluminium est anodisée sans difficulté particulière. Par contre, l'anodisation dure n'est appliquée que pour ses propriétés d'isolation électrique [40].

Série 2000 (Al-Cu)

La présence de cuivre dans les alliages de la série 2000 pose certaines difficultés de croissance de la couche d'oxyde. Les particules de seconde phase qui se retrouvent dans cet alliage ont tendance à se dissoudre dans l'acide sulfurique. Ce phénomène de dissolution provoque la formation de cavités dans la couche telle qu'illustré sur les figures (Fig II.13 et II.14).

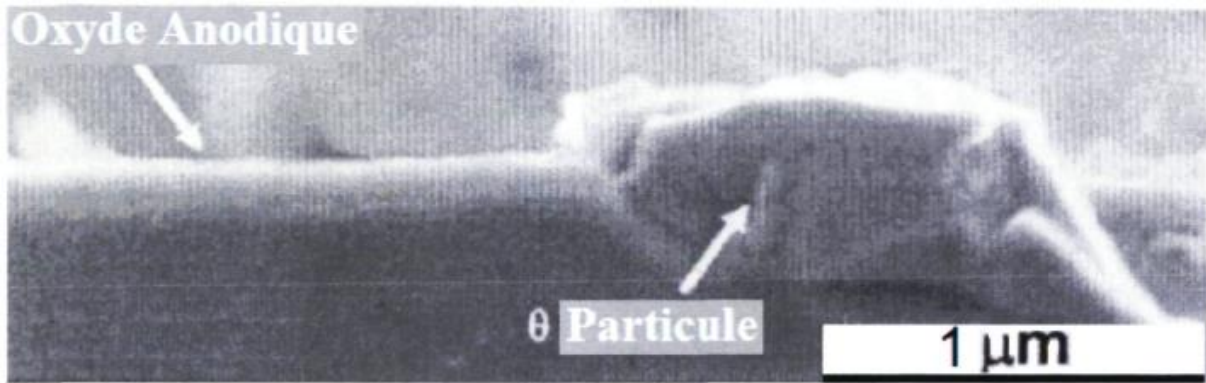


Fig. II.13: Aspect d'une particule de seconde phase riche en cuivre dans une couche d'oxyde [52]

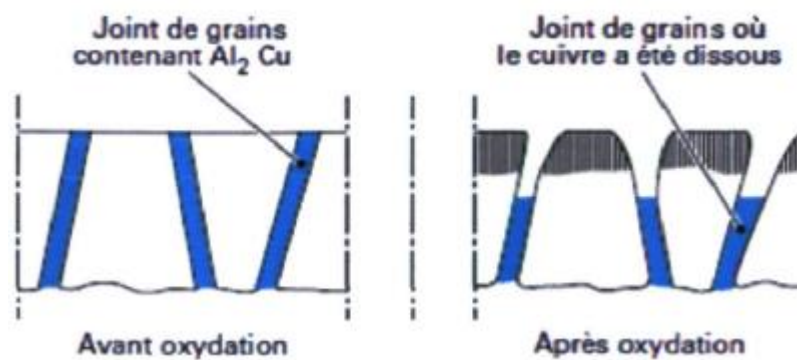


Fig. II.14: Schéma qui illustre la dissolution d'une particule de Al_2Cu lors de l'anodisation [28]

Iglersias et Rubianes (2007) [53] ont observé que l'oxydation du cuivre à l'interface alliage/film d'oxyde se traduit par un plus grand dégagement d'oxygène. Ce gaz est comprimé entre la particule de seconde phase et l'oxyde jusqu'au point où l'oxyde se brise. Les fissures se remplissent alors d'électrolyte qui dissout la couche anodique. La croissance de l'oxyde n'est alors plus possible à l'intérieur de ce défaut. Ce phénomène crée parfois de grandes cavités comme il est possible de l'observer sur la figure (Fig II.15).

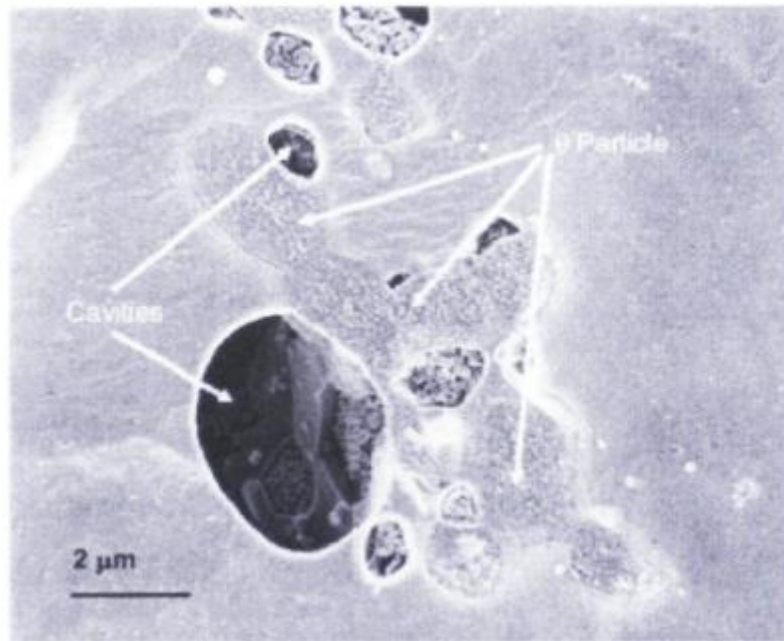


Fig. II.15 : Cavités créées par la présence d'un précipité de seconde phase lors d'une anodisation en acide sulfurique [53]

La présence de particules de phase seconde dans l'oxyde crée une augmentation locale de la température. Ceci peut mener au phénomène de « brûlure » qui produit alors un trou dans la couche d'oxyde et réduit fortement la résistance à la corrosion. Si l'agitation de la cellule d'anodisation est assez importante, il est possible d'éviter cet effet [28]. Finalement, la présence de cuivre peut aussi mener à son oxydation. Il y a alors formation d'oxyde de type CuO ou Cu_2O . Cet oxyde est moins dur que l'alumine et diminue la résistance à l'abrasion et à la corrosion.

Série 3000 (Al-Mn)

L'anodisation des alliages de la série 3000 se compare à ceux des alliages de la série 1000.

En 1999, M. Crossland [54] a observé que l'oxyde formé est enrichi en manganèse. Dans des proportions au-delà de 1% massique, le manganèse fait apparaître une couleur gris-brun à la surface de la couche d'oxyde. Selon Brace [40], après anodisation, les alliages de la série 3000 résistent mieux que ceux de la série 1000 à la corrosion des alliages en milieu salin.

Série 5000 (Al-Mg)

Les alliages de la série 5000 ne posent pas de problème particulier pour l'anodisation pour une concentration de moins de 3% massique de magnésium. Les couches d'oxyde sont

relativement claires car l'indice de réfraction de l'oxyde de magnésium est très près de celui de l'oxyde d'aluminium. Par contre pour les alliages contenant de hautes concentrations en magnésium, il y a formation de particules de phase seconde, la croissance de l'oxyde se fait de la manière illustrée sur la figure (Fig II.16) [28]. Les joints de grains plus riches en Al_5Mg_8 croissent en même temps que la couche d'oxyde ce qui peut influencer la couleur finale de l'oxyde déposé. Il peut aussi avoir une influence sur le fini de surface, soit l'apparition d'ondulations [28].

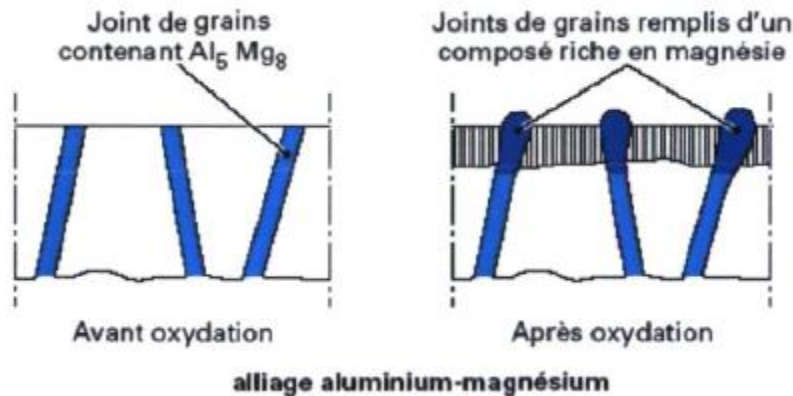


Fig. II.16 : Schéma qui illustre l'évolution de la couche d'oxyde en présence de seconde phase lors d'anodisation générale des alliages de la série 5000 [28]

Série 6000 (Al-Mg-Si)

Les alliages de cette série contiennent plusieurs types des particules de seconde phase : Al_3Fe , Al_6Fe , $Al_{12}(Fe, Mn)_3Si$, Al_6Fe_2Si , Al_7Cu_2Fe , Mg_2Si , et $Al_{12}Mn_3Si$ [22, 55-56]. Ces particules peuvent influencer le fini de surface selon le mécanisme illustré à la figure (Fig II.17) [40]. Dans certaines situations comme en (a), des particules de phase seconde peuvent se retrouver à la surface du métal. Lors de la formation de la couche d'oxyde, il peut aussi y avoir formation d'un cône (b) causé par la non-uniformité des lignes de champs. Ce cône peut croître et produire un défaut de surface (c). Dans d'autres cas, la particule de seconde phase peut être isolée dans la couche d'oxyde (d) ou la couche d'oxyde peut former une fosse (e) [40].

De plus, les différents intermétalliques peuvent interagir d'une manière propre à eux lors de l'anodisation. Les particules Mg_2Si qui se retrouvent dans les alliages d'aluminium de la série 6000 ont été étudiées afin d'observer leur effet lors de l'anodisation. Il a été observé que ces particules étaient plus réactives que la matrice d'aluminium et qu'alors elles étaient dissoutes durant le procédé [57-58].

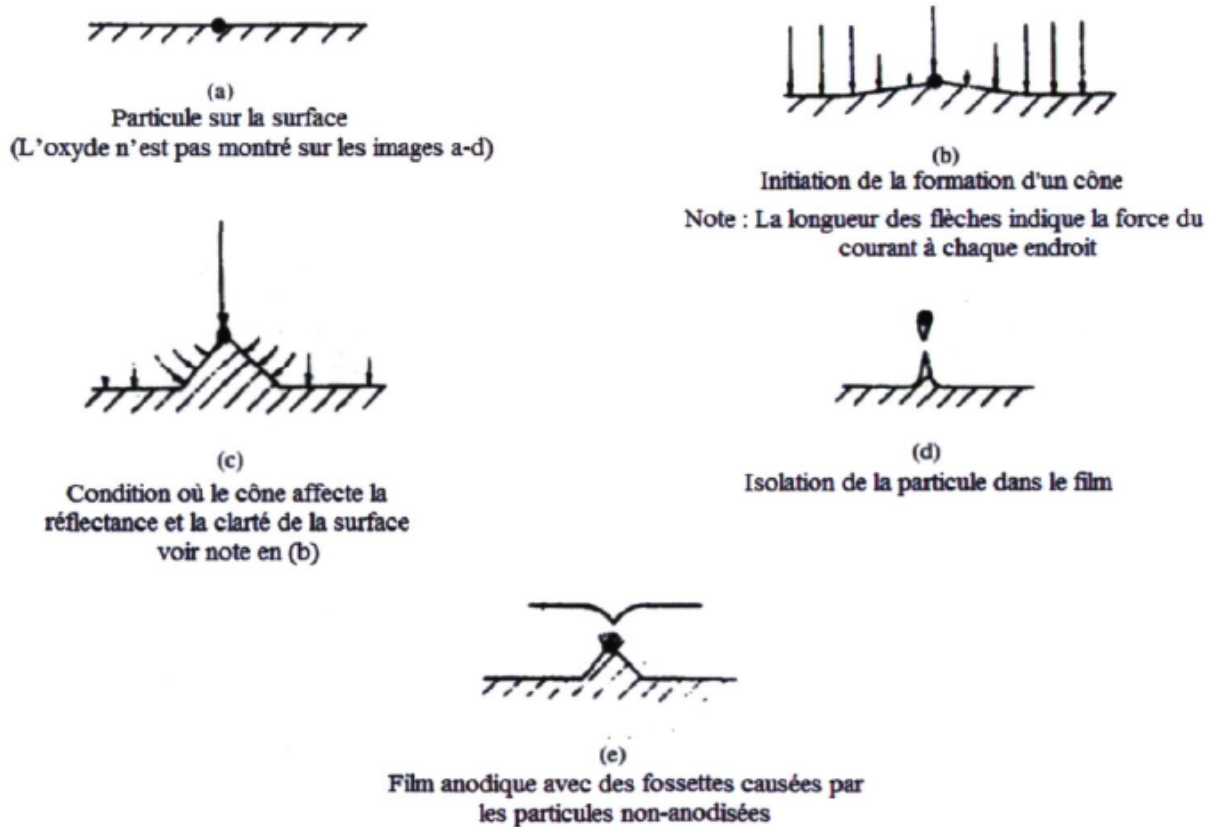


Fig. II.17 : Schéma qui montre l'influence de particules de seconde phase sur la formation de l'oxyde lors de l'anodisation d'alliages de la série 6000 [40]

Dans le cas de phases contenant du fer, l'influence sur la couche d'anodisation va dépendre du type de phase présent dans l'alliage. Dans le cas d'une particule d' Al_6Fe , il y a une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée. La croissance de l'oxyde à l'endroit où se trouve la particule de phase seconde est environ 40% inférieure. Cette particule est alors intégrée à la couche d'oxyde [22, 59]. La figure (Fig II.18) montre cet effet.

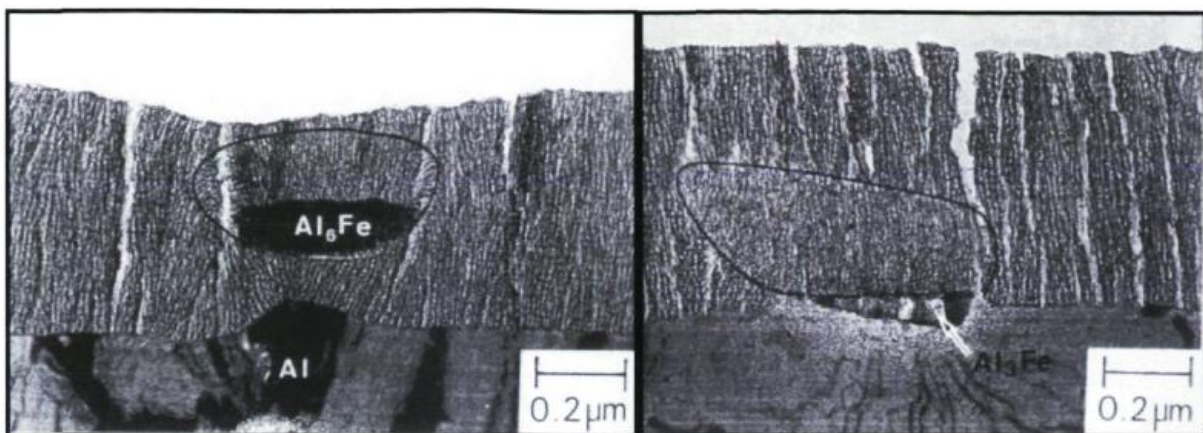


Fig. II.18: Coupes transversales qui montrent l'influence des précipités (Al_6Fe) et (Al_3Fe) sur la morphologie de la couche d'oxyde déposée par anodisation dans un Electrolyte constitué d'acide sulfurique [22, 59]

Lorsque des particules de Al_3Fe sont présentes, la couche barrière est alors plus épaisse. De plus, il a été observé par microanalyse que le fer a diffusé dans la couche d'oxyde. La particule ne s'intègre pas complètement dans la couche d'oxyde. Les pores qui sont produits à partir des particules Al_3Fe et Al_6Fe sont plus fins [22, 59].

En 2008, Walmsleya et al. [60] ont montré que les particules d'intermétallique $Al(Fe,Mn)Si$ sont incorporées dans la couche croissante d'oxyde lors de l'anodisation dure des alliages d'aluminium 6061 dans un électrolyte constitué d'acide sulfurique. Ces particules sont partiellement attaquées par l'électrolyte et leur dissolution diminue tout au long de la croissance de la couche d'oxyde. Les pores et l'oxyde formé en périphérie de la particule réduisent localement le taux de croissance de l'oxyde ce qui mène à un défaut pyramidal formé sur la surface de l'alliage tel qu'illustré sur la figure (Fig II.19). Le défaut pyramidal est seulement lié à la présence de particules de seconde phase. La formation de rosette lors de l'anodisation dure n'est pas liée à ce phénomène.

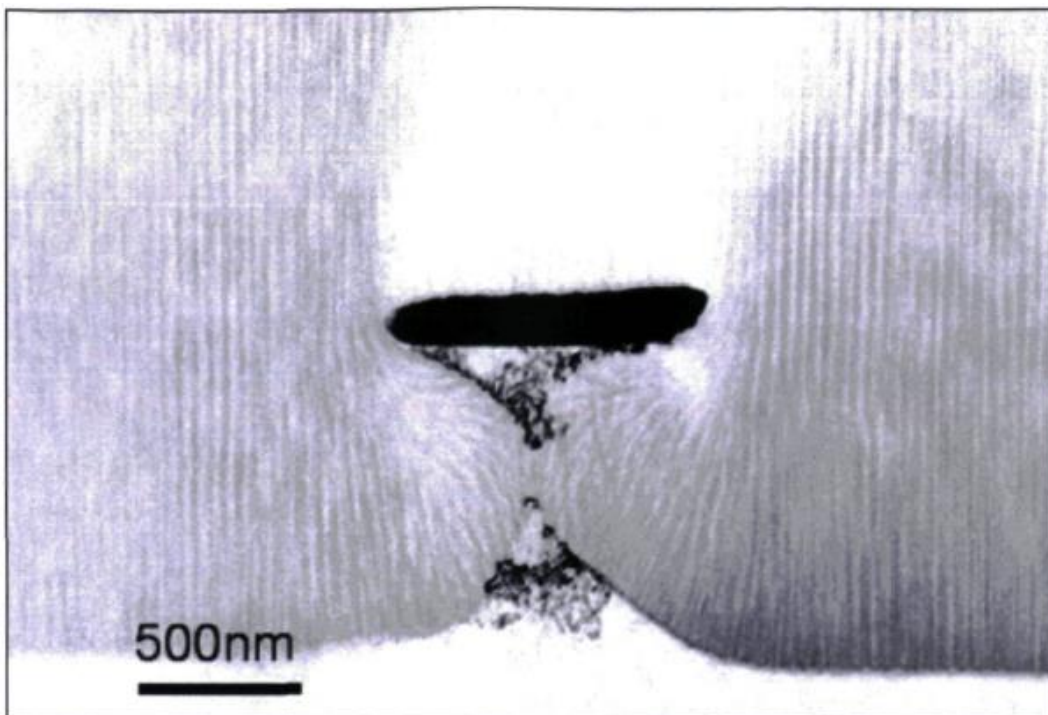


Fig. II.19: Défaut causé par une particule $Al(Fe,Mn)Si$ dans la couche d'oxyde lors de l'anodisation [60]

Série 7000 (Al-Zn)

La couche d'oxyde formée à la surface des alliages de cette série a tendance à être mince et poudreuse chez les alliages ayant une concentration en cuivre (jusqu'à 2%). Ce sont les particules de seconde phase comme $MgZn_2$ et $CuAl_2$ qui affectent la réactivité de la surface durant l'anodisation. La présence de ces particules peut causer des brûlures, telles que décrites pour les alliages de la série 2000 [28].

II.4.7.2 Alliages de fonderie

Les alliages d'aluminium destinés à la fonderie possèdent une teneur élevée en silicium. Lorsque la concentration en silicium excède 5 % massique, la couche anodique prend une teinte grisâtre causant des problèmes esthétiques. Ce phénomène est d'autant plus prononcé que la teneur en silicium est élevée et que l'épaisseur de la couche est importante. La présence de grandes concentrations de particules de AlSi_2 ou $\text{AlSi}_{10}\text{Cu}_2$ dans la microstructure est aussi problématique [28].

La figure (Fig. II.20) montre des coupes transversales de couches d'oxyde après anodisation d'un alliage Al-0.5%Si. La présence d'un précipité riche en silicium (le type de précipité n'était pas mentionné) altère la microstructure de la couche d'oxyde. Sur la figure (Fig II.20(a)), une couche d'oxyde sans particule est montrée. Sur la figure (Fig. II.20(b)), les flèches indiquent la présence de particules riches en silicium. Les particules sont incorporées dans la couche d'oxyde tel qu'expliqué à la figure (Fig. II.17(d)). Les pores de l'oxyde sont déviés par la présence des particules, ce qui perturbe localement la croissance de la couche anodique. Aucune mesure de dureté ne fut mentionnée dans ces travaux [22].

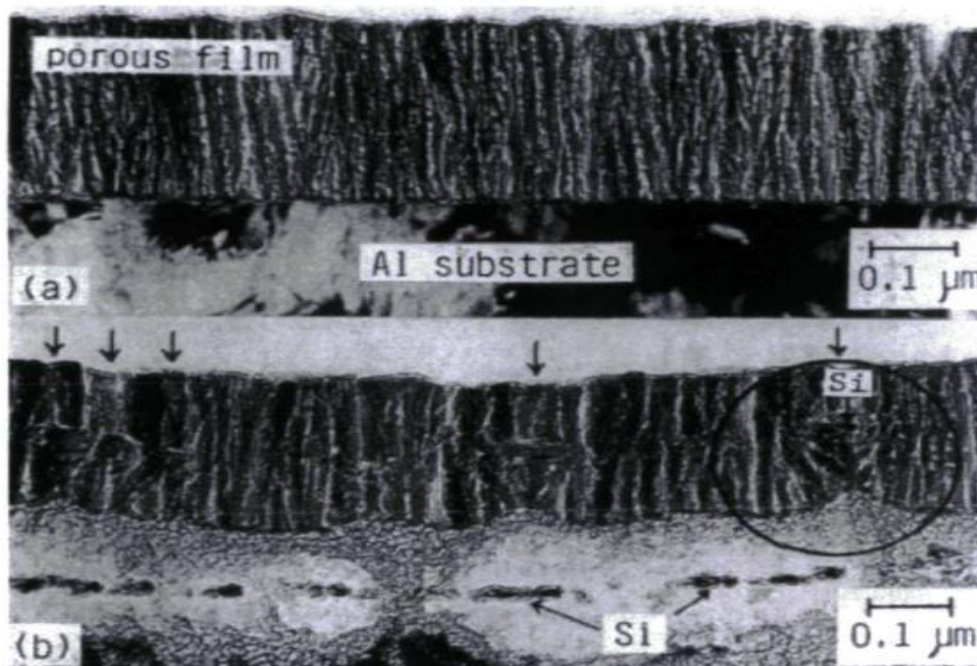


Fig. II.20: Influence de particules riches en silicium sur le développement de la couche d'oxyde (a) couche d'oxyde sans particule, (b) avec particules [22]

II.3 Comportement électrochimique des phases intermétalliques riche en cuivre au potentiel de corrosion

II.3.1 Phase Al_2Cu

II.3.1.1 Etude en milieu NaCl 35 g/l

Le potentiel de corrosion de la phase Al_2Cu en milieu NaCl 35 g/l est stable dès les premiers instants d'immersion à -0,640 V/ECS (Fig II.21). Néanmoins, celui-ci est supérieur à celui de l'aluminium dont le potentiel de corrosion, dans NaCl 35 g/l est compris entre -0,800 et -0,850 V/ECS [31]. De ce fait, en considérant que l'aluminium pur est représentatif de la matrice de l'alliage 2214, le couplage galvanique entre la phase Al_2Cu et la matrice d'aluminium périphérique qui s'établit, conduit à la dissolution de la matrice [32].

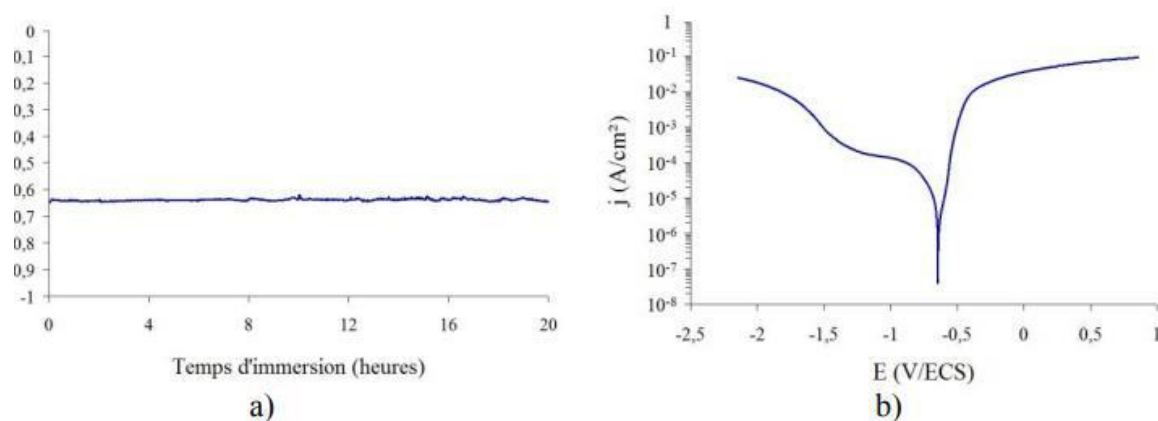


Fig. II.21 : Evolution du potentiel de corrosion (a) et courbe de polarisation (b) après 20 heures d'immersion de la phase Al_2Cu

Chapitre III Etude Expérimentale

III.1 Composition chimique de l'alliage d'aluminium

L'alliage d'aluminium utilisé c'est un alliage de la série 2000 soit l'alliage A2024-T4, sa composition chimique est décrit dans le tableau 3.1, on a utilisé la technique EDX (spectromètre à fluorescence de rayons X à dispersion d'énergie).

Tableau III.1 composition chimique de l'alliage A2024

Composition Chimique (%)						
Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Zn
Reste	4.009	1.753	0.331	0.329	0.238	0.078

III.2 Procédés d'anodisation

III.2.1 préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés et coupés à des dimensions (35 x 30 x 10) mm³, après on passe au polissage mécanique des échantillons avec du papier abrasif à différentes granulométries comme suite (400- 600-800-1000 jusqu'à 1200), ensuite on passe au dégraissage des échantillons avec l'acétone. L'anodisation a été réalisée en laboratoire avec un générateur de courant en courant continu, dans l'anode (+) on place les échantillons d'alliage d'aluminium, et dans la cathode (-) on place un métal en acier inoxydable voir fig.III.1-a.

Après anodisation, les échantillons sont rincés dans l'eau distillée et ensuite ils sont colmatés dans l'eau distillée à une température de 100°C pendant 30 mn voir fig.III.1-b.

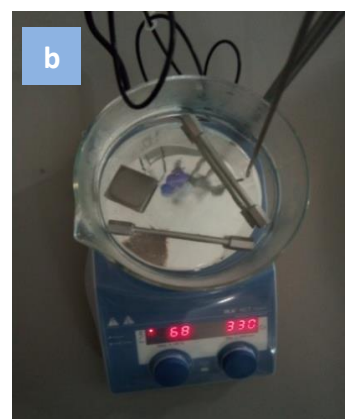


Fig. III.1 Procédé d'anodisation : **a**-Anodisation, **b**- Colmatage.

III.2.2 Conditions d'anodisation

La température de l'électrolyte est $T = (20 \pm 5) ^\circ \text{C}$, on a anodisés trois échantillons à différentes concentration voire le **tableau 3.2** à tension constante $V = 12$ volt.

Tableau III.2 : Conditions d'anodisation des échantillons

Echantillons	Electrolyte	Concentration	Température ($^\circ\text{c}$)	Tension(V)	Durée (mn)
1	Acide sulfurique	5%	20 ± 5	12,2	30
2	Acide sulfurique	20%	20 ± 5	12,2	30
3	Acide sulfurique	30%	20 ± 5	12,2	30

III.2.3 Caractérisation des échantillons

Après l'anodisation on a aimé bien d'utiliser plusieurs techniques de caractérisation tel que le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction par rayon X (DRX) mais malheureusement ils sont à l'arrêt, c'est pour cette raison on a utilisé uniquement l'essai de micro dureté Vickers.

III.2.3.1 Essais de Vickers

Essai Vickers L'indenteur de l'essai Vickers est une pyramide à base carrée (figure 3.7), dont les faces forment entre elles des angles de 136° . La dureté est le rapport de la force appliquée (en Kgf) sur la surface de contact (en mm^2), c'est-à-dire la pression moyenne dans le contact. L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à 1,5 fois la diagonale des empreintes.



Fig. III.2: Essai de microdureté **a** - dispositif pour essai de microdureté piloté par ordinateur, avec acquisition d'image, **b** - trace d'un indenteur (Berkovitch)

La microdureté consiste à utiliser des indenteurs de taille submillimétrique. Les empreintes ne couvrent alors qu'un à quelques grains, et les résultats présentent une dispersion significative, ce qui nécessite de multiplier les mesures. Dans ce cas, les mesures de dureté peuvent être

décrites par une loi de probabilité Gaussienne. Si l'on note μ_d la valeur moyenne des mesures de diagonales et α_d la variance de la série d'essais, le nombre N de mesures à effectuer pour obtenir une mesure de dureté avec une confiance α , est donné par [63] :

$$N \propto \left(\frac{2A}{(1-\alpha)\mu_d} \right) \text{ ou } A \text{ dépend très peu de } \alpha$$

III.2.3.2 Résultats d'essais

Le tableau 3.3 présente les valeurs moyennes des mesures de micro dureté à 0,2 kgf, notons que l'échantillon à 0 % c'est l'échantillon de référence qui n'est pas revêtu par la couche d'oxyde anodique et pour chaque échantillon on prend trois mesures.

Tableau III.3 : Valeurs d'essais de dureté

Echantillons par concentration (%)	Rugosité (μm)	micro dureté
0	0,22	110,75 HV
5	0,43	124 HV
20	0,42	148,26 HV
30	0,45	119 HV

On voit bien que l'échantillon anodisé dans l'électrolyte qui a une concentration de 20% d'acide sulfurique donne la meilleure valeur de dureté.

III.3 Tests électrochimique de la corrosion

III.3.1 Description du dispositif

Les mesures de polarisation et d'impédance ont été effectuées dans une cellule en verre à double enveloppe, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE) et une autre en Ag/AgCl utilisé pour la haute température. Cette cellule, présentée dans la figure III.3.a, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode (Auxiliaire).

Ces trois électrodes sont reliées à un potentiostat. L'appareil utilisé est un d'un ensemble Voltalab Radiometer Analytical, constitué d'un potentiostat/galvanostat PGZ301, relié à un système d'acquisition de données Voltmaster 7.09 figure III.3.b. Tous les essais de chronopotentiométrie et de voltampérométrie ont été réalisés sur des électrodes de travail préalablement polies. L'ensemble des essais de caractérisation du comportement électrochimique a été réalisé à différentes températures ($T_1 = 21^\circ\text{C}$, $T_2 = 45^\circ\text{C}$, $T_3 = 60^\circ\text{C}$ et $T_4 = 90^\circ\text{C}$) pour chaque pH, pH=5.5, pH=7, pH=8, la température ayant été contrôlée par un thermomètre. La conductivité de l'électrolyse a été contrôlé également par un conductimètre.

Un seul électrolyte a été considéré pour cette étude, Il s'agit d'une solution d'eau (Eau léger) du circuit de refroidissement primaire du réacteur expérimentale NUR basé dans le centre de recherche nucléaire de Draria à alger (CRND). Le pH de la solution à été ajusté par ajout de deux solutions à s'avoir HCl et NaOH selon le cas.

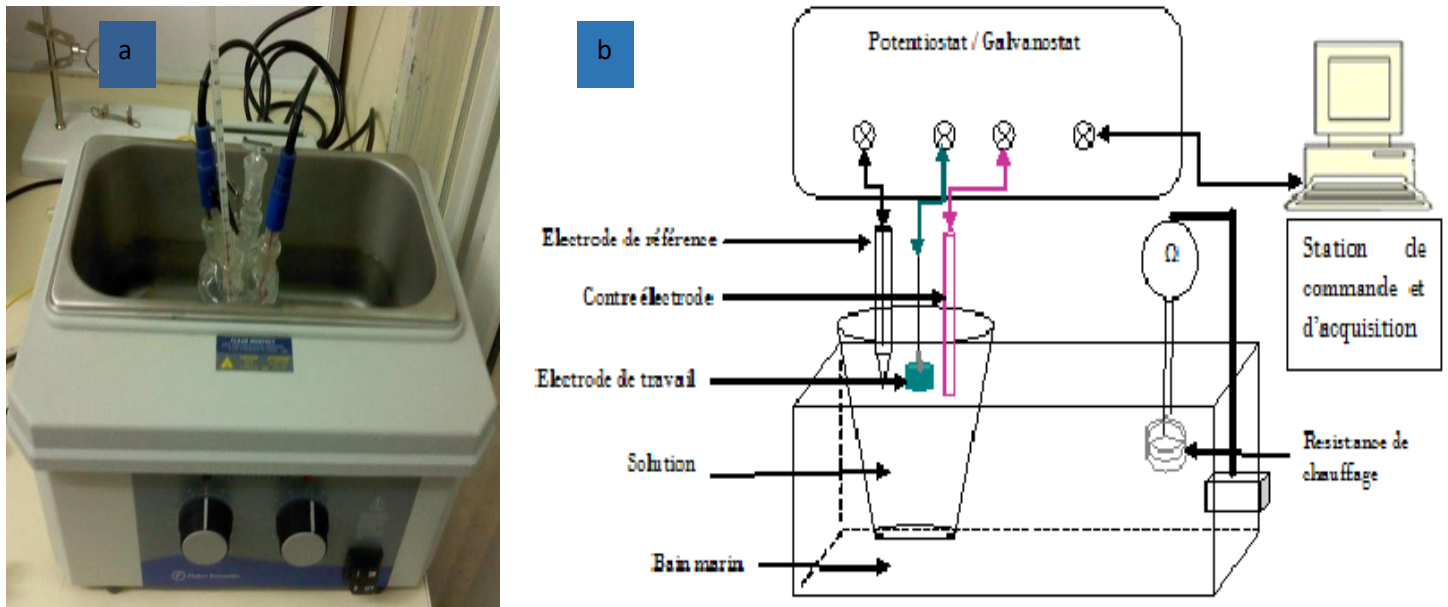


Fig. III.3 Cellule électrochimique. **a** : à trois électrode, **b** : relié à un système d'acquisition

III.3.2 Résultats des tests des différents échantillons

L'échantillon (Référence) :

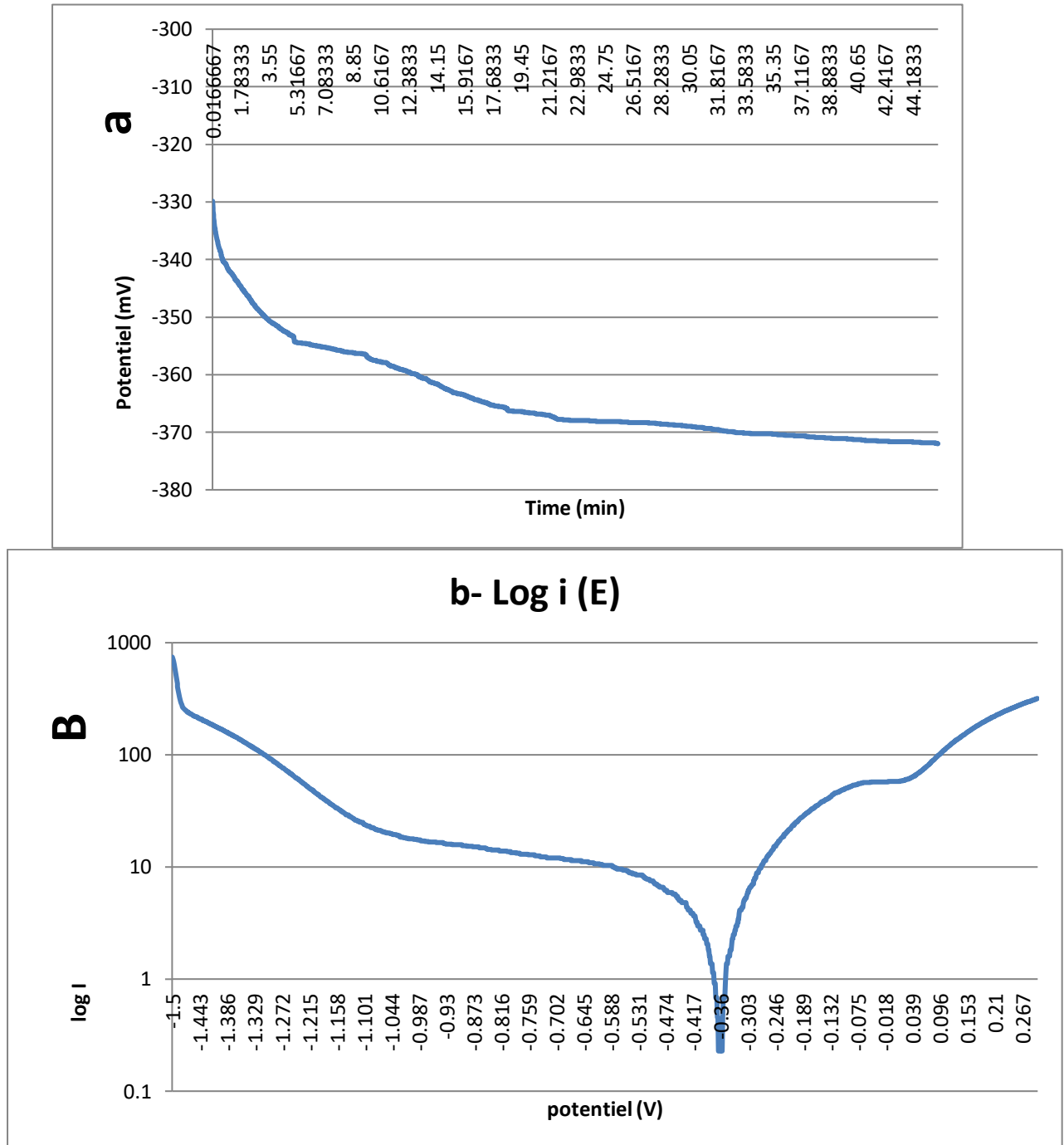


Fig. III.4. Diagramme de l'échantillon à 0%, **a**: potentiel de corrosion, **B**: Diagrammes complets d'une réaction électrochimique a- $i(E)$, b- $\text{Log } i(E)$

L'échantillon à (5%) :

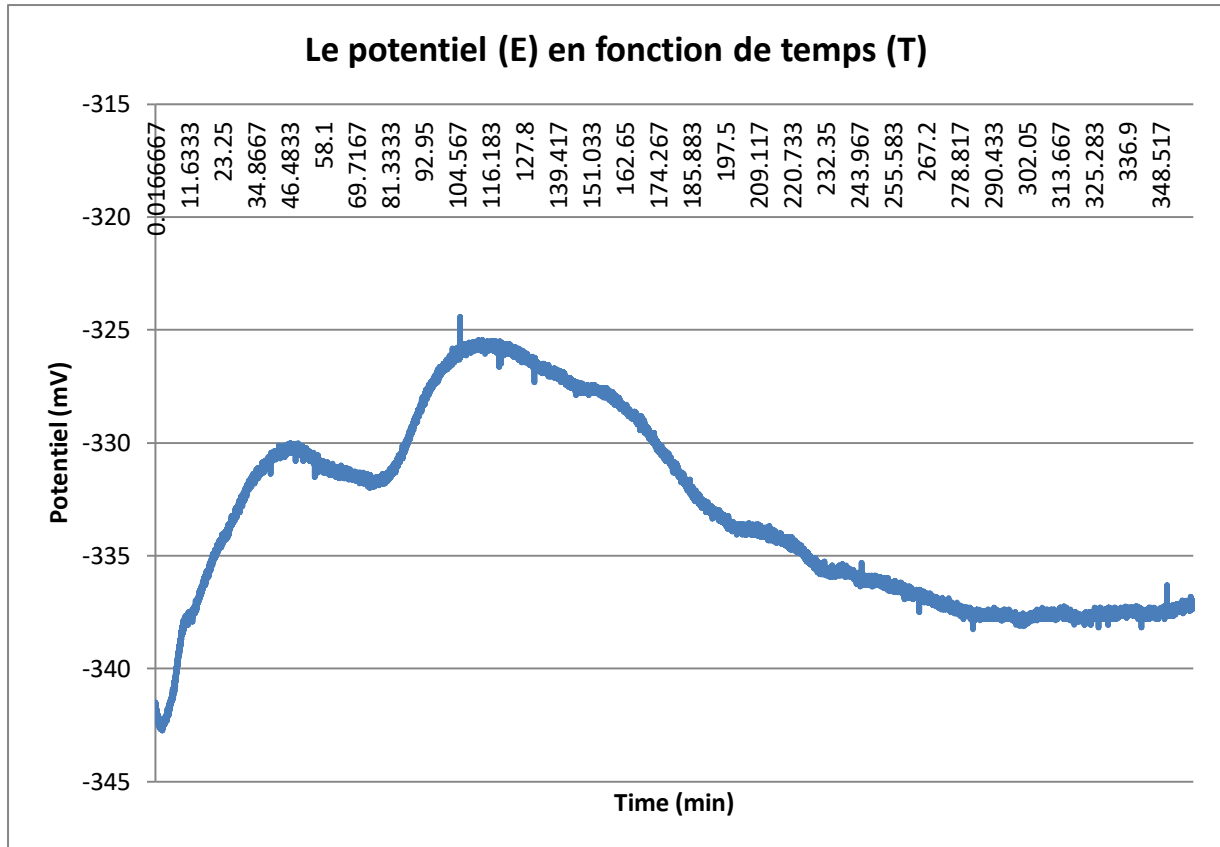


Fig. III.5 : Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps

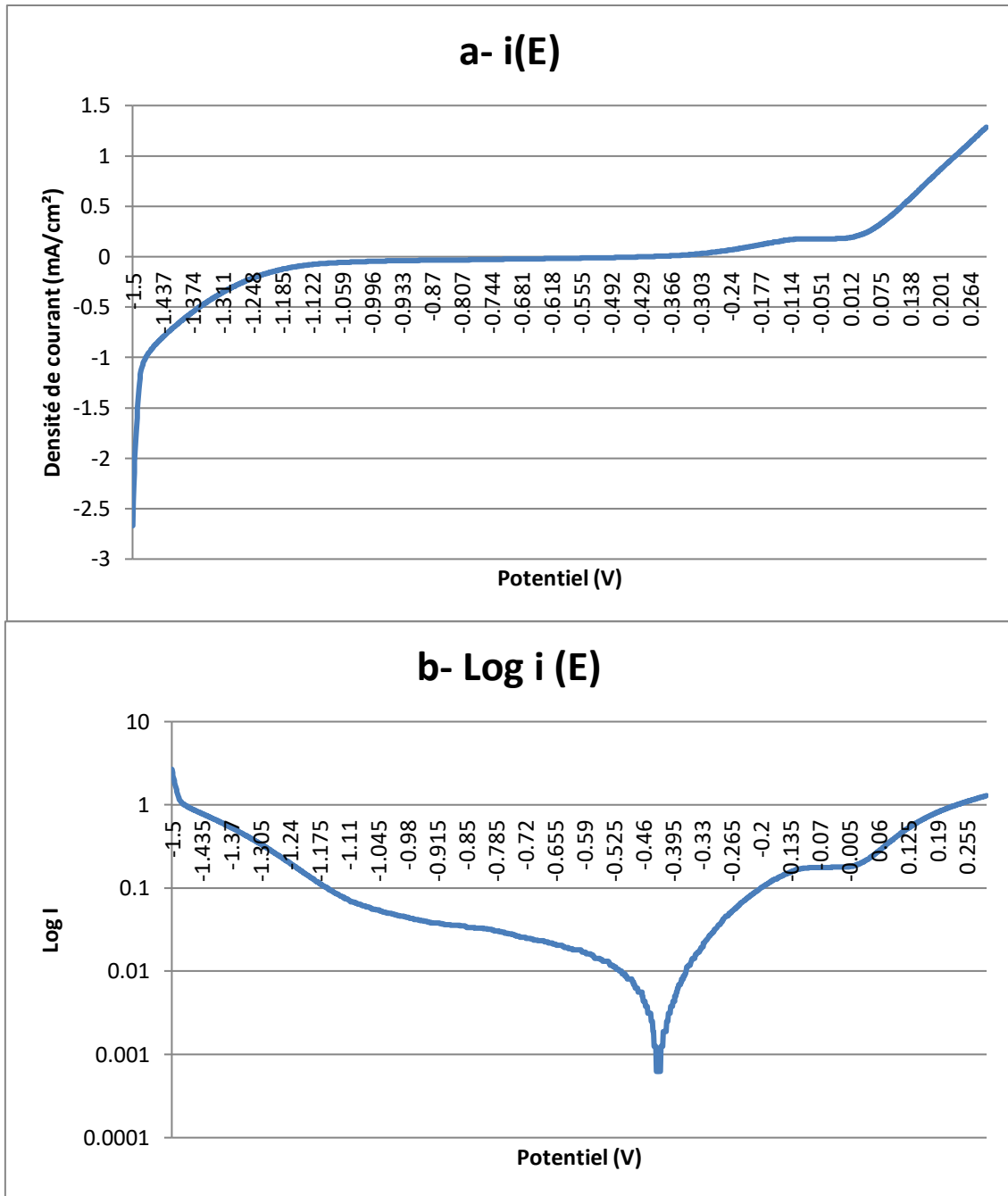


Fig. III.6 : Diagrammes complets d'une réaction électrochimique a- i(E), b- Log i (E), (échantillon N°2)

L'échantillon à (20%) :

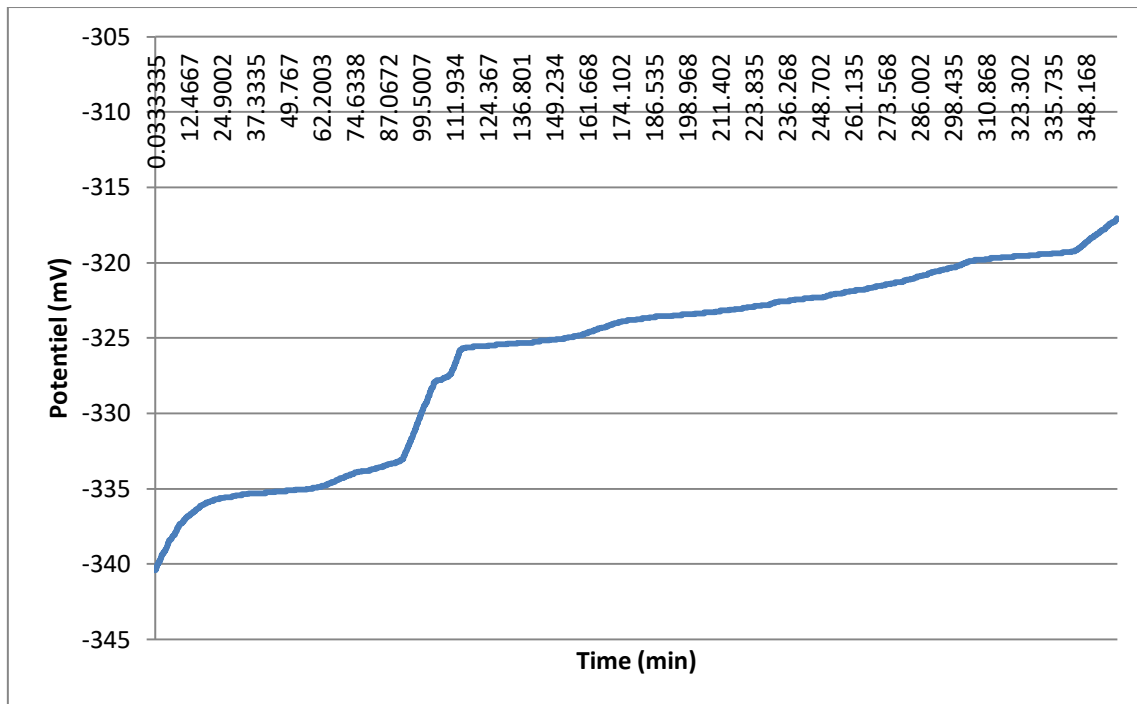


Fig. III.7 : Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps

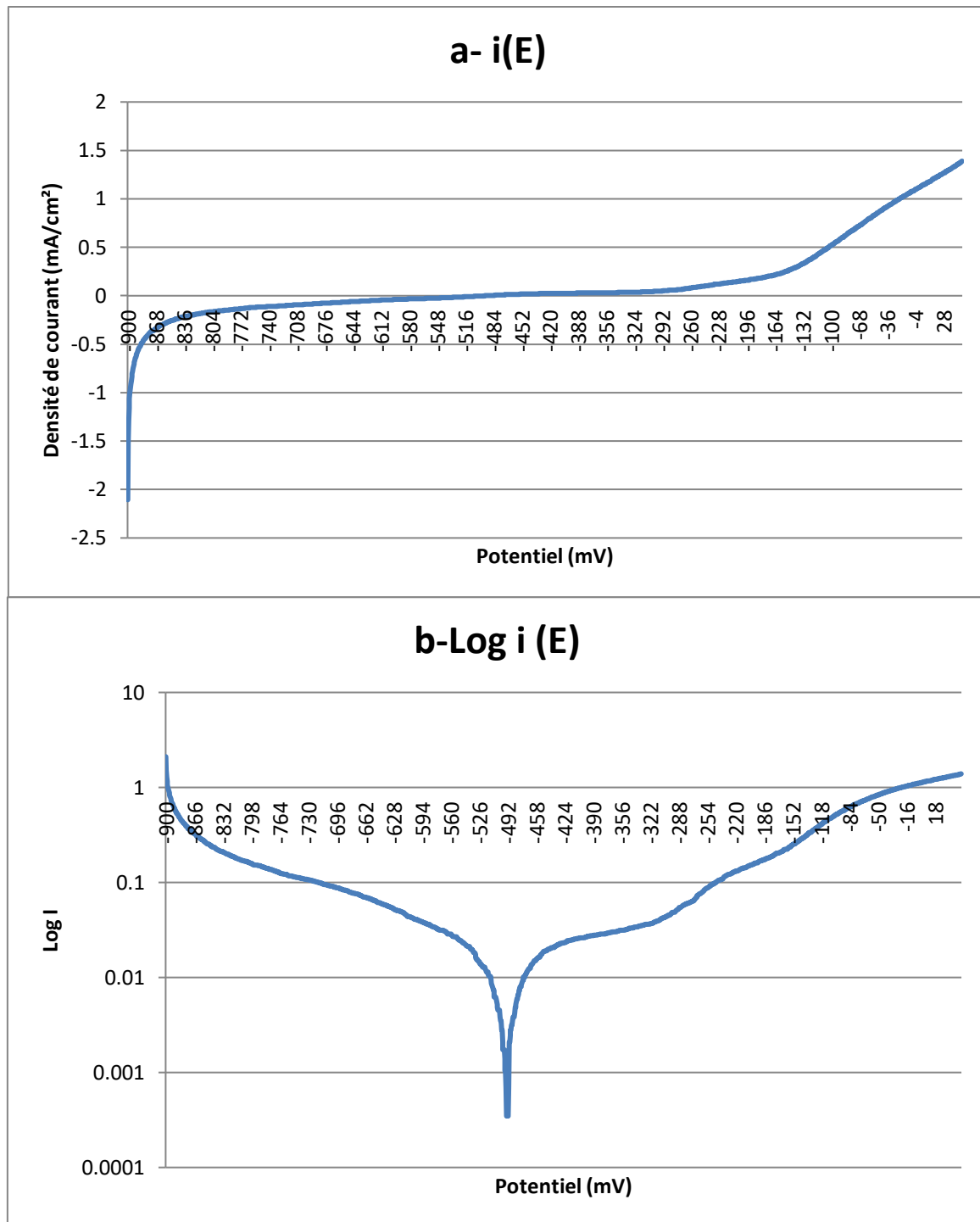


Fig. III.8 : Diagrammes complets d'une réaction électrochimique a- $i(E)$, b- $\text{Log } i(E)$, (échantillon à 20%)

L'échantillon à (30%) :

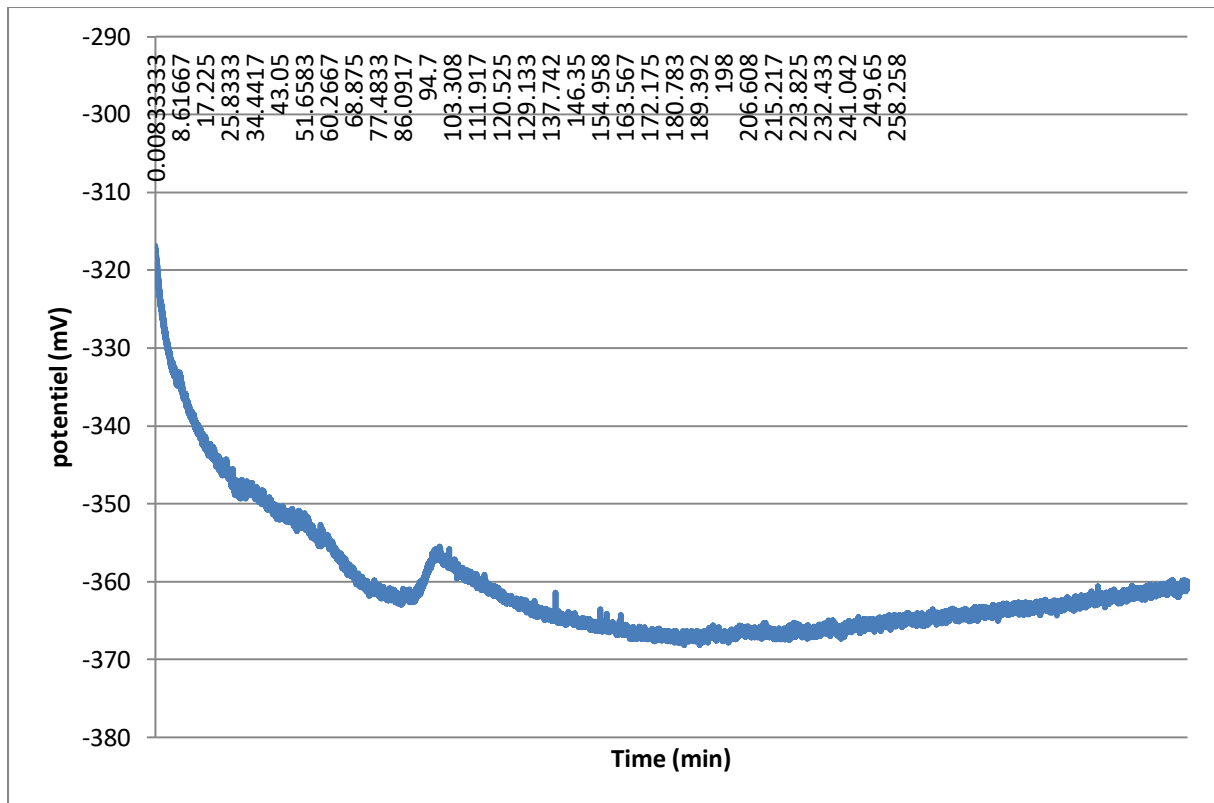


Fig. III.9 : Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps

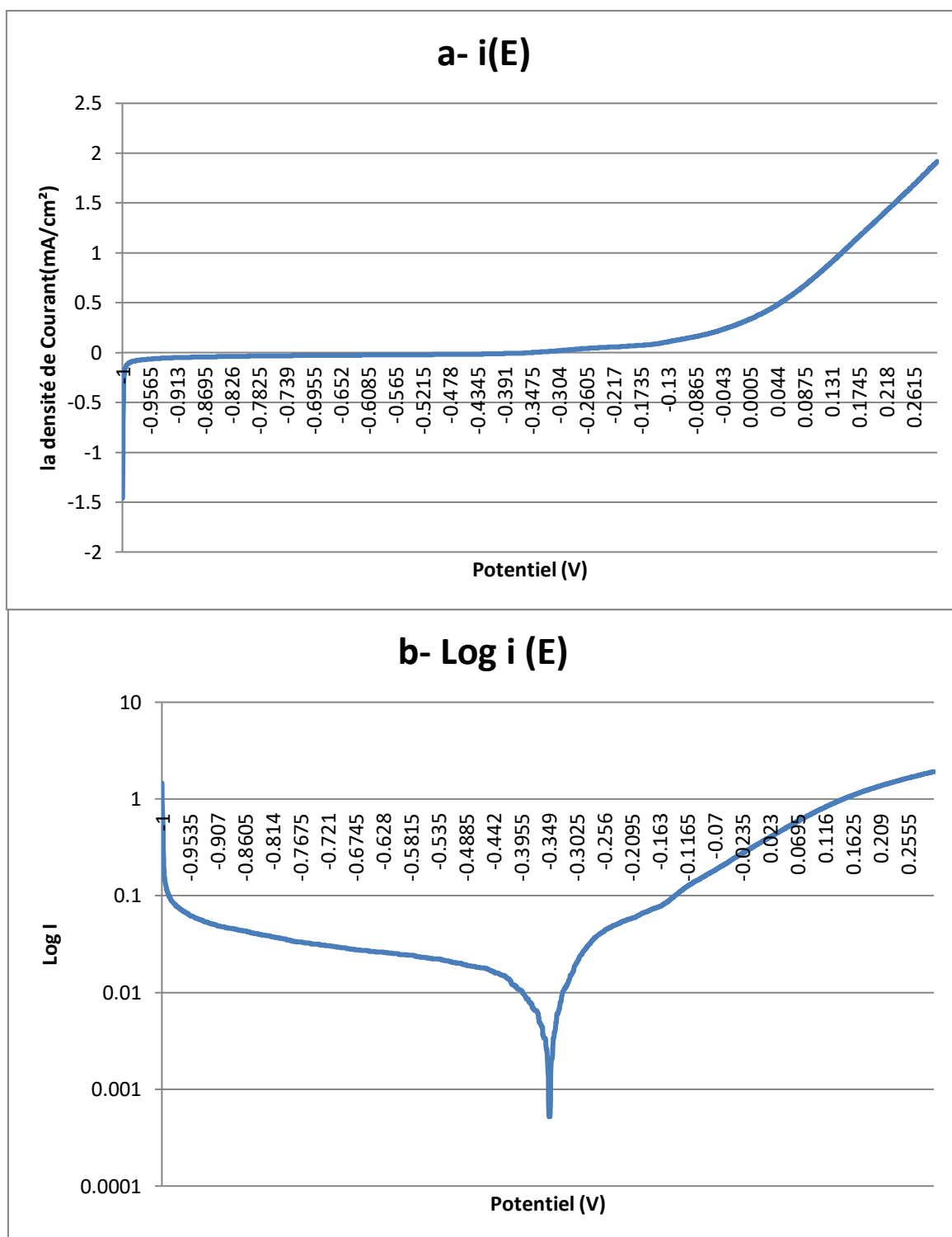


Fig. III.10 : Diagrammes complets d'une réaction électrochimique a- $i(E)$, b- $\text{Log } i(E)$, (échantillon à 30%)

III.3.3 Interprétation des résultats

- **Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps (la méthode OCP)**

La figure III.4 : échantillon de référence à (0%)

Le potentiel évolue vers des valeurs plus électro-négatives caractérisant un phénomène de dissolution spontané jusqu'à $E_{corr} = -370$ mV avant de se stabiliser au bout d'un temps $T_{corr} = 22$ min d'immersion dans la solution corrosive. C'est une situation de corrosion continue dans le potentiel de corrosion est $E_{corr} = -370$ mV.

La figure III.5 : échantillon à (5%)

Dès l'immersion, le potentiel évolue vers des valeurs plus nobles jusqu'à $E = -324$ mV dans un temps $T = 104$ min caractérisant un phénomène de passivation spontanée (formation d'une couche protectrice). Le potentiel décroît brusquement vers des valeurs plus électro-négatives ; il s'agit de la rupture de la couche passive formée. Le potentiel évolue ensuite vers un état stationnaire à des valeurs plus électro-négatives ce qui caractérise un phénomène de corrosion uniforme, dans le potentiel de corrosion est $E_{corr} = -335$ mV et $T_{corr} = 220$ min.

La figure III.7 : échantillon à (20%)

Le potentiel évolue, dès l'immersion, vers des valeurs plus nobles avant de se stabiliser sur $E_{corr} = -320$ mV dans un temps $T_{corr} = 298$ min. Ce comportement met en évidence un phénomène de passivation.

La figure III.9 : échantillon à (30%)

Le potentiel évolue vers des valeurs plus électro-négatives caractérisant un phénomène de dissolution spontané jusqu'à $E_{corr} = -365$ mV avant de se stabiliser au bout d'un temps $T_{corr} = 120$ min d'immersion dans la solution corrosive. C'est une situation de corrosion continue dans le potentiel de corrosion est $E_{corr} = -365$ mV.

- **Diagrammes complets d'une réaction électrochimique a- $i(E)$, b- $\text{Log } i(E)$**

Dans les quatre échantillons on remarque presque la même courbe :

- La première zone, tant que le courant reste largement inférieur au courant limite de diffusion, le transfert de charge est uniquement limitatif de vitesse et le courant évolue en fonction du potentiel selon la relation de Butler-Volmer.

- Dans la deuxième zone, le courant évolue progressivement vers le courant limite de diffusion, l'effet du transfert de masse devient plus marqué et la surtension globale résulte de la contribution des deux phénomènes.

- Dans la dernière zone, le transfert de masse devient exclusivement limitatif de la cinétique, le courant devient indépendant du potentiel appliqué à l'électrode : le courant limite de diffusion est atteint.

III.3.4 Détermination des paramètres cinétiques

- En utilisant la méthode de Tafel

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{1}{2.303 i_{corr}} \left(\frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right)$$

$$\text{La vitesse de corrosion } \left(\frac{mm}{years} \right) = \frac{i_{corr} \left(\frac{A}{cm^2} \right) \times M(g)}{d \left(\frac{g}{cm^3} \right) \times V(cm^3)} \times 3270$$

R_p : La résistance de polarisation

I_{corr} : La densité de courant

b_c : La pente de Tafel cathodique

b_a : La pente de Tafel anodique

d : La densité de l'aluminium

V : la valence

M : la masse

Avec $3270 = 0.01 \times [1 \text{ an (en seconde)} / 96497.8]$

$1F = 96497.6C$

Tableau III.4 : les paramètres cinétiques

	b_c	b_a	R_p (Ω/cm^2)
Echantillon (référence)	64	70.58	145742.82
Echantillon à (30%)	0.08	0.14	21.86
Echantillon à (20%)	0.1	0.2	28.55
Echantillon à (5%)	0.119	0.111	1810.31

III.3.4 Etude de l'effet de l'anodisation sur les propriétés anticorrosives

Les résultats obtenus durant les tests électrochimiques de corrosion signifient que l'échantillon de référence qui n'est pas protégé par une couche d'oxyde donne la meilleure résistance de polarisation (R_p) et la plus petite vitesse de corrosion, ensuite la deuxième valeur obtenue c'est celle de l'échantillon anodisé dans l'électrolyte qui a 5% d'acide sulfurique, après on a l'échantillon revêtu à 20% de concentration d'acide, enfin on a la résistance de polarisation la plus faible c'est celui de l'échantillon anodisé à 30 % de concentration d'acide.

Dans la littérature l'anodisation des alliages d'aluminium contribuent à l'amélioration de la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium mais dans notre étude ce n'est pas le cas parce que l'échantillon de référence qui n'a pas été revêtu par une couche anodique donne le meilleur résultat pendant les tests électrochimiques de la corrosion soit $R_p = 145742.82\Omega/\text{cm}^2$.

III.3.5 Analyse des résultats

Selon la réf [64] la validité des résultats obtenus est fortement dépendante des conditions expérimentales dans lesquelles les matériaux dentaires sont testés (nature de l'électrolyte, intervalle de potentiel choisi, vitesse de balayage, degré de polissage de l'échantillon) et il est nécessaire d'en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

Donc on peut relier les mauvais résultats obtenus pour les alliages anodisés **aux degrés de polissage** parce que l'alliage de référence a été bien poli par le papier abrasif jusqu'à une rugosité $R_a = 0.22 \mu\text{m}$, par contre les alliages anodisé il ne sont pas passé complètement au polissage et qui ont une rugosité moyenne $R_a = 0.43 \mu\text{m}$ (tableau III.3) et

Les résultats obtenus par le test électrochimique de corrosion ont une forte dépendance avec le degré de polissage.

Conclusion Générale

Conclusion et Perspectives

Les alliages d'aluminium ont l'avantage d'avoir une légère densité mais ils ont des propriétés mécaniques médiocres par rapport aux alliages ferreux, pour cette raison il est indispensable d'améliorer ses propriétés mécaniques.

Parmi les techniques de traitements de surface utilisés pour améliorer les caractéristiques mécaniques et les propriétés superficielles telles que la dureté et la résistance à la corrosion de l'aluminium et ces alliages, on a l'anodisation.

L'anodisation est un procédé électrochimique sert à transformer la couche superficielle de l'aluminium et ses alliages en matériau plus dur qui est l'alumine (Al_2O_3) par réaction chimique.

La concentration d'acide sulfurique qui est utilisé comme électrolyte d'anodisation dans notre travail influe sur les propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium tel que la dureté qui est un paramètre indicatif dans la tribologie. L'alliage revêtu dans un bain d'acide à 20% donne la meilleure dureté.

La validité des résultats obtenus par les tests électrochimique de corrosion dépendante des conditions expérimentales dans lesquelles les matériaux sont testés : nature de l'électrolyte, intervalle de potentiel choisi, vitesse de balayage, degré de polissage de l'échantillon et il est nécessaire d'en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

Pour que le test électrochimique de corrosion donne des résultats significatifs il faut bien choisir l'intervalle de potentiel et le degré de polissage, ce sont deux conditions souhaités à faire pour la prochaine étude.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Gérard. Hartmann. L'Aluminium historique. Larousse des industries, 2004.
- [2] Tho. G. Thompson. Porous anodic alumina. Fabrication characterization and application. Thin solid. Films; 29(1-2) -192-201, 1997
- [3] Groupe Pechiney, Mise en oeuvre et utilisation de l'aluminium et de ses alliages, Ed. Eyrolles, (1964)
- [4] M. Sara. Mémoire magister en physique. Université de Constantine 2007.
- [5] M. Bernard, *Cours de Chimie Minérale*, Ed. Dunod, 18 306-30
- [6] S. Wernick et R. Pinner, Les traitements de surface et la finition de l'aluminium et de ses alliages, Ed. Eyrolles, (1962)
- [7] P. Campestrini, Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique, Corrosion science 42 (2000), 1854
- [8] T. Sheppard, Extrusion of aluminium alloys, Kluwer academic publishers
- [9] V. Moutarlier, Contribution au remplacement du chrome hexavalent dans les procédés d'anodisation: électrolytes d'acide sulfurique contenant des inhibiteurs de corrosion, Thèse de l'UFR des sciences et techniques de l'université de Franche-Comté (2003)
- [10] Docteur de l'Université Henri Poincaré Nancy-I , Thèse,nancy université.
- [11] Société de vente Pechiney, l'anodisation de l'aluminium et de ses alliages (1973) 23.
- [12]J.S. Safrany, Anodisation de l'aluminium et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur.
- [13] C. Vargel, Le comportement de l'aluminium, Edition Dunod, (1999).
- [14] Y. Repelin, E. Husson, Etudes structurales d'alumines de transition. I-Alumines gamma et delta, Materials Research Bulletin 25 (1990), 611-621.

- [15] F. Snogan, Evaluation de la protection contre la corrosion de couches d'anodisation développées sur les alliages d'aluminium 7050 et 2024. Influence de dépôts de carbone pulvérulent, Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse (2002).
- [16] V. Moutarlier, Contribution au remplacement du chrome hexavalent dans les procédés d'anodisation : électrolytes d'acide sulfurique contenant des inhibiteurs de corrosion, Thèse de l'UFR des sciences et techniques de l'université de Franche-Comté (2003).
- [17] L. Markowitz, Hard anodic coatings on aluminum alloys: evaluation and control of porosity, *Metal Finishing* 90 (12) (1992), 19-24.
- [18] G.E. Thompson, Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, *Thin Solid Films* 297 (1997), 192-201.
- [19] J.A. Davies, B. Domeij, J.P.S Pringle, F. Brown, The migration of metal and oxygen during anodic film formation, *Journal of the Electrochemical Society* 112 (7) (1965), 675-80.
- [20] P. Campestrini, Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique, *Corrosion science* 42 (2000), 1854.
- [21] Chang, R.B., Hao, L., Comparative Study of the Effects of Sealing Processes on the Wear Resistance and the Sealing Quality of Hard Anodic Coating, *Metal Finishing*, 2000, 98, (5), p. 48-55.
- [22] Sheasby, P.G., Pinner, R., The surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys, 2001, ASM international, p. 327-400,405-410;744-818;985
- [23] Aluminum Anodizers Council, Anodizing Reference Guide, 2009, consulté le 15/10/09, Adresse Internet: http://www.anodizing.org/Reference/reference_guide.html.
- [24] Takahashi, H, Aluminum Anodizing, ASM Handbook Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Volume 13 A, 2003, ASM International, p. 736-740.
- [25] Wernick, S., Pinner, R., Le Traitement de Surface et la Finition de l'Aluminium et de ses Alliages, 1962, p. 597.
- [26] Diggle, J.W., Downie, T.C., Goulding, C. W., Anodic Oxide Films on Aluminum, 1968, Rutherford College of Technology, Newcastle upon Tyne, England, p. 365-405.
- [27] Thompson, G.E., Xu, Y., Skeldon, P., Shimizu, K., Han, S. H., Wood, G. C, Anodic oxidation of aluminium, *Philosophical Magazine Part B*, 1987. 55, (6), p. 651-667.
- [28] Safrany, J., Anodisation de l'Aluminium et de ses Alliages, *Technique de l'ingénieur*, 2008, consulté Adresse Internet: <http://www.techniques-ingenieur.fr/book/ml630/anodisation-de-l-aluminium-et-de-ses-alliages.html>.

- [29] W.A.Badawy, F.M. Al-Kharafy, The inhibition of the corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in chloride free aqueous media: part I. Passivation in acid solutions, *Corrosion Science*, 39(4) (1997), 681-700.
- [30] Z.Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminium, *Corrosion Science*, 41(9) (1999), 1743-1767.
- [31] J. Aklian, K. Lewis, Non chromate corrosion inhibitors for aluminium alloys, Patent WO 97/13888 (1997).
- [32] S.M. Cohen, Replacements for chromium. Pretreatments of aluminium, *Corrosion*, 51(1) (1995), 71-78.
- [33] M.W. Kendig and al., Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminium alloys, *Surface and Coatings Technology* 140 (2001), 58-66.
- [34] M.W. Kendig and al., The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES), *Corrosion Science* 34(1) (1993), 41-49.
- [35] K. Wefers, Mechanism of sealing of anodic oxide coatings on aluminium; Reasons for reinvestigation, literature, experimental, and results. *Aluminium* 49(8) (1973), 553-61.
- [36] C. Brault, Les anodisations des alliages d'aluminium. *Méthodes et Buts* 200-203.
- [37] P. Neufeld, H.O. Ali, Development of pore and cellular structures in anodic aluminum oxide films, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 48(5) (1970), 175-81.
- [38] C. Brault, Hard anodic oxidation of aluminum alloys and SPC, *Galvano-Organo*, 68(693) (1999) 302-306.
- [39] Aerts, T., Influence of the Anodizing Temperature on the Porosity and the Mechanical Properties of the Porous Anodic Oxide Film, *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201, p. 7310-7317
- [40] Brace, A.W., *The Technology of Anodizing Aluminium*, 2000, Interall Sri, Modena, Italy, p. 1-10; 21-30; 150-152.
- [41] Zumdahl, S.S., *Electrochimie in Chimie des Solutions*, CEC, 1998, Montreal, Canada, p. 381-423.
- [42] Xu, Y., Thompson G. E., Wood G.C., Mechanism of anodic film growth on aluminium, *Transactions of Institute of Metal Finishing*, 1985, 63, p. 98.
- [43] Brace, A.W., Baker, H., Incorporation of sulphate into anodic coatings using radioactive sulphur as tracer, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1963, 40,(1), p. 31-2.
- [44] Thompson, G.E., Wood, G.C., Porous Anodic Film Formation on Aluminium, *Nature*, 1981,290, p. 230-32.

- [45] Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Theohari, S., Dimogerontakis, T., Effect of Alloy Types on the Anodizing Process of Aluminum, *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200, p. 2634-2641.
- [46] Ono, S., Masuko, N., Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum, *Surface and Coatings Technology*, 2003, 170, p. 139-142.
- [47] Spooner, R.C., *Metal Industries*, 1950, 81, (13), p. 248-50.
- [48] Prati, A, Sacchi, F., Paolini, G., *Electroplating and Metal Finishing*, 1963, 16, (1), p. 2-8.
- [49] Brace, A., *Transactions of Institute of Metal Finishing*, 2002, 80, (6), p. 191.
- [50] Habazaki, H., The Behaviour of Iron During Anodic Oxidation of Sputtering-Deposited Al-Fe Alloys, *Corrosion Science*, 2001,43, p. 1393-1402.
- [51] Habazaki, H., Mobility of Copper Ions in Anodic Alumina Films, *Electrochimica acta*, 1997, 42, (17), p. 2627-2635.
- [52] Curioni, M., Macroscopic and Local Filming Behaviour of AA2024-T3 Aluminum Alloy During Anodizing in Sulfuric Acid Electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155, (8), p. C387-C395.
- [53] Iglersias-Rubianes, L., Garcia-Vergara, S.J., Skeldon, P., Thompson, GE., Ferguson, J., Beneke, M., Cyclic Oxidation Processes During Anodizing of Al-Cu Alloys, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, p. 7148-7157.
- [54] Crossland, A.C., Formation of Manganese-Rich Layers During Anodizing of Al-Mn Alloys, *Corrosion Science*, 1999, 41, p. 2053-2069
- [55] Bray, J.W., *Physical Metallurgy*, ASM Handbook Volume 2, Properties and Selection : Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 1990, ASM International, p. 3 -15.
- [56] Padilha, A.F., Plaut, R. L., *Work Hardening, Recovery, Recrystallization, and Grain Growth*, Handbook of Aluminum, Volume 2, D.S.M. George E.Totten, 2003, Mercel Dekker Inc, New-York, p. 193-200.
- [57] Zhu, H,Zhang, X., Couper, M. J., Dahle, A. K, The Formation of Streak Defects on Anodized Aluminum Extrusions, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2010, 6 (5), p. 46-51.
- [58] Zhu, H., Zhang, X., Couper, M. J., Dahle, A. K, Effect of Initial Microstructure on Surface Appearance of Anodized Aluminum Extrusions, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, 40 (13), p. 3264-3275.
- [59] Shimizu, K, Brown, G.M., Kobayashi, K, Skeldon, P., Thompson, GE.,Wood, G.C., *Revue ATB Métallurgie*, 1997, 31, p. 188.

- [60] Walmsleya, J.C., Simensenb, C. J., Bjarguma, A., Lapiqueb, F., Redfordb, K, The Structure and Impurities of Hard DC Anodic Layers on AA6060 Aluminium Alloy, The Journal of Adhesion, 2008, 84, p. 543-561.
- [61] N. Birbilis, R.G Buchheit, Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminium alloys: an experimental survey and discussion, Journal of the Electrochemical Society 152 (4) (2005) B140-B151.
- [62] Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74: approche multi-échelle de matériaux polyphasés Joffrey Tardelli , 2018.
- [63] Marc Blétry « Méthodes de caractérisation mécanique des matériaux » 2006-2007.
- [64] B. GROSGOGEAT, P. COLON, « la corrosion », support de Cours Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.