

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



UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention de master en Génie Mécanique

Option : Matériaux et traitement des surfaces

Thème :

Etude comparative entre l'anodisation et l'alodisation de l'alliage d'aluminium 7075-T6

Proposé par : M. GHERBI

Présenté par :

Dirigé par :Mme. HANNACHE

HADJI Youcef

ANNEE UNIVERSITAIRE 2012/2013

Remerciements .

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de la nouvelle I base de maintenance d'Air Algérie à dar-el Beidha.

En tout premier lieu, je remercie **DIEU ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour faire mon devoir.

J'exprime ma plus profonde reconnaissance et toute ma gratitude tout particulièrement à ma promotrice :Mme hanache pour leur encadrement, leurs conseils et encouragements. Votre rigueur scientifique, votre persévérance, sont pour moi des exemple.

Je tiens à remercier vivement :

- Mon professeur nacer E bacha d'avoir m'aider dans l'expérimentation
- A mon co-promoteur : Mr gherbi amar , chef de service d'atelier protection et traitement de surface .
- Tous les enseignants du département de génie mécanique.
- Monsieur tarabet du département d'ingéniering à la base de maintenance.
- La technicienne de laboratoire des sciences et matériaux, madame Bouafia Hanifa.
- Les techniciens du laboratoire d'usinage, monsieur Agoun Hakim et de celui du laboratoire de soudage

Sans oublier tous ceux qui ont participés de près et de loin à l'élaboration de ce projet, pour leur soutien inconditionnel.

DEDICACE

A mes Parents,

*Vous avez veillé sur moi depuis ma naissance jusqu'à ce que je devienne un homme. Vous m'avez assuré une vie digne ; vous avez manifesté beaucoup de sacrifices afin de me voir grandir devant vos yeux. Aujourd'hui, vient mon tour pour vous remercier en vous offrant ce travail qui est le fruit de vos sacrifices. **Maman, Papa,** je te dois toute ma vie !*

**"Seuls les faibles blâment leurs parents, leur race, l'époque où ils sont nées, le manque de chance ou les aléas du destin. Mais chacun d'entre nous a le pouvoir de dire :
« Voici ce que je suis aujourd'hui et voilà ce que je serai demain »."**

AMOUR LOUIS

A mes proches,

J'apprécie beaucoup la grande affection que vous tenez pour moi. A cette reconnaissance, je vous manifeste mes meilleurs sentiments en vous offrant le fruit de mon travail.

A mes amis,

" L'apprentissage de la vie, c'est de se donner les moyens de surmonter cette angoisse qu'on a d'elle, en se structurant, en prenant ses responsabilités, en se disciplinant."

BOTHOREL JEAN

Table des matières

Listes des figures.....	
Listes des tableaux.....	
Introduction	1

Chapitre I : traitements de surface d'anodisation et de conversion chimique

1. Traitement d'anodisation

Introduction.....	1
1.1 Surface issue de la transformation du métal	3
1.2 Mécanisme de formation des couches anodiques.....	4
1.3 Anodisation de type barrière	5
1.4 Anodisation de type poreux.....	5
1.5 Les étapes de l'anodisation de type poreux	6
1.6 Anodisation sulfurique	9
1.7 Paramètres d'anodisation	9
• La concentration en acide sulfurique	10
• Densité de courant.....	10
• Tension.....	10
• Température.....	10
• Durée d'anodisation.....	10
1.8 L'effet des éléments d'addition sur l'anodisation.....	11
1.9 Classement des aptitudes à l'anodisation	12
1.10 Le colmatage.....	13
1.10.1 le principe du colmatage	13
1.10.2 Le colmatage à l'eau bouillante	14

2. conversion chimique

Introduction.....	15
2.1 La chromatation.....	15
2.2 La phospho-chromatation	15
2.3 Mode de traitement.....	17

2.4 Principe du traitement de conversion.....	17
2.5 Propriétés des couches.....	18
2.6 Structure.....	18
2.7 Cas d'application des traitements conventionnelle de conversion chimique...	20

Chapitre II : préparation de surface

1. La surface idéale.....	21
2. L'adhérence	21
3. L'aspect.....	21
4. Principales opérations de préparation de surface	22
4.1 Dégraissage.....	22
4.1.2 Différents types de dégraissage.....	22
4.2 Décapage.....	23
4.2.1 Le décapage de l'aluminium et ses alliages	23
4.2.2 Les solutions alcalines	23

Chapitre III : la corrosion

Introduction.....	25
1. Aspect électrochimique de la corrosion des métaux.....	25
2. Diagramme d'équilibre électrochimique de pourbaix	26
3. Les principaux formes de corrosion des alliages d'aluminium	27
3.1 Corrosion atmosphérique de l'aluminium	27
3.2 Corrosion par piqûres	27
3.2.1 Mécanismes de corrosion par piqûres	28
3.2.2 Les équations correspondante à la corrosion par pique sont	29
3.3 Corrosion filiforme.....	29
3.5 La corrosion galvanique	30
3.7 Corrosion sous contraintes	31
4. la polarisation et la surtension de l'électrode.....	31
5. les courbes de polarisation	32
6. équations de tafel.....	34

Chapitre IV : méthodes expérimentales

Introduction.....	36
1. Composition chimique de l'alliage 7075 utilisé.....	36
2. Microstructure de l'alliage utilisé	36
3. Préparation de surface	37
• Le dégraissage	37
• Le décapage	38
• la neutralisation.....	38
4. L'anodisation.....	38
• Le matériel utilisé	39
• Cathodes utilisés	39
• Le montage	39
4.1 Préparation de la solution du bain	40
4.2 Les conditions du traitement	41
• La température	41
• La densité de courant	41
• Agitation du bain	41
• Le temps d'anodisation	41
4.3 L'occlusion	
➤ Calcul du temps de colmatage.....	
4.4 Caractérisation de l'épaisseur.....	42
4.5 Etude métallographique	43
• Le microscope optique	43
• Préparation métallographique	44
5. L'alodisation	46
5.1 Présentation du produit de l'alodine.....	46
5.2 Préparation de la solution	46
5.3 mode opératoire.....	46
5.4 Application	47
6. Teste de corrosion	47
6.1 Tests de perte en masse.....	47
7.1.1 Préparation de la solution de l'HCL	47

6.2 test de potentiodynamique	48
6.2.1 Matériel utilisé	48
6.2.1 Préparation des échantillons	50

Chapitre V : résultats et interprétation

1. Caractérisation de l'épaisseur.....	
➤ Interprétation des résultats :	
2. Métallographie.....	
➤ Anodisation.....	
➤ Chromatation(alodisation.....	
3. Tests de perte en masse.....	
3.1 L'immersion des échantillons	
3.2 Mesure de variation d'épaisseurs.....	
3.3 Calcul de la vitesse de corrosion.....	
➤ Interprétation des résultats de perte en masse	
3.4 Micrographie après le test de corrosion	
4. Tests de potentiodynamique	
4.1 Montage du système	
4.2 Les courbes obtenues	
➤ Interprétation des résultats du teste de potentiodynamique	
Conclusion générale	67

Introduction:

L'aluminium et ses alliages se recouvrent naturellement d'un film d'alumine (2 à 4nm) qui leur procure un bon comportement vis-à-vis de la tenue à la corrosion. Dans certains milieux, ce film est inefficace, et il est nécessaire de le renforcer, vu les besoins industriels, par des procédés multiples. L'anodisation est un traitement qui consiste à faire croître une couche d'alumine qui va, en plus d'améliorer la tenue à la corrosion, améliorer la dureté, la résistance à l'abrasion et une possibilité de coloration de la surface.

Dans cette étude on a travaillé avec l'alliage d'aluminium 7075 à l'état T6 (, utilisé en aéronautique et en aérospatial pour ses hautes propriétés mécaniques et sa légèreté. Les pièces qui doivent supporter des contraintes élevées sont malheureusement soumises, durant leur fonctionnement à la corrosion causée par l'environnement, ceci diminue leur durée de vie et par conséquent il y aura des répercussions sur la sécurité et sur l'économie de l'entreprise concernée. Pour cette raison, il est nécessaire de chercher le moyen le plus fiable pour lutter contre ce problème.

Cette étude a donc pour objectif d'appliquer, de caractériser et de comparer deux types de procédés de traitements de surface :

- L'anodisation qui est un traitement électrochimique
- la chromatisation qui est un traitement de conversion chimique.

L'anodisation est effectuée, à partir d'une petite installation mise en œuvre au niveau du laboratoire de SDM, sur des échantillons de l'alliage fournis par Air Algérie, avec des conditions appropriées, après une recherche bibliographique. Une caractérisation des épaisseurs et de la microstructure des couches d'alumine obtenues, a été faite au laboratoire LTSM.

Alors que le traitement de chromatisation a été réalisé avec un produit à base de Cr utilisé dans l'aviation appelé alodine avec des conditions normalisées.

La propriété recherchée par notre étude est la résistance à la corrosion. Pour mettre en valeur et comparer les deux traitements de surface nous avons utilisé deux méthodes :

- La perte en masse
- Le test de potentiel-dynamique

Ce mémoire s'articulera autour de cinq chapitres théorique et pratique.

La partie théorique

- Chapitre 1 : traitements de surface d'anodisation et de conversion chimique.
- Chapitre 2 : préparation de surface.
- Chapitre 3 : étude de corrosion.

La partie pratique

- Chapitre 4 : méthodes expérimentale.
- Chapitre 5 : résultats et interprétations.

Chapitre I : traitements de surface d'anodisation Et de conversion chimique

Chapitre I : traitements de surface d'anodisation

Et de conversion chimique

1. Traitement d'anodisation :

Introduction :

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 contenant un acide dilué, réagissent avec l'eau pour former à la surface du métal une couche d'oxyde, leur conférant ainsi leur bonne résistance à la corrosion.

1.1 Surface issue de la transformation du métal :

L'aluminium utilisé industriellement est issu de procédés de transformations divers (filage, laminage, usinage, tréfilage, emboutissage...) laissant en surface des résidus, tels que les lubrifiants, qui vont parfois réagir chimiquement avec le métal.

Par ailleurs, l'aluminium peut subir un certain nombre de traitement thermiques qui, outre le renforcement de l'oxyde naturel, vont entraîner la ségrégation de certains éléments vers la surface du métal. C'est en particulier le cas du magnésium .

En outre, le conditionnement des demi-produits, leur manutention et leur stockage peuvent être à l'origine de nombreuses contaminations superficielles[6].

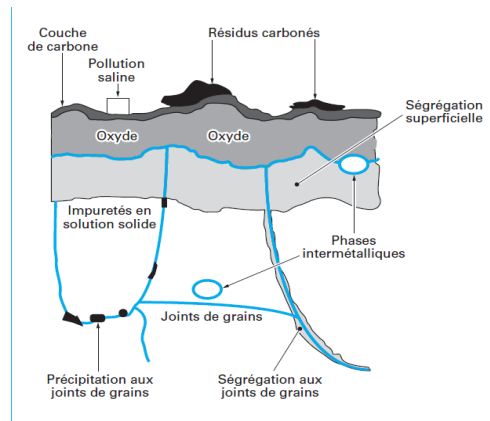
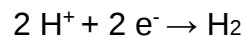


Figure 1 : Représentation schématique de la « surface » de l'aluminium

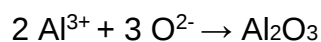
1.2 Mécanisme de formation des couches anodiques :

L'électrolyse en milieu aqueux et sous courant continu produit normalement un dégagement gazeux aux deux électrodes (hydrogène à la cathode, oxygène à l'anode). En revanche, si l'on utilise de l'aluminium comme anode, aucun dégagement gazeux n'est observé sur celle-ci, alors que l'hydrogène est toujours visible à la cathode.

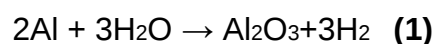
- A la cathode, un dégagement d'hydrogène provenant de la réduction des protons à lieu selon la réaction :



- A l'anode, plusieurs étapes sont proposées pour former l'oxyde d'aluminium :



La réaction globale d'oxydation anodique de l'aluminium en milieu acide habituellement avancée est :



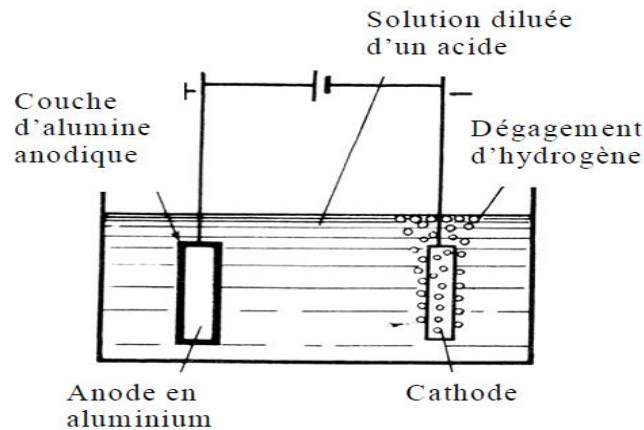


Figure 2 : mécanisme d'anodisation.

L'alumine Al_2O_3 est alors formée à la surface, il est anhydre et amorphe et selon l'action dissolvante du milieu, on obtiendra des couches anodiques à caractère barrière ou à caractère poreux [8]

1.3 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...) 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. Celle-ci s'oppose rapidement au passage des ions. Le processus d'oxydation est donc non évolutif.. La couche barrière est finalement compacte, exempte de porosité et très mince.

1.4 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 **(1)**;
- 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 la couche.

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 école de Manchester [6]), on peut schématiser le processus en plusieurs étapes:

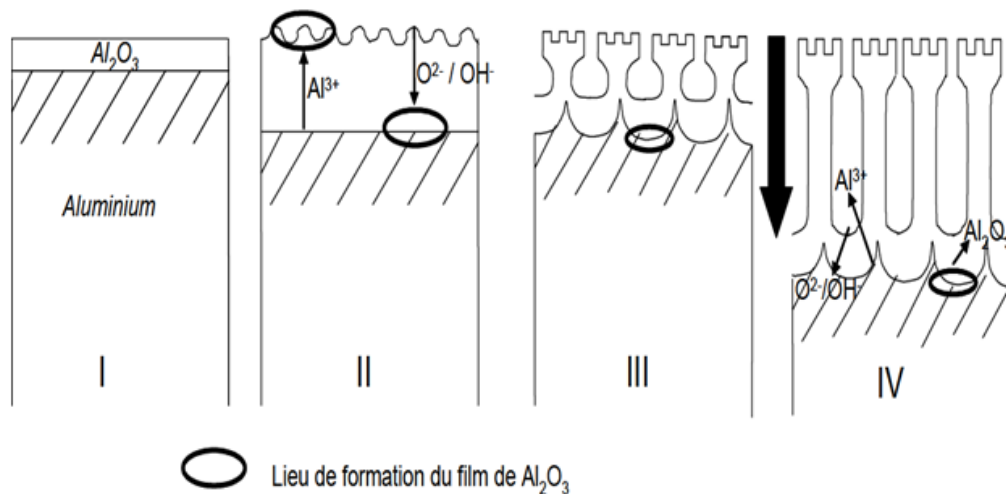


Figure 3 : Représentation schématique de l'initiation d'une couche poreuse

1.5 Les étapes de l'anodisation de type poreux[8] :

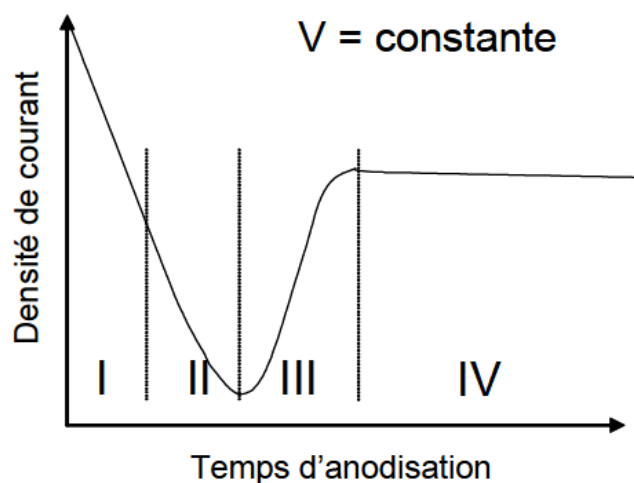


Figure 4 : les différentes étapes d'anodisation poreuses[8]

Etape I : Dès l'application d'une tension (ou d'une densité de courant), la couche barrière se forme à la surface du substrat. 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.

La couche d'oxyde anodique obtenue possède donc une structure duplex constituée d'une couche interne mince, dense et diélectrique appelée couche barrière, et d'une couche externe épaisse et poreuse dite en nid d'abeille. La modification des conditions opératoires conduit à des structures variables des couches anodiques, ce qui est de première importance car les propriétés macroscopiques (tenue à la corrosion, résistance à la rayure...) s'en trouveront affectées

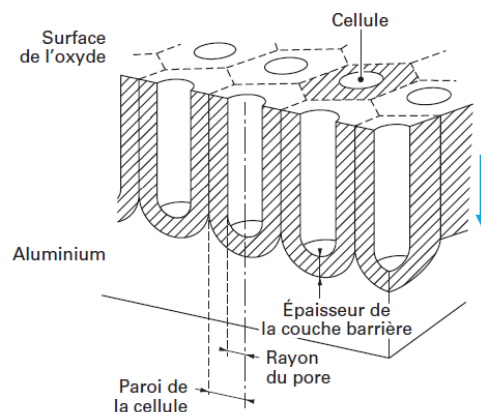


Figure 5 : Couche poreuse non colmatée

Des travaux réalisés par Keller et coll [6]. ont de plus montré, à partir d'observations réalisées par microscopie électronique en transmission, que la couche poreuse présente une structure colonnaire identique avec les acides chromique, phosphorique, oxalique et sulfurique et que les dimensions des pores dépendent des conditions de formation. Le nombre de pores formés dans les couches d'anodisation est plus important pour une anodisation dans l'acide sulfurique ($77.109 \text{ pores.cm}^{-2}$) que dans l'acide chromique ($22.109 \text{ pores.cm}^{-2}$) ou phosphorique ($19.109 \text{ pores.cm}^{-2}$) et le diamètre des pores est respectivement de 120, 240 et 330 Å. La taille des cellules et des pores augmente avec la tension appliquée lors de la formation de la

couche. L'épaisseur de la couche barrière dépend essentiellement de la composition de l'électrolyte et de la tension lors de la formation avec un maximum de 14 Å/V.

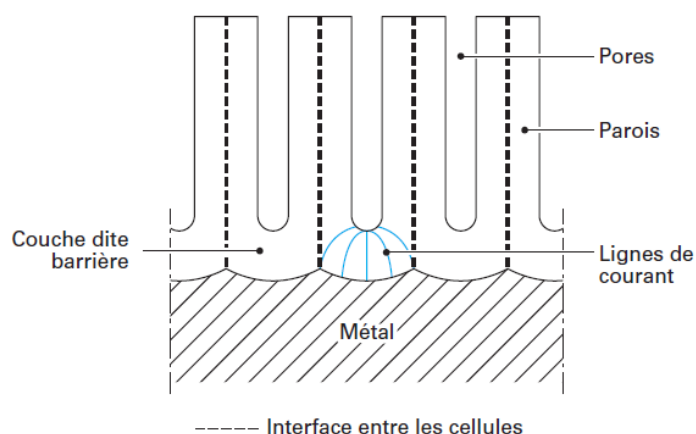


Figure 6 : Coupe schématique de la structure poreuse d'une couche d'oxyde

Même si les épaisseurs obtenues par anodisation sont considérablement plus élevées que l'épaisseur moyenne de l'oxyde naturel, il n'est pas possible de poursuivre le processus de croissance indéfiniment. En effet, la résistance électrique de la couche augmente progressivement avec son épaisseur, d'où le ralentissement de sa formation sous l'action du courant. Un équilibre finit par s'établir entre la formation de la couche et sa dissolution chimique par le bain. Les épaisseurs maximales varient selon les électrolytes utilisés, l'anodisation en milieu sulfurique étant un cas Particulier qui permet, dans certaines conditions, d'atteindre plusieurs dizaines de micromètres[6].

Condition d'anodisation		Nombre de pores (en 10^9 /cm 2)	Epaisseur de la couche barrière (nm/v)
électrolyte	tension		
Acide sulfurique 15%'en masse)à 10°C	15	76	1.00
	20	52	
	30	28	
Acide oxalique 2%(en masse) à 25°C	20	35	1.18
	40	11	
	60	6	
Acide chromique 3%(en masse) à 50°C	20	22	1.19
	40	8	
	60	4	
Acide phosphorique 4% à 25°C	20	19	1.25
	40	8	
	60	4	

Tableau 1 : densité surfacique des pores et épaisseur des couches barrière de diverses couche anodique

1.6 Anodisation sulfurique :

Brevetée pour la première fois en Angleterre en 1927, l'anodisation en milieu sulfurique est aujourd'hui la plus répandue industriellement, essentiellement pour trois raisons :

- le faible coût de l'électrolyte ;
- le large domaine d'utilisation du procédé ;
- la maîtrise aisée des paramètres de traitement.. Selon la fonction recherchée, on classe l'anodisation sulfurique en 3 grandes catégories :

1. l'anodisation de décoration et pour application optique (réflecteurs) .
2. l'anodisation de protection (en particulier dans le domaine de l'architecture) .
3. anodisation dure.

1.7 Paramètres d'anodisation^[7] :

L'influence des paramètres d'anodisation peut être considérable sur les propriétés finales des couches, il est par conséquent important d'en comprendre les principaux effets.

• La concentration en acide sulfurique :

La concentration est située entre 180 et 200 g/L H_2SO_4 pour trouver le meilleur compromis entre la conductivité du bain (figure 7) et la dissolution chimique de l'oxyde. Des concentrations trop élevées conduisent à une attaque excessive de la couche, alors que des concentrations trop basses nécessitent une tension d'anodisation plus importante

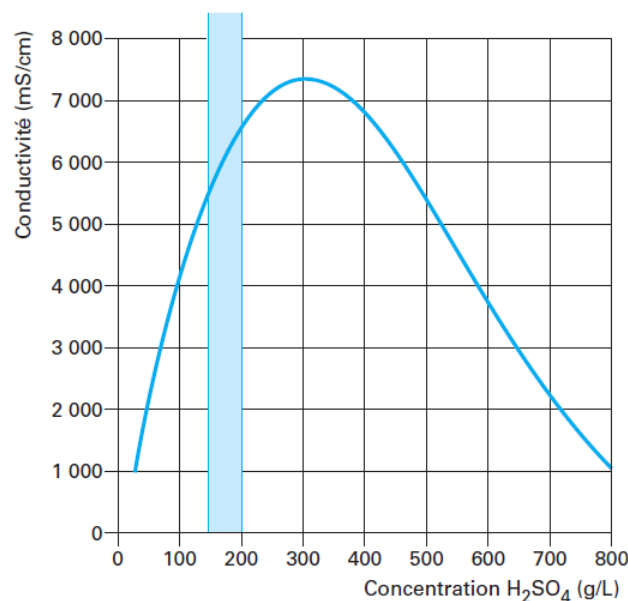


Figure 7 : Conductivité d'une solution d'acide sulfurique en fonction de sa concentration

- **Densité de courant :**

Plus la densité de courant est élevée, plus l'anodisation se fait rapidement. Une densité de courant trop faible entraîne un temps d'anodisation beaucoup trop long et permet à l'électrolyte de dissoudre plus rapidement la couche formée, ce qui entraîne :

- Un revêtement mou et une faible résistance à l'usure.
- Une épaisseur du revêtement plus faible que prévue.

Une densité de courant très élevée (par rapport aux conditions à respecter) entraîne une surchauffe de la surface et se traduit par des revêtements fins et mous, avec parfois des brûlures.

- **Tension :**

Après environ 12.5μ, les effets de la tension sur la densité de courant commencent à être perceptibles, avec une densité de courant qui décroît tandis que le revêtement se forme, l'augmentation de la tension nécessaire pour maintenir la densité de courant dépend de l'alliage.

- **Température :**

La fourchette de température appropriée pour l'anodisation sulfurique se situe entre 18 et 29°. Des températures supérieures rendent les revêtements mous et peu épais. Des températures inférieures réduisent le rendement de l'anodisation. La pièce à anodiser et la solution doivent être à la température appropriée tout au long de l'anodisation.

- **Durée d'anodisation :**

Une durée d'anodisation trop longue entraîne la dissolution ou la dégradation du revêtement. Il faut donc opérer le plus vite possible. Pour se faire :

- Sélectionner ou fabriquer un outillage qui couvrira, si possible, la surface totale à traiter.
- Prévoir une alimentation suffisante en solution.
- Utiliser une unité de puissance avec ampérage suffisant.
- Utiliser la tension de façon à obtenir une densité de courant optimale.
- Maintenir l'outillage en contact constant avec la pièce.

L'expérience a montré que le temps idéal d'anodisation sulfurique pour avoir une meilleure protection contre la corrosion est 40min dans les meilleures conditions.

1.8 L'effet des éléments d'addition sur l'anodisation :

Des différences notables existent quant à l'aptitude à l'anodisation sulfurique des divers alliages d'aluminium. Le rôle des constituants de l'alliage sera différent selon que :

– **les éléments d'addition sont en solution solide :**

Si cette dernière est homogène, les constituants se comporteront à l'anodisation selon leurs propriétés propres. Par exemple, le cuivre, le zinc et le magnésium altéreront peu l'aspect des couches

– **les éléments d'addition ne sont pas en solution solide :**

sous forme de combinaisons métalliques présentes dans le grain ou aux joints de grains. Non seulement la nature, mais aussi la taille, la forme et la répartition de ces précipités influencera les propriétés de couches.

Deux cas se présentent :

- le précipité est oxydé ou dissous plus rapidement que la matrice (exemple : CuAl_2) ; les couches formées présentent une porosité élevée et offrent une protection médiocre contre la corrosion,
- le précipité est moins réactif que la matrice, voire inerte (exemple : Al_5Mg_8) ; il se retrouve incorporé dans la couche, provoquant sa coloration plus ou moins marquée selon l'épaisseur de l'oxyde et la concentration en précipité

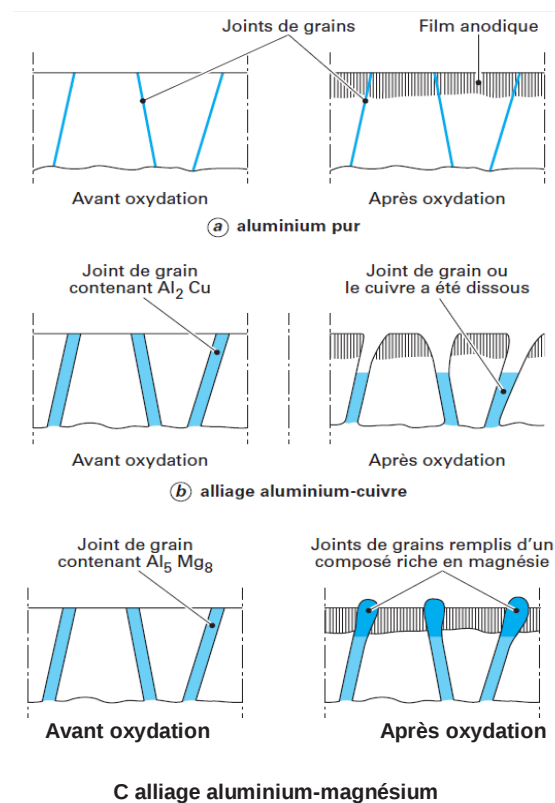


Figure 8 : influence de différents précipités sur l'anodisation.

1.9 Classement des aptitudes à l'anodisation :

Alliage	Catégorie	Nature et aspect de la couche	Qualité
La série 1000	Décoration et protection	Transparente si le métal est pur et coloré par le fer et si	bonne
La série 2000	protection	Poreuse, faible épaisseur	Mauvaise
La série 3000	Décoration et protection	Gris-brun	Bonne
La série 5000	Décoration et protection	Grisâtre/jaunâtre	Bonne
La série 6000	Décoration et protection	Structure métallurgique très régulière	Bonne
La série 7000	protection	Gris claire	Bonne sauf le 7075

Tableau 2 : aptitude des différentes séries d'alliages d'aluminium à l'anodisation

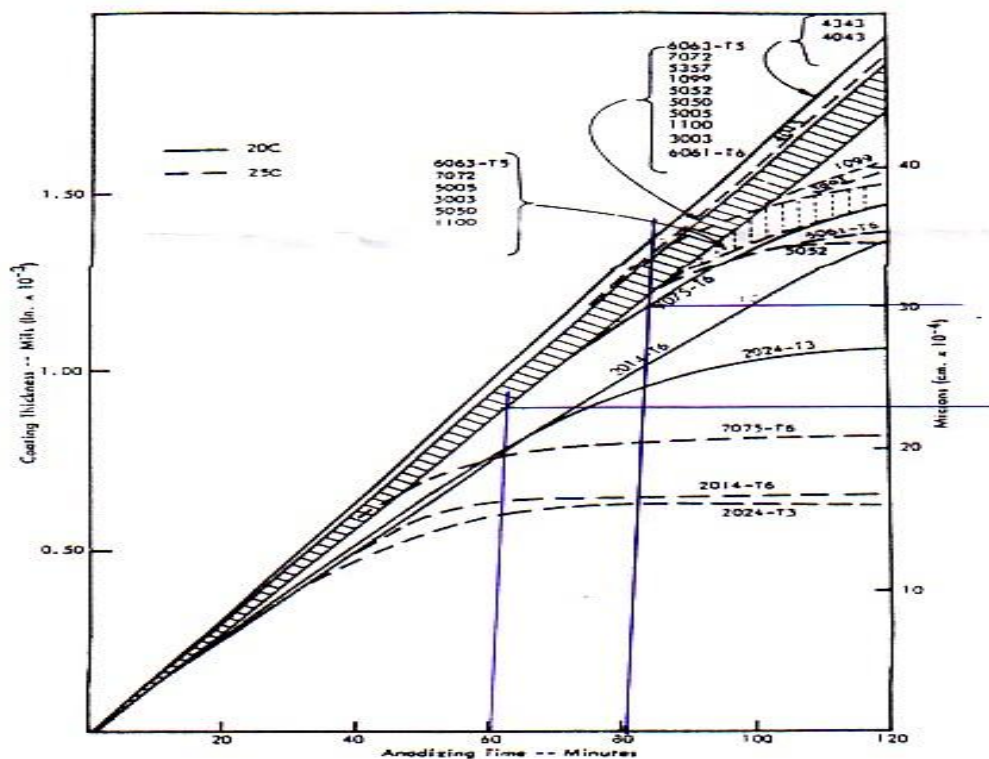


Figure 9 : Epaisseur de la couche anodique en fonction du temps pour différents Alliages d'aluminium

La figure (9) est une bonne illustration de l'aptitude des alliages de corroyage au processus d'anodisation sulfurique. On y constate en effet que les alliages contenant du cuivre donnent des épaisseurs de couche limitées

Il est faut particulièrement noter l'influence significative de la température sur l'épaisseur des couches, car agissant directement sur la vitesse de dissolution des précipités au cuivre[7].

1.10 Le colmatage :

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

1.10.1 Principe du colmatage :

Les films anodiques formés sur l'aluminium sont très sensibles à l'atmosphère environnante du fait de leur forte porosité et sont ainsi sujets aux agressions extérieures qui entraînent une dégradation précoce. Afin d'augmenter la résistance à la corrosion de la couche anodique, il importe de modifier la porosité. Cette opération est appelée colmatage. Le mécanisme de colmatage généralement retenu est l'hydratation de l'oxyde d'aluminium. La modification de la couche consiste à la transformation de l'alumine anhydre formé lors de l'anodisation en alumine monohydraté (boehmite). Cette opération s'accompagne d'un gonflement de la couche et par conséquent de la fermeture partielle des pores (figure 10). La réaction de base du colmatage hydrothermique peut s'écrire de la façon suivante :

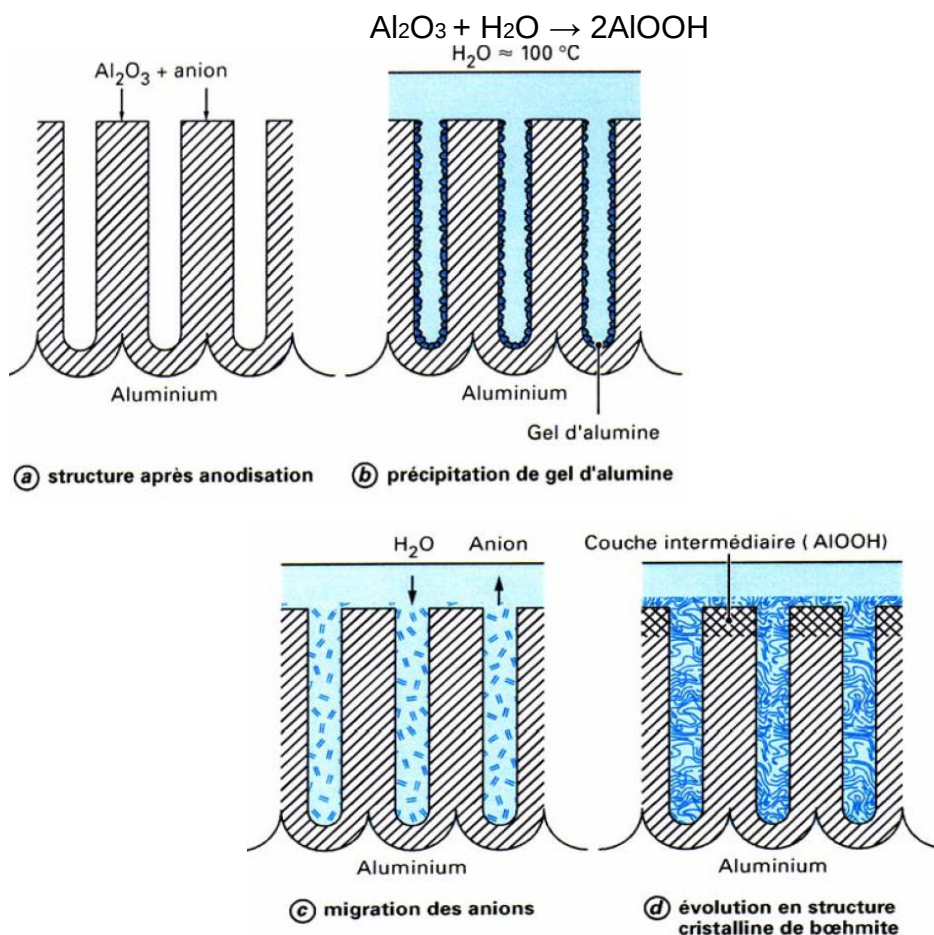


Figure 10 : Mécanisme de colmatage à l'eau bouillante d'une couche anodique

En pratique, le colmatage consiste à immerger le matériau à anodiser dans une solution aqueuse contenant certains additifs pendant un temps et une température fixés.

1.10.2 Le colmatage à l'eau bouillante :

Le colmatage à l'eau bouillante, qui a l'avantage de ne pas utiliser de substances nocives et permet d'améliorer de façon significative la résistance à la corrosion des couches d'anodisation lorsqu'il est bien contrôlé : le colmatage doit s'effectuer dans de l'eau déminéralisée dont la température minimale est de 96 °C et le pH compris entre 5,5 et 6,5. La qualité de l'eau utilisée est importante pour la réussite de l'opération, certaines impuretés étant connues comme néfastes à très faible teneur.

Le temps de colmatage est calculé par apport à l'épaisseur de la couche obtenu (2min pour chaque micron d'alumine formé)[8].

2. conversion chimique :

Introduction :

Les alliages d'aluminium sont, selon les nuances, plus ou moins sensibles à différents types de traitement et revêtements sont appliqués sur les surfaces et en particulier les traitements de conversion chimique.

Les applications des traitements de conversion dans différents secteurs industriels, transport, bâtiment, emballage, mécanique électroménager, etc..., sont justifiées par les propriétés conférées aux surfaces traitées : adhérence de revêtement organique (vernis, peinture, adhésifs), protection contre la corrosion, conductivité électrique, etc.

Deux grands types de conversion sont employés sur les alliages d'aluminium : la chromatisation (incolore ou jaune) et la phospho-chromatisation (ou la chromatisation verte), les premiers traitements de ce type ont été mis au point dès 1936 pour le secteur aéronautique.

Avant chaque traitement, la surface du métal subit une préparation : dégraissage, décapage, neutralisation, rinçage et séchage.

2.1 La chromatisation :

La chromatisation est un traitement de conversion chimique pouvant être appliqué par immersion ou par aspersion à partir d'une solution contenant du chrome hexavalent comme constituant principal. Elle permet de former des couches complexes d'oxydes et de sels de chrome sur des revêtements électrolytiques de métaux communs tels que l'aluminium. Ce procédé confère au matériau des propriétés fonctionnelles intéressantes comme :

- une amélioration de la résistance à la corrosion
- une excellente base d'accrochage pour les finitions organiques.

2.2 La phospho-chromatisation :

Les principaux constituants des bains permettent l'obtention de ce revêtement sont respectivement :

- Le chrome : hexavalent introduit soit sous forme d'acide chromique, soit de chromate ou bichromate à condition que l'acidité de la solution permette l'activation de la surface métallique.
- L'acide phosphorique ou les phosphates.
- Les fluorures qui sont ajoutés de manière à régler les poids de la couche.

Ceux-ci sont introduits sous forme d'acide fluoydrique, de sels, de produits fluorés complexes. La quantité de fluorure contenue dans le bain permet la transformation de la couche pouvant aller d'un vert clair à un blanc poudreux. Des analyses réalisées sur la couche de conversion ont permis de montrer que celle-ci serait composée d'un phosphate de chrome hydraté (constituant principal), d'un oxyde de chrome au voisinage du métal de base et d'un mélange de fluorure d'aluminium et d'alumine.

Ces couches présentent une bonne résistance à la corrosion combinée à une très bonne adhérence à la peinture.

- **Conditions de traitement :**

	chromatation	Phospho-chromatation
Composition type	Cro ₃ HF ou dérivé fluoré Ferricyanure deK	Cro ₃ H ₃ PO ₄ HF
PH	1.5 à 2	2
température	20 à 30 c°	40 à 60 c°
durée	1 à 3 min	1 à 2 min

Tableau 3 : les conditions classique d'élaboration des couches de chromation et phospho-chromatation[7].

Les couche rincées (voie A sur la figure 11) sont habituellement déposées sur les pièces corroyées, les pièces moulées et les bobines d'aluminium filé et laminé. Les couche non rincées (voie B sur la figure 11) sont déposées sur les bobines d'aluminium en feuilles destinées à recevoir immédiatement après une couche de peinture ou un revêtement adhésif.

Le séchage de la couche doit être réalisé à une température limitée (indiqué sur la figure 13) pour éviter une déshydrations trop importante et une fissuration éventuelle de la couche et donc une altération de leur pouvoir protecteur.

A la fin du traitement si aucun post traitement comme une peinture n'est appliqué, la couche est fragile et il est nécessaire de laisser heures avant de la manipuler[7].

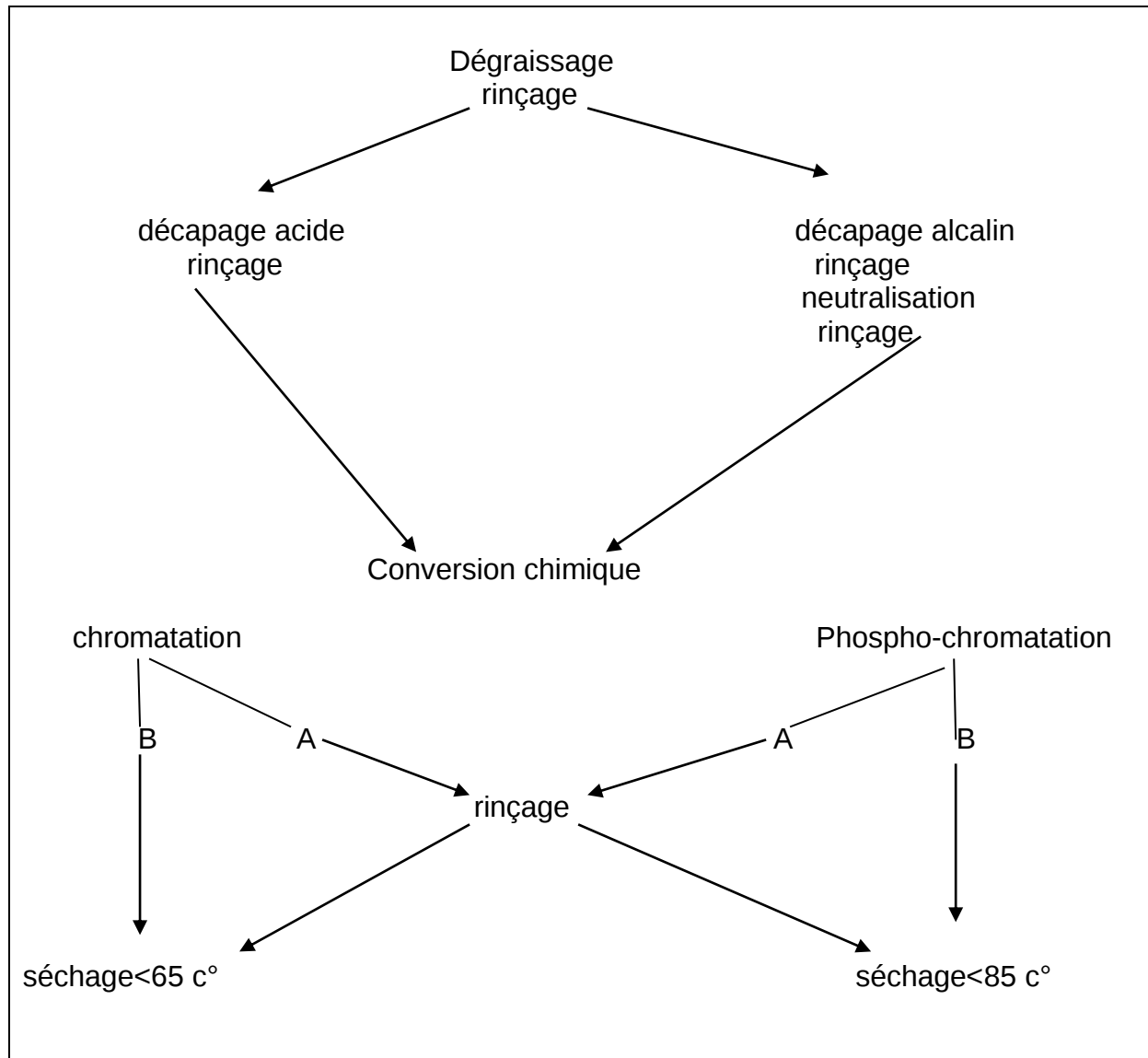


Figure 11 : gamme type de conversion chimique

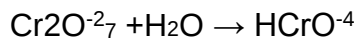
2.3 Mode de traitement :

Les traitements de conversion décrits ci-dessus peuvent être réalisés :

- Par immersion (selon la gamme détaillée en figure 1).
- Par aspersion en tunnel.
- En continu sur des feuilles.
- A la brosse ou en gel pour une application local

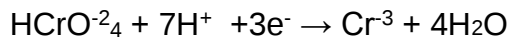
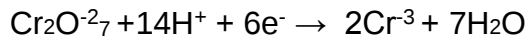
2.4 Principe du traitement de conversion :

Au PH de la solution de chromatisation, la dissolution de l'anhydride chromique conduit à la formation de HCrO^{-4} ou $\text{Cr}_2\text{O}^{-2}_7$



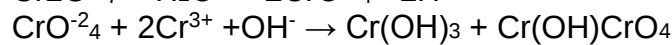
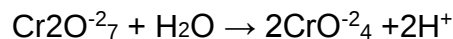
Dans une première phase. Il y a attaque du substrat :

1)



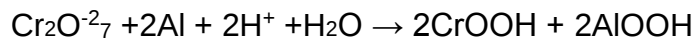
Dans une seconde phase l'alcalinisation à l'interface substrat/solution conduit à la transformation des bichromates en chromates et à la précipitation d'hydroxyde gélatineux :

2)



Le cation du métal de base participe également à l'édification de la couche.

3)



Le composé AlOOH serait ensuite dissous par l'acide fluorhydrique, laissant en surface le composé CrOOH moins soluble.

Ainsi il se forme sur la surface du substrat une couche composée d'hydroxydes et hydroxyde de chrome et d'aluminium.

2.5 Propriétés des couches :

Pour expliquer les propriétés de protection contre la corrosion apportées par les couches de chromatisation. La contribution des 3 effets a été postulée :

- Effet barrière, la couche étant assez inerte et jouerait un rôle barrière
- Effet hydrophobe joué par la couche
- Effet inhibiteur joué par le chrome hexavalent qui protégerait les points faibles et limiterait la propagation des piqures émergentes

2.6 Structure^[11] :

La couche de conversion, lorsqu'elle vient d'être formée, ressemble à un gel mou, gélatineux, amorphe et relativement poreux, favorisant l'accrochage des matières organiques. Le séchage durcit lentement le film. Un séchage trop important (supérieur à 60-80 °C) provoque une déshydratation du film et la formation de

fissures importantes . Après quelques heures, la couche devient quasiment hydrophobe, rendant l'accrochage d'une couche supplémentaire plus difficile. Mais le temps d'immersion dans la solution de chromatisation est aussi un paramètre important qui accentue la formation de fissures (figure 12).

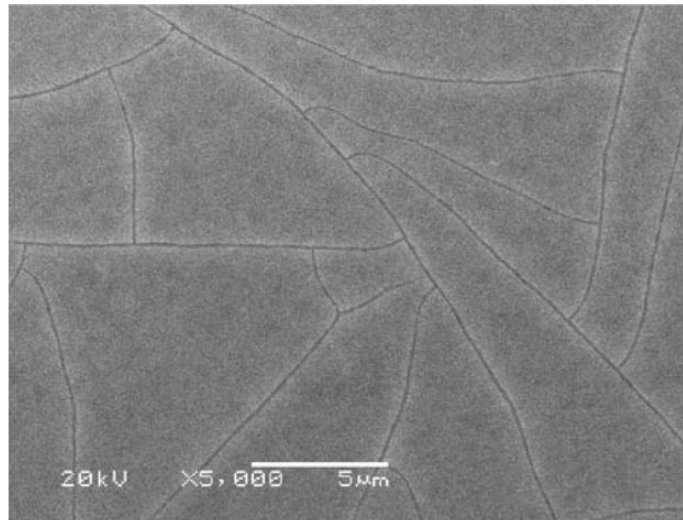


Figure 12 : **Observation en surface d'une couche de chromatisation après Séchage[11]**

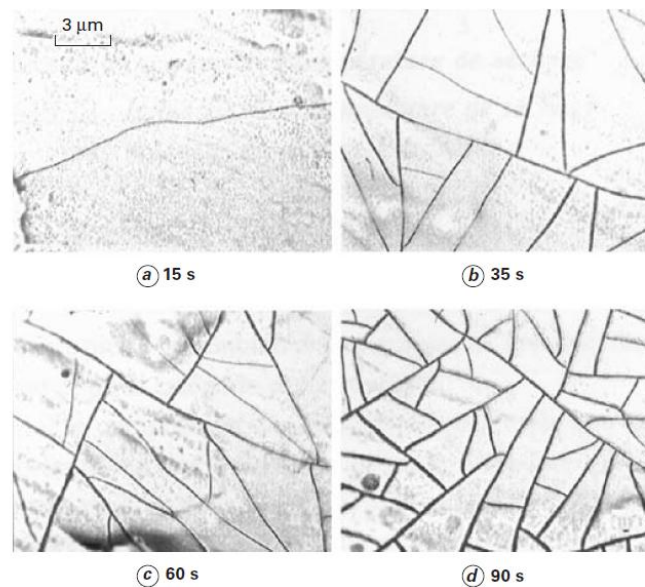


Figure 13 : **Évolution des fissures d'une couche de chromatisation en fonction du temps d'immersion[11].**

2.7 Cas d'application des traitements conventionnelle de conversion chimique :

Les propriétés décrits ci-dessus permettent de définir les principaux cas d'application des traitements de chromatisation et de phospho-chromatisation.

- Pour préparer la surface de pièce dont la protection est apportée par la peinture
- Pour protéger pièce au cours des opérations de fabrication (stockage, transport entre différents sites, etc.)
- Pour réparer localement des pièces dont la protection initial a été localement endommager (beaucoup plus facile de mise en œuvre qu'une réparation par anodisation).
- Pour des pièces qui nécessitent des propriétés de protection contre la corrosion et de conductivité électrique.
- Pour protéger des matériaux qui ont une bonne résistance intrinsèque à la corrosion (série 5000 et 6000)

Chapitre II : Préparation de surface

Chapitre II : Préparation de surface

La préparation de surface, est une opération préalable utilisée le plus souvent, pour la mise en condition des surfaces de façon à les rendre aptes à recevoir une finition, une couche, un dépôt....., en éliminant les éléments gênants et la mise à nu du métal. Ainsi défini, le groupe des préparations de surfaces est constitué, pour l'essentiel, par les dégraissages, les décapages, les brillantages et les polissages. La maîtrise de cette préparation avant traitement de surface est essentielle dans la mesure où l'expérience démontre que 90 % des échecs en TS (problèmes d'aspect, d'adhérence, de tenue à la corrosion ...) sont imputables à une mauvaise préparation de surface.

Les opérations élémentaires de préparations de surface, n'agissent principalement que sur la rugosité pour les facteurs géométriques, sur la mouillabilité, sur la dureté et les contraintes superficielles pour les facteurs physiques, et sur la nature des composés superficiels pour les facteurs chimiques.

L'application envisagée détermine les qualités exigées, que la surface soit le métal de base issu d'une préparation de surface ou transformée par un traitement de surface.

1. Adhérence :

Pour assurer une bonne adhérence entre la surface à traité et la couche à faire adhérer il faut avoir la force de liaison suffisante. Pour que ces liaisons puissent se développer correctement, il faut éliminer de la surface graisse, eau, couche passivée, oxydes, sels résiduels, etc. Une bonne base d'adhérence est parfaitement mouillable, réactive donc sujette à s'oxyder ou à fixer toute pollution. C'est la raison pour laquelle les gammes prévoient, la plupart du temps, un délai maximal entre la préparation et le traitement suivant.

2. L'Aspect :

Pour les applications où l'aspect a de l'importance, il faut tenir compte de la transmission des états de surface : un revêtement ne peut pas toujours masquer les imperfections du métal de base et certaines techniques les amplifient ! Pour les revêtements transmettant la lumière à travers leur épaisseur, la préparation doit éliminer toute trace (marques de feutre, etc.) et ne pas créer de zones de teintes différentes.

3. États des surfaces à traiter :

La surface dont nous parlons est en fait un volume, avec des éléments étrangers sur le métal, dans la « peau » du métal et dans les imperfections de continuité du métal (joints de grains, fissures, porosité, jonctions et assemblage de pièces).

Ces éléments étrangers dépendent de l'origine de la pièce, ce sont :

— des oxydes et des scories de traitement ou d'usage à hautes températures (fonderie, laminage, brasure, reprise après traitement thermique) ;

- des « calamines » et des graisses brûlées (réhabilitation de pièces) ;
- des oxydes « naturels » et des couches de passivation (réhabilitation de pièces, reprise après stockage) ;
- des huiles et des graisses de lubrification ou de protection (usinage, estampage, reprise après stockage) ;
- des produits adsorbés (inhibiteur de corrosion par exemple) ;
- des poussières et des copeaux (polissage, usinage) ;
- des traces d'eau (réhabilitation de pièces) ;
- des sels minéraux (réhabilitation de pièces) ;
- quelquefois des micro-organismes (réhabilitation de pièces) ;
- des gaz dissous ou occlus (fonderie, traitement de surface) ;
- des revêtements provenant d'un traitement précédent (masque, pellicule de protection temporaire, métal, etc.) ;
- des éléments de la couche superficielle du métal écrouie ou non ;
- des bavures (traitement de surface, usinage)[4].

4. Principales opérations de préparation de surface[5] :

Pour préparer une surface, deux phases essentielles sont à considérer.

La première consiste à dégraisser la surface et donc à éliminer les graisses et les huiles superficielles. La seconde concerne le décapage dont l'objectif principal est la destruction des couches d'oxydes inter faciaux ou des hydroxydes éventuellement engendrés au cours de la phase précédente.

4.1 Dégraissage :

On cherche à éliminer dans cette opération, les graisses animales, végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent.

Le dégraissage s'effectue soit par dissolution en milieu de solvants organique, soit par saponification (donc en milieu alcalin), soit par émulsification à l'aide d'un tensioactif.

Dans la plupart des cas, on aura recours à une élévation de température suffisante pour ramollir la souillure grasse. De même un effet mécanique (jets, brosses, ultrasons, bulles de gaz émis par électrolyse) est souvent nécessaire.

Pour un dégraissage très poussé, il convient de faire suivre le dégraissage chimique d'un dégraissage électrolytique

4.1 Différents types de dégraissage :

- le dégraissage solvant, faisant appel au pouvoir dissolvant de liquides organiques divers : solvants chlorés, hydrocarbures, dérivés oxygénés ... Souvent utilisé en pré dégraissage dans le cas de pièces très grasses, il donne aux dégraissages chimiques et/ou électrochimiques postérieurs un maximum d'efficacité et une longévité plus importante
- le dégraissage en phase aqueuse ou semi-aqueuse, mettant en œuvre des solutions alcalines, neutres, émulsionnables ... Le dégraissage chimique met en jeu le mécanisme de la saponification et les phénomènes tensioactifs, associés

éventuellement à une polarisation de la pièce à traiter pour parfaire le traitement (dégraissage électrolytique)

— le dégraissage par voie mécanique qui utilise du dioxyde de carbone congelé ou la projection de billes de glace. Plutôt que de dégraissage, on devrait parler de décapage car il s'agit d'une abrasion de la surface ;

— le dégraissage UV-ozone qui, par l'action combinée des deux phénomènes, permet la rupture des liaisons des contaminants organiques et contribue à leur oxydation sous la forme d'eau et de dioxyde de carbone.

Seuls les dégraissages solvant et en phase aqueuse, sont répandus dans les industries mécaniques et métallurgique. Schématiquement, ils mettent en œuvre, de manière isolée ou conjointe, trois mécanismes d'action :

— la dissolution des graisses par un solvant organique ;

— la solubilisation des corps gras d'origine animale ou végétale (esters) par saponification dans des solutions alcalines ;

— l'émulsification des produits insaponifiables par utilisation de tensioactifs.

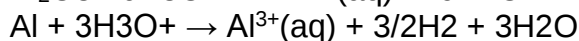
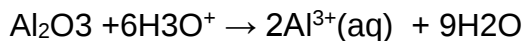
4.2 Décapage :

Le décapage chimique sert à l'élimination par voie chimique des couches d'oxydes formées lors de traitements thermiques et/ou mécaniques antérieurs (décalaminage). Le décapage chimique procède par la dissolution acide/base de l'oxyde superficiel puis par la corrosion généralisée du métal sous-jacent.

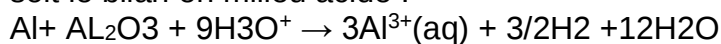
4.2.1 Le décapage de l'aluminium et ses alliages :

La particularité des métaux amphotères et leurs oxydes, tel l'alumine, est leur dissolution dans des solutions acides ou basiques, suivant les équations :

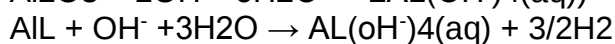
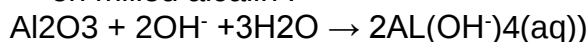
— en milieu acide



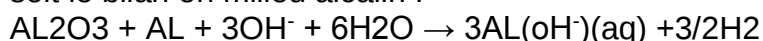
soit le bilan en milieu acide :



— en milieu alcalin :



soit le bilan en milieu alcalin :



Soulignons que les alliages d'aluminium sont nombreux et présentent des réactivités différentes selon la nature des éléments d'addition. Certains alliages sont très sensibles à la corrosion intergranulaire ou sous contrainte. La composition des joints joue donc un rôle prépondérant.

Afin de maîtriser la sévérité de l'attaque, le réactif de décapage devra donc être adapté à la composition superficielle du matériau à traiter ainsi qu'à son état métallique (recuit, écroui...).

Différentes solutions de décapage sont utilisées : acides ou alcalines

4.2.2 Les solutions alcalines :

Constituées essentiellement d'hydroxyde de sodium, ont un pouvoir de dissolution important et ne conviennent pas pour la préparation de pièces polies. L'interface métallique présente une clarté et une réflectance de la lumière très différente en fonction de la nature de l'alliage. Ainsi, certains éléments d'addition (Mg, Cu, Si) induisent la présence d'une couche résiduelle :

- alliages aluminium-magnésium : aspect gris clair ;
- alliages aluminium-cuivre : peau noire non adhérente composée de cuivre résiduel ;
- alliages aluminium-silicium : résidu gris peu adhérent. Un traitement en milieu acide (bain nitrique ou nitrofluorhydrique), neutralisation, complète généralement les opérations effectuées en milieu alcalin et permet l'élimination du film préjudiciable et non adhérent formé à la surface lors du décapage sodique de certains alliages.

Type de décapage	Composition	Conditions	Commentaires
Décapage alcalin 1	40 g/L NaOH 20 g/L gluconate de sodium	40 °C	Ne convient pas aux pièces minces ou présentant des retenues importantes.
Décapage alcalin 2	30 g/L Na ₃ PO ₄ 30 g/L Na ₂ CO ₃ 10 g/L gluconate de sodium 5 g/L N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ (triéthanolamine)	60 °C	• Difficultés pour solubiliser les éléments d'alliage en milieu alcalin engendrant un « film » en surface. • Nécessité de pratiquer un traitement acide complémentaire pour éliminer cette pellicule indésirable : — solution nitrique : 400 mL/L HNO₃ ; — solution nitrofluorhydrique : 450 mL/L HNO₃ 20 g/L NaF
Décapage alcalin 3	130 g/L NaOH 23 g/L Na ₂ SO ₃ 48 g/L N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ (triéthanolamine) 18 g/L aluminium dissous	30 °C	
Décapage sulfochromique	150 mL/L H ₂ SO ₄ 50 g/L CrO ₃	65 °C	Convient pour l'aluminium et les alliages Al-Cu, Al-Mg, Al-Mn, Al-Zn-Mg...
Décapage phosphorique	250 mL/L H ₃ PO ₄	90 °C	• Convient pour l'aluminium et les alliages Al-Mg
Décapage « triacide »	500 mL/L HNO ₃ 250 mL/L H ₂ SO ₄ 120 g/L NH ₄ HF ₂	-10 °C	• Convient aux alliages Al-Cu

Tableau 4 : Compositions de solutions de décapage pour l'aluminium et Ses alliages

Chapitre III : La corrosion

Chapitre III : la corrosion

Introduction

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

1. Aspect électrochimique de la corrosion des métaux :

La corrosion des métaux est une réaction d'oxydo-réduction, irréversible, de nature électrochimique entre un métal (ou alliage) et un agent oxydant contenu dans l'air, l'eau, ou une solution aqueuse. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



• Les réactions électrochimiques élémentaires de la corrosion.

A l'interface métal-solution, il y a transfert de charges électrique entraînant des réactions électrochimiques

L'atome du métal s'oxyde sous forme d'ions M^{n+} libérés dans la phase aqueuse



Le courant d'oxydation anodique qui en résulte i_A est orienté dans le sens.

Métal $\longrightarrow$ solution.

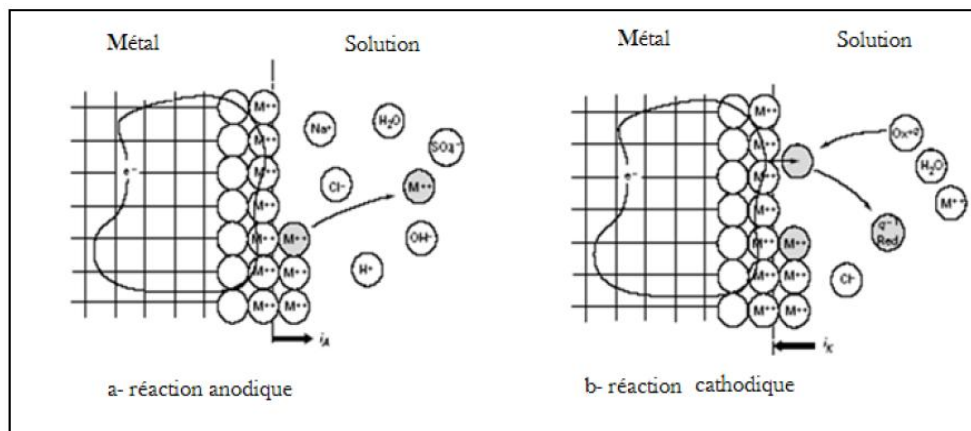


Figure 14 : Les réactions électrochimiques à l'interface métal-solution[14].

L'ion ou la molécule de la phase aqueuse est réduit, c'est-à-dire capté des électrons du métal pour se transformer en une autre espèce chimique, crée ainsi un flux d'électrons à l'intérieur du métal dans le sens

Métal $\longrightarrow$ solution



Cette réduction se traduit par un courant cathodique I_k , qui circule en sens inverse :
 Solution $\longrightarrow$ métal

Les électrons qui interagissent à l'interface métal-solution ne pénètrent pas dans la solution.

2. Diagramme d'équilibre électrochimique de pourbaix :

La corrosion aqueuse met en jeu des réactions chimiques et électrochimiques entre le métal et l'électrolyte en contact avec celui-ci. Le diagramme de Pourbaix ou diagramme d'équilibre potentiel-ph (figure 15) de l'aluminium illustre bien la propriété amphotère du métal : il est attaqué en milieu acide et en milieu alcalin.

Le diagramme est tracé pour un liquide (idéal), l'eau chimiquement pure à 25°C, pour un métal aussi pur que possible.

Le potentiel standard de l'aluminium est très électronégatif il vaut -1.66 V/ENH (volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène). Il s'agit donc d'un des métaux les plus faciles à oxyder, mais le pouvoir d'immunité de l'aluminium fait de lui un métal très peu sensible à la corrosion généralisée [8].

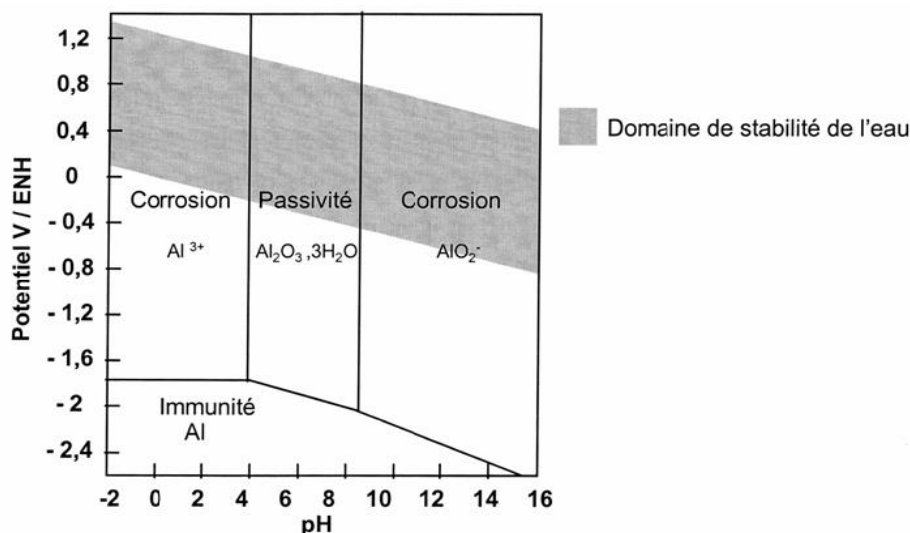


Figure 15 : Diagramme potentiel-pH de l'aluminium dans l'eau pure à 25°C

On peut distinguer de cette figure (17) trois domaines selon la variation du pH de l'électrolyte.

1. $pH < 4$: dissolution de l'aluminium et formation d'hydrogène et des ions trivalentes Al^{3+} , donc c'est un domaine de corrosion.
2. $4 < pH < 9$: l'aluminium tend à se recouvrir d'un film d'oxyde, qui peut conférer au métal un caractère passif plus ou moins prononcé.

3. $\text{PH} > 9$: est aussi un domaine de corrosion où on a une dissolution de l'aluminium et décomposition de l'eau et formation d'ions aluminate (AlO_2^-)

3. Les principales formes de corrosion des alliages d'aluminium :

La corrosion de l'aluminium peut se manifester sous plusieurs formes plus ou moins visible à l'œil nu. La prédominance d'une forme de corrosion dépendra d'un certain nombre de facteurs inhérents au métal (la composition des alliages, l'état de surface), au milieu (la teneur en oxygène, le PH, la température), et aux conditions d'emploi (le mode d'assemblage, les contraintes mécaniques)[1].

3.1 Corrosion atmosphérique de l'aluminium :

L'aluminium est un métal oxydable, ce qui ne veut pas dire que l'aluminium n'est pas un métal résistant à la corrosion. Une étude de longue durée [1] dans différents milieux montre que la corrosion atmosphérique moyenne est de $0,5 \mu\text{m/an}$ pour l'aluminium, 100 fois plus faible que pour l'acier, avec un minimum de $0,07 \mu\text{m/an}$ pour une atmosphère sèche (désertique), et un maximum de $1,7 \mu\text{m/an}$ pour une atmosphère marine très humide tableau(5).

Métal	Corrosion (en $\mu\text{m/an}$)		
	Moyenne	Minimale	Maximale
Al	0,5	0,07	1,7
Fe	47,7	0,82	373
Zn	2,26	0,44	17,5
Cu	1,66	0,09	6,16

Tableau 5 : résumé des résultats isocorrég [1]

3.2 Corrosion par piqûres :

Comme tous les métaux passifs dont la résistance à la corrosion dépend du pouvoir protecteur d'un film passif (aciers inoxydables, titane...), l'aluminium est sensible à la corrosion localisée par piqûres dans les milieux corrosifs sévères. Cela résulte d'une perte locale de passivité. La corrosion par piqûres se produit essentiellement dans des milieux aérés (oxygène dissous) et contenant des chlorures

3.2.1 Mécanismes de corrosion par piqûres :

Le mécanisme est résumé en deux étapes :

- **Amorçage des piqûres**

Les principales étapes sont :

- l'absorption de Cl^- dans les défauts de la couche d'oxyde ;
- la réduction lente de l'oxygène dissous aux sites cathodiques
- la rupture de la couche passive aux points faibles ;
- l'oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de rupture.

Ces étapes d'amorçage forment un grand nombre ($\approx 10^6/\text{cm}^2$) de micropiqûres

- **Propagation des piqûres**

La réaction cathodique limite et contrôle le phénomène de corrosion par piqûres (amorçage et propagation). Un plus grand nombre de piqûres vont se former dans les alliages contenant du cuivre et/ou des composés intermétalliques cathodiques, ce qui diminue la résistance à la corrosion par piqûres.

Pendant la propagation, la teneur en chlorures Cl^- des piqûres augmente car le transport du courant dans l'électrolyte est principalement assuré par le déplacement des ions Cl^-

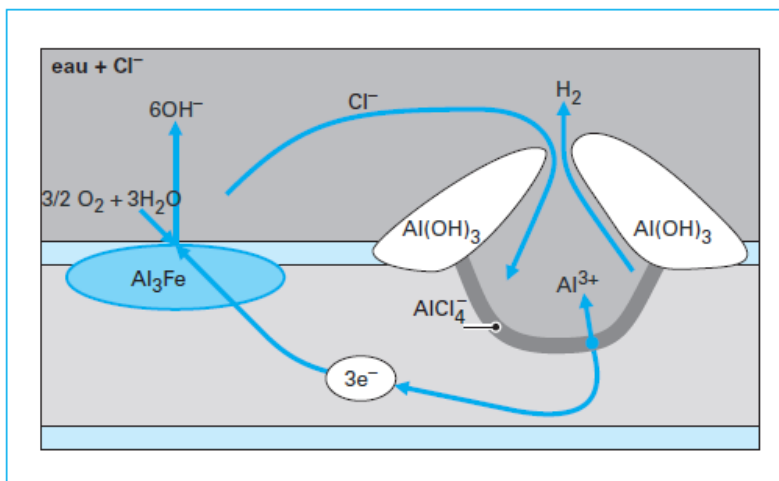


Figure 16 : Propagation autocatalytique des piqûres

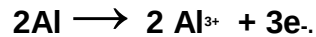
Dans cette solution concentrée en Cl^- , une couche de complexe chlorurée se forme au fond des piqûres à la place de la couche passive avec acidification de la solution à l'intérieur de la piqûre.

Les deux phénomènes, formant une solution agressive (acide et riche en chlorures) à l'intérieur des piqûres actives, contribuent à entretenir l'activité des piqûres, (phénomène autocatalytique) (figure 16).

La propagation des piqûres s'arrête quand le courant de corrosion décroît et ne peut plus renouveler assez vite la couche de complexe chlorurée en fond de piqûres. Le complexe est alors dissous et remplacé par la couche passive ; la solution agressive à l'intérieur de la piqûre va se diluer, c'est la fin de la propagation, la mort de la piqûre

3.2.2 Les équations correspondante à la corrosion par pique sont[9] :

- l'oxydation de l'anode qui est le fond de la pique :



- la réduction à la cathode, qui est à l'extérieure de la pique :

1. soit de l'eau : $2/3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \longrightarrow 6\text{OH}^-$

2. soit de H^+ : $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 3\text{H}_2$

- la réaction globale de la corrosion par pique est :



3.3 Corrosion filiforme [1]:

La corrosion filiforme (figure 17) s'initie aux défauts du revêtement (découpe transversale des profilés, rayures...) puis se propage à l'interface métal peinture formant de fins filaments ($\approx 0,1$ mm de large et quelques mm de long). Ce phénomène se produit dans des atmosphères marines très humides. La corrosion filiforme résulte de la propagation d'une tête active humide laissant une queue sèche inactive (figure 18). La tête active se déplace en permanence ($\approx 0,5$ mm/jour pour l'aluminium) empêchant la pénétration de la corrosion plus profondément dans le métal. Ainsi, la corrosion filiforme est seulement un problème de dégradation d'aspect, un gonflement des produits de corrosion sous la peinture, mais ce phénomène préliminaire va ensuite s'étendre et provoquer la formation et le décollement de cloques de peintures.

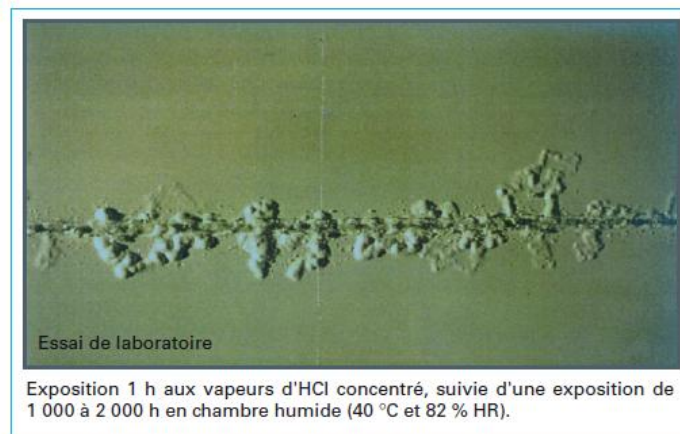


Figure 17 : Corrosion filiforme de l'aluminium peint

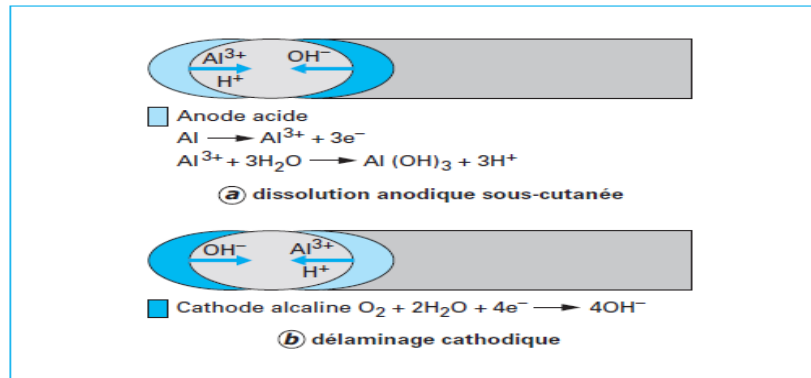


Figure 18 : mécanisme de la corrosion filiforme.

3.4 La corrosion galvanique :

La corrosion galvanique se trouve au voisinage immédiat de la rencontre de deux métaux, l'attaque peut être considérée comme localisée à un endroit précis, mais la forme de l'usure est généralisée.

Lors d'un couplage électrique entre deux métaux ou alliages différents dans un milieu conducteur (Figure 19), pile électrochimique, il va s'établir un courant électrique entre eux, résultant de leur différence de potentiel, le matériau le moins noble devient l'anode de la pile et se corrode, l'autre devient cathode.

L'aluminium, qui est anodique par rapport à la plupart des métaux usuel (à l'exception du zinc et du magnésium), est généralement la victime de ces assemblages. Mais il est le plus souvent recouvert de son film passif, ce qui l'anoblit considérablement. La corrosion galvanique est observée si :

- ❖ les deux métaux présentent une différence de potentiel d'au moins 100mv
- ❖ présence d'un milieu qui assure le transport électrique (électrolyte)
- ❖ continuité électrique entre les métaux

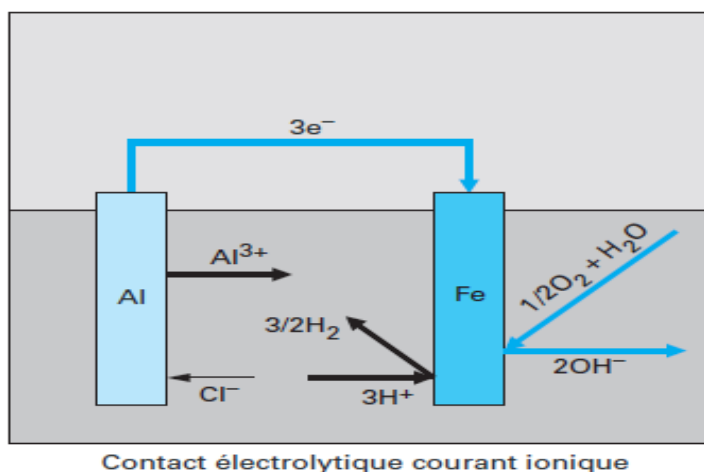


Figure 19 : mécanisme de la corrosion galvanique

3.5 Corrosion sous contraintes :

La corrosion sous contrainte (CSC) est un autre type de corrosion structurale que l'on peut rencontrer avec les alliages d'aluminium.

Quand un alliage sensible à la corrosion sous contrainte est soumis simultanément à l'action d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif, des fissures s'amorcent dans la direction perpendiculaire à la contrainte appliquée et se propagent jusqu'à la rupture de la pièce. Deux mécanismes peuvent intervenir pour la propagation des fissures de CSC, la propagation électrochimique et la fragilisation par l'hydrogène.

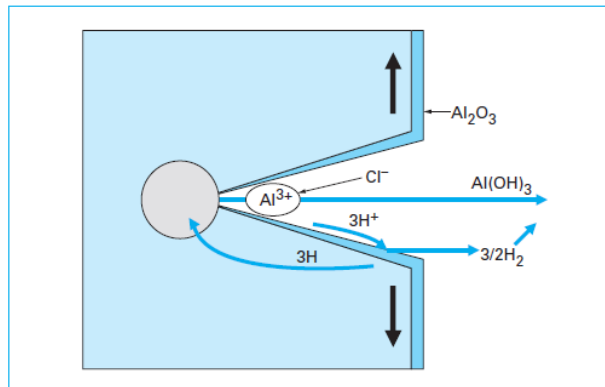


Figure 20 : Mécanismes de propagation des fissures de CSC dans les alliages d'aluminium

4. la polarisation et la surtension de l'électrode :

Lorsque dans un système métal/milieu, une seule réaction d'électrode se produit à la surface, il s'agit d'un système d'électrode simple. Le potentiel au repos correspond au potentiel que prend spontanément une électrode, en l'absence d'un courant externe. Pour une électrode simple, le potentiel au repos équivaut au potentiel réversible, E_{rev} .

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos, un courant électrique traverse l'interface électrode-électrolyte. La surtension η correspond à l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode.

$$\eta = E - E_{rev}$$

Lorsque plusieurs réactions d'électrode ont lieu simultanément dans un système méta -lélectrolyte, (d'électrode mixte) [4], le potentiel au repos équivaut au potentiel de corrosion E_{corr} . Au passage de courant, le potentiel que prend l'électrode diffère du potentiel de corrosion. Cet écart de potentiel est appelé polarisation ξ

$$\xi = E - E_{corr}$$

Généralement le processus électrochimique est caractérisé par trois types distincts de polarisation. La polarisation totale est la somme de ces polarisations :

$$E_{app} - E_{eq} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR\eta_{act} :$$

η_{act} est la surtension d'activation et décrit la cinétique du transfert de charge des processus électrochimiques et est prédominante aux faibles valeurs de polarisation en courants ou en potentiels.

η_{conc} : est la surtension de concentration qui est une fonction qui décrit les limitations du transport de masse liées aux processus électrochimiques et est prédominante aux polarisations élevées en courants ou en potentiels.

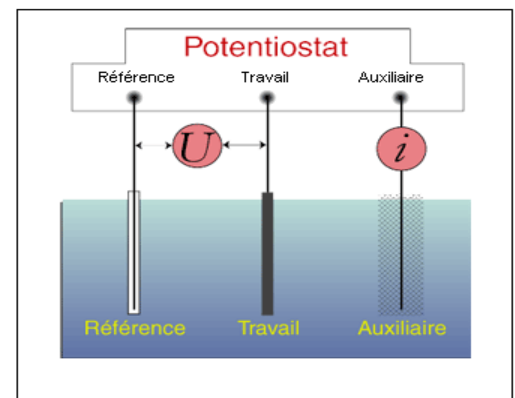
iR est souvent appelée « la chute Ohmique ». iR suit la loi d'Ohm et elle décrit la polarisation qui se produit quand un courant qui traverse un électrolyte ou n'importe quelle autre surface adjacente telle que le film extérieur et des connecteurs (câbles, Conducteurs), elle correspond à la formation d'un film à la surface de l'électrode[13].

5. les courbes de polarisation :

La densité de courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode en jeu. Selon la méthode employée, contrôle du potentiel ou contrôle du courant on obtient respectivement les courbes de polarisation potentiostatique $I = f(E)$ ou galvanostatique $E = f(I)$.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures) et il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (électrode auxiliaire)[10].

Figure 21 : Dispositif pour tracer les courbes de polarisation expérimentales



la cinétique des réactions est en fonction des concentrations et les substances régissantes.

$$V = A \exp(\Delta G^+ / RT) \dots \dots \dots 1$$

Où

A : une constante

ΔG^+ : l'énergie libre d'activation de la réaction

R : Constante des gaz.

T : température absolu

D'autre part on sait d'après la loi de faraday que :

$$Q = ZFM.$$

Où.

Q : la charge créée par l'ionisation.

M : les moles du matériau.

- $dQ/dt = I$ est le courant et si nous considèrent le passage de la charge à travers une unité de surface alors on peut utiliser la densité de courant i .
- $dM/dt = v$ est le flux de la substance et représente en fait la vitesse de corrosion par unité de surface (mol/cm.s).

$$i = ZFv \dots \dots \dots 2$$

d'après l'équation (1) on a $v = A \exp(\Delta G^+ / RT)$.

Donc :

$$I = ZFA \exp(\Delta G^+ / RT)$$

Ceci confirme l'important concept que la densité de courant et la vitesse de corrosion peuvent être égalés, l'habilité à déterminer la vitesse de corrosion par la mesure de la densité de courant est une des plus importantes découvertes dans le domaine de l'électrochimie.

A l'équilibre nous avons :

$$I_0 = ZFA \exp(\Delta G^+ / RT)$$

Où i_0 est le courant d'échange à l'état d'équilibre

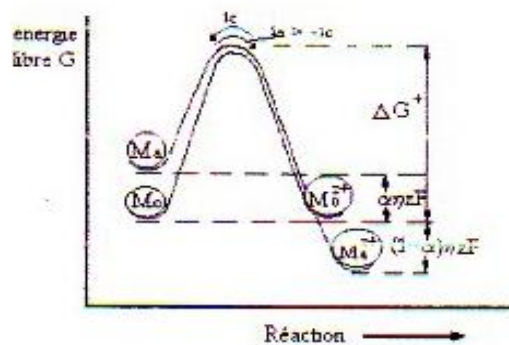


Figure 22 : profil d'énergie pour une anode à l'équilibre et en polarisation

Anodique représenté par la courbe M_a/M_a^+

6. équations de Tafel :

La courbe de Tafel est représentée par deux équations linéaires.

1. équation de Tafel pour la réaction anodique
2. équation de Tafel pour la réaction cathodique

A l'état d'équilibre $i_a = -i_c$, le courant cathodique étant négatif par convention. La valeur commune $i_0 = i_a = -i_c$ est appelée courant d'échange i_0 . Mais dès la corrosion démarre, l'équilibre est rompu et $i_a > -i_c$.

si η est la surtension total, on définit la surtension anodique η_a et la surtension cathodique η_c comme égale à :

$$\eta_a = 2.303RT/\alpha ZF \times \log(i_a/i_0)$$

$$\eta_c = -2.303RT/(1-\alpha)ZF \times \log(i_c/i_0)$$

Donc les équations de Tafel pour les réactions anodique et cathodique sont sous la forme

$$\eta_a = \beta_a \times \log(i_a) - \beta_a \times \log(i_0) \dots\dots\dots 3$$

$$\eta_c = \beta_c \times \log(i_c) - \beta_c \times \log(i_0) \dots\dots\dots 4$$

avec:

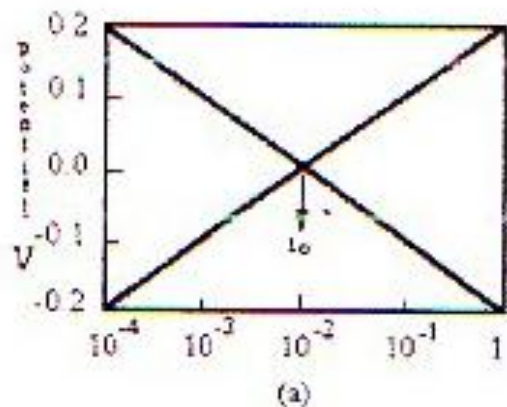
$$\beta_a = 2.303RT/\alpha ZF.$$

$$\beta_c = -2.303RT/(1-\alpha)ZF$$

α = un facteur qui caractérise la symétrie de la barrière énergétique

D'après les équations 3 et 4 on constate que les deux courbes de Tafel sont des droites avec des tangentes β_a et β_c pour les réactions anodique et cathodique respectivement

Figure 23 : courbe théorique de polarisation



Pratiquement on ne peut pas mesurer le i_a ou le i_c distinctement, par contre on peut avoir une différence entre eux.

$$I_{\text{mesuré}} = i_a - i_c$$

Donc par substitution dans l'équation anodique de Tafel on aboutit à :

$$\eta_a = \beta_a \times \log <(I_{\text{mesuré}} - i_c)/i_0>$$

si $i_{\text{mesuré}} \gg i_c$, la linéarité de la courbe de Tafel est préservée et est observée expérimentalement. Cependant, lorsque la polarisation est proche de E_{cor} (potentiel libre de corrosion), i_a devient comparable à i_0 , la valeur du courant mesuré sera fortement diminuée car i_c ne sera plus négligeable, ce qui se traduit par une déviation de la courbe de Tafel comme c'est représenté à la figure (24). En pratique, l'intersection des droites tangente aux courbes permet de déterminer i_0 et E_{cor} .

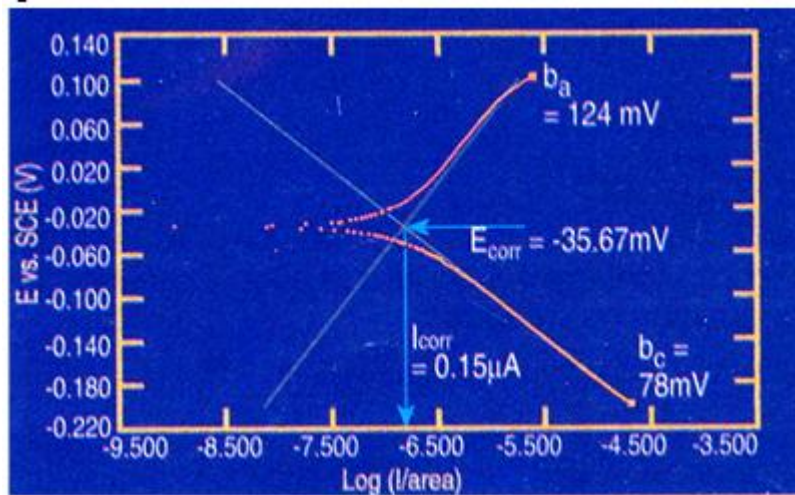


Figure 24 : courbe pratique de polarisation

Chapitre IV : Méthodes expérimentales

Chapitre IV : méthodes expérimentales

Introduction :

Dans notre étude nous avons utilisé l'alliage d'aluminium 7075 à l'état T6 que nous avons obtenu de la base de maintenance d' Air Algérie. Cet alliage, connu pour ses propriétés mécanique très élevé, est utilisé dans les pièces qui subissent des contraintes mécanique très importante tel que les bords d'attaque, les ferrures, les entrées d'attaque. Malheureusement, la corrosion entraine la dégradation des propriétés de l'alliage et diminue la durée de vie des pièces ;

L'intérêt de ce travail est de voir l'importance des traitements de surface sur l'alliage d'aluminium 7075 en particulier le traitement d'anodisation sulfurique et le traitement de chromatation (alodisation). Ces traitements sont généralement destiné à la protection contre la corrosion, la coloration et l'amélioration de l'adhérence des revêtements et des peintures.

1. Composition chimique de l'alliage 7075 utilisé :

L'analyse chimique de notre alliage est effectuée par spectrométrie à fluorescence X au niveau de la base centrale logistique (BCL) de beni Mered . Les résultats (tableau 1) montrent une faible teneur en zinc :3,14%, et en magnésium : 1,51, alors que suivant la norme la composition en zinc de cet alliage doit être entre 4 et 6% , et la composition en magnésium comprise entre 2,1 et 2,9%[2].

élément	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Ti	Cr
%en masse	base	3.14%	1.51%	1.23%	0.18%	0.05%	0.02%	0.03%	0.13%

Tableau 1 : composition chimique de l'alliage utilisé

2. Microstructure de l'alliage utilisé :

La figure 1représente une micrographie du métal de base après une préparation métallographique et une attaque chimique à l'aide d'un réactif approprié, le Keller Il est clair d'après cette figure(1) que les grains de l'alliage sont allongés ce qui montre qu'il a subi une déformation plastique par laminage. On remarque aussi la présence des précipités sous forme de taches sombre, ce qui est normal puisque l'alliage a subi un traitement thermique de durcissement structural (état T6)

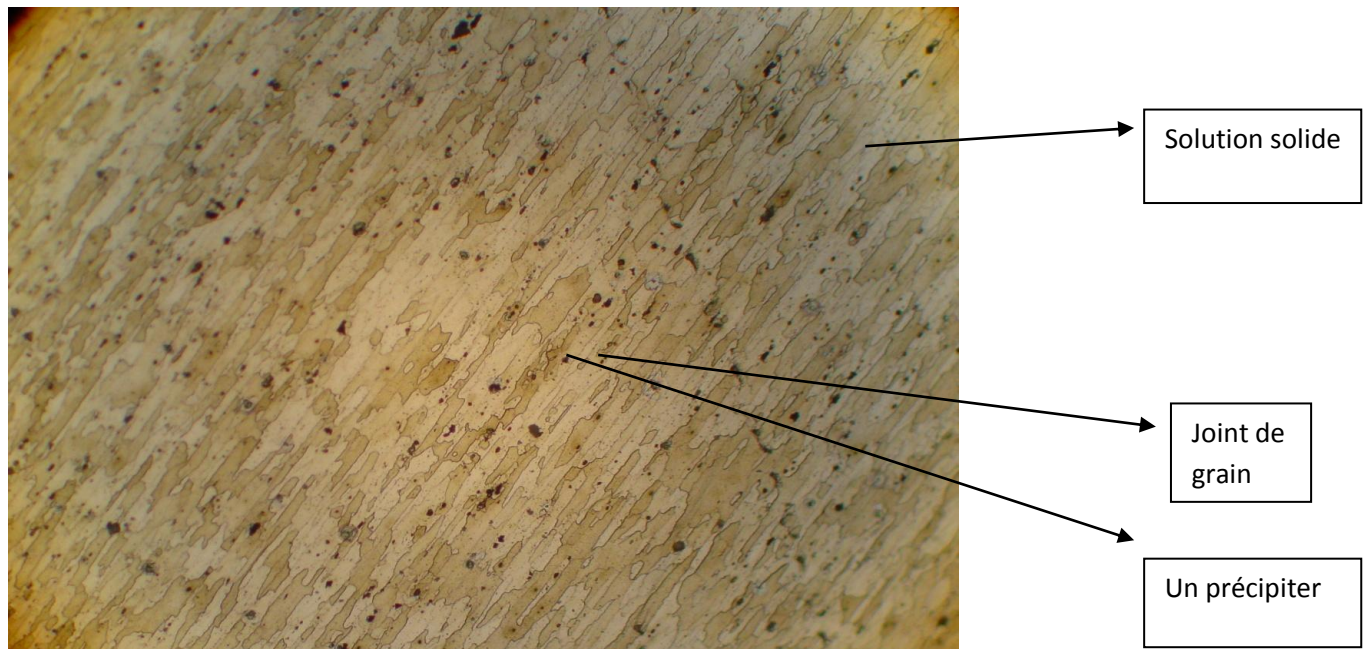


Figure 1 : microstructure de l'alliage utilisé

3. Préparation de surface :

Avant d'aborder un traitement de surface quel qu'il soit, il faut d'abord faire une préparation de surface pour obtenir un résultat de bonne qualité

L'étape de la préparation de surface sert à éliminer toute sorte d'impureté existant sur la surface du substrat tel que les huiles, les calamines, les oxydes.....etc. qui peuvent influencer sur la qualité du traitement.

Cette opération comporte trois étapes essentielles qui sont résumées dans le tableau 2.

• Le dégraissage :

Cette opération est destinée à éliminer les graisses et les huiles existant sur la surface de notre alliage à l'état de livraison. Le dégraissage chimique consiste à enlever ces impuretés avec des réactions chimiques qui sont produites par immersion des échantillons dans des solvants organiques

Notre opération de dégraissage est faite en deux étapes

- L'immersion des échantillons dans une solution d'éthanol d'un pourcentage en poids de 96% pendant 2 minutes suivie d'un rinçage à l'eau distillée
- L'immersion des échantillons dans une solution d'acétone pendant 2 minutes suivie d'un rinçage à l'eau distillée.

Après cette opération de dégraissage les échantillons sont séchés et stockés dans un endroit propre pour éviter toute sorte de corrosion ou de contamination.

- **Le décapage :**

Cette opération consiste à éliminer tous les oxydes superficiels par la dissolution de ces derniers à l'aide d'une solution acide ou basique. Pour cet alliage le décapage s'effectue dans une solution de soude (NaOH) d'une concentration de 20g/l et portée à une température de 40c°. Nous avons réalisé cette opération en immergeant nos échantillons dans un bécher qui contient cette solution pendant 3 minutes

- **la neutralisation :**

Après les 3 minutes d'immersion on a eu une formation d'une couche noire qui s'est produite après une forte réaction entre l'alliage et la solution, qui va être éliminée par neutralisation dans une solution de HNO₃ de concentration 4.7mol/l pendant 15s. Après cette neutralisation l'échantillon qui retrouve son aspect initial, est lavé puis séché.

Opération	solution	Temps	Température
Dégraissage	Ethanol (96%)	2 min	Ambiante
	Acétone	2min	Ambiante
Décapage	NaOH (20g/l)	3 min	40c°
Neutralisation	HNO3 (4.7mol/l)	15 s	Ambiante

Tableau 2 : conditions de préparation de surface

4. Anodisation :

L'anodisation est un traitement électrochimique qui consiste à former une couche d'alumine sur la surface de l'aluminium et ses alliages.

Dans une cellule d'électrolyse, si on connecte une plaque en aluminium à la borne positive (anode), et une plaque métallique (plomb, ou aluminium) à la borne négative d'un générateur de courant, aucun dégagement gazeux ne se produit sur l'aluminium, alors que le dégagement d'hydrogène s'effectue à la cathode (figure 2).

En effet, si l'électrolyse est effectuée dans une solution d'acide sulfurique et si nous considérons la décharge des ions SO₄²⁻ et des ions O²⁻ à l'anode, il s'ensuit, d'après leur potentiel de décharge, que les ions O²⁻ présents vont être préférentiellement déchargés à l'anode. L'oxygène naissant va alors se combiner dans sa forme extrêmement active (O²⁻) avec l'aluminium pour former directement l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃). Ainsi, la formation de ce film peut purement être décrite comme un phénomène d'oxydation directe. Suivant les conditions d'oxydation, les réactions peuvent être formulées comme suit :

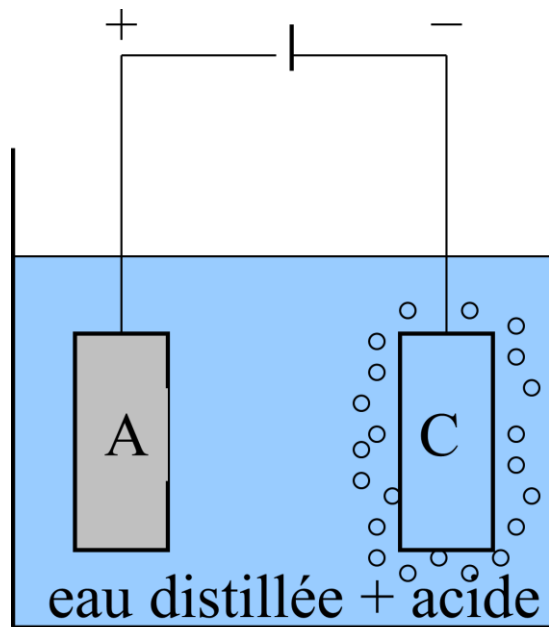
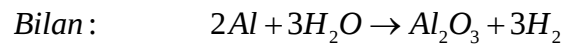
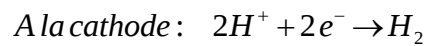
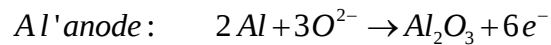


Figure 2 : principe de l'anodisation

Après une recherche bibliographique, nous avons choisis le procédé sulfurique, avec des conditions de température, temps et concentration les plus utilisés pour cet alliage [6]

- **Matériel utilisé :**

- Un générateur de courant (0-6A ; 0-25V) .
- Une sonde de température.
- Des câbles électriques..
- Un bac en plastique
- Un agitateur magnétique.

- **Cathodes utilisés :**

Deux plaques en aluminium pur (99%)

- **Montage :**

Le bac en plastique est rempli avec la solution d'acide sulfurique (électrolyte) et les deux plaques d'aluminium sont placées face à face dans le bac, et au milieu nous

avons placé l'échantillon à traiter, de sorte que les deux faces subissent la réaction d'anodisation. L'échantillon représente l'anode alors que les plaques d'aluminium pur la cathode dans ce montage (figure 2).

Les cathodes sont reliées entre elle avec un câble et le tous est branché a l'entré négative du générateur. L'anode est reliée à l'entré positive du générateur.

L'agitation s'effectue en utilisant un barreau magnétique dans la solution et en plaçant le bac sur un agitateur magnétique

Le déclenchement de l'opération se fait à l' instant où on met en marche le générateur de courant.

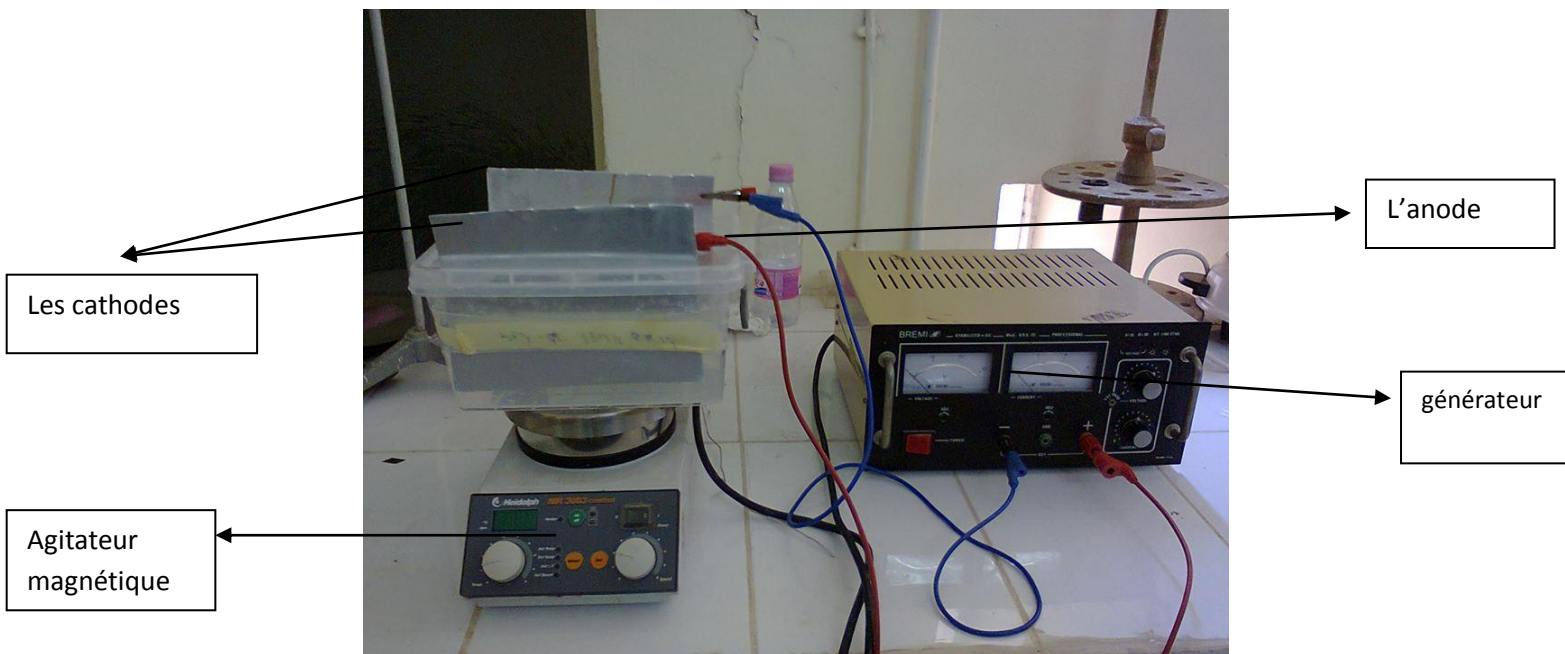


Figure 3 : montage du système d'anodisation

4.1 Préparation de la solution du bain :

L'électrolyte utilisé dans ce travail à une concentration de 180g/l d'acide sulfurique, Cette concentration assure un bon rapport entre la formation et la dissolution de la couche d'alumine. Cette dissolution est responsable des pores existant à la surface qui assurent la conductivité électrique et donc l'augmentation de l'épaisseur. Pour préparer un litre d'électrolyte, on prélève un volume V d'acide sulfurique de la solution mère, tel que : $v = \frac{c}{(p \times d)} = 0.1l$, soit 100ml d'acide sulfurique à diluer dans 1 l d'eau distillée

Ou :

p : le pourcentage en poids.de la solution mère, $p = 0.96$

d : la densité de la solution mère, $d = 1.82$

C : concentration de l'électrolyte à préparé 180g/l)

4.2 conditions du traitement :

L'anodisation s'effectue en imposant certain paramètres primordiales constants tel que température densité de courant et agitation.

- **La température :**

Le bain est maintenu à la température ambiante. Mais l'électricité qui circule au cours de l'opération d'anodisation provoquent un dégagement de chaleur, cette chaleur est dissipée par les pièces en cours d'anodisation et par la solution. Plus la surface à anodiser est grande, plus la chaleur se développera. Une surchauffe de la solution peut être évitée en :

- Démarrant l'opération avec un volume de solution adéquate
- Refroidissement de la solution si nécessaire pour maintenir la température à l'échelle souhaitée.

Nos échantillons ont un petit volume $50 \times 40 \times 3 \text{ mm}^3$ donc la surchauffe n'est pas aussi importante pour installer un système de refroidissement.

- **La densité de courant :**

Nous avons travaillé avec une densité de courant constante : $j = i/s = 1.5 \text{ A/dm}^2$

Nos échantillons ont une surface $s = 58 \text{ cm}^2$, le courant idéal qu'il faut l'appliquer est $i = j \times s = 0.87 \text{ A}$

Sans oublier que la tension doit être stabilisée à 15V

- **Agitation du bain :**

L'agitation de l'électrolyte est nécessaire pour assurer le renouvellement de la solution en contact avec la surface de l'échantillon et l'homogénéisation de cette solution. En effet au cours de l'anodisation il y a appauvrissement en ions, au contact de l'échantillon. Ceci est évité avec une agitation magnétique et une rotation du barreau avec une vitesse $v = 500 \text{ trs/min}$.

- **Le temps d'anodisation :**

D'après des études précédentes le temps idéal pour avoir une meilleure résistance contre la corrosion est de 40 minutes [15]

Donc après la réalisation de notre montage on a fait plonger les échantillons dans la solution tout en mettant en marche le générateur et régler le courant à 0,8 A, et la tension à 15V . Après 40 minutes on récupère l'échantillon qu'on lave puis on sèche

D'autres essais ont été réalisés avec des temps d'anodisation différents pour voir l'influence du temps sur l'épaisseur de l'alumine formée dans nos conditions de traitement.

Cette expérience consistait à préparer six échantillons d'alliage d'aluminium 7075 de dimension de 50×40×3mm et le temps d'anodisation est compris entre 10et 60min.

4.3 Le colmatage :

C'est une opération qui suit l'anodisation et qui a pour but de fermer les pores de la couche d'alumine pour améliorer la résistance à la corrosion.

On à effectué cette opération a un échantillon anodisé de dimension 50×40×3.et qui possède une couche d'alumine de 20µm qui correspond au traitement de 40min d'anodisation Cette opération consiste à immerger l'échantillon à colmater dans l'eau bouillante distillé à une température qui dépasse les 96c°.

➤ Calcule du temps de colmatage.

Il est recommandé un temps de deux minutes de colmatage pour chaque µm de la couche d'alumine formé [8]

Pour notre cas l'épaisseur de notre couche est de 20µm donc :

$$t=2e=40\text{min}$$

Où.

t : le temps de colmatage.

e : l'épaisseur de la couche

Après l'écoulement du temps de colmatage l'échantillon est récupérés, séché et stocké dans un lieu propre

4.4 Caractérisation de l'épaisseur :

Pour mesurer l'épaisseur des couches anodisées , on utilisé deux méthodes :

- 1- une méthode non destructive qui consiste a appliquer des courant de Foucault à l'aide d'un dispositif appelé 'Dualscope' de marque phynix

Avant d'effectué le test d'épaisseur il faut d'abord établir un étalonnage afin d'assurer le bon fonctionnement du dispositif.

L'étalonnage est fait avec des échantillons ayant des épaisseurs de revêtement bien connus et les résultats ont été satisfaisants (à 1µm près).



Figure 4 : dualscope

- 2- Une méthode non destructive basée sur les ultrasons, à l'aide d'un mesureur d'épaisseur de marque phynix . après étalonnage
- 3- Une méthode destructive basé sur la métallographie, en utilisant une échelle micrométrique associé au microscope optique

4.5 Etude métallographique :

Pour visualiser la couche d'alumine anodisées, les échantillons ont subit une préparation métallographique en plusieurs étapes avant d'être observés à l'aide d'un microscope optique .

- **Microscope optique :**

Le microscope qui se trouve dans notre laboratoire est équipé de quatre objectifs de 20X jusqu'à 100X et un oculaire de 10x. La figure 4 montre le microscope optique de marque Carl Zeiss à platine inversé. Il est équipé d'un appareil photo numérique couplé à un ordinateur.



Figure 5 : microscope optique

- **Préparation métallographique**

Enrobage :

Cette opération permet d'enrober les échantillons dans une résine thermodurcissable afin de mieux les manipuler durant le polissage. Dans notre cas les échantillons sont découpés puis disposés verticalement dans le moule de l'appareil. La figure 2.11 montre une photo de l'enrobeuse de marque STRUERS utilisée



Figure 6 : enrobeuse

Le polissage :

Il a pour but d'éliminer les irrégularités de surface et d'obtenir une surface plane, sans rayures. On distingue le prépolissage avec des papiers abrasifs de granulométrie croissantes : 200, 400, 600, 800, 1200, placés sur les plateaux de la polisseuse figure 6



Figure 7 : polisseuse

Le polissage de finition permet de donner à nos échantillons un effet miroir, on utilise une polisseuse de finition avec une poudre d'alumine de granulométrie $\approx 3 \mu\text{m}$ disposée sur un feutre. La figure 8 montre la polisseuse de finition utilisée dans notre laboratoire



Figure 8 : Polisseuse de finition

5. La chromatation ou alodisation :

Le traitement d'alodisation (chromatation) est effectué avec une solution commerciale, l'alodine 1200, fournit par Air Algérie, sur l'alliage d'aluminium 7075 (T6), l'échantillon à traiter est découpé avec une dimension de 50×40×3, et a subi les étapes de préparation de surface identique à celles des échantillons anodisés, à savoir : le dégraissage, décapage, neutralisation.

5.1 Présentation du produit de l'alodine :

L'Alodine 1200 est un procédé exclusivement chimique à base de chrome, simple, économique et efficace, pour la protection de longue durée contre l'oxydation des surfaces d'aluminium ou alliages légers.

Le traitement d'Alodine 1200 a été mis au point pour la protection des surfaces ne devant pas recevoir, ou ne recevoir que localement, une finition par peinture, mais il constitue également une préparation parfaite avant application de peinture.

Il assure l'adhérence maximale et excellente tenue dans le temps des finitions appliquées, en raison de la parfaite stabilité chimique conférée aux surfaces d'aluminium ou les alliages.

L'Alodine 1200, utilisée au trempé, forme pratiquement sans surépaisseur, un revêtement protecteur sur l'aluminium ou les alliages.

La coloration de ce revêtement, selon le type d'alliage ou le degré de pureté du métal, varie du jaune au marron[12].

5.2 Préparation de la solution[16] :

- la concentration de la solution doit être environ de 15g/l
- le PH de la solution doit être compris entre 1.5 et 2

5.3 mode opératoire [16] :

- peser la poudre d'Alodine nécessaire pour préparer un volume v de solution
- broyer la poudre pour la rendre plus soluble
- remplir le bac d'eau à environ la moitié du volume v
- dissoudre la poudre par petites quantités et la verser dans le bac
- mettre à niveau par ajout d'eau au volume v prévu
- brasser la solution complètement pour avoir un PH uniforme
- tester le PH (compris entre 1.5 et 2), si le PH est bas il faut ajouter l'hydroxyde de sodium, et si le PH élevé il faut ajouter l'acide nitrique ou l'alodine mais il ne faut pas dépasser les 25g/l d'alodine
- laisser reposer la solution 24heures avant utilisation

5.4 Application [12]:

- plonger la pièce dans le bain pendant 2 à 3 min.
- rincer à l'eau (froide) courante
- sécher à l'air chaud traité ou à l'aide de chiffon absorbant

6. Test de corrosion :

Dans cette étude on a effectué deux types d'essais de corrosion : le teste de perte en masse et les essais potentiodynamiques

6.1 Tests de perte en masse :

Le principe de cet essai est de faire immerger des échantillons avec différents traitement dans des milieux corrosifs afin de d'accélérer le phénomène de corrosion. Les échantillons sont immergés dans le bain pendant différents temps puis on mesure la masse à l'aide d'une balance analytique de précision 10^{-4} g. Le bain utilisé dans cet essai est une solution aqueuse de HCL 0,5mol/l

6.1.1 Préparation de la solution de l'HCL :

La solution destinée à ce test est préparé au niveau de laboratoire avec une concentration de 0.5mol/l.

La bouteille de l'acide fournis par le laboratoire à une densité de $d=1.19$ et un pourcentage en poids de 37%.

Le volume à prélever de la solution mère, V_0 ; pour obtenir la concentration désirée est calculé a partie de la formule suivante : $V_0=C.V/C_0$

Avec $C_0= Pd/M$

$$V_0 = C \times M \times V / (P \times d)$$

Où :

C : la concentration en mol/l de la solution diluée

C_0 : la concentration en mol/l de la solution mère

M : la masse molaire.

V : le volume total de la solution diluée.

P : le pourcentage en poids.

d : densité de la solution.

Donc le volume de HCL (V_0) qu'il faut ajouter à l'eau distillé pour avoir $V = 1\text{l}$ de solution avec 0.5 m/l de molarité. $d = 1.19$, $M = 36$, $p = 37\%$, $C = 0.5\text{mol/l}$

$$V_0 = 0.042 = 42\text{ml}$$

Cette quantité est extraite de la bouteille à l'aide d'une pipette et on introduit dans un bécher contenant de l'eau distillé.

6.2 Tests potentiodynamiques :

Ces essais consistent à caractériser la corrosion d'une surface en mesurant le potentiel libre de corrosion et la vitesse de corrosion (cinétique des réactions de corrosion) ainsi que leur courant de début de corrosion et de passivation.

Pour avoir ces paramètres, on applique une différence de potentiel entre l'échantillon (électrode de travail) et une électrode de référence, à l'aide d'un potentiostat. On enregistre le courant qui circule entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire (contre électrode), en fonction du potentiel de l'échantillon, mesuré par l'électrode de référence. Des logiciels spécifiques assurent le pilotage des séquences expérimentales, l'acquisition et le traitement des données numériques. A partir des courbes de polarisation ($E = f(i)$) il est nécessaire construire les courbes de Tafel.

6.2.1 Matériel utilisé :

- Solution à 3.55% de NaCl
- Une électrode de référence (électrode de calomel).
- Une électrode de travail (l'échantillon à traiter).
- Une contre électrode (un fil de platine)
- Des fils conducteurs.
- Une jarre
- Un potentiostat
- Un microordinateur.
- Un logicielle (power corr).

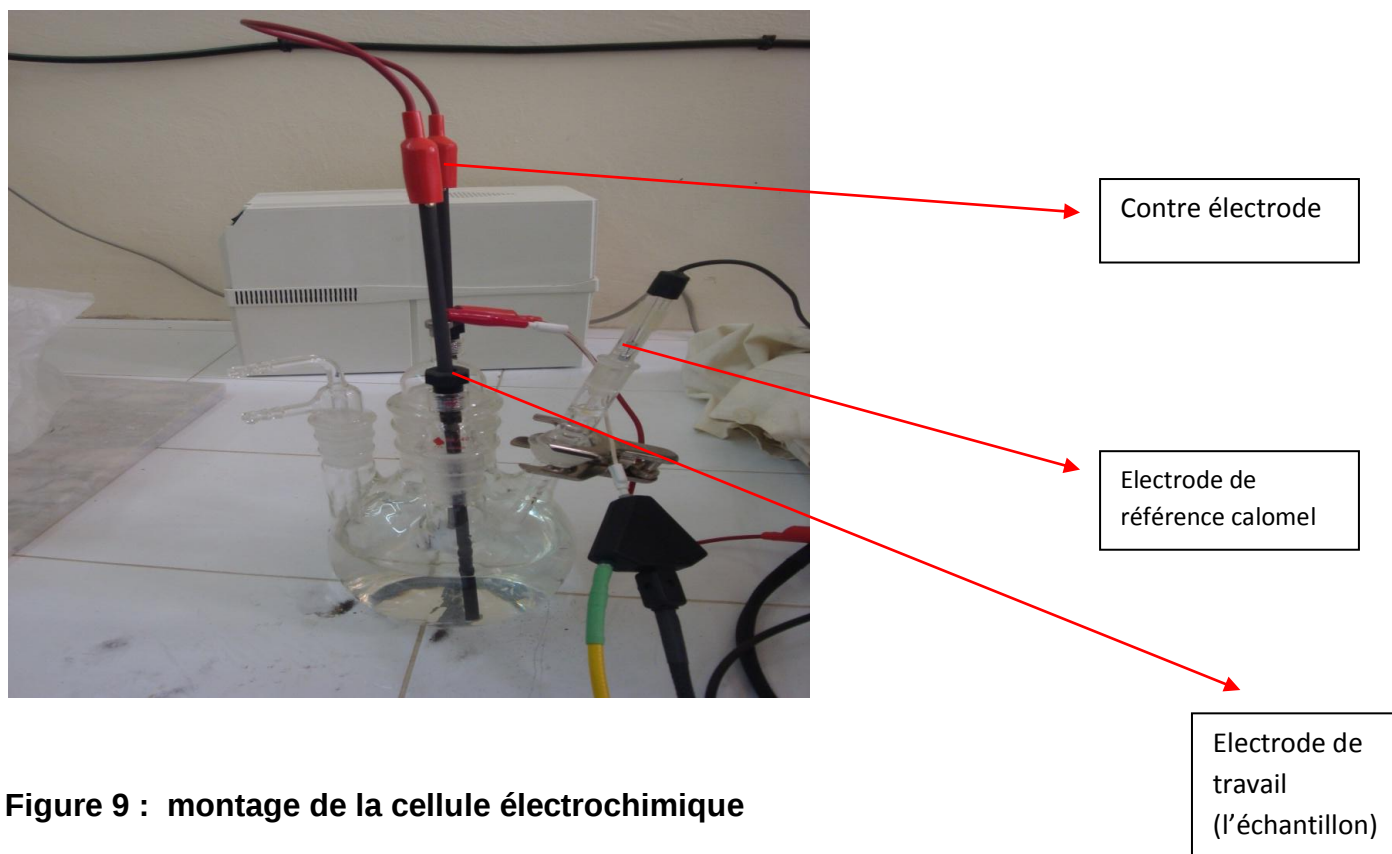


Figure 9 : montage de la cellule électrochimique

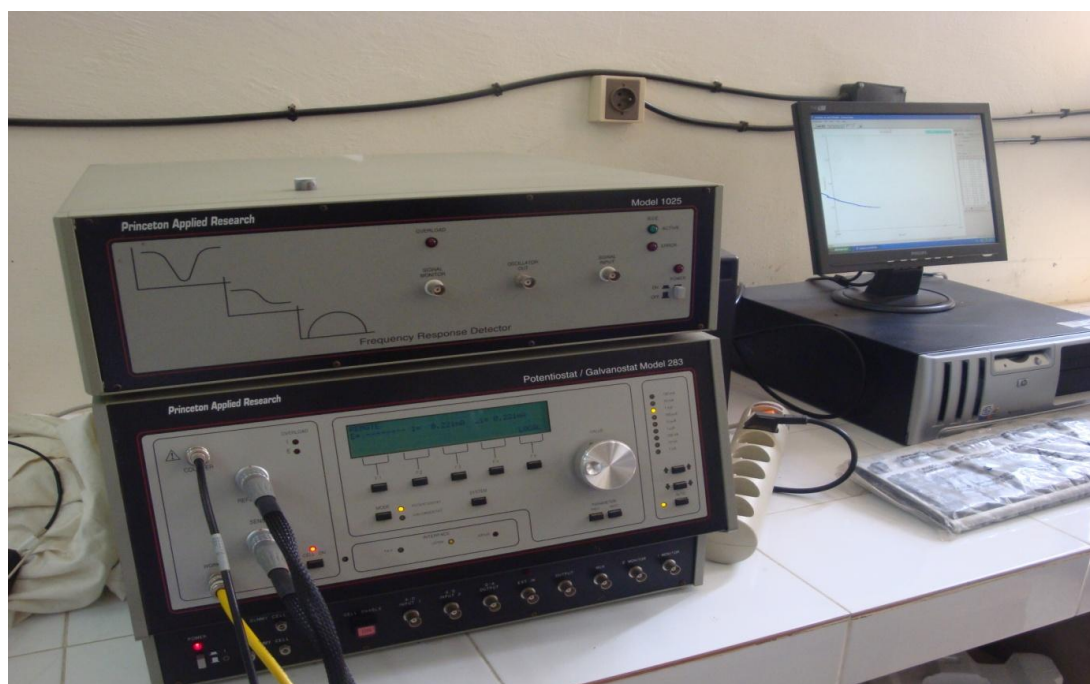


Figure 10 : Le potentiostat

4.1 Préparation des échantillons :

Les quatre échantillons sont découpés à des dimensions appropriées pour qu'ils s'intègrent dans la cellule, puis on soude un fil en cuivre sur chacun d'eux, afin d'assurer la conductivité électrique. L'ensemble est recouvert avec une résine pour l'isolation, et on laisse une surface libre qui représente l'électrode de travail dans la cellule (figure11)

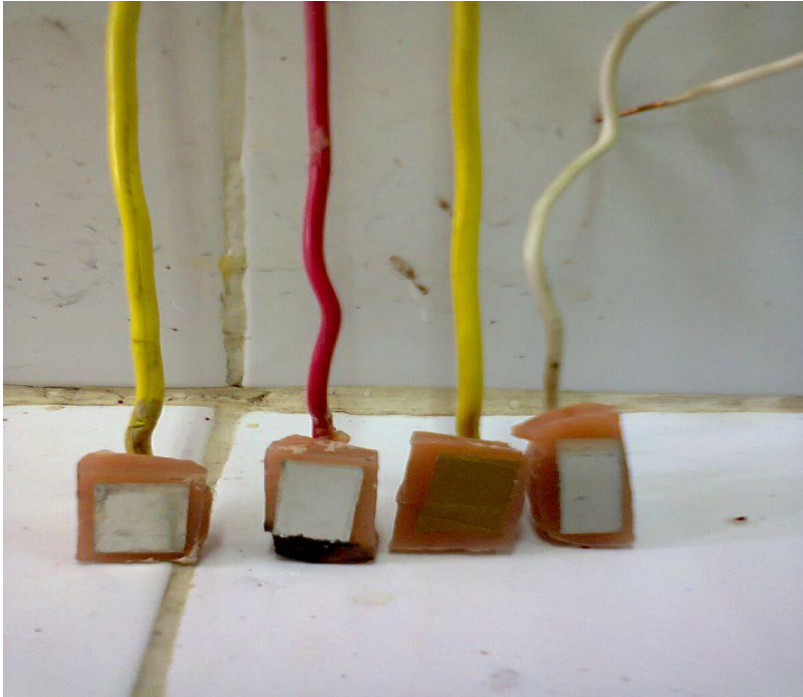


Figure 11 : les échantillons préparés

Chapitre V : Résultats et interprétation

Chapitre V : résultats et interprétations

1- Caractérisation de l'épaisseur :

Les épaisseurs des couches anodisées sont mesurées en effectuant un balayage de la sonde du Dualscope sur toute la surface de l'échantillon pour avoir les épaisseurs en tous points de la surface anodisé (tableau3).

Ce qui ressort de ces mesures est l'écart type s est plus important quand le temps et l'épaisseur sont grands.

temps points	10min	20min	30min	40min	50min	60min
1	6.5	8	8.5	21	27	38
2	6.8	8	8.8	20	26	40
3	7.2	8.2	8.4	20	28	38
4	7.1	7.9	8.6	17	28	37
5	7	7.8	8.9	19	30	40
6	7.3	8	8.6	18	29	40
7	7.1	8.1	8.4	18	28	40

Tableau 3 : résultats des épaisseurs dans différents points de l'échantillon

Le tableau 4 donne les épaisseurs moyennes de chaque échantillon, calculées à partir du tableau précédent. Ces résultats sont représentés sur la courbe de la figure(12).

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Temps (mn)	10	20	30	40	50	60
Epaisseur(μm)	7	8	8.6	19	28	39
S(μm)	0,25	0.12	0.17	1.3	1.2	1,19

Tableau 4 : l'influence du temps d'anodisation sur l'épaisseur formé

Avec s écart type
$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}}$$

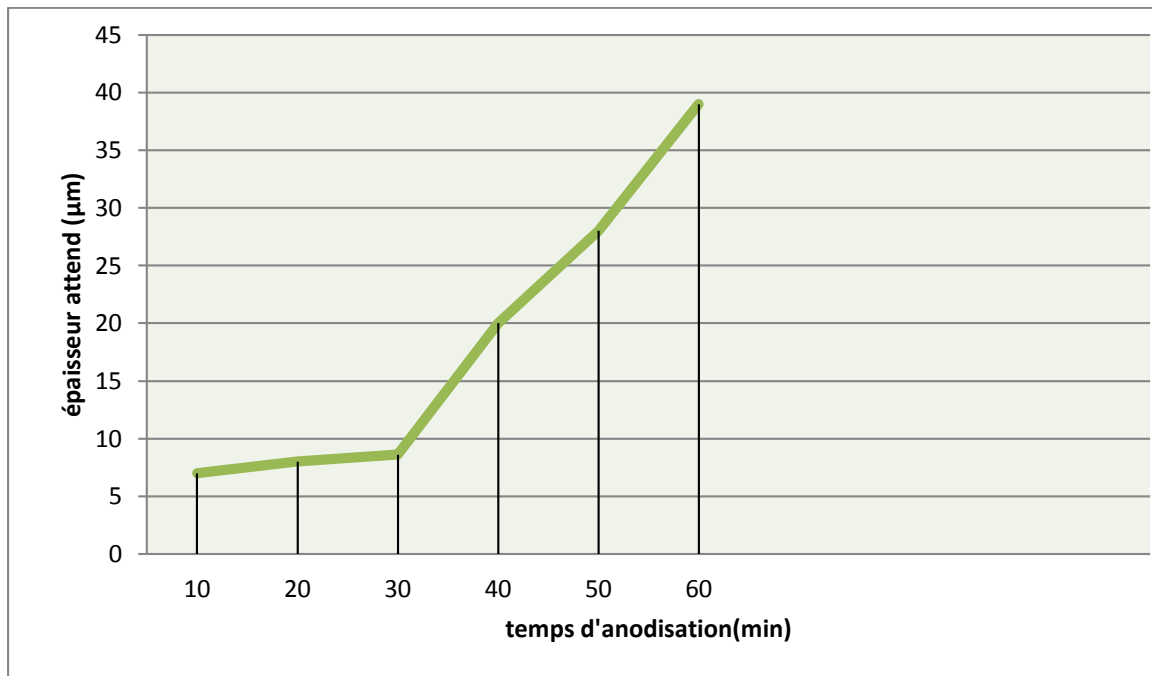


Figure 12 : représentation de l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps d'anodisation

Théoriquement on peut calculer l'épaisseur d'une couche anodisée, en appliquant la loi de Faraday suivante :

$$e_{th} = \frac{M \times i \times t}{d \times s \times F \times z}$$

Où.

d : la densité de l'alumine

F : constante de faraday, $F=96500$

S : surface anodisée

e_{th} : épaisseur théorique de la couche

M : la masse molaire

Z : la valence

t : temps d'anodisation

Dans notre cas : $s = 58 \text{ cm}^2$, $z=3$, $M(\text{Al}_2\text{O}_3)=102 \text{ g}$.

On peut donc calculer théoriquement l'épaisseur qui correspond à 40min d'anodisation :

$$e_{th} = 3.43 \times 10^{-3} \text{ cm} = 34.3 \mu\text{m}$$

➤ Interprétation des résultats :

Il est clair d'après la courbe (figure 12) que l'épaisseur augmente avec le temps et ceci nous montre que les réactions d'oxydoréduction continuent pendant une heure et l'épaisseur atteint environ les 40µm.

Expérimentalement, nous avons abouti à une épaisseur de 19µm (tableau 4) pour 40min d'anodisation alors que théoriquement elle dépasse les 30µm. Cette différence est expliquée par la dissolution de la couche d'alumine formée provoquée par le bain d'acide sulfurique.

Remarque : dans notre cas, on remarque que la courbe devient approximativement une droite ($e=\alpha t$) après 30 minutes ce qui concorde avec la théorie.

Il faut pas oublier aussi qu'il y'a un moment où il y'aura une saturation de la couche à partir de laquelle l'application de cette formule théorique n'a aucun sens. En effet à partir d'un certain temps, il y'a équilibre entre formation et dissolution de la couche d'alumine par le bain acide [6].

Malheureusement on n'a pas pu continuer cette expérience jusqu'à la saturation.

2- Métallographie

❖ Anodisation:

Après les opérations d'enrobage et de polissage on a observé chaque échantillon avec le microscope optique.

Les figures 13, 14 et 15 et 16 montrent les micrographies des échantillons anodisés avec un grossissement de 500X. La bande grise, entre le métal de base et la résine (rouge) représente la couche anodisée. La couleur grise est due à certains éléments d'addition du métal de base qui restent dans la couche (non dissous dans le bain). On remarque également que l'épaisseur augmente avec le temps, et la couche est moins régulière lorsque le temps est grand ce qui explique l'écart des mesures obtenu par la sonde du mesureur d'épaisseur.

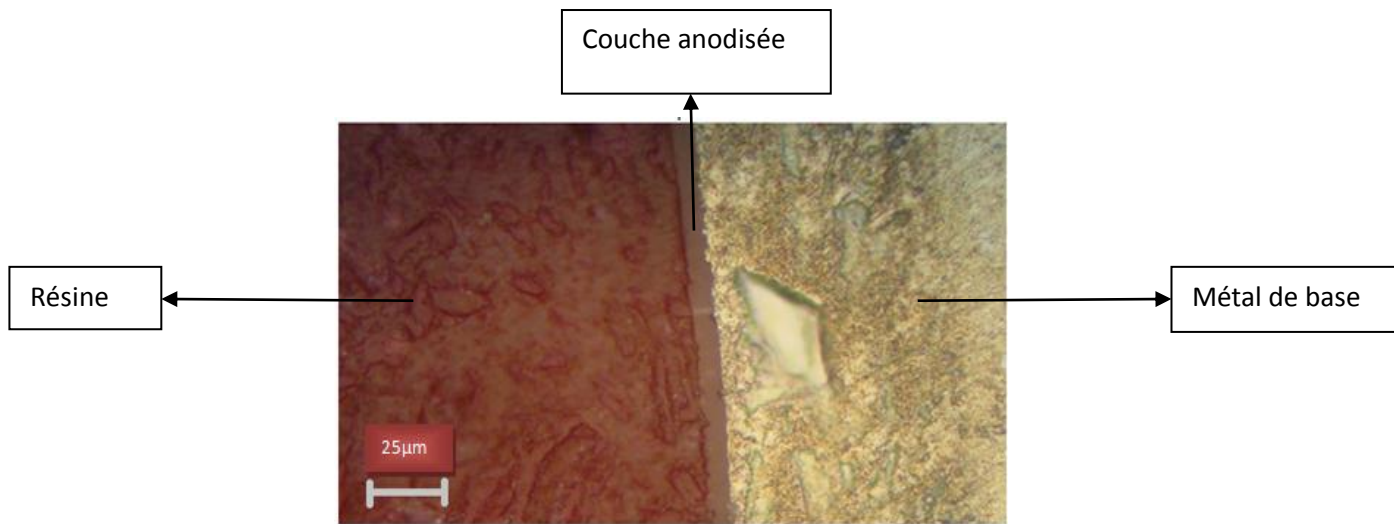


Figure 13 :anodisation de 30min

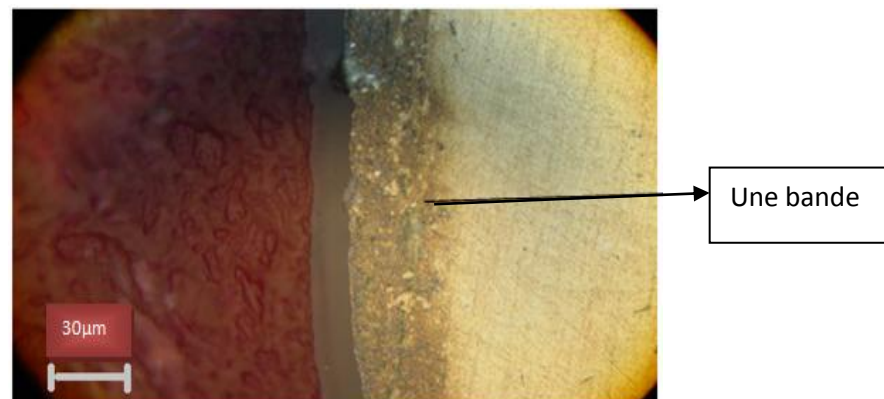


Figure 14 : anodisation de 40min

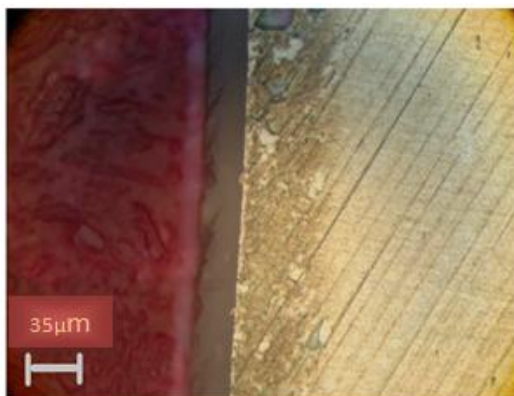


Figure 15 : anodisation de 50min

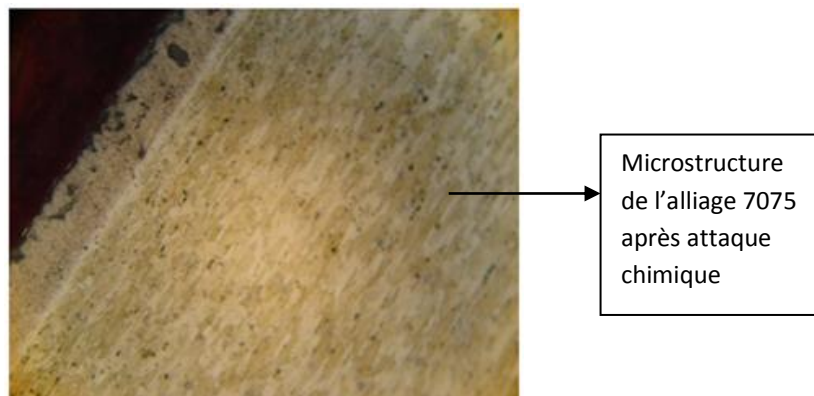


figure 16 :anodisation de 50min avec attaque chimique

❖ Chromatation (alodisation)

La surface des échantillons ayant subi un traitement à l'Alodine (solution commerciale fournit par Air Algérie) ont été observé au microscope, sans préparation métallographique avec un faible grossissement (100X). La couche, constituée de l'hydroxyde de chrome et d'aluminium, apparait uniforme et homogène, et présente une fissuration comme le montre la micrographie (figure 17), ce qui concorde avec la bibliographie [7].ces fissures apparaissent après le séchage.



Figure 17 : échantillon traité avec alodine 1200

3. Tests de perte de masse :

Les échantillons utilisés sont :

- Echantillon anodisé avec colmatage (temps d'anodisation 40min)
- Echantillon anodisé sans colmatage (temps d'anodisation 40min)
- Echantillon alodiné
- Echantillon sans traitement

3.1 L'immersion des échantillons :

Les échantillons ont été immergés dans un bécher contenant la solution d'acide chlorhydrique déjà préparé, la durée de l'essai est de quatre jours avec des mesures de masse toutes les 24h. Les résultats obtenus sont ensuite exprimé en variation de masse par unité de surface.

Ces essais ont permis de comparer qualitativement la résistance à la corrosion des différents traitements étudiés.

3.2 Mesure de variation de masse :

Avant de commencer l'essai, on a mesuré la masse M_0 et la surface S_0 des échantillons après nettoyage. Ces derniers sont rincés et séchés après chaque test, puis pesés, en utilisant une balance avec une précision de l'ordre de 0.1mg.

Les résultats de la masse mesurée après la corrosion par unité de surface; M sont présentés dans la tableau suivant :

	La surface	M0	M1 après 1jr	M2 après 2 jrs	M3 après 3jrs	M4 après 4 jrs
état de base	4.4cm ²	0.6174	0.6091	0.6021	0.5953	0.5901
anodisation sans colmatage	4 cm ²	0.6099	0.5963	0.5901	0.5846	0.5786
anodisation avec colmatage	4cm ²	0.6097	0.6053	0.6025	0.5996	0.5973
Alodisation	4.4cm ²	0.6082	0.6025	0.5953	0.5887	0.5838

Tableau 5 : variation de la masse par unité de surface M en g/cm².

$\Delta m(\text{mg}/\text{cm}^2)$ échantillon	M0-M1	M1-M2	M2-M3	M3-M4
Anodisation sans colmatage	13.6	6.2	5.5	6
Anodisation avec colmatage	4.4	2.5	2.9	2.3
Alodisation	5.7	7.2	6.6	4.9
Métal de base	8.3	7	6.8	5.2

Tableau 6 : perte en masse par unité de surface en mg/cm².

3.3 Calcul de la vitesse de corrosion :

On peut calculer la vitesse V_c de corrosion qui représente la variation de la masse, Δm , par unité de surface S , et par unité de temps, en appliquant la relation suivante.

$$V_c = \Delta m / \Delta t . S$$

Où :

Δt : le temps d'immersion entre deux pesés (24h)

$V(\text{mg}/\text{hcm}^2)$	V1	V2	V3	V4
échantillon				
Anodisée sans colmatage	0.56	0.26	0.23	0.25
Anodisée avec colmatage	0.18	0.1	0.12	0.09
alodinée	0.24	0.3	0.34	0.2
Métal de base	0.34	0.4	0.33	0.19

Tableau 7 : vitesse de corrosion des différents traitements

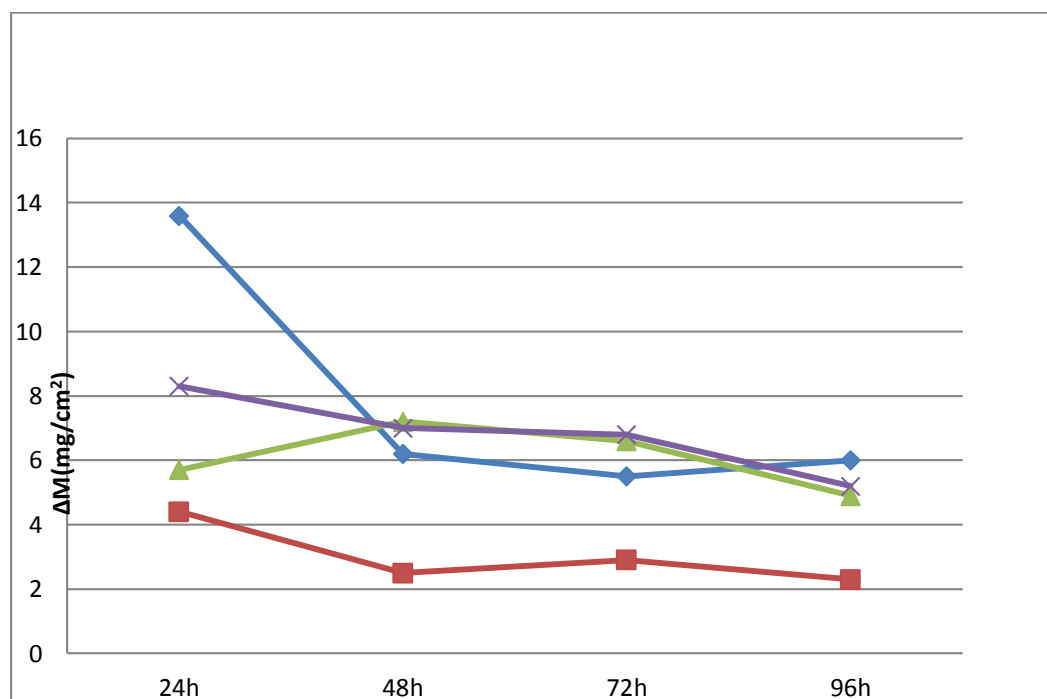
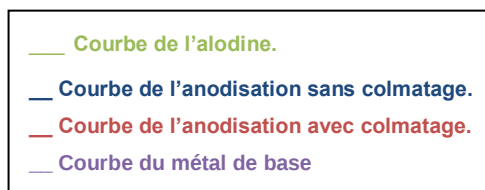


Figure 18 : courbes de perte de masse des différents traitements (mg/cm^2)



➤ **Interprétation des résultats de perte en masse :**

- Pour la couche anodisé avec colmatage, on a constaté que la perte en masse n'était pas aussi importante par rapport aux autres couches, cet échantillon a perdu 4.4mg/cm^2 dans les premières 24h d'immersion et cette perte est resté avec la même intensité comme c'est montré dans la courbe avec une légère diminution en fonction du temps.

L'échantillon a perdue 12.1mg/cm^2 durant les 4 jours de l'essai

- Pour la couche alodiné, on a constaté qu'il y a une amélioration considérable en comparant avec l'état de base mais malgré cette amélioration, l'échantillon a perdu 5.7mg/cm^2 dans les premières 24h d'immersion et après le comportement de l'échantillon devient similaire à celui du métal de base, et cela est due à la disparition de la couche d'alodine à cause de sa faible épaisseur.

La masse totale perdue par unité de surface de cet échantillon est 24.4mg/cm^2 .

- Pour le métal sans traitement, la perte en masse était importante, l'échantillon a perdue 8.3mg/cm^2 dans les premières 24h puis en remarque que cette perte a tendance à diminuer pour qu'elle atteigne les 5.2mg/cm^2 dans les dernières 24h.

Notre échantillon non traité a perdue 27.3mg/cm^2 durant les 96h de l'essai

- Pour l'échantillon anodisé sans colmatage on constate qu'on a une dégradation de la résistance à la corrosion, la perte en masse était la plus importante parmi tous les échantillons testé, la perte en masse enregistrée pour les premières 24h est 13.6mg/cm^2 et 6mg/cm^2 dans les derniers 24h. donc une diminution assez importante en fonction du temps d'immersion

La perte totale en masse par unité de surface était de l'ordre de 31.3mg/cm^2

3.4 Micrographie après le test de corrosion :

Après 96 heures de maintien dans la solution HCl 0.5M, la surface des échantillons est observée au microscope optique à faible grossissement (macroscopie < 100x).

- Pour l'échantillon anodisé avec colmatage on a observé des points noirs qui peuvent être des piqures de corrosion (figure 19)
- Pour l'échantillon anodisé sans colmatage on a constaté que le métal de base est atteint, la couche a presque disparue (figure 20)

On a aussi testé l'épaisseur de ses deux échantillons après la corrosion par un mesureur à ultrasons.

- L'épaisseur de L'échantillon anodisée avec colmatage est 13 μ m, ce qui correspond à une perte de 6 μ m d'épaisseur.
- L'épaisseur de l'échantillon anodisée sans colmatage est entre 0 et 0.2 μ m

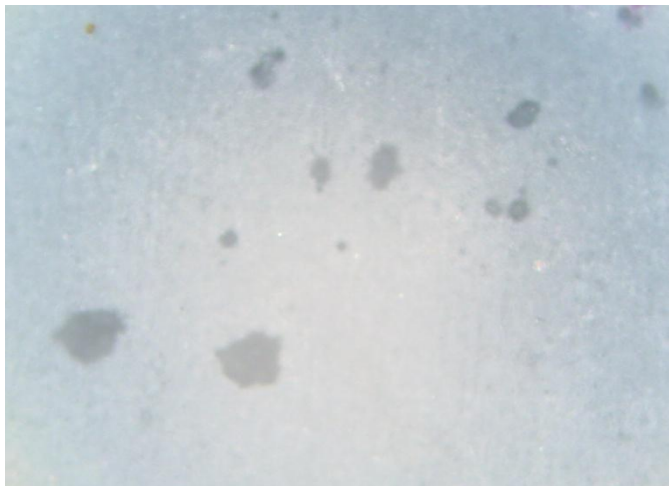


Figure19 : échantillon colmatée



Figure 20 : échantillon sans colmatage

On peut calculer théoriquement la perte en masse de l'échantillon colmaté qui correspond à 6 μ m d'épaisseur perdu :

$$\text{On a : } m = v \times d \times 10^3 = e \times s \times d \times 10^3$$

Où .

m : la masse en gramme

d : la densité de la Boehmite ' $\text{Al}(\text{OH})_3$ ' puisque l'alumine se transforme en boehmite après colmatage (d=3)

V : le volume perdu en litre

S : surface

$$M = 3 \times 6 \times 10^{-5} \times 4 \times 10^{-2} \times 10^3 = 72 \times 10^{-4} \text{g}$$

$$M = 7.2 \text{mg}$$

Cet écart entre la masse perdu lors du teste d'immersion pour l'échantillon anodisé avec colmatage, et la masse calculé par apport à la diminution de l'épaisseur est

expliqué par l'accélération de la corrosion au niveau des zones de découpes des échantillons, où on a une détérioration de la couche et ce qui n'est pas pris en considération pour le calcul de la masse selon l'épaisseur perdue.

La présence d'autres éléments dans la couche formée de boehmite influent aussi sur la densité et donc sur la masse totale

4. Tests de potentiodynamique :

Dans notre travail on a testé quatre échantillons et nous avons obtenus quatre courbes. Chaque courbe correspond à un échantillon qui possède une nature de surface différente (tableau 8)

1. Échantillon anodisé avec colmatage (temps d'anodisation 40min).
2. Échantillon anodisé sans colmatage (temps d'anodisation 40min).
3. Échantillon alodiné (traitement de chromatation).
4. Échantillon sans traitement.

échantillon	Anodisation avec colmatage	Anodisation sans colmatage	Sans traitement	alodiné
surface (cm ²)	1.4	1.6	1.8	1.3

Tableau 8 : surface des échantillons à traiter

4.1. Montage du système :

On a mis l'échantillon préparé dans la solution contenue dans une jarre en verre, face à une électrode de référence appelée électrode de calomel (très stable), ces deux électrodes sont branchées avec le potentiostat par des conducteurs (cables électriques) en appliquant une différence de potentiel entre eux. La contre électrode est aussi branchée avec le potentiostat.

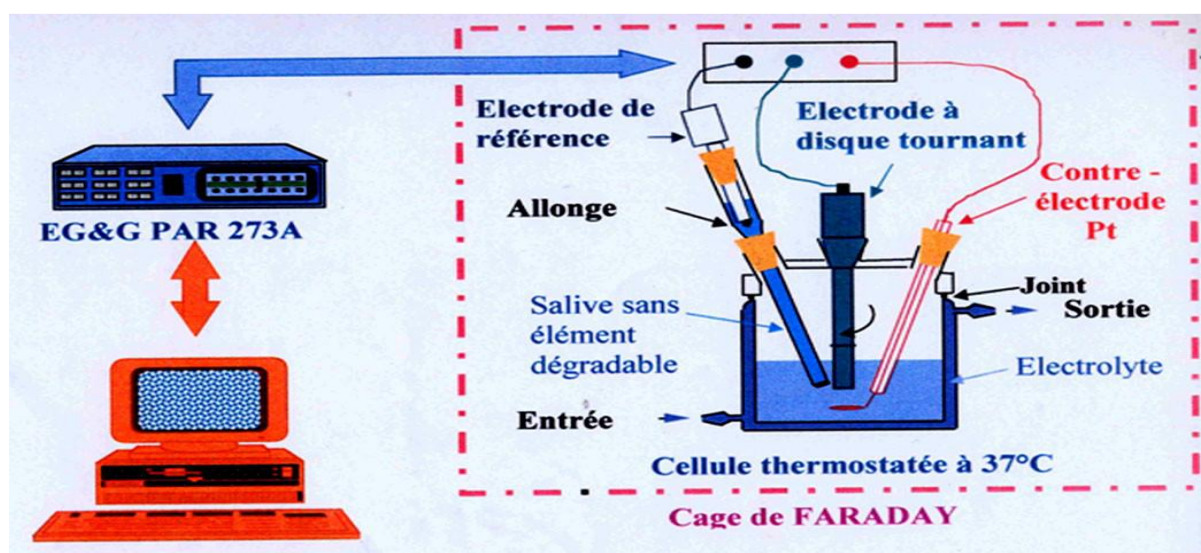


Figure 21 : Cellule électrochimique

Le potentiostat quand à lui permet d'appliquer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et un courant stationnaire s'établit entre l'électrode de travail et la contre électrode, et d'après l'enregistrement de ces deux variables on peut tracer nos courbes à l'aide d'un outil informatique (logicielle power corr) qui traduit les valeurs sous forme d'une courbe E en fonction de i

Où

E : représente le potentiel appliqué

I : le courant mesuré ($i_a - i_c$) qui représente la différence entre le courant cathodique et le courant anodique.

Les figures (9) et (10) montrent notre montage effectué au niveau du laboratoire de traitement de surface et science des matériaux

4.2 Les courbes obtenues :

D'après les courbes obtenues de ces essais, on peut constater qu'il y a quatre paramètres important à relever pour caractériser le comportement des surfaces à la corrosion.

- Le potentielle libre de corrosion E_{corr} .
- Le courant d'échange i_0 (courant de début de corrosion).
- le courant critique i_{cc} précède la passivation.
- le courant de passivation i_{pp}

On peut aussi calculer la vitesse de corrosion en appliquant la relation de faraday

$$V = i / zF$$

Où :

V : la vitesse de corrosion

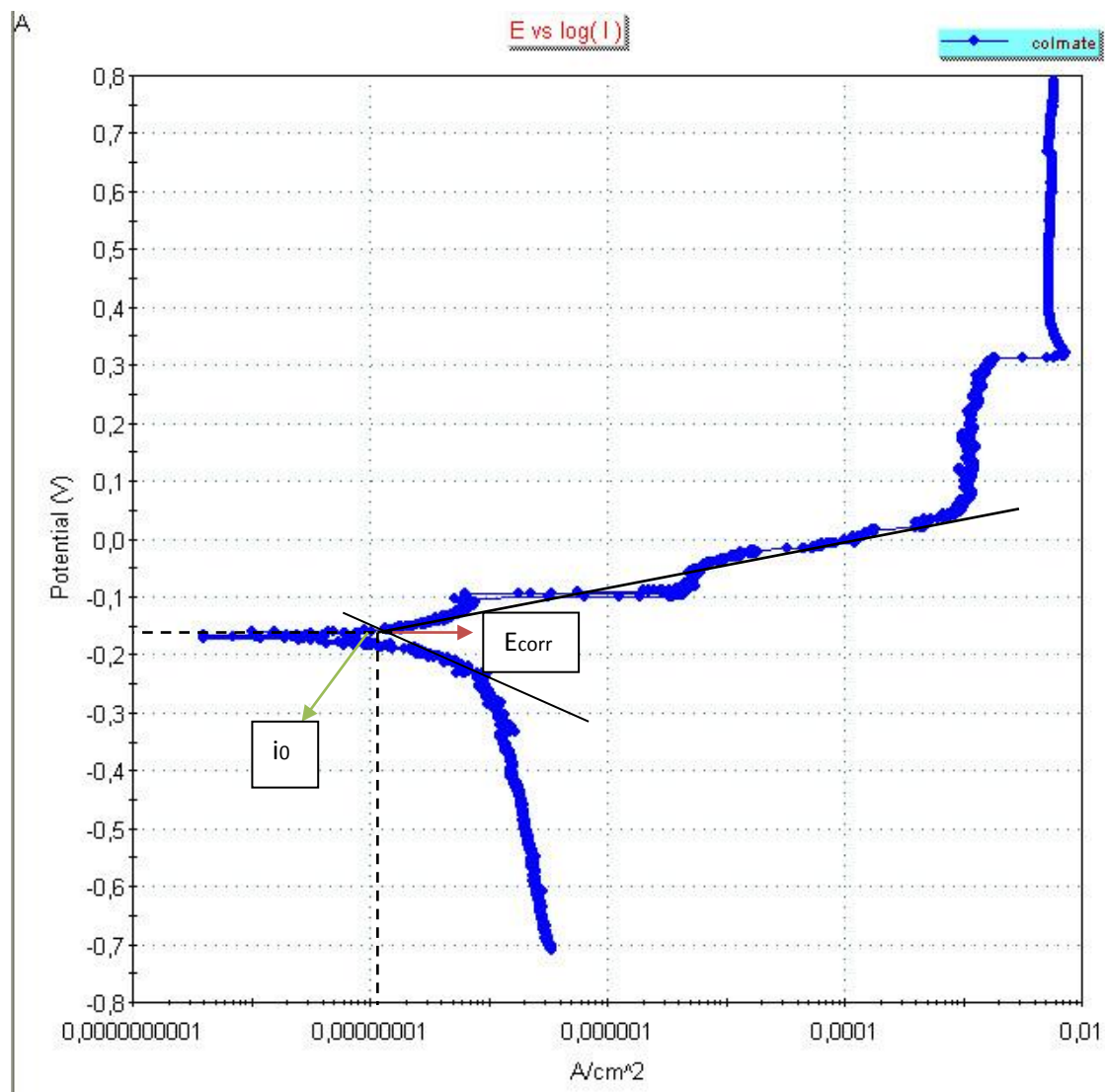
i : le courant de corrosion

F : constate de faradey.

Z : la valence

Donc la vitesse de début de corrosion est $v_0 = i_0 / zF$

1. courbe de la surface anodisée avec colmatage :



$$E_{\text{corr}} = -0.16\text{V.}$$

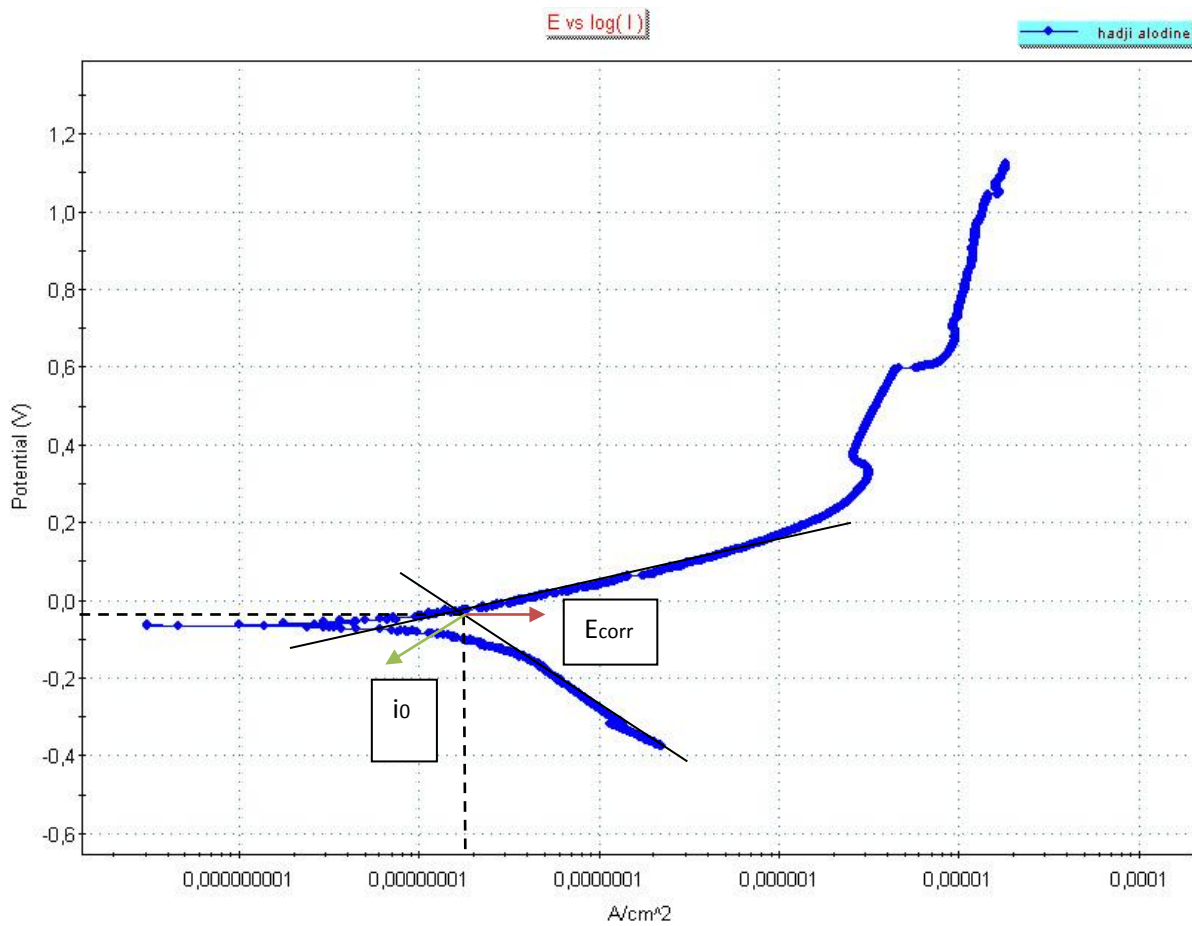
$$i_0 = 10^{-4} \text{ A/m}^2$$

$$I_{\text{cc}} = 10 \text{ A/m}^2$$

$$I_{\text{pp}} = 90 \text{ A/m}^2$$

$$V_0 = 3.45 \times 10^{-10} \text{ mol/sm}^2$$

2. courbe de la surface alodiné :



$$E_{\text{corr}} = -0.02 \text{ V}$$

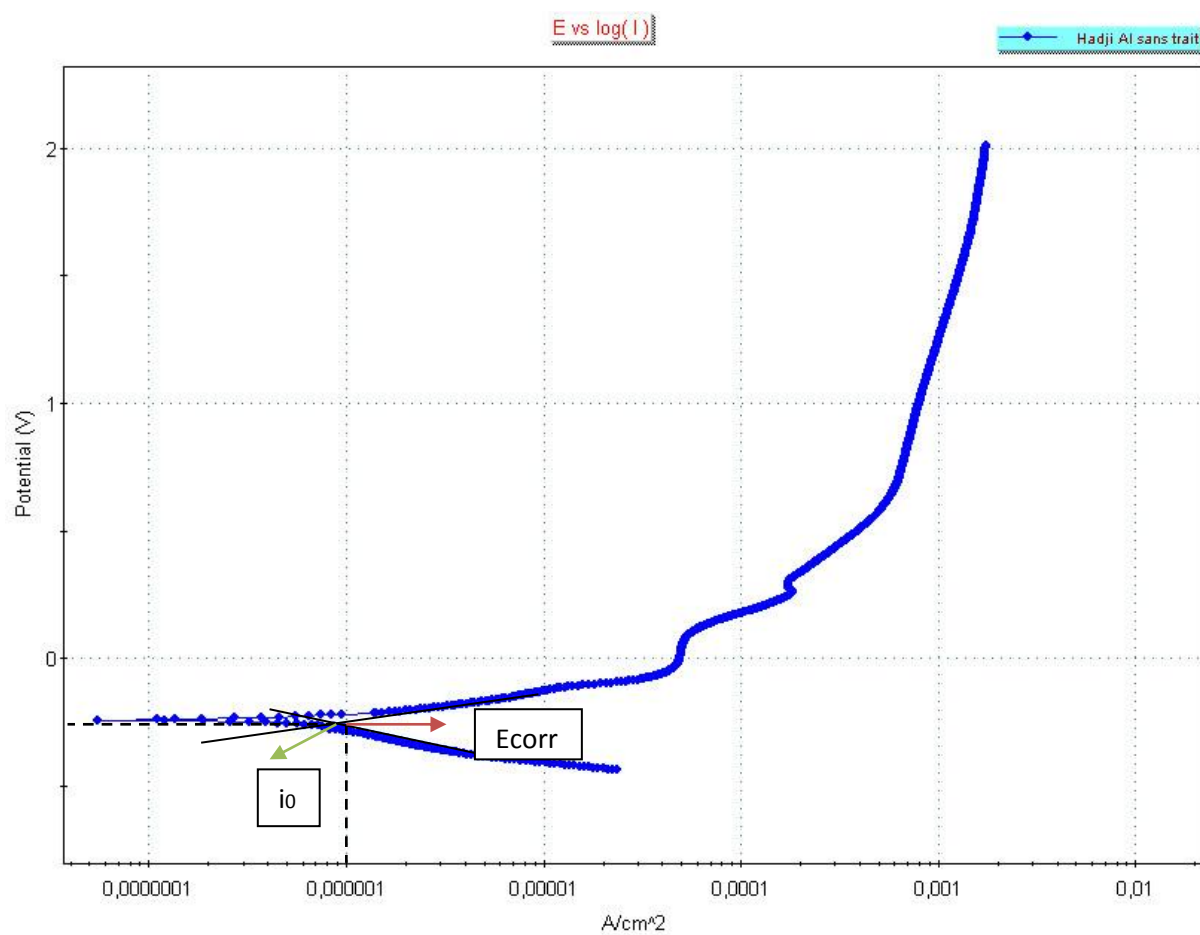
$$i_0 = 10^{-3.7} \text{ A/m}^2$$

$$I_{\text{cc}} = 10^{-1.5} \text{ A/m}^2$$

$$I_{\text{pp}} = 0.1 \text{ A/m}^2$$

$$V_0 = 6.9 \times 10^{-10} \text{ mol/sm}^2$$

3. Courbe de la surface sans traitement :



$$E_{\text{corr}} = -0.25 \text{ V}$$

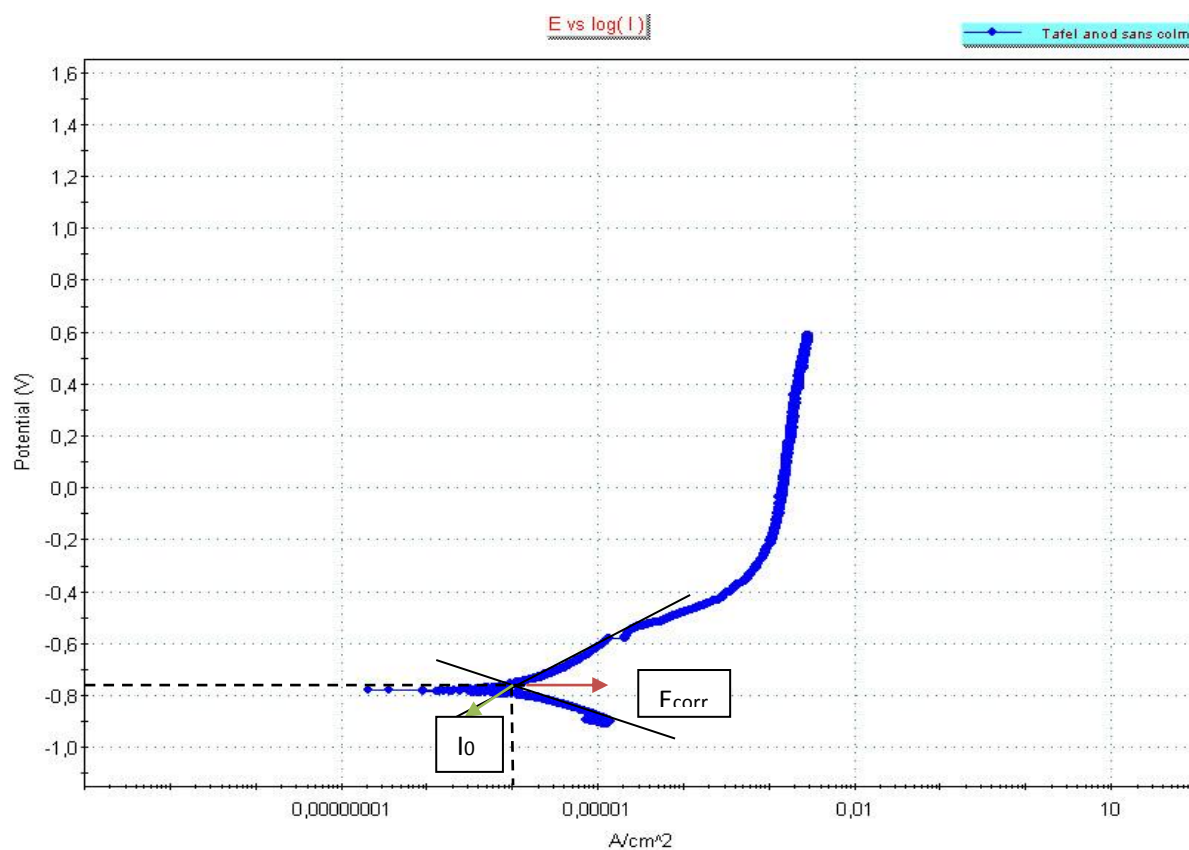
$$i_0 = 10^{-2} \text{ A/m}^2$$

$$i_{\text{cc}} = 0.8 \text{ A/m}^2$$

$$i_{\text{pp}} = 12 \text{ A/m}^2$$

$$V_0 = 3.45 \times 10^{-8} \text{ mol/sm}^2$$

4. Courbe de la surface anodisé sans colmatage.



$$E_{corr} = -0.8 \text{ V}$$

$$I_0 = 10^{-2} \text{ A/m}^2$$

$$I_{cc} = 1 \text{ A/m}^2$$

$$I_{pp} = 50 \text{ A/m}^2$$

$$V_0 = 3.45 \times 10^{-8} \text{ mol/sm}^2$$

	Anodisation avec colmatage	Anodisation sans colmatage	Alodine	Etat brut sans traitement
$E_{corr}(\text{V})$	-0.16	-0.8	-0.02	-0.25
$I_0(\text{A/m}^2)$	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ^{-3.7}	10 ⁻²
$I_{cc}(\text{A/m}^2)$	10	1	10 ^{-1.5}	0.8
$I_{pp}(\text{A/m}^2)$	90	50	0.1	12

Tableau 9 : résultat obtenues d'après les courbes de polarisation des différents traitements

➤ **Interprétation des résultats du teste de potentiodynamique :**

On constate que notre alliage d'aluminium 7075 à une certaine résistance à la corrosion avec un potentiel libre de corrosion de -0.25v et un courant de début de corrosion de 10^{-2} A/m^2 , sans oublier l'aptitude de cette alliage à se passiver en formant une couche d'oxyde qui sert à le protéger, comme le montre le palier sur la courbe de polarisation où le courant de passivation $i_{pp}=12\text{A/m}^2$ en passant par le courant critique $i_{cc}=0.8\text{Amp/m}^2$.

Mais cette résistance est insuffisante pour assurer la durée de vie voulue de ce matériau. Les trois courbes de polarisation obtenues qui représentent les traitements de surface apportés à cet alliage ont montrés un changement de comportement de chaque surface traité à la corrosion, et c'est justifié par le changement de la nature de ces surfaces lors de leurs traitements.

En ce qui concerne l'échantillon alodiné (chromatation) on voit que son potentiel libre de corrosion a augmenté à une valeur de -0.02v (le plus grand de tous les échantillons testée). et la vitesse de corrosion a diminué considérablement, elle est passé de 10^{-2} A/m^2 à l'état de base à $10^{-3.7} \text{ A/m}^2$, on remarque aussi que la passivation aura lieu plus rapidement que tous les échantillons testé avec un courant de passivation de 0.1A/m^2 .

Pour le traitement d'anodisation on distingue deux étapes, en premier lorsque on fait l'anodisation sans colmatage on constate d'après la courbe de polarisation de cet échantillon qu'on à une chute de la résistance à la corrosion, cette chute est manifesté dans la diminution du potentiel libre de corrosion par apport à l'état de base ($E=-0.8\text{v}$) donc la surface anodisé sans colmatage est plus sensible a la corrosion au même temps on constate qu'il n'y a pas un changement notable sur la vitesse de corrosion en comparent avec l'échantillon sans traitement .

Mais une fois l'étape de colmatage est effectuée, le comportement de cette surface à la corrosion change radicalement, et c'est prouvé expérimentalement avec la courbe de polarisation où on vois l'augmentation du potentiel libre de corrosion pour qu'il atteigne les- 0.16v , et la diminution de sa vitesse de corrosion, elle est passé de 10^{-2} à 10^{-4} A/m^2 donc la vitesse diminue plus de 100 fois ce qui est énorme ; On déduit que pour l'alliage anodisé colmaté, la vitesse de corrosion est la plus faible par apport à tous les traitements étudiés ($3.45 \times 10^{-10} \text{ mol/sm}^2$).

Conclusion générale :

L'aluminium et ses alliages ont la capacité de se recouvrir d'un film (quelques nanomètres) d'alumine naturelle, trop fin pour leur procurer une protection efficace contre la corrosion. L'anodisation est un traitement électrochimique qui favorise la croissance d'une couche d'alumine poreuse et généralement suivi d'un colmatage qui consiste à renforcer cette couche par fermeture de ses pores.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à deux traitements de surface, l'anodisation et la chromatisation (alodisation), et leur influence sur la résistance à la corrosion de l'alliage d'aluminium 7075. Ce dernier nous a été fourni par l'entreprise 'Air Algérie' sous forme d'une plaque laminée. La microstructure de cet alliage était caractérisée par des grains allongés avec présence de nombreuses particules intermétalliques.

Les deux traitements de surface étaient effectués au niveau de notre laboratoire de SDM, après une étude bibliographique qui nous a permis de mettre en évidence les étapes et les paramètres de ces procédés pour obtenir les résultats optimaux.

Le traitement d'anodisation a été réalisé avec une petite installation d'électrochimie qui assure l'oxydation de l'aluminium en alumine, avec des conditions opératoires contrôlées. Tous les paramètres ont été maintenus constants sauf le temps, ce qui nous a permis de voir son influence sur l'épaisseur des couches formées.

Le traitement de chromatisation, qui est une conversion chimique, a été effectué avec une solution fournie par la base de maintenance d'Air Algérie, simplement par immersion des échantillons.

Avant chaque traitement, les échantillons subissent préalablement une préparation de surface rigoureuse, en utilisant des conditions normalisées.

L'étude métallographique était faite pour visualiser et évaluer la qualité des couches obtenues dans les deux traitements. Les résultats ont montré une concordance avec ceux trouvés dans les travaux mentionnés dans notre recherche bibliographique :

- ❖ Les épaisseurs des couches d'alumine obtenues sont moins régulières et plus importantes quand le temps d'anodisation est élevé.
- ❖ Les couches chromatées(alodisées) sont uniformes et homogènes

D'après les deux essais de corrosion effectués sur cet alliage. On a constaté que :

- ❖ Les deux tests ont donné des résultats concordants
- ❖ d'après les tests de perte en masse et potentiodynamique, on a montré que le traitement d'anodisation avec colmatage est le plus performant pour la résistance à la corrosion
- ❖ par contre le traitement d'anodisation sans colmatage a une aptitude médiocre par rapport à l'alliage non traité, et cela est dû à la nature de la surface et surtout la présence des pores qui accélère le phénomène de

corrosion, pour cela le colmatage est utilisé pour fermer ces pores existant et la rendre plus résistante à la corrosion

- ❖ On a pu aussi constater que les surfaces ont une tendance à se passiver, par formation de films protecteurs et cette passivation varier d'une surface à une autre.
- ❖ en ce qui concerne la couche d'alodine formée, malgré sa faible épaisseur (l'ordre de $1\mu\text{m}$) sa résistance à la corrosion est remarquable, et cela est due à la présence du chrome dans la couche, cette amélioration se manifeste dans tous les paramètres qui caractérisent la corrosion : potentiel libre de corrosion, vitesse de corrosion, courant de passivation

Il faut noter que la couche formée après le traitement d'alodisation est suivie par une autre couche primaire à base de chrome et d'aluminium afin de la protéger des impacts qui causent l'endommagement de la couche et améliorer de plus la résistance à la corrosion

On peut conclure que les traitements d'anodisation et d'alodisation (conversion chimique) améliorent énormément la résistance à la corrosion en augmentant le potentiel libre de corrosion et diminuent la vitesse de corrosion et la passivation aura lieu plus rapidement. Mais malgré que le traitement d'anodisation est plus performant, il présente certains inconvénients tels que le coût très élevé, la complexité du procédé d'anodisation et la limitation d'utilisation puisque on ne peut pas l'appliquer à des pièces de géométrie complexe ou de grande dimension ce qui rend le traitement d'alodisation plus répandu surtout dans les gammes de maintenance où ils cherchent un bon rapport entre le coût et les performances désirées.

Enfin, l'analyse chimique de l'alliage fourni a donné des valeurs différentes de celles d'un alliage 7075. Aussi la microstructure de la surface de la tôle à l'état reçu, a montré une zone différente d'une dizaine de microns, peut-être due à un traitement thermique ? Ces deux facteurs influencent l'anodisation puisque les éléments d'addition ainsi que les précipités entrent en jeu dans la formation de la couche d'alumine.

Recommandations : Une entreprise aussi importante devrait s'équiper d'un laboratoire de contrôle des matériaux : spectrométrie pour l'analyse chimique, métallographie, essais mécaniques.....

Annexe :

1. Propriétés de L'aluminium :

La production mondiale d'aluminium est de l'ordre de 20 Mt/an; c'est le second métal le plus utilisé après l'acier, cela provient du fait que les caractéristiques mécaniques de l'acier sont plus élevées que celles de l'aluminium et que l'acier coûte moins cher. De ce fait l'aluminium n'est préféré que lorsqu'on a besoin des caractéristiques particulières de ce métal :

- sa légèreté (le plus léger des matériaux usuels : $\rho_{Al}=2,7 \text{ g.cm}^{-3}$),
- sa conductivité thermique (environ 60% de celle du cuivre, le plus performant), sa conductivité électrique (environ les deux tiers de celle du cuivre),
- sa facilité de mise en œuvre,
- son recyclage (entre 65% et 85% de l'aluminium est recyclé),
- son aptitude aux traitements de surface,
- sa résistance à la corrosion.

2. Principale utilisation de l'aluminium [1]:

Les principales applications actuelles de l'aluminium (tableau 1)
Sont résumées ci-après.

- **Transports (25 %) :**

L'aluminium est léger, il peut être obtenu avec des caractéristiques mécaniques élevées ce qui est déterminant pour les matériaux utilisés dans les transports. De ce fait, les avions actuels sont constitués à 80 % d'aluminium. L'aluminium est aussi utilisé pour les transports terrestres rapides comme les trains à grande vitesse (TGV), les navires à grandes vitesses (NGV) et, depuis les cinq dernières années, dans la carrosserie automobile (les voitures plus légères consomment moins d'essence ce qui diminue aussi la pollution atmosphérique

- **Bâtiment (21 %) :**

Cadres de portes et de fenêtres, bardages de façades, toitures... L'aluminium a une bonne formabilité ce qui donne la possibilité de produire économiquement des profilés de formes complexes pour les cadres de portes et de fenêtres. De plus, sa légèreté et sa bonne résistance à la corrosion (pour la garantie décennale) et son aspect décoratif (anodisé ou peint) le rendent attractif pour l'industrie du bâtiment

- **Emballage (21 %) :**

L'aluminium a une bonne résistance à la corrosion et peut être recyclé économiquement. Pour ces raisons l'aluminium est très utilisé : pour envelopper des produits dans de la feuille mince d'aluminium, pour fabriquer les boîtes de boissons, car il a été le premier à permettre la fabrication de couvercles à ouverture facile.

- **Équipements électriques (9 %) :**

L'aluminium est un bon conducteur de l'électricité, pour cela il est utilisé dans les câbles électriques de transport et de distribution extérieurs, ainsi que la plupart des équipements utilisés dans les postes de transformation.

- **Équipements mécaniques (7 %) :**

Rivets, boulons, renforts de portières ou de capots de voitures...

- **Autres applications (17 %) :**

Il s'agit d'un grand nombre d'applications diverses et variées qui constituent individuellement de faibles tonnages et qui vont des meubles de bureau ou d'appartement , aux panneaux de signalisation routière, etc.

La bonne résistance à la corrosion de l'aluminium fait aussi partie des propriétés attractives, déterminantes en milieu marin, et appréciée dans de nombreuses applications .

3. Les alliages d'aluminium :

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.

Tableau 1 – Exemples d'applications de l'aluminium et de ses alliages			
Applications	Principaux critères de choix des utilisateurs	Alliages usuels retenus par les utilisateurs	Remarques
Chaudronnerie, tôlerie	Mise en forme Soudage	1200, 1100, 1050A 3105, 3003, 3004 6049, 5052, 5454 5754, 5086, 5083 6082, 6061	
Applications mécaniques	Caractéristiques mécaniques Usinabilité	2618A, 2024, 2017A, 2014, 2214, 2030, 2011 5086, 5083 6005A, 6082, 6061, 6012, 6262, 7075, 7049A, Fortal	Les 2030, 2011, 6012 et 6262 sont des alliages pour le décolletage
Plasturgie	Caractéristiques mécaniques Usinabilité Conductivité thermique	2017A 5083 6061 7075 Fortal, Alumold	
Construction aéronautique et spatiale	Légèreté Caractéristiques mécaniques Mise en forme Usinage Aptitude aux traitements de surface Tenue à la corrosion	2618A, 2024, 2014 2214, 2219 7020, 7075, 7175, 7475, 7050, 7010	
Automobile	Mise en forme Caractéristiques mécaniques Aspect après peinture Tenue à la corrosion	5251, 5754, 5182 5083 6060, 6005A, 6106 6082, 6016	Pour les échangeurs brasés : 3003 et 3005 plaqués
Véhicules industriels	Mise en forme Assemblage (soudage) Fonctionnalités des demi-produits Esthétique Tenue à la corrosion	3003, 3004 5052, 5454, 5754, 5086, 5083 6005A, 6082	En bandes larges : 3003, 5052, 5754 En tôles relief : 3003, 5052, 5754, 5086
Construction navale	Mise en forme Soudage Tenue à la corrosion	5754, 5086, 5383, 5083, 6005A, 6082	Tôles relief en 5086
Bâtiment	Mise en forme Assemblage Aptitude à l'anodisation, au laquage Tenue à la corrosion	1050A 3105, 3003, 3005, 5005, 5052 6060, 6005A, 6106	Bandes prélaquées : 1050A, 3105, 3003, 3005, 5052 Bandes préanodisées : 5005
Lumières, décoration	Aspect de surface Aptitude aux traitements de surface	1199, 1198, 1095 1090, 1085, 1080 5005, 5657	Il s'agit de « Qualités spéciales »
Équipement du territoire, mobilier urbain	Mise en forme Assemblage (soudage) Fonctionnalités sur demi-produits Esthétique Tenue à la corrosion	3003 5052, 5086, 5083 6005A, 6082, 6060, 6106	En tôles relief : 3003, 5754, 5086
Échangeurs thermiques	Conductivité thermique Mise en forme Assemblage (brasage) Tenue à la corrosion	1050A, 1100, 3003, 3005, 6060, 6063, 8011	Pour les échangeurs brasés : 3003 et 3005 plaqués
Conducteurs électriques	Résistivité électrique	1050A, 1350, 1370 6101	
Emballage	Légèreté Mise en forme Aptitude à la décoration Effet barrière Compatibilité alimentaire	1200 3000 3104, 3004 5052, 5154A, 5182	
Articles culinaires	Emboutissabilité Aptitude aux traitements de surface	1050A, 3003, 3004 4006, 4007, 5052, 5754	Les 4006 et 4007 sont des alliages pour émaillage
Fil	Caractéristiques mécaniques Tenue à la corrosion	5051, 5052, 5754, 5056 6101	Fil soudage 4043 5754, 5356, 5183

Tableau 1 : exemple d'application de l'aluminium et ses alliages[1]

4. Les familles d'alliages d'aluminium [9]:

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.

Famille	Élément d'alliage	Étendue de la teneur (en % masse)	Additions possibles	Résistance mécanique R_m (en MPa)
Durcissement par écrouissage				
1000	Aucun		Cuivre	50 - 150
3000	Manganèse	0,5 - 1,5	Magnésium-cuivre	100 - 260
5000	Magnésium	0,5 - 5	Manganèse-chrome	100 - 340
8000	Fer et silicium	Si : 0,30 - 1 Fe : 0,6 - 2	Nickel	130 - 190
Durcissement structural				
6000	Magnésium et silicium	Mg : 0,5 - 1,5 Si : 0,5 - 1,5	Cuivre-chrome	150 - 310
2000	Cuivre	2 - 6	Silicium-magnésium-lithium	300 - 450
7000	Zinc et magnésium	Zn : 5 - 7 Mg : 1 - 2	Cuivre	Sans cuivre : 320 - 350 Avec cuivre : 430 - 600
4000	Silicium	0,8 - 1,7		150 - 400

Tableau 2 : les séries des alliages d'aluminium.

Le premier chiffre de 1 à 8 indique la famille d'alliage, il est déterminé par l'élément principal d'alliage :

- 1xxx, sans élément, pour l'aluminium non allié, les alliages correspondent à différents niveaux de pureté, Fe et Si étant les principales impuretés de l'aluminium ;
- 2xxx Cu, pour les alliages Al-Cu, avec une sous-famille Al-Cu-Mg ;
- 3xxx Mn, pour les alliages Al-Mn ;
- 4xxx Si, pour les alliages Al-Si ;
- 5xxx Mg, pour les alliages Al-Mg ;
- 6xxx Mg + Si, pour les alliages Al-Mg-Si ;
- 7xxx Zn, pour les alliages Al-Zn-Mg, avec une sous-famille Al-Zn-Mg-Cu ;
- 8xxx divers, pour les autres alliages.

Les deux derniers chiffres indiquent :

- la pureté de l'alliage dans les alliages de la série 1xxx (1050 = 99,5 % Al, 1070 = 99,7 % Al, 1100 = 99 % Al) ;
- l'alliage de la série dont la composition chimique est précisé dans les registres de désignation de l'Aluminium Association qui entérine les nouveaux alliages, pour les autres séries.

Le second chiffre correspond aux variantes de l'alliage de base, brevetées pour des applications particulières, exemple : 7175, 7475 variantes du 7075.

Dans la série 8xxx sont rassemblés des alliages divers qui ne peuvent pas figurer dans les 7 premières séries.

5. L'alliage de l'aluminium 7075^[2] :

Cet alliage de la série 7000 donc l'élément d'addition principale est le zinc, et contient aussi un pourcentage important de cuivre et de magnésium, est très utilisé en aéronautique surtout pour ses caractéristiques mécaniques élevées.

5.1 Composition chimique de l'alliage 7075 :

L'addition de zinc dans l'aluminium ne modifie pas beaucoup les caractéristiques mécaniques. Les alliages binaires aluminium/zinc ne présentent donc aucun intérêt. C'est pourquoi les métallurgistes se sont orientés vers les alliages ternaires aluminium-zinc-magnésium (avec ou sans cuivre) de la famille 7000 qui deviennent des alliages à durcissement structurale et ont connu depuis un très grand développement, en particulier dans l'aéronautique et la mécanique
Le tableau suivant donne la composition chimique de l'alliage 7075

élément	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Ti	Cr
%en masse	base	5.1-6.1	2.1-2.9	1.2-2	0.5	0.4	0.3	0.2	0.18-0.28

Tableau 3 : composition chimique du 7075^[2]

5.2 Diagramme d'équilibre du système AL-Zn :

Le zinc est très soluble dans l'aluminium, le diagramme d'équilibre des phases du système Al-Zn, est caractérisé, au voisinage de l'aluminium, par une solution solide Al-Zn qu'elle contient au maximum 5% de Zn ???. Les alliages Al-Zn sont donc biphasé, la seconde phase est la solution solide de première espèce du côté du zinc, elle forme avec la première, la solution solide du côté de l'aluminium, un eutectoïde à 59%at. de Zinc dont la formule correspond sensiblement à Al_2Zn_3 . la solubilité du zinc dans l'aluminium à l'état solide décroît pour atteindre 1% à température ambiante

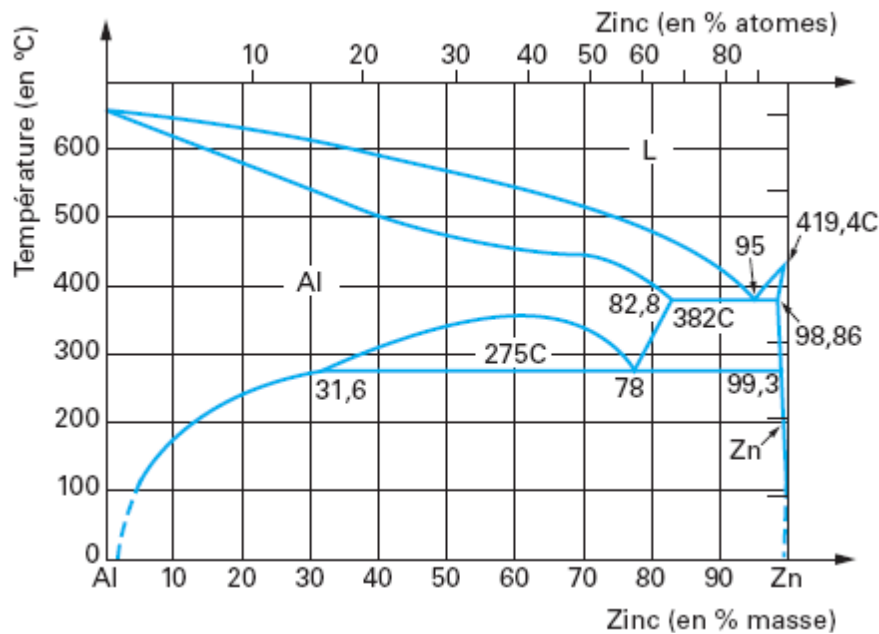


Figure 1 : diagramme d'équilibre AL-Zn

5.3 Propriétés de l'alliage 7075 :

- Très haute résistance mécanique.
- Résistance moyenne à la corrosion.
- Bonne aptitude au forgeage.
- Emboutissage moyen à l'état recuit.
- Apte à l'anodisation.
- Difficile à façonner à l'état dur.

5.3.1 Caractéristiques Mécaniques :

Ainsi, ajoutées à sa faible masse volumique, les hautes caractéristiques mécaniques de l'alliage d'aluminium 7075 font de celui-ci un matériau de structure très employé dans le secteur industriel de l'aéronautique

Alliage	Limite élastique Rp0.2 (MPa)	Résistance à la traction Rm(MPa)	Allongement (%)	Dureté HB	Module d'élasticité (MPa)
7075-T6	470	535	11	150	72
7075-T73	380	475	13	140	72

Tableau 4 : propriétés mécaniques de l'alliage 7075[2]

5.3.2 Caractéristiques physiques :

Masse volumique	kg/dm ³	2,80
Intervalle de fusion		477-635 C
Module d'élasticité (E)	en N/mm ²	72000
Conductivité thermique	en W/(m.K)	a 20 C : etat T6 : 121
Conductivité électrique	en MS/m	a 20 C : 17
Coefficient de dilatation linéique(°C ⁻¹) ?????		(-50-20 C) : 0,0000216 (20-100 C) : 0,0000234 (20-200 C) : 0,0000243 (20-300 C) : 0,0000252
Capacité thermique massique	en J/(kg.K)	(0-100) : 960

Tableau 5 : propriétés physique de l'alliage 7075 [2]

5.4 Traitements thermiques [14] :

Les caractéristiques mécanique maximales de l'alliages en générale sont obtenus par un traitement thermique, pour les alliages d'aluminium de la série 7000 ce traitement passe par trois étapes

- Un chauffage à une température supérieur à la température de solvus, pour effectuer la mise en solution des éléments de l'alliage dans l'aluminium qui participent à la formation des précipités, la température de mise en solution est généralement comprise entre 400 et 550°C.
- Un refroidissement rapide (la trempe), en générale par immersion dans l'eau à la température ambiante, pour empêcher toute précipitation, ainsi de maintenir les élément d'alliage et d'adition en solution solide sursaturée dans l'aluminium, dans laquelle les atomes de soluté sont positionnés aux nœud du réseau CFC de l'aluminium.
- Un maintien : il comprend
 - La maturation ou vieillissement naturel

C'est le maintien, après la trempe, à température ambiante, autour de 20°C. la Solution solide sursaturée à la possibilité d'évoluer. Les éléments d'alliage en Sursaturation diffusent vers les défauts du réseau, essentiellement vers les dislocations .

- Le revenu.

C'est un chauffage ultérieur à des températures inférieure aux température de mise en Solution, typiquement de l'ordre de 100 à 200°C (de 5 à 24 heures), cette opération à Pour but de précipiter la phase.

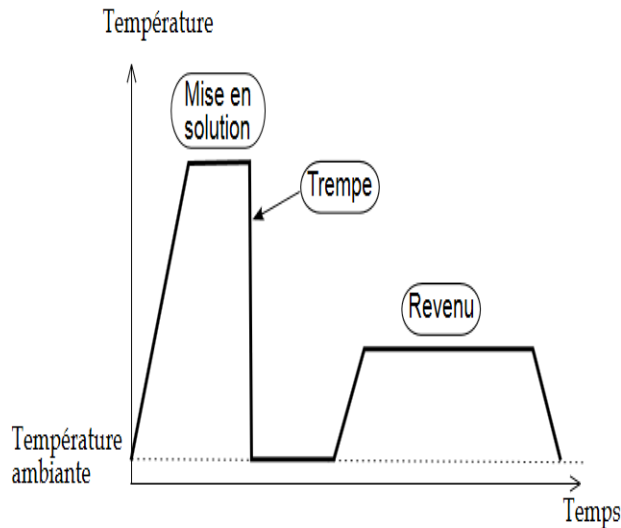


Figure 2 :cycle thermiques des alliagesT6

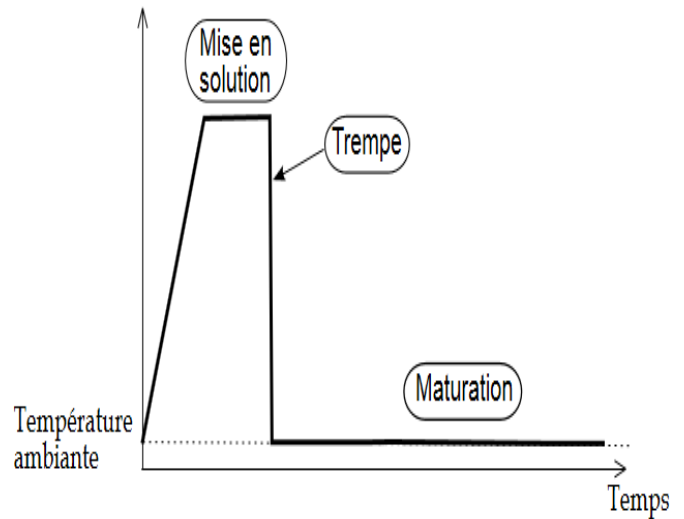


Figure 3 :cycle thermique des alliages T4

5.5 Microstructure de l'alliage 7075.

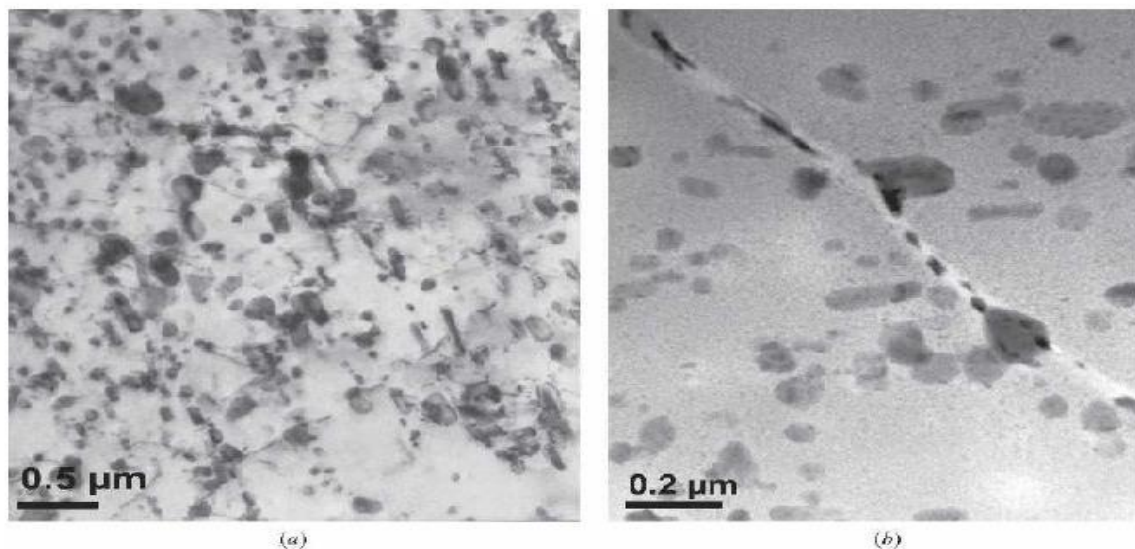


Figure 4 : microstructure de l'alliage 7075T6[3]

La figure(2) montre la microstructure de l'alliage Al 7075-T6 .

La majorité des particules qui sont présentées dans cette figure, (sous formes de taches) sont composé soit de $Mg(Zn_2, AlCu)$ ou de $Mg_{32}(Al, Zn_2)_{32}$. La présence des précipités η' à base de Cr et η ($MgZn_2$) étaient également identifiées dans cette microstructure [3].

Il y à aussi une formation de gros précipités au niveau du joint de grain telle que les précipités à base de Si, et les précipités à base de Fe, il y a d'autre particules détecté dans le joint de grain de cette alliage comme η , la phase T($Al_2Mg_3Zn_3$) et la phase S (Al_2CuMg), ces particules se trouvent particulièrement dans les alliages 7075-T6 [3].

Bibliographie

- [1] **Max REBOUL ;cor325** Corrosion des alliages d'aluminium (technique de l'ingénieur) 2005
- [2] http://fr.wikipedia.org/wiki/Alliages_d%27aluminium_pour_corroyage
- [3] **A. GERLICH, G. AVRAMOVIC-CINGARA, and T.H. NORTH.** Stir Zone Microstructure and Strain Rate during Al 7075-T6 Friction Stir Spot Welding. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS 2006
- [4] **Jacques DERUELLE ; M1435** préparation de surface (technique de l'ingénieur)
- [5] **Martine WÉRY ; M1456** décapage chimique des surface métallique (technique de l'ingénieur).
- [6] **Jean Sylvestre SAFRANY ; M1630** Anodisation de l'aluminium et de ses alliages (technique del'ingénieur)2012.
- [7]
- [8] **Aurélié PERNOT – GEHIN ;** Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université de Henri Poincaré Nancy-I(2007).
- [9] **christian vergel ;** corrosion de l'aluminium Dunod PARIS 1999
- [10] **D.DEVILLIERS et M.CHEMLA ;** Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques (cor930 technique de l'ingénieur) 2005.
- [11] **Marie-Pierre GIGANDET ; M1558** Chromatation (technique del'ingénieur)2004
- [12] http://www.ulmtechnologie-docs.com/uploads/5/3/0/3/5303859/alodine_1200.pdf
- [13] **M.BOUNOUGHAZ ;** Etude de la protection des fonds de bacs pétroliers contre la corrosion par des anodes en zinc. Thèse Présentée au Département de Métallurgie pour l'obtention du grade de Docteur d'Etat.
- [14] **SALAH FAHIMA ;** etude et analyse de réparation de la corrosion des ferrures d'une buté d'attache entrée d'air d'un moteur d'avion thèse d'ingéniorat
- [15] sifco process : manuel d'instruction pour anodisation
- [16] fiches techniques de la base maintenance de Air algérie

Résumer

Les alliages d'aluminium sont utilisés en industrie et plus particulièrement en aéronautique pour leurs propriétés mécaniques et physiques. Le plus grand problème de ces alliages est la corrosion qui diminue la durée de vie des pièces et structures, et pour lutter contre ce fléau, différents traitements de surface sont appliqués pour améliorer la tenue à la corrosion et assurer un bon fonctionnement.

Cette étude a donc pour objectif d'effectuer un traitement d'anodisation et un traitement d'alodisation sur un alliage d'aluminium 7075T6 avec des conditions normalisées et voir le traitement le plus fiable par rapport à la résistance contre la corrosion.

Les techniques utilisées pour caractériser les échantillons sont :

La microscopie optique – l'essai de perte en masse – le test de potentiel dynamique – mesure d'épaisseur.

Les résultats les plus importants extraits de cette étude :

- Les épaisseurs des couches d'anodisation augmentent avec le temps d'anodisation jusqu'à une certaine épaisseur.
- L'opération de colmatage est nécessaire pour le traitement d'anodisation pour avoir une meilleure propriété électrochimique.
- Les traitements d'anodisation et d'alodisation améliorent considérablement la résistance contre la corrosion avec un avantage au traitement d'anodisation.
- Le procédé d'anodisation est plus difficile à réaliser et limité en termes d'application pour les pièces de géométrie complexe contrairement à l'alodisation.