

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université SAAD DAHLAB de Blida



Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de chimie industrielle

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
En vue de l'obtention du diplôme de Master
Option : Génie Chimique

Thème

ETUDE DU CARACTERE POREUX DES COUCHES D'ALUMINE
OBTENUES PAR ANODISATION DE L'ALUMINIUM

Présentée par :
M^{elle} Djellouli Souad

Encadrée par :
M. Pr. A. Khelifa

Blida le: octobre 2011

Résumé

L'objectif de ce travail consiste principalement en la production de couches d'alumine anodiques nanoporeuses en vue d'applications dans le domaine de nanotechnologie. Pour cela nous avons étudié l'influence de certains paramètres opératoires de l'oxydation anodique d'un alliage d'aluminium de la série 6000, dans une solution d'acide sulfurique. Ces paramètres sont : la concentration de l'électrolyte (10, 15 et 20%), la densité de courant (1.5, 2 et 2.5A/dm²) et la température du bain (10, 15 et 20 °C)

Les couches d'oxyde obtenues ont fait l'objet de caractérisation morphologique selon un test classique de dénombrement de pores et de visualisation de leur répartition spatiale. Il a permis de mettre en évidence la régularité et la porosité de la structure en fonction des paramètres opératoires étudiés.

Summary

The objective of this work consists mainly of the production of nanoporous anodic layers of alumina for applications in the field of nanotechnology. For that we studied the influence of certain operational parameters of the anodic oxidation of an aluminum alloy of series 6000, in a sulphuric acid solution. These parameters are: concentration of the electrolyte (10, 15 and 20%), density of current (1.5, 2 and 2.5A/dm²) and the temperature of the bath (10, 15 and 20 °C)

The oxide coatings obtained were the subject morphological of characterization according to a traditional test of enumeration of pores and visualization of their space distribution. It made it possible to highlight the regularity and the porosity of the structure according to the studied operational parameters.

الملخص

يهدف هذا العمل أساساً على صنع طبقات الألومين ذات مسامية عالية و تطبيقاتها. من أجل ذلك قمنا بدراسة بعض العوامل العملية على الأكسدة الأنودية في وسط حمض الكبريت للألمنيوم خليط سلسلة 6000. تتلخص هذه العوامل في تركيز الإلكتروليت (10, 15, 20%)، كثافة التيار الكهربائي (1.5, 2, 2.5 A/dm²) و درجة حرارة الحمام الكبريتي (10, 15, 20 °م).

تم تمييز بنية طبقات أكسيد الألومين المتحصل عليها عن طريق اختبار كلاسيكي للتآكل في محلول حمضي من أجل توضيح مدى تأثير العوامل العملية على النوعية المراد التحصل عليها و تم ذلك و بمساعدة مجهر ضوئي

Sommaire

Introduction générale	1
Partie théorique	
Chapitre I : Propriétés de l'Aluminium et ses alliages	
Historique	3
Propriétés de l'aluminium et ses alliages	3
I.1. L'aluminium	3
I.1.1. Carte d'identité de l'aluminium	4
I.2. Les alliages d'aluminium	5
I.3. Corrosion de l'aluminium	9
I.3.1. Corrosion généralisée	9
I.3.2. Corrosion intergranulaire	10
I.3.3. Corrosion feuilletante (ou exfoliation)	11
I.3.4. Corrosion caverneuse	11
I.3.5. Corrosion par érosion	11
I.3.6. Corrosion sous tension (contrainte)	12
I.3.7. Corrosion par piqûres	12
Chapitre II : Oxydation anodique de l'aluminium et applications	
II.1. Définition de l'anodisation	14
II.2. Principe de l'anodisation	14
II.3. Structure des couches d'anodisation	15
II.3.1. Anodisation de type barrière	15
II.3.2. Anodisation de type poreux	16
II.4. Paramètre d'anodisation	18
1- Concentration de l'électrolyte	18
2- Densité de courant	19
3- Température du bain	19
II.5. Procédés d'anodisation	21
1- Procédé à l'acide chromique	21
2- Procédé à l'acide phosphorique	21
3- Procédé d'anodisation dure	21
4- Procédé d'anodisation en milieu oxalique	22

5- Procédé d'anodisation sulfurique	22
II.6. Propriétés des couches élaborées en milieu sulfurique	23
II.7. Alumine poreux et ses applications	24
Partie expérimentale	
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III-1. Caractérisations de l'échantillon	26
III.2. Dispositif expérimental pour l'oxydation anodique	26
III.3. Mode opératoire	28
III.3.1. Préparation de surface	28
III.3.2. Anodisation	29
III.4. Caractérisation et mise en évidence des pores	30
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV. Evaluation de la porosité et discussion.....	33
IV.1. Effet de la concentration de l'électrolyte.....	40
IV.2. Effet de la température.....	42
IV.3. Effet de la densité du courant.....	44
Conclusion Générale.....	47
Référence bibliographique	
annexe	

Introduction générale

Introduction générale

Durant les dernières décennies, les matériaux poreux ont fait l'objet d'un important regain d'intérêt, en particulier les matériaux nanostructurés en raison de leurs propriétés très intéressantes : chimiques, électroniques, magnétiques, optoélectroniques, etc[1].

La recherche sur les matériaux poreux s'est considérablement accentuée en raison de leurs applications diverses, entre autres : capteurs (sensors), stockage des gaz (H_2 , CO_2), catalyse, transformation et stockage d'énergie (piles à combustibles, supercondensateurs), membrane solides, optoélectronique, etc.

Le terme matériau poreux s'applique, en fait, à une variété de substances, des argiles minérales et silicates jusqu'aux oxydes métalliques, couches minces et membranes. Le terme *pore* désigne un espace limité ou une cavité dans un matériau continu. Selon IUPAC les pores sont classés en trois catégories: micropores (moins de 2 nm), mésopores (entre 2 et 50 nm) et macropores (plus de 50 nm).

Les nanomatériaux caractérisés par des pores ordonnés avec des dimensions allant du sub-micromètre au nanomètre ont générés un intérêt considérable à la fois en recherche fondamentale que pour des applications commerciales. Ils sont en particulier utilisés dans la fabrication des nano-dispositifs.

Les couches poreuses d'oxyde formées par oxydation anodique (anodisation) de l'Al, appelées alumine anodique poreux, sont nanoporeuses et auto-ordonnées. Elles sont, selon les dimensions, considérées souvent comme des structures à nanocanaux (nanochannels) ou nanotrous (nanoholes). Elles sont appliquées en tant que matériau clé dans la fabrication de nombreux types de dispositifs dont la conception est basée sur une géométrie solide unique et/ou une structure en nid d'abeille à l'échelle nanométrique, ainsi que comme une couche protectrice contre la corrosion de l'aluminium et ses alliages[1].

Les études morphologiques ont montré que la couche d'alumine poreux se présente sous forme de deux zones : une zone mince interne adjacente au métal, appelée couche barrière, et une couche poreuse épaisse externe, qui se manifeste sous forme de cellules hexagonales ayant des pores au centre et dont les dimensions (taille de pore, diamètre de cellule et épaisseur de la couche barrière), dépendent fondamentalement de la nature de l'électrolyte, des conditions opératoires et notamment du voltage appliqué. En outre, il a été rapporté, par ailleurs, qu'une configuration ordonnée de pores ne peut être obtenue, par oxydation

Introduction générale

anodique, que dans des conditions optimisées. A l'état actuel de la recherche les travaux se focalisent sur l'optimisation des conditions de formation de ce matériau nanostructuré et ordonné d'une part et sur ses applications potentielles et diverses dans plusieurs types de nano-dispositifs. Les études s'intéressent, en particulier, à l'amélioration de la régularité de l'arrangement des pores, à leur position, au contrôle de leur volume et ainsi qu'à la fabrication de structures de périodicité bi ou tridimensionnelle[1].

Etant donné l'intérêt grandissant de ses applications et l'engouement des chercheurs par le monde, afin de mettre au point des structures contrôlées, de qualité singulière, ce matériau s'avère mériter une attention particulière. Ainsi, ce travail constitue donc une première ébauche, au sein de notre laboratoire, sur cette voie.

Conscients du fort potentiel nécessaire de moyens d'analyse et d'investigation, nous avons entrepris cette étude qui consiste en une estimation sommaire de la porosité, engendrée par anodisation sulfurique en fonction des paramètres opératoires, en utilisant un test classique normalisé. Les paramètres étudiés sont la densité de courant, la concentration en acide sulfurique et la température.

Par conséquent, notre manuscrit comporte deux parties :

Une première partie théorique contenant deux chapitres ; le premier chapitre traite des propriétés de l'aluminium et ses alliages. Le deuxième chapitre aborde l'anodisation de l'aluminium, les propriétés de l'alumine poreuse et ses applications.

Dans la deuxième partie, le troisième chapitre expose la méthodologie expérimentale adoptée pour la réalisation des couches d'alumine par oxydation anodique en milieu sulfurique ainsi que la technique de caractérisation. Enfin, les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion seront présentés dans le quatrième chapitre qui sera suivi d'une conclusion générale.

Liste des symboles et abréviations

°C : Degré Celsius

A : Ampère

dm² : Décimètre carré

T : Température

C : Concentration

Np : Nombre des pores

i : Densité du courant

I : Intensité du courant

S : Surface

V : Volt.

IUPAC : International Union of Pure Applied Chemistry

Liste des figures

Fig. I.1 : La forme cristalline de l'Aluminium CFC

Fig. I.2. : Diagramme de Pourbaix E-pH de l'aluminium dans l'eau

Fig. I.3. : Proposition de mécanisme de la piqûration de l'aluminium

Fig. II.1 : anodisation de l'aluminium

Fig. II.2 : a) réponse tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constant ; b) représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière.

Fig. II.3 : schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique

Fig. II.4 : a) réponse en tension ou en densité de courant pour une anodisation de type poreux ; b) représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux

Fig. II.5 : conductibilité d'une solution d'acide sulfurique en fonction concentration.

Fig. II.6 : densité de courant d'une solution d'acide sulfurique (10%) en fonction de la température

Fig. III.7 : Phénomène de pulvérulence

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

Fig. III.1 Montage d'électrolyse

Fig. III 2. Conservation des échantillons à l'abri de l'air et de l'humidité

Fig. III 3. Echantillons immergés dans la solution révélatrice des pores

Fig. III 4. Dénombrement des pores par microscopie

Fig. IV.1. Nombre des pores en fonction du temps, $T=10^{\circ}\text{C}$; $C=10\%$

Fig. IV.2. Nombre des pores en fonction du temps, $T=15^{\circ}\text{C}$; $C=10\%$

Fig. IV.3. Nombre des pores en fonction du temps, $T=20^{\circ}\text{C}$; $C=10\%$

Fig. IV.4. Nombre des pores en fonction du temps, $T=10^{\circ}\text{C}$; $C=15\%$

Fig. IV.5. Nombre des pores en fonction du temps, $T=15^{\circ}\text{C}$; $C=15\%$

Fig. IV.6. Nombre des pores en fonction du temps, $T=20^{\circ}\text{C}$; $C=15\%$

Fig. IV.7. Nombre des pores en fonction du temps, $T=10^{\circ}\text{C}$; $C=20\%$

Fig. IV.8. Nombre des pores en fonction du temps, $T=15^{\circ}\text{C}$; $C=20\%$

Fig. IV.9. Nombre des pores en fonction du temps, $T=20^{\circ}\text{C}$; $C=20\%$

Fig. IV.10. Nombre des pores en fonction de la concentration, $T=10^{\circ}\text{C}$

Fig. IV.11. Nombre des pores en fonction de la concentration, $T=15^{\circ}\text{C}$

Fig. IV.13. Nombre des pores en fonction de la concentration, $T=20^{\circ}\text{C}$

Fig. IV.13. Nombre des pores en fonction de la température, $C=10\%$

Fig. IV.14. Nombre des pores en fonction de la température, $C=15\%$

Fig. IV.13. Nombre des pores en fonction de la température, $C=20\%$

Fig. IV.14. Nombre des pores en fonction de la densité de courant

Fig. IV.15. Nombre des pores en fonction de la densité de courant

Fig. IV.16. Nombre des pores en fonction de la densité de courant

Historique

En 1807, le chimiste anglais Sir Humphry Davy, qui découvrit le premier un élément jusqu'alors inconnu qui entrainait dans la composition de l'alun. Il lui donna tout d'abord le nom d'alumium puis d'aluminium.

L'oxyde d'aluminium a longtemps résisté à toute tentative de réduction. En 1825, Hans Christian Oersted obtint une forme impure du métal. Mais la première obtention d'aluminium est le plus souvent associée au nom de Friedrich Wöhler, qui reprit les travaux d'Oersted et obtint une poudre grise d'aluminium, à partir de la réaction du chlorure d'aluminium anhydre avec du potassium.

En 1854, Henri Sainte-Claire Deville obtint de l'aluminium métal et présenta l'année suivante quelques kilogrammes du nouveau matériau à l'Exposition universelle de Paris [2-3]. Mais, il faudra attendre 1886, pour que Charles Martin Hall et Paul Héroult, développent, quasiment simultanément, un procédé électrolytique pour la production de l'aluminium à partir d'alumine et de cryolite fondues [4]. Actuellement, toutes les usines produisant de l'aluminium métal fonctionnent encore sur la base de ce principe [5].

Le métal obtenu par le procédé Hall-Héroult titre usuellement à 99,7%, ce qui est amplement suffisant pour la majorité des applications. Mais peu à peu la demande en aluminium de grande pureté s'est fait croissante, dans un premier temps pour la production de réflecteurs, puis plus tard dans le domaine de l'électronique pour la fabrication de condensateurs. Afin d'obtenir de l'aluminium titrant jusqu'à 99,99%, les impuretés présentes dans le métal (principalement le fer et le silicium) doivent être éliminées par raffinage.

Depuis l'invention du procédé Hall-Héroult, la production d'aluminium n'a cessé d'augmenter. L'aluminium est aujourd'hui, après le fer, le métal le plus utilisé.

Propriétés de l'aluminium et ses alliages

I.1. L'aluminium

L'aluminium est un élément du IIIème groupe de la classification de Mendelév, dont le nombre atomique est 13 et la masse atomique 26,98 (environ 27). L'aluminium possède un réseau cubique à faces centrées à équidistance : a égale à 4,0412 Å, sa caractéristique la

Chap. I Propriétés de l'Aluminium et ses alliages

plus importante est la faible densité $2,7 \text{ g/cm}^3$ (celle du fer $7,8 \text{ g/cm}^3$ et celle du cuivre 9 g/cm^3). L'aluminium représente environ 7,5 % en masse dans l'écorce terrestre.



Fig. I.1 : La forme cristalline de l'Aluminium CFC

I.1.1. Carte d'identité de l'aluminium

Symbole	Al
Numéro Atomique	13
Masse molaire atomique	27 g.mol^{-1}
Température de fusion	660°C
Point d'ébullition	2056°C
Densité	2,7
Résistivité électrique	$2,7 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm.m}$
Conductivité thermique	$22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Capacité thermique massique	$9.102 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Système cristallin	Cubique à faces centrées
Coefficient de dilatation	$24 \cdot 10^{-6}.\text{K}^{-1}$
Module d'élasticité	69 000 MPa

I.2. Les alliages d'aluminium

Les propriétés mécaniques de l'aluminium sont limitées, elles peuvent être considérablement améliorées par addition d'éléments d'alliages, toutefois, aux dépens d'autres propriétés telles que la ductilité, la résistance à la corrosion, les conductibilités thermiques et électriques, etc. Généralement on distingue les deux grandes classes d'alliages d'Aluminium suivantes: Les alliages corroyés: produits obtenus par des procédés de déformation plastique à chaud ou à froid tel que le filage, le laminage, etc. Les alliages de moulage: ils sont obtenus directement par fonderie.

Désignation des alliages corroyés

La désignation, conforme à la norme AFNOR NF EN 573 ainsi qu'aux spécifications Internationales de l'Aluminium Association [6,7], est numérique à quatre chiffres dont :

Le premier chiffre indique la famille ou la série à laquelle appartient l'aluminium ;

Le deuxième chiffre indique les modifications nécessaires d'alliages ;

Le troisième et quatrième chiffres forment un numéro qui indique la pureté d'alliage dans la série 1000 et identifie les alliages dans les autres cas.

Les alliages sans durcissement structural: pour lesquels, le niveau des caractéristiques mécaniques est obtenu par l'effet d'écrouissage dû aux déformations (laminage-filage). Ces alliages sont ceux des séries: 1000,3000 et 5000.

Alliages de la série 1000 (Aluminium pure): les alliages de cette série sont essentiellement des Aluminiums dont la pureté commerciale est d'au moins 99%. Il est utilisé dans de très nombreuses applications et souvent pour des applications de grande consommation: cuve, échangeur, bardage pour bâtiment, emballage, matériel ménager. Les alliages dits raffinés contiennent plus de 99.99% d'aluminium. Ils trouvent leurs applications principales dans l'industrie de l'électronique ou de l'optique: condensateur, microprocesseur mais également dans la fabrication de pièce de réflexion. Dans ces deux, cas la présence d'impuretés peut provoquer des erreurs ou des pannes. Un des représentants de cette classe d'alliage est le 1199.

A l'état recuit, les propriétés mécaniques de cette série d'alliage sont faibles, mais on peut les améliorer par écrouissage. Ils se prêtent facilement à la mise en forme par déformation plastique à froid, notamment l'emboutissage et la chaudronnerie. Ils font preuve d'une excellente tenue en atmosphère humide et marine. Cette qualité est utilisée. Par exemple, après placage par laminage, pour protéger des alliages d'Aluminium sensibles à la corrosion. Grâce à la grande conductibilité électrique de certains alliages de cette série, on peut leur

Chap. I Propriétés de l'Aluminium et ses alliages

conductibilité thermique élevée. Cette propriété est utilisée pour les tubes d'évaporateurs et de radiateurs. Ils ont aussi une excellente tenue aux très basses températures. Cette propriété est utilisée dans l'industrie cryogénique.

Alliages de la série 3000 (Al-Mn): pour certains alliages de cette famille, le taux de Magnésium est relativement important, on parle d'alliages Aluminium Manganèse Magnésium (Al-Mn-Mg). Le manganèse a pour effet d'augmenter les caractéristiques mécaniques. Dans le même objectif, il est également possible de jouer sur le taux de cuivre (jusqu'à 0.20%). Ce sont des alliages à écrouissage. Leurs caractéristiques mécaniques ne sont pas obtenues par traitement thermique mais la déformation à froid. Ces alliages sont caractérisés par des propriétés mécaniques relativement faibles, une très bonne aptitude à la mise en forme, une bonne soudabilité et une bonne résistance à la corrosion. L'alliage le plus représentatif de cette série est le 3003. L'alliage 3004 a une meilleure résistance mécanique grâce à l'apport de Magnésium, ses applications sont les emballages, la chaudronnerie grâce aux bonnes caractéristiques à l'emboutissage, l'électroménager, le bâtiment. Il est à noter également que certains alliages de cette série ont été mis au point pour être émaillés (3009 par exemple). Ils résistent bien à la corrosion atmosphérique et sont facilement soudables.

Alliages de la série 5000 (Al-Mg): le Magnésium augmente la charge à la rupture, la limite d'élasticité et la dureté au détriment de l'allongement. Un traitement thermique- mis en solution et trempe- améliore les caractéristiques mécaniques, mais il se produit une maturation lente à la température ambiante qui provoque une fragilisation, même après plusieurs années.

Les alliages Al-Mg ont excellente usinabilité. Il contient moins de 4% de Mg. Dans ces conditions, est retrouvé en solution solide, et le reste sous forme du composé Mg_2Al_3 .

Les alliages de cette série ne sont pas sujets au durcissement structural. Pour les alliages écrouis, un séjour prolongé à la température ambiante ou plus élevée, provoque une précipitation. Mg_2Al_3 se forme aux joints de grains. Ceci peut entraîner des conséquences néfastes sur la résistance à la corrosion. Il y a, en effet une possibilité de corrosion intergranulaire ou de corrosion sous tension. Pour pallier cette tendance, on soumet ces alliages, après écrouissage, à un recuit de stabilisation. Les alliages Al-Mg s'anodisent très bien, aussi pour la protection que pour la décoration. Leurs applications sont très importantes et variées: transports terrestres, construction navale, industrie chimique et cryogénie (cuves de stockage et transport de gaz liquéfiés).

Les alliages avec durcissement structural ou trempe: pour lesquels, le durcissement est obtenu par une gamme de traitement thermique comportant une mise en solution, une trempe

Chap. I Propriétés de l'Aluminium et ses alliages

suivie d'un revenu ou d'une maturation à l'ambiante. Ces alliages sont ceux des séries: 2000, 6000 et 7000.

Alliages de la série 2000 (Al-Cu): ils se caractérisent par une résistance mécanique élevée après revenu, une bonne tenue à la chaleur, une résistance chimique moins bonne que celle des alliages sans Cuivre et possibilités de soudage limitées ils sont très utilisés en aéronautique, armement, mécanique et sport. Ils présentent une bonne résistance à la chaleur. Ils sont spécialement adaptés pour le décolletage. L'addition du Cuivre à cet alliages améliore la charge de rupture et la limite d'élasticité au détriment de l'allongement. Ils ont une excellente usinabilité, mais ils ont une mauvaise tenue à la corrosion, en particulier à la corrosion marine. Les couches de protection obtenues par anodisation sont peu épaisses, poreuse, et de dureté moyenne. Par contre, elles sont claires, donc utilisables en décoration.

Alliages de la série 6000 (Al-Mg-Si): ils sont les alliages de filage par excellence, ils présentent, par ailleurs, une résistance mécanique moyenne mais surtout une bonne résistance à la corrosion et une excellente aptitude à l'oxydation anodique. La nuance 6060 est utilisée dans la menuiserie métallique, les nuances 6005A, 6061 et 6082 sont réservées aux profilées de structure (véhicules routiers et ferroviaires, charpente, pylônes...). L'alliage 6101, est actuellement le constituant majoritaire de tous les câbles des lignes de transport d'énergie électrique. Il est utilisé notamment pour réaliser des tubes hydrauliques.

Alliages de la série 7000 (Al-Zn): les alliages de cette famille présentent d'excellentes caractéristiques mécaniques de traction. Malheureusement ces très bonnes caractéristiques mécaniques sont obtenues au détriment de la résistance à la corrosion. Pour retrouver une bonne résistance à la corrosion, il faut effectuer ce qui est appelé un sur-revenu ou revenu à double palier. Ce traitement se paie par une baisse des caractéristiques mécaniques. Ces alliages se divisent en deux groupes: les 7000 avec addition de Cuivre et les 7000 sans addition de Cuivre.

Les alliages 7000 avec Cuivre: ils possèdent les meilleures résistances mécaniques. Le sur-revenu fait baisser les caractéristiques mécaniques d'environ 20%. L'alliage le plus connu de ce groupe est le 7075 utilisé en aéronautique, armement et sport.

Les alliages 7000 sans Cuivre: en les comparant avec les alliages avec Cuivre, ils ont de moins bonnes leurs caractéristiques mécaniques, saut moindre, mais leur résistance à la corrosion est meilleure. Certains comme le 7020 présentent également de bonnes aptitudes à la soudure.

Alliages de la série 4000 (Al-Si): ils sont nettement moins utilisés que les alliages des autres séries. Les alliages Aluminium Silicium sont principalement des alliages de fonderie. On

Chap. I Propriétés de l'Aluminium et ses alliages

peut distinguer:

Les alliages bas Silicium (taux inférieur à 2%) qui sont utilisés pour la soudure et également pour des ustensiles émaillés (alliage 4006).

Les alliages hauts Silicium (taux compris entre 5 et 13%).ils sont utilisés en soudure.

Désignation des alliages de moulage

La désignation alphanumérique, autrefois en usage en France, a été remplacée par une désignation numérique, comme les alliages de corroyage, mais en 5 chiffres selon la norme AFNOR NF EN 1780-1.

La correspondance entre le premier chiffre et l'élément d'alliage est donnée dans le tableau I.1. Les deuxième et troisième chiffres indiquent le niveau de pureté de l'alliage de l'aluminium ; le dernier chiffre indique si l'on a affaire à un lingot ou à une pièce de fonderie.

Tableau I.1 : Les familles d'alliages d'aluminium moulés

Élément d'alliage	Famille
Aluminium non-allié >99%	10000
Cuivre	20000
Manganèse	30000
Silicium	40000
Magnésium	50000
Magnésium et Silicium	60000
Zinc et Cuivre	70000
Lithium et autres	80000

I.3. Corrosion de l'aluminium

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend du matériau lui-même mais aussi de l'environnement, dans lequel, il est exposé et de son état de surface en général. La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d'oxyde protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l'on qualifie de passivité. Mais les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée. Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement pas attaqué. L'aluminium est un métal amphotère et donc capable de se dissoudre à la fois en milieu acide, sous forme Al^{+3} , et en milieu alcalin sous forme d'anion AlO_2^- . Il est très oxydable ($E_0 = -1.66V/ESH$) mais qui doit sa bonne résistance à la corrosion à la formation à sa surface d'une couche d'oxyde d'aluminium (alumine). Il en résulte ainsi la passivation du métal. Cette couche d'oxyde est stable dans un domaine dont le pH est compris entre 4 et 9. Elle est insoluble et assure au métal une excellente protection. Par contre dans les solutions fortement acides ou alcalines, l'aluminium et ses alliages sont violemment attaqués comme le montre le diagramme de Pourbaix Fig. I.2.

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

L'aluminium ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous diverses formes suivant des facteurs inhérent au métal (élément d'alliages) et au milieu.

I.3.1. Corrosion généralisée

C'est la forme la plus classique de corrosion. Elle se caractérise par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée.

Cette forme de corrosion se développe sous forme de micropiqûres de très petit diamètre, de l'ordre de micromètre. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur uniforme et régulière de toute la surface du métal.

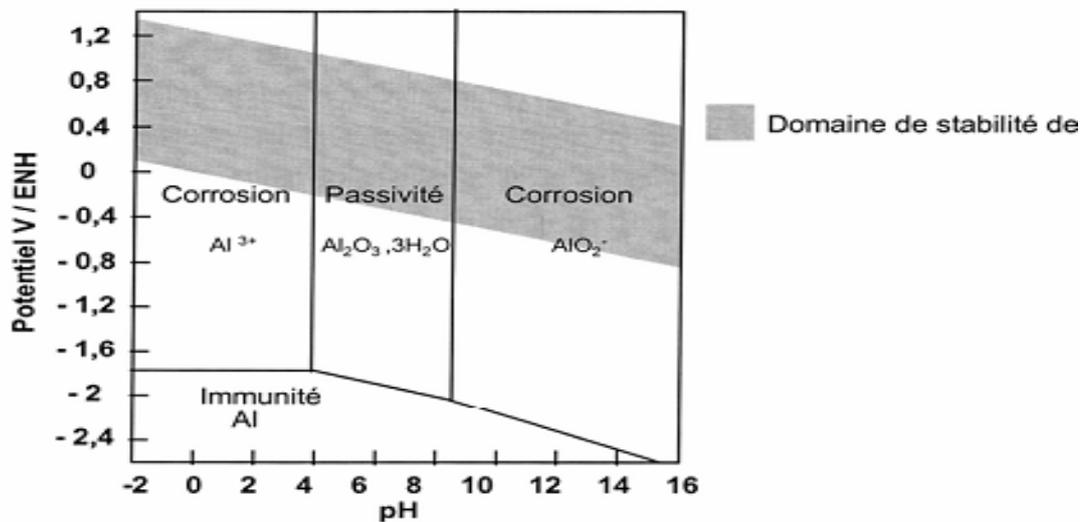


Fig. I.2. : Diagramme de Pourbaix E-pH de l'aluminium dans l'eau [8-9]

Pour l'aluminium, cette forme de corrosion se rencontre surtout dans les milieux très alcalins $\text{pH} > 9$ dans lesquels la solubilité du film d'oxyde naturel est grande [10].

I.3.2. Corrosion intergranulaire

Certains alliages d'Aluminium sont sensibles à cette forme d'attaque. Elle est due à l'existence d'hétérogénéités de composition de phase au joint de grain en présence d'un milieu corrosif. La précipitation intergranulaire Al- dans les alliages au Cuivre entraîne une diminution de la teneur en cet élément d'addition de la zone adjacente au joint de grain. Le précipité est alors plus noble que la région voisine, ce qui provoque ainsi une corrosion intergranulaire par effet galvanique.

La corrosion intergranulaire dans les alliages au Magnésium (série 5000) est due à l'attaque directe de la phase Mg_2Al_3 , lorsque celle-ci se présente sous la forme d'un réseau continu de précipité intergranulaire. Les alliages dont la concentration de Mg est inférieure à 4%, ne sont pas sujets à la corrosion intergranulaire [11].

Corrosion galvanique

Lorsque deux métaux différents sont en contact électrique dans un milieu corrosif, ils se forment une pile qui produit du courant en consommant le métal le plus électro-négatif qui constitue l'anode. La très grande réactivité de l'Aluminium donne une dimension toute particulière aux problèmes de corrosion galvanique. En effet, en dehors du Magnésium et du Zinc, tous les métaux sont cathodiques par rapport à l'Aluminium, et donc capables de promouvoir une corrosion galvanique de celui-ci. Le contact électrique avec des métaux

Chap. I Propriétés de l'Aluminium et ses alliages

différents, ou même avec d'autres alliages d'Aluminium, doit être étudié dans tous les cas avec la plus grande attention. Les assemblages avec le graphite et les alliages cuivreux sont à cet égard les plus dangereux.

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

- la différence de potentiel entre les deux métaux en présence;
- la résistance électrique entre les deux métaux;
- le rapport des surfaces cathode et anode;
- le milieu corrosif et plus particulièrement de sa conductivité
- les possibilités de polarisation des deux métaux [12].

I.3.3. Corrosion feuilletante (ou exfoliation)

C'est une forme de corrosion de certains alliages d'Aluminium qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation (par laminage en particulier), plans qui correspondent généralement aux frontières de grains (corrosion intergranulaire) ou aux alignements de constituants insolubles. Le gonflement par les produits de corrosion fait écarter les feuillets de métal inattaqué qui s'écartent de la surface du métal comme les feuillets d'un livre, d'où le nom de corrosion feuilletante.

Cette forme de dégradation se produit sur les alliages d'Aluminium de faible épaisseur ayant une texture fibreuse. Il s'agit d'une corrosion intergranulaire particulière qui se manifeste par une attaque des joints de grains suivant l'orientation de la texture. Ce type de corrosion touche surtout les alliages au Cuivre de la série 2000 et 7000, elle est rarement rencontrée sur les alliages au Magnésium (série 5000)[12].

I.3.4. Corrosion caverneuse

C'est une forme particulière de la corrosion par piqûre. Elle est localisée dans les recoins. Une acidification locale dans un coin confiné empêche la répartition homogène des piqûres et de ce fait la corrosion se concentre en un seul point[10].

I.3.5. Corrosion par érosion

Elle se produit en présence d'un fluide en mouvement. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de passage du fluide. Elle se caractérise par un amincissement local du métal qui prend la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orientés dans une même direction, celle de l'avancement du fluide [10].

I.3.6. Corrosion sous tension (contrainte)

Les alliages d'Aluminium et plus particulièrement ceux à haute résistance peuvent être sensibles à la corrosion sous tension lorsqu'ils sont dans certains états métallurgiques: sous l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif, il se forme des fissures dont la propagation toujours intracristalline peut conduire à la rupture de la pièce. Elle affecte surtout les alliages à plus de 3.5% en Magnésium de la série 5000, les alliages ayant un excès marqué en Si et les alliages au Cuivre [11].

I.3.7. Corrosion par piqûres

L'aluminium, comme tout métal recouvert d'un film passif, est sensible à la corrosion par piqûres. Elle se produit quand le matériau est mis en contact avec un milieu aqueux contenant des ions halogénures : F^- , Cl^- , Br^- et I^- . Les solutions contenant des ions Cl^- (faible diamètre caractère polaire) demeurent les plus agressives vis-à-vis de l'aluminium. La corrosion par piqûres est une forme de corrosion localisée qui se traduit par la création de cavités à la surface du métal pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Les conditions d'initiation et de propagation de la piqûration sont bien connues, même si il s'agit d'un phénomène très complexe, dont le mécanisme n'est pas totalement déterminé. Un mécanisme en dix étapes a toutefois été proposé pour expliquer son développement [13] :

- 1) Adsorption des ions chlorures dans les microdéfauts du film d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , assistée par un fort champ électrique à travers cette couche passive ;
- 2) Réduction lente du dioxygène sur la surface cathodique ;
- 3) Rupture diélectrique du film d'alumine aux microdéfauts ;
- 4) Oxydation rapide de l'aluminium exposé à l'électrolyte ;
- 5) Repassivation de la majorité des piqûres : à ce stade, la densité de micropiqûres (0,1-1 μm) est forte ($10^6 /cm^2$) ;
- 6) Propagation de quelques micropiqûres.
- 7) Acidification de la solution ($pH < 3$) dans les piqûres propagées ;
- 8) Précipitation sous forme de dôme de l'hydroxyde d'aluminium au-dessus des piqûres ;
- 9) Corrosion de l'aluminium dans les piqûres, sous l'action agressive de la solution ; production de dihydrogène gazeux et dégagement sous forme de bulles ;
- 10) Repassivation des piqûres, reformation du film d'alumine en surface et dilution de la solution dans les piqûres jusqu'à la composition de l'électrolyte.

La figure I.3., schématise ce mécanisme. Les réactions électrochimiques, intervenant dans

Chap. I Propriétés de l'Aluminium et ses alliages

les processus de corrosion galvanique et piqûration, sont identiques et nécessitent une zone cathodique et une zone anodique pour se produire. Le mécanisme proposé pour la corrosion par piqûres servira donc de base pour expliquer la corrosion galvanique.

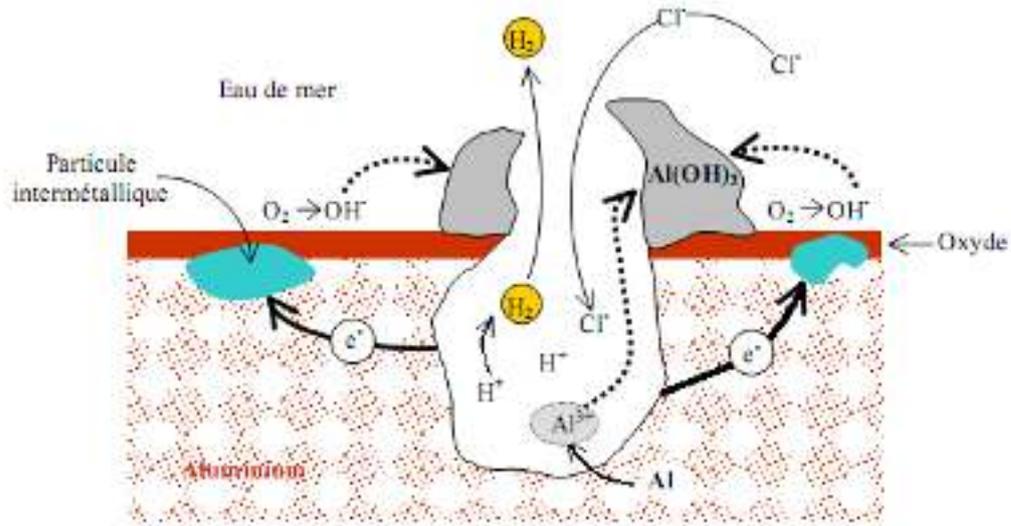


Fig. I.3. : Proposition de mécanisme de la piqûration de l'aluminium

Chap. II Oxydation anodique de l'aluminium et applications

II.1. Définition de l'anodisation

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

II.2. Principe de l'anodisation

L'anodisation s'effectue dans une cellule d'électrolyse où l'anode constitue le matériau à traiter (relié au pôle positif d'un générateur de courant). De manière générale, l'anodisation est effectuée dans des électrolytes conducteurs plus ou moins acides. La cathode métallique donc doit être chimiquement inerte dans le milieu considéré (relié au pôle négatif).

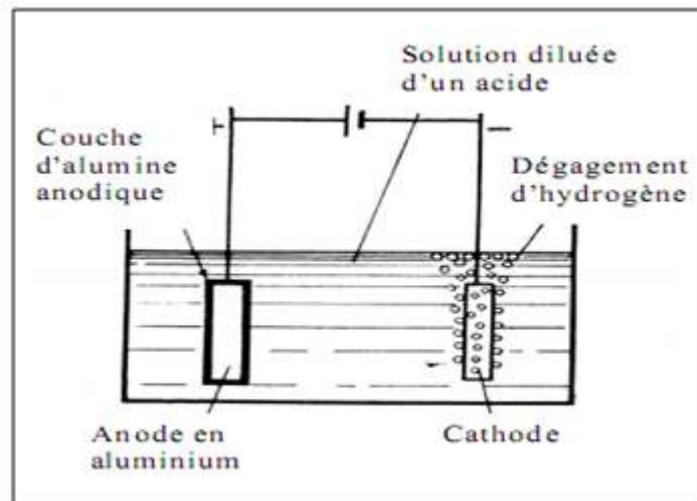


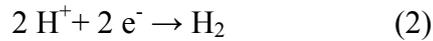
Fig. II.1 : anodisation de l'aluminium

L'application d'une densité de courant ou d'une tension entre les deux bornes de la cellule d'électrolyse engendre la formation de l'oxyde à la surface de l'anode selon la réaction (1) [14] :

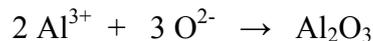
Chap. II Oxydation anodique de l'aluminium et applications



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



- A l'anode, plusieurs étapes sont proposées pour former l'oxyde d'aluminium [15]:



II.3. Structure des couches d'anodisation

Des différences fondamentales au niveau des structures des couches d'anodisation et de leur comportement sont observées en fonction de l'alliage anodisé, de l'électrolyte ou bien encore en jouant sur les conditions opératoires. Selon l'action dissolvante du milieu sur l'oxyde d'aluminium, on obtiendra des couches anodiques à caractère barrière ou à caractère poreux.

II.3.1. Anodisation de type barrière

Des anodisations de type barrière peuvent être réalisées sous une densité de courant constante, dans un électrolyte qui n'a pas d'action dissolvante sur le métal, ni sur son oxyde (solutions à base d'acide borique, d'acide tartrique, d'acide citrique, de tartrate d'ammonium, de carbonate de sodium...). Dans ce cas, lors d'une oxydation galvanostatique, une montée rapide et linéaire de la réponse en tension est observée, traduisant une croissance homogène de la couche compacte et isolante, appelée couche barrière (figure II.2.a).

Le film anodique se forme par migration des ions Al^{3+} de l'interface métal/film vers l'interface film/électrolyte et par migration des ions $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$ dans le sens opposé (figure II.2.b).

Le caractère barrière de la couche anodique tient au fait que celle-ci s'oppose rapidement au passage des ions. Le processus d'oxydation est donc non évolutif. Cette propriété barrière n'est valable que si l'alliage est de haute pureté. Dans le cas

Chap. II Oxydation anodique de l'aluminium et applications

contraire, les impuretés du métal provoquent des défauts dans l'oxyde. La couche barrière est finalement compacte, exempte de porosité et relativement mince.

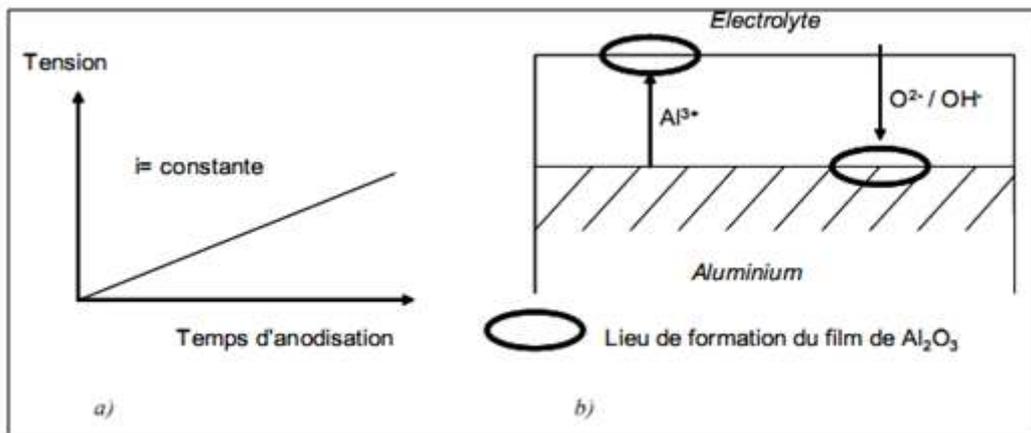


Fig. II.2 : a) réponse tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constant ; b) représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière.

II.3.2. Anodisation de type poreux

Dans le cas où l'électrolyte choisi possède une action dissolvante sur le métal ou sur son oxyde (ce qui est le cas avec les acides chromique, sulfurique et oxalique...), la compétition entre la dissolution chimique de la couche d'oxyde par l'électrolyte et la formation de cette couche d'oxyde sous l'effet du champ électrique engendre la formation d'un film anodique à caractère poreux. La Figure II.3 présente la structure théorique d'une couche d'anodisation de type poreux obtenue sur de l'aluminium pur. L'oxyde est constitué d'une couche interne mince appelée couche barrière et d'une couche externe plus épaisse ayant une structure colonnaire appelée couche poreuse. Cette dernière est composée de cellules hexagonales conjointes contenant chacune un pore cylindrique en leur centre.

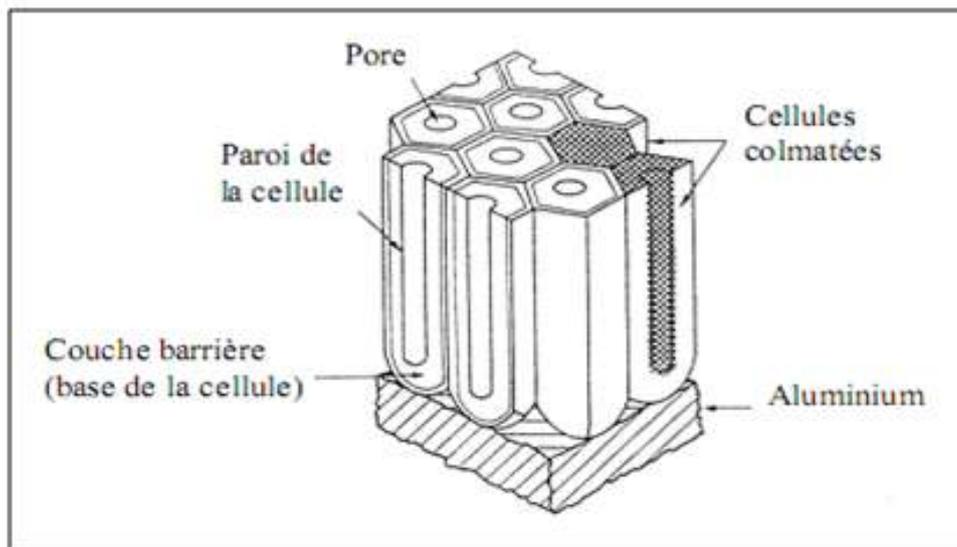


Fig. II.3 : schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique

Il existe de nombreuses théories et modèles relatifs à l'initiation, à la croissance et à la morphologie des couches poreuses. En intégrant les principaux modèles publiés (Keller, Murphy, Thompson.....), on peut schématiser le processus en plusieurs étapes (figure II.4) [16]:

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.

Chap. II Oxydation anodique de l'aluminium et applications

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

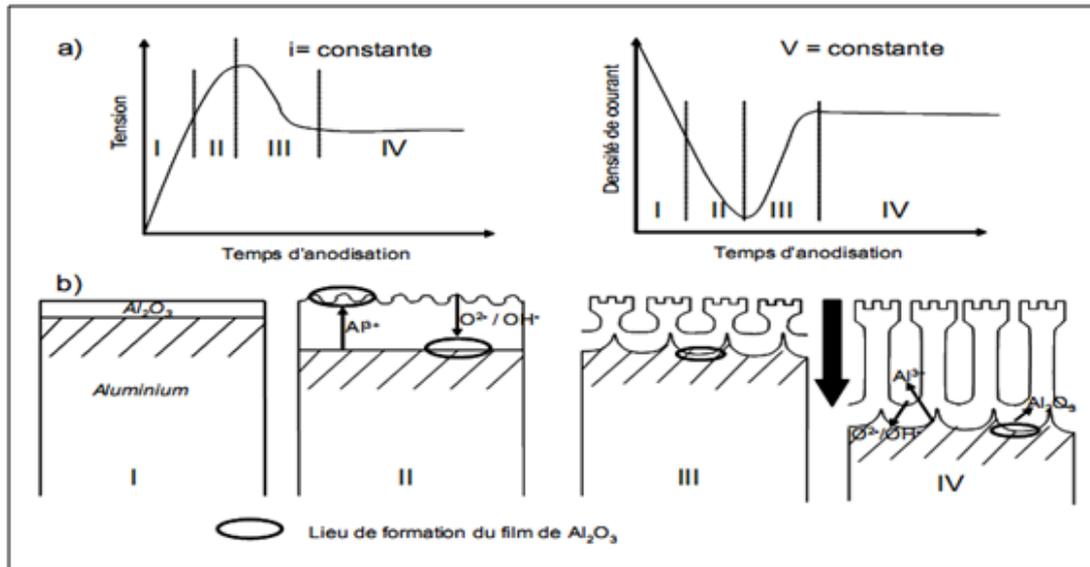


Fig. II.4 : a) réponse en tension ou en densité de courant pour une anodisation de type poreux ; b) représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux

II.4. Paramètre d'anodisation

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

1- Concentration de l'électrolyte

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

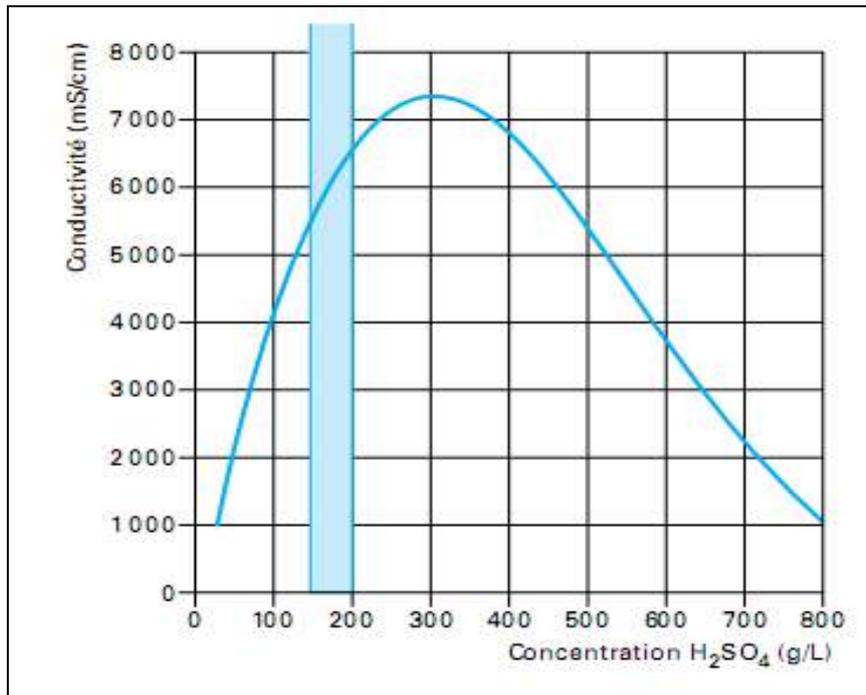


Fig. II.5 : conductibilité d'une solution d'acide sulfurique en fonction concentration.

2- Densité de courant

Elle conditionne la vitesse d'élaboration de la couche, ne peut pas être augmentée indéfiniment. En effet. L'effet Joule qui résulte au fond des pores, lieu de passage du courant, conduit à une élévation locale de la température, d'où dissolution accélérée de l'oxyde. A l'extrême, on peut provoquer le phénomène de « brûlure », c'est-à-dire la mise à nu du métal et l'arrêt du processus d'anodisation.

3- Température du bain

Elle joue un rôle fondamental sur la structure de l'oxyde. La réaction chimique de dissolution varie de façon exponentielle avec la température, une augmentation de cette dernière conduit à une attaque important de a couche en surface, se manifestant par un phénomène de« pulvérulence » qui se traduit par l'apparition d'une poudre blanche à la surface de la couche traduisant une fragilisation importante de l'oxyde. L'anodisation à une température inférieure à 18 °C est possible, mais elle nécessite une tension plus élevée.

Chap. II Oxydation anodique de l'aluminium et applications

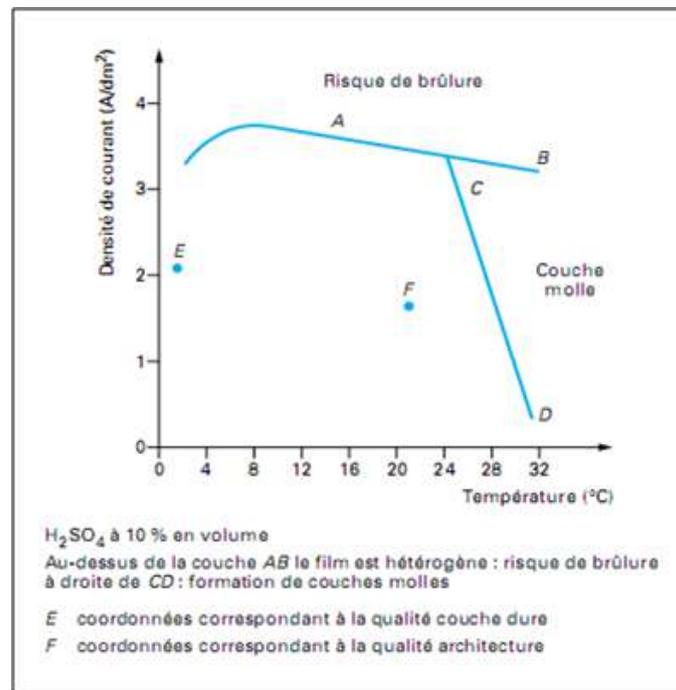


Fig. II.6 : densité de courant d'une solution d'acide sulfurique (10%) en fonction de la température

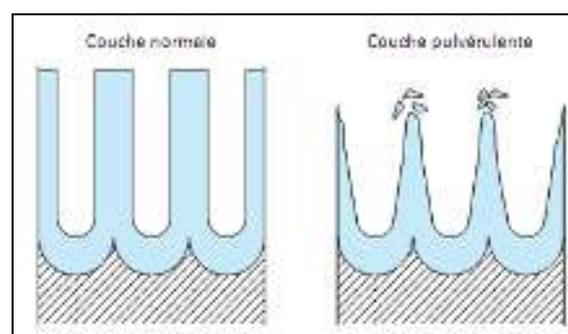


Fig. III.7 : Phénomène de pulvérisation

Chap. II Oxydation anodique de l'aluminium et applications

II.5. Procédés d'anodisation

Il existe cinq principaux procédés essentiels d'anodisation des alliages d'aluminium, qui diffèrent principalement par la composition de l'électrolyte et les conditions expérimentales [17]

1- Procédé à l'acide chromique

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

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

A cause de la très grande toxicité de certains constituants de ce bain (présence de Cr^{6+}), oblige les applicateurs à ne l'utiliser que lorsque cela est nécessaire [18]

2- Procédé à l'acide phosphorique

Ce procédé de traitement est exclusivement réservé pour des applications de collage. Il est utilisé dans l'industrie des loisirs ainsi que dans l'industrie aéronautique. Il remplace avantageusement l'anodisation chromique. Les couches formées d'épaisseurs inférieures à $1\mu\text{m}$, se prêtent bien à l'adhérence des polymères en raison de leur porosité et des propriétés de l'ion phosphate comme inhibiteur d'hydratation des joints collés [18-19]

3- Procédé d'anodisation dure

L'anodisation dure est un cas particulier de l'anodisation sulfurique. Il a pour but essentiel de conférer aux surfaces traitées une meilleure résistance à l'usure[e]. ce procédé est caractérisé par la faible température du bain (-5 à 0°C) et l'emploi de densité de courant plus élevées ($2-2,5 \text{ A/dm}^2$), la durée de traitement est inférieure à 10 minutes[14].

Ce traitement est appliqué par divers secteurs industriel [17] :

Chap. II Oxydation anodique de l'aluminium et applications

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

-le matériel électrique et électronique (isolation thermique).

4- Procédé d'anodisation en milieu oxalique

L'anodisation au milieu oxalique tend à donner des couches peu poreuses donc très dures, très compactes et également très résistantes en milieu acide. Les couches sont alors typiquement réalisées dans un bain à 30 g/L d'acide oxalique sous une densité de courant de 1 à 1,5 A/dm². La température du bain peut varier dans des limites relativement larges de 20 à 40 °C. L'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue dans ces conditions ne dépasse pas 10 µm [20].

5- Procédé d'anodisation sulfurique [11-12-14]

Elle est aujourd'hui la plus répandue industriellement, essentiellement pour trois raisons :

- Le faible coût de l'électrolyte ;
- Le large domaine d'utilisation du procédé ;
- La maîtrise aisée des paramètres de traitement.

L'anodisation en milieu sulfurique est la plus utilisée dans le cas de l'aluminium destiné au bâtiment. Le traitement se fait généralement en immergeant dans une cuve contenant une solution d'acide sulfurique, l'aluminium relié au pôle positif (anode) d'un générateur à courant continu. Il existe aussi des anodisations réalisées à l'aide de courant alternatif, de courant pulsé ainsi que continu et alternatif associés.

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

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

Ce traitement est appliqué par divers secteurs industriels :

- La résistance mécanique (corrosion, usure, abrasion, érosion ou rayures) ;
- Le bâtiment (résistance à la corrosion, décoration) ;

Chap. II Oxydation anodique de l'aluminium et applications

- Les télécommunications et l'électricité (corrosion et isolement électrique) ;
- L'électroménager (décoration) ;
- L'agroalimentaire (corrosion, usure et non toxicité).

Le schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique est représenté sur la figure II.8. D'après Keller et Robinson [19], le diamètre des cellules dépend de la tension d'électrolyse, celui des pores du volume de l'anion de l'électrolyte.

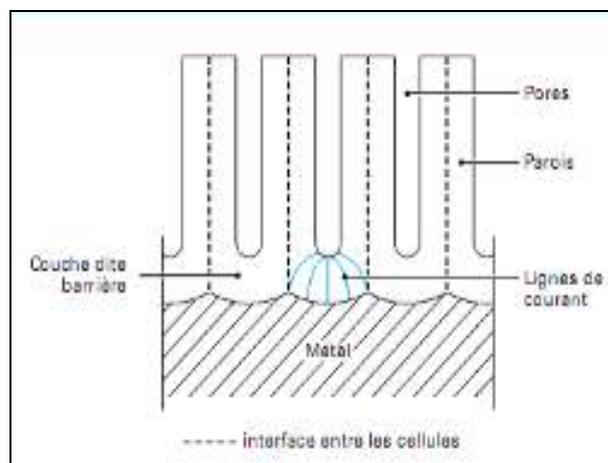


Fig. II.8 : Schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique

II.6. Propriétés des couches élaborées en milieu sulfurique

Les couches poreuses formées par anodisation sont souvent l'objet de caractérisation qui tient compte d'un certain nombre de propriétés, il s'agit de :

1- Aspect

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

2- Porosité

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

3- Dureté

Chap. II Oxydation anodique de l'aluminium et applications

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

4- Résistance électrique

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

5- Résistance à la corrosion

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

II.7. Alumine poreux et ses applications

L'alumine poreuse anodique, formée par anodisation de l'Al dans des solutions électrolytiques acides ou basiques appropriées, a récemment attiré beaucoup d'intérêt comme produit de départ pour la fabrication de plusieurs genres de nanoréseaux, en raison de sa structure poreuse fine avec allongement élevé. L'amélioration de la qualité de l'alumine poreuse anodique [21] a augmenté l'attraction de ce matériau du point de vue de nanofabrication. En outre, il est classiquement utilisé dans la lutte contre la corrosion, comme une couche de conversion protectrice, aussi comme support de pigment pour la coloration de l'Al, ou comme une couche d'accrochage de peinture ou laquage.

Alumine poreux est un matériau de type nanoporeux. Il est appelé souvent une structure de nanocanal ou de nanopore, selon les dimensions du film anodique d'oxyde de type poreux. La structure géométrique de l'alumine poreuse anodique est schématiquement représentée comme structure de nid d'abeilles se composant d'un choix emballé par fin d'unités colonnaires d'alumine appelées les cellules, chacune qui contient un pore droit central.

Les dimensions des cellules poreuses anodiques d'alumine dépendent des conditions d'anodisation [22-23]. La taille de cellules, qui est équivalente à l'intervalle de pore,

Chap. II Oxydation anodique de l'aluminium et applications

est déterminée par la tension appliquée. La taille de pore dépend de la composition en électrolyte, la température, le temps d'anodisation aussi bien que la tension appliquée. La taille de cellules s'étend habituellement de 10 à 500 nm et la taille de pore de 5 à 400 nm selon les conditions d'anodisation. La profondeur des pores (épaisseur des films d'oxyde) a un bon rapport linéaire avec la période de l'anodisation.

Il y a eu un grand nombre de travaux sur la préparation des structures de nanocomposite ou de nanocylindre en utilisant l'alumine poreuse anodique comme moule [24-25]. L'amélioration de la configuration des pores de l'alumine poreuse anodique contribue au progrès réalisé dans la réalisation des nanodispositifs [26-27]. L'un des champs prometteurs d'application de l'alumine poreuse, en optoélectronique, est la préparation de rangée d'émetteurs d'électron dans lesquels des nanotubes de carbone sont inclus dans les pores de l'alumine poreuse anodique [28-29]. Un réseau contrôlé de pores d'alumine poreuse anodique a été également employée pour les dépôts de CVD du diamant nanocylindrique [30].

Un autre champ d'application est la fabrication de structures magnétiques d'enregistrement [31-32]. Le dépôt d'un matériau ferromagnétique tel que le Co ou le Ni dans les micropores avec allongement élevé produit des matériaux magnétiques perpendiculaires à haute densité d'enregistrement. Il faut noter qu'un nombre important de travaux sont publiés sur les médias magnétiques d'enregistrement en utilisant l'alumine poreuse anodique [33-34].

Enfin l'alumine poreuse est utilisée donc dans des applications nanotechnologiques, comme des nanodispositif tels que, entre autre, dispositifs électronique[35], magnétique[36], optique[37], photonique[38], des filtres[39-40], des moules, masques[41-42], et des biodispositifs [43-44].

La méthodologie adoptée dans ce travail consiste à réaliser des couches superficielles d'alumine par l'oxydation anodique d'un alliage d'aluminium selon un plan expérimental établi, qui prend en considération les paramètres ayant une influence directe sur la formation et la qualité de la couche.

Les facteurs étudiés sont : la concentration de l'électrolyte (acide sulfurique H₂SO₄), la densité de courant et la température du bain.

Le but de recherché est de tester finalement la possibilité d'évaluer le taux de porosité en utilisant un test classique normalisé de corrosion.

La partie expérimentale est constituée de trois volets essentiels à savoir, les techniques utilisées dans la préparation de surface des échantillons; le procédé de l'anodisation et puis le test d'estimation de la porosité

III-1. Caractérisations de l'échantillon

Nous avons utilisé un substrat d'aluminium, il s'agit de l'alliage d'aluminium 6063, dont la composition chimique est illustrée dans le tableau suivant :

Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Autres élément	
									Individuel	Total
98.6	0.39 à 0.45	0.13 à 0.2	0.01 max	0.01 max	0.48 à 0.55	0.01 max	0.01 max	0.02 max	0.01 max	0.1 max

III.2. Dispositif expérimental pour l'oxydation anodique

Les essais d'anodisation ont été réalisés dans une cellule électrochimique de 300 mL à double paroi, liée à un bain marie pour maintenir la température du bain constante.

Une anode entre deux cathodes parallèles, ont été placées dans la cellule, liées à un générateur de courant modèle Statron type 3217, et un milliampèremètre modèle PHYWE pour régler l'intensité du courant. On s'est servi aussi d'un thermomètre pour contrôler la température du bain.

Chap. III Matériels et méthodes

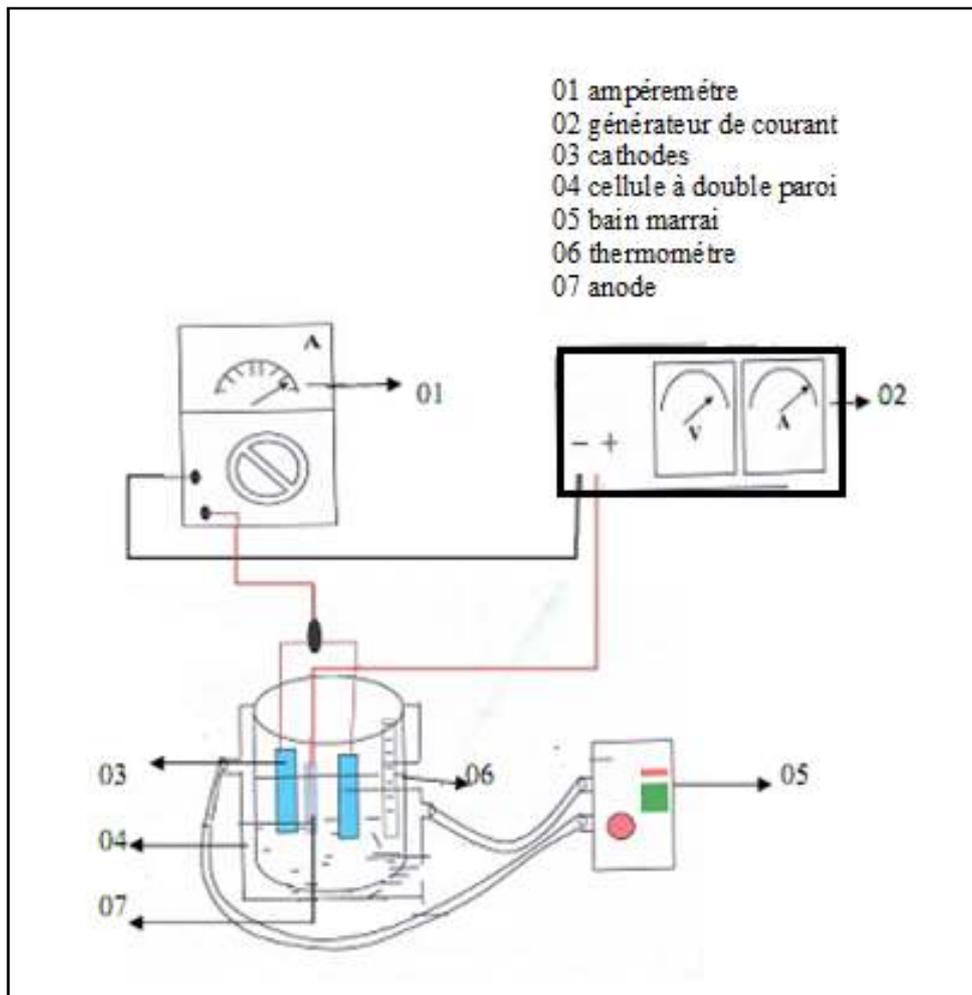


Fig. III.1 Montage d'électrolyse

III.3. Mode opératoire

III.3.1. Préparation de surface

L'anodisation, comme tout procédé de traitement de surface, requiert un certain nombre d'opérations préliminaires pour rendre la surface propice au traitement et pour conférer au métal un aspect propre, sans relief. Parmi ces opérations on a :

- Polissage mécanique

Cette opération permet de diminuer la rugosité de la surface du métal. Les échantillons subissent un polissage en utilisant du papier émeri de granulométrie décroissante 250, 400 et 1000, placés sur un disque rotatif. Les échantillons sont lavés à l'eau.

- Dégraissage

Cette technique est utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales ou huiles minérales à la surface du métal au cours du stockage ou des traitements thermiques. Le dégraissage a été effectué dans un bain d'éthanol à 96%, à température ambiante avec un temps d'immersion de quelques minutes.

- Décapage

Pour certains métaux et leurs alliages, le dégraissage même parfait n'est pas suffisant pour permettre d'avoir une surface parfaitement propre. Pour cela, on fait appel à un traitement supplémentaire appelé décapage qui est nécessaire pour éliminer les oxydes superficiels et se rapprocher du cœur du métal.

Le procédé consiste à immerger les pièces dans une solution de NaOH à 5% (massique) à température ambiante pendant 10 minutes environ, suivi d'un rinçage à l'eau distillée. Le décapage donne lieu à la réaction :



- Neutralisation

Après le décapage, une neutralisation dans l'acide sulfurique à 5% (massique) à température ambiante pendant 10 minutes est vivement recommandée afin d'éliminer les traces de la soude.

III.3.2. Anodisation

- Electrolyte et conditions de travail

Nous avons utilisé comme bain d'anodisation de l'acide sulfurique avec différentes :

- Concentration (10, 15 et 20%) ;
- Température de travail (10, 15 et 20°C) ;
- Densité de courant (1.5, 2 et 2.5 A/dm²) ;

La durée d'anodisation est constante pour toutes les expériences, elle est de 30 minutes ;

La surface de l'anode immergée dans le bain est de 2 cm* 2 cm.

- Procédé d'anodisation

Le procédé d'anodisation consiste à faire varier la densité de courant et la température du bain pendant un temps constant pour chaque concentration.

Tout d'abord, on remplit la cellule avec la solution d'acide sulfurique, on immerge les électrodes en parallèles dans la solution de telle sorte que l'anode soit au milieu entre les deux cathodes, puis on met le système en marche en faisant passer un courant électrique continu à travers la solution.

L'ampérage est réglé selon la surface à anodiser suivant la relation :

$$I = i * S$$

Tel que :

I : l'intensité du courant donnée en ampère (A) ;

i: la densité du courant (A/dm²) ;

S : la surface émergée dans le bain (dm²)

Et comme l'anode est au milieu des deux cathodes, alors les deux surfaces de l'anode recevront les lignes de courant, ce qui implique :

$$I = 2 * (i * S) \quad \text{et} \quad S = 4 \text{ cm}^2$$

Chap. III Matériels et méthodes

La température est maintenue constante à l'intérieur de la cellule à l'aide d'une circulation d'eau à travers la double paroi, elle est contrôlée par un thermomètre.

Une fois l'anodisation est terminée, on rince la pièce à l'eau distillée et on la met dans un petit sachet puis dans un dessiccateur maintenu sous-vide afin de la conserver loin d'air et d'humidité.



Fig. III 2. Conservation des échantillons à l'abri de l'air et de l'humidité

III.4. Caractérisation et mise en évidence des pores

Le dénombrement du taux de pores se fait selon un test classique de corrosion, il s'agit d'immerger les échantillons anodisés dans une solution acide révélatrice de pores pendant un temps donné.

Ce test consiste à mettre la couche formée en contact avec une solution révélatrice qui attaquerait le substrat (métal+oxyde) à travers les sites fragiles qui sont les pores. En effet, les pores constituent le chemin le plus court par lequel la solution agressive atteindrait le métal. Le phénomène d'attaque engendre par conséquent aux points d'attaque des produits qui en s'accumulant révèlent à l'échelle microscopique une distribution spatiale en relation avec la densité surfacique des pores. Le nombre des points d'attaque par unité de surface est en relation donc avec le nombre total de pores par unité de surface c.à.d. avec la surface totale développée

Chap. III Matériels et méthodes

La composition de la solution d'attaque est la suivante :

NaCl : 0.035 mol/L, CuCl₂ : 0.001 mol/L ; pH ajusté à 3 à l'aide de l'acide acétique.

Le dénombrement est effectué chaque 24 h à l'aide d'un microscope optique avec renouvellement de la solution. La durée du test est de 72 h.

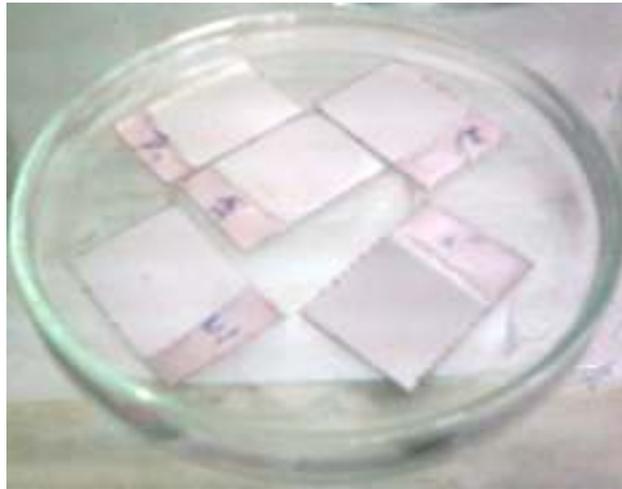


Fig. III 3. Echantillons immergés dans la solution révélatrice des pores



Fig. III 4. Dénombrement des pores par microscopie

Chap. IV Résultats et discussion

L'objectif de notre travail est de mettre au point une méthode facile à mettre en œuvre de dénombrement, qui permet une estimation de la densité de pores. Ce qui nous conduit par conséquent à une quantification de la surface développée engendrée par le traitement appliqué d'une part et de mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires sur les qualités recherchées des couches d'oxyde obtenues d'autre part.

Ce test consiste à mettre la couche formée en contact avec une solution révélatrice qui attaquerait le substrat (métal et oxyde) à travers les sites fragiles qui sont les pores. En effet, les pores constituent le chemin le plus court par lequel la solution agressive atteindrait le substrat. Le phénomène d'attaque engendre par conséquent aux points d'attaque des produits qui en s'accumulant révèlent à l'échelle microscopique une distribution spatiale en relation avec la densité surfacique des pores. Le nombre des points d'attaque par unité de surface est en relation donc avec le nombre total de pores par unité de surface c.à.d. avec la surface totale développée.

Selon le type d'application envisagée, la surface développée recherchée autrement dit le nombre de pores souhaité ne s'obtient qu'en maîtrisant les conditions opératoires de traitement d'anodisation. En effet, dans le cas de la lutte contre la corrosion de l'aluminium et ses alliages par anodisation, des couches compactes, ayant un minimum de pores, sont recherchées alors qu'à l'opposé, dans des applications nano-technologiques ou autres, des surfaces développée très importantes, nombre de pores élevé, sont exigées afin d'assurer une miniaturisation convenable ou une surface spécifique réactive très large.

Dans ce travail nous avons fait varier les paramètres opératoires les plus influents à savoir : la densité de courant, la concentration de l'électrolyte (acide sulfurique) et la température afin de mettre en évidence leurs effets respectifs sur la porosité des couches obtenues. L'anodisation en milieu sulfurique étant caractérisée par un mécanisme formation-dissolution, chacun des paramètres susmentionnés peut avoir donc un effet appréciable sur l'état final de la couche poreuse formée.

IV-Evaluation de la porosité et discussion

Dans nos tests nous avons choisis trois valeurs pour chaque paramètre, la concentration prise égale à : 10% ; 15% et 20%, la densité de courant fixée à 1,5 ; 2 ; 2,5 A/dm² et finalement la température à 10 ; 15 ; 20°C. Ces valeurs ont été dictées par des études précédentes réalisées au laboratoire, des données bibliographiques et par nos essais préliminaires. La durée d'anodisation est de 30 min pour tous les essais, durée nécessaire pour atteindre une épaisseur de couche appréciable permettant un traitement convenable.

Les échantillons ont été anodisés, retirés du bain une fois le temps d'anodisation écoulé, rincés et séchés. Ensuite ils sont introduits dans la solution révélatrice, renouvelée chaque 24 h, pendant un temps de 72 h. Ce temps est semble être suffisant pour mettre en évidence le degré de fragilité de la couche vis-à-vis de la solution agressive qui est en rapport avec le taux de porosité manifestée suite au traitement d'anodisation. Le dénombrement est effectué chaque 24 h. La plaque est retirée de la solution, séchée, mise sous microscope et suite à l'opération, elle est réintroduite dans une solution renouvelée.

Les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3 regroupent les valeurs estimées du taux de porosité à la fois en fonction de la température, la densité de courant, la concentration et le temps de séjour dans la solution révélatrice. L'analyse de ces valeurs révèle le constat suivant :

1. L'examen du tableau IV.1., dont la température est de 10°C, permet de tirer les conclusions suivantes :
 - Le nombre de pores augmente généralement avec la densité de courant
 - Il atteint une valeur maximale à la concentration de 15%, et médiocre à 20%
 - Il augmente avec le temps de séjour dans la solution révélatrice
 - Le maximum de pores est obtenu avec C=15% et $i=2,5\text{A/dm}^2$

Chap. IV Résultats et discussion

Tableau IV 1. Nombre des pores apparaissant à $T= 10^{\circ}\text{C}$ pour différentes concentrations et densités de courant :

T=10°C		t(h)	C=10%	C=15%	C=20%
Densité de courant	i=1.5A/dm²	24	35	49	23
		48	54	58	45
		72	68	78	57
	i=2A/dm²	24	42	59	10
		48	59	64	28
		72	75	87	47
	i=2.5A/dm²	24	28	79	14
		48	55	83	43
		72	62	98	54

2. L'examen du tableau IV.2., dont la température est de 15°C , permet de tirer les conclusions suivantes :

- En général un maximum de pores est obtenu avec une densité de courant de 2 A/dm^2
- Le nombre de pores ne change significativement pas avec la concentration
- Il augmente avec le temps de séjour dans la solution révélatrice
- Le maximum de pores est obtenu avec $C=10\%$ et $i=2\text{A/dm}^2$

Tableau IV 2. Nombre des pores apparaissant à $T= 15^{\circ}\text{C}$ pour différentes concentrations et densités de courant :

T=15°C		t(h)	C=10%	C=15%	C=20%
Densité de courant	i=1.5A/dm²	24	34	56	53
		48	60	73	62
		72	78	78	66
	i=2A/dm²	24	61	54	41
		48	75	71	61
		72	96	75	79
	i=2.5A/dm²	24	48	47	30
		48	60	62	62
		72	86	80	63

Chap. IV Résultats et discussion

3. L'examen du tableau IV.3., dont la température est de 20°C, permet de tirer les conclusions suivantes :

- En général un maximum de pores est obtenu avec une C=10%
- Le nombre de pores ne change pas significativement avec la densité de courant
- Il augmente avec le temps de séjour dans la solution révélatrice
- Le maximum de pores est obtenu avec C=10% et $i=2A/dm^2$

Tableau IV 1. Nombre des pores apparaissant à T= 20°C pour différentes concentrations et densités de courant :

T=20°C		t(h)	C=10%	C=15%	C=20%
Densité de courant	i=1.5A/dm ²	24	40	31	11
		48	52	48	27
		72	69	60	39
	i=2A/dm ²	24	50	40	15
		48	63	51	37
		72	77	60	45
	i=2.5A/dm ²	24	35	48	28
		48	41	55	52
		72	66	62	60

Il ressort de cette analyse que le nombre de pores augmente avec le temps d'anodisation d'une part et un compromis densité de courant, température et concentration doit être trouvé afin d'avoir un nombre élevé de pores pour un essai donné. Toutefois, selon les tests réalisés nous remarquons une densité de courant de 2 A/dm², une température de 15°C et une concentration de 10% sont les plus favorables pour une surface développée importante.

Afin de visualiser l'effet de l'ensemble des paramètres en fonction du temps d'immersion (temps de contact avec la solution révélatrice) nous avons souhaité représenter nos résultats sous forme de graphe. Cela permet de faire une lecture plus aisée des effets et de l'intérêt de l'estimation du temps nécessaire de mise en évidence des pores.

Ainsi un temps plus long permet une pénétration plus importante et donc une mise en évidence plus appropriée.

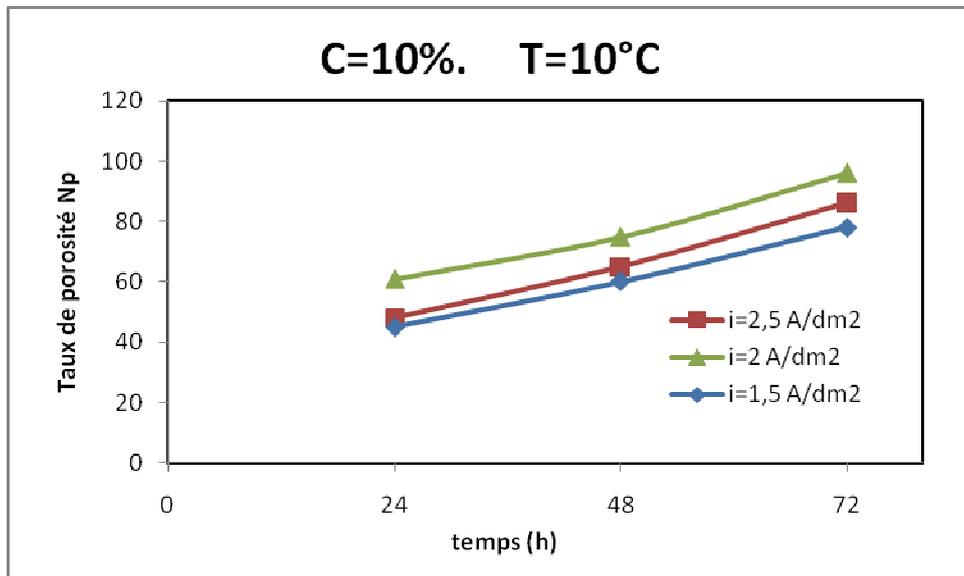


Fig. IV.1. Nombre des pores en fonction du temps, $T=10^\circ\text{C}$; $C=10\%$,

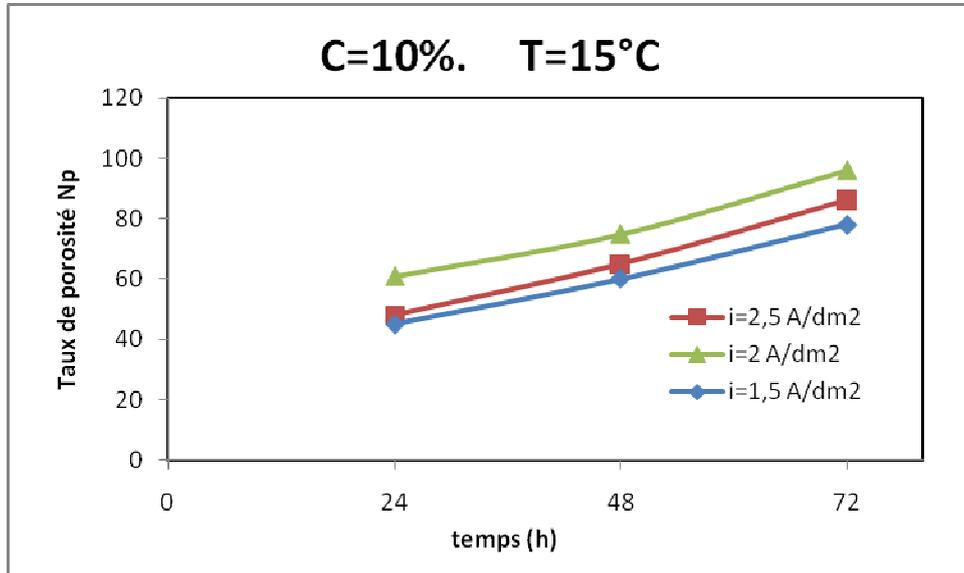


Fig. IV.2. Nombre des pores en fonction du temps, $T=15^\circ\text{C}$; $C=10\%$,

Chap. IV Résultats et discussion

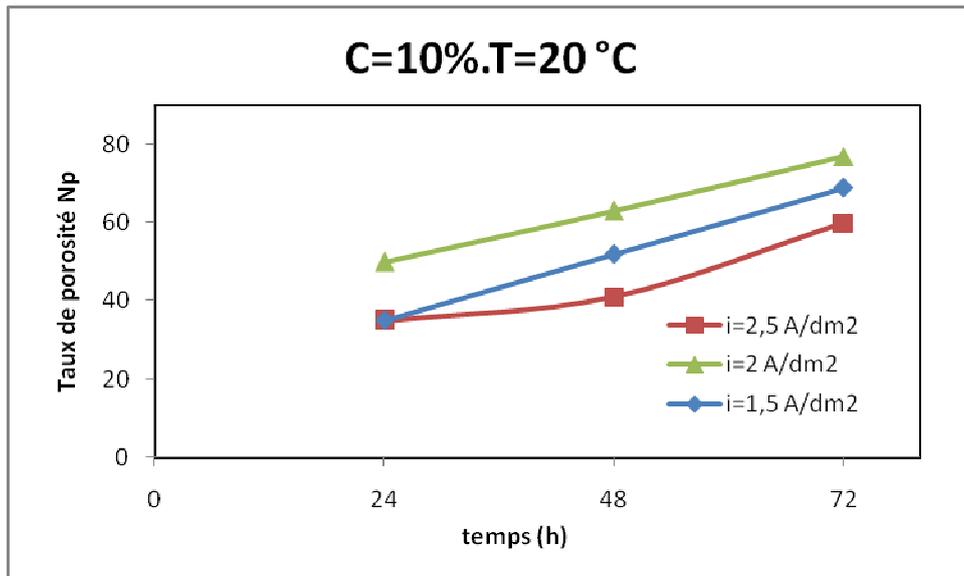


Fig. IV.3. Nombre des pores en fonction du temps, $T=20^\circ\text{C}$; $C=10\%$

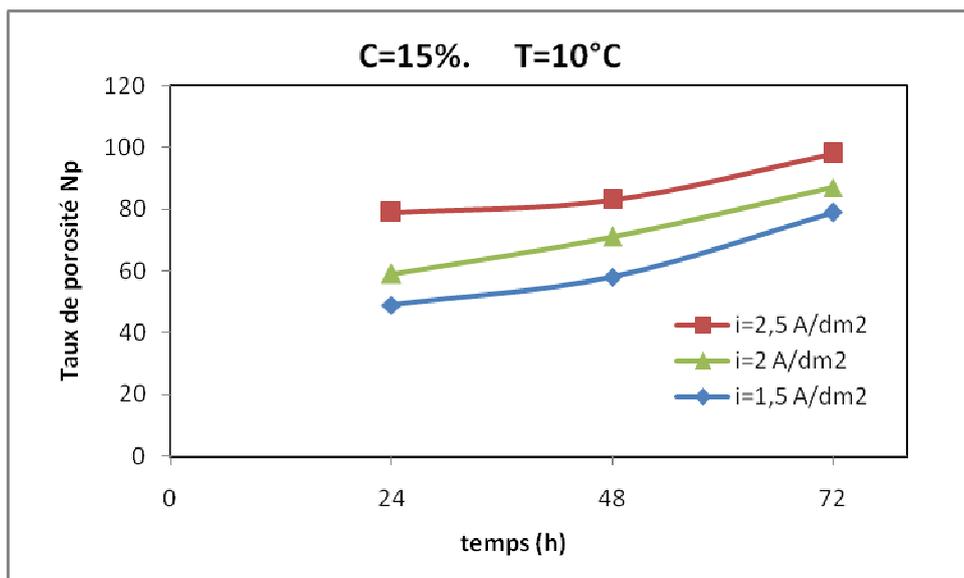


Fig. IV.4. Nombre des pores en fonction du temps, $T=10^\circ\text{C}$; $C=15\%$

Chap. IV Résultats et discussion

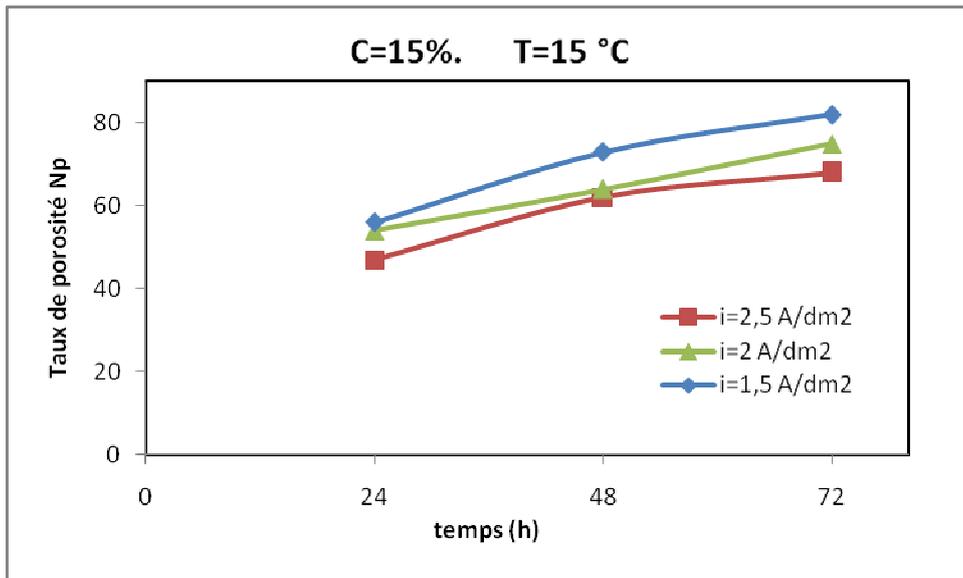


Fig. IV.5. Nombre des pores en fonction du temps, $T=15^\circ\text{C}$; $C=15\%$

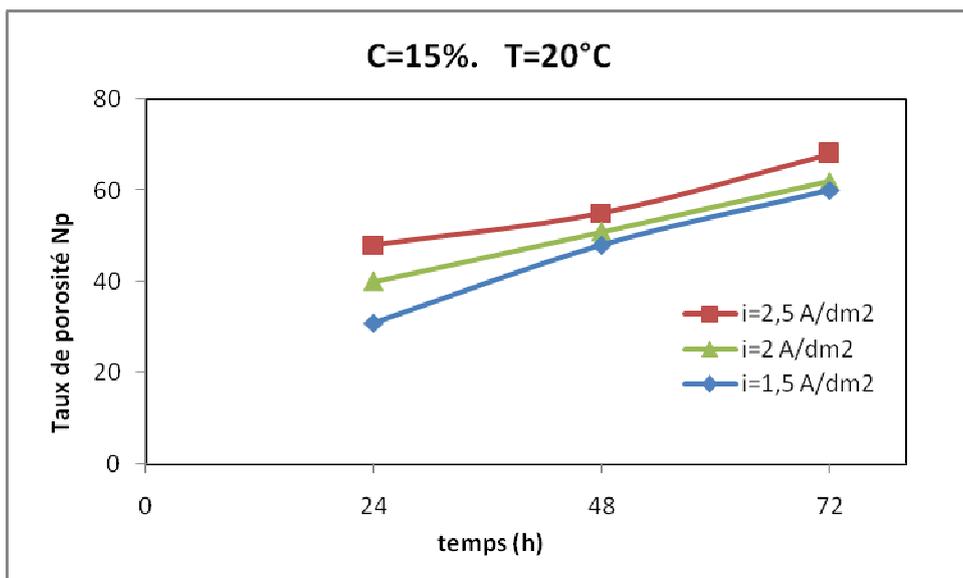


Fig. IV.6. Nombre des pores en fonction du temps, $T=20^\circ\text{C}$; $C=15\%$

Chap. IV Résultats et discussion

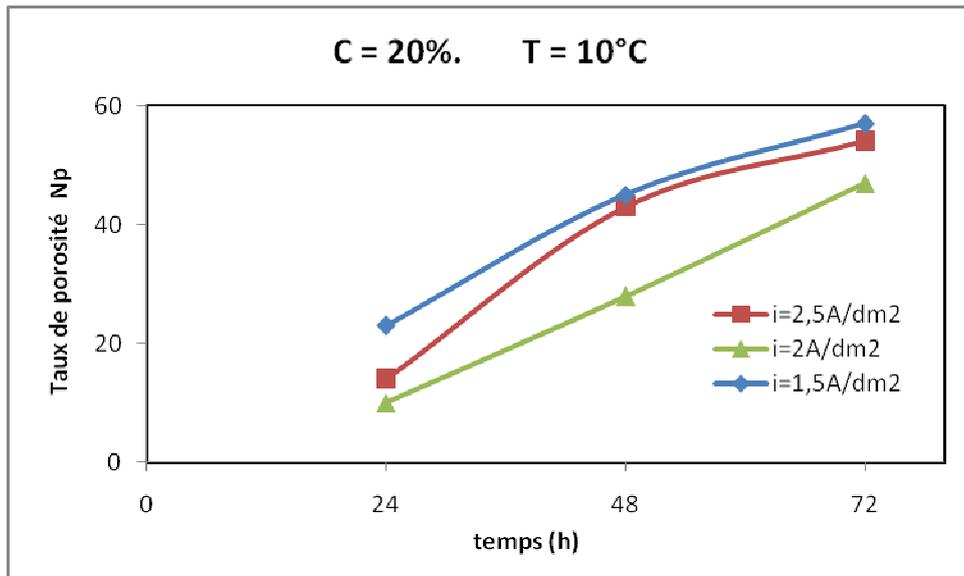


Fig. IV.7. Nombre des pores en fonction du temps, $T=10^\circ\text{C}$; $C=20\%$

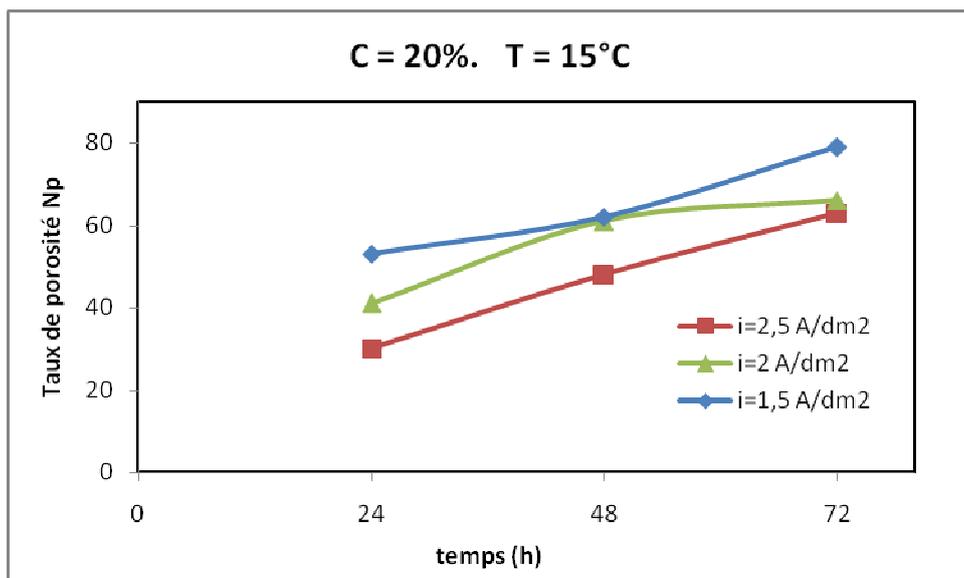


Fig. IV.8. Nombre des pores en fonction du temps, $T=15^\circ\text{C}$; $C=20\%$

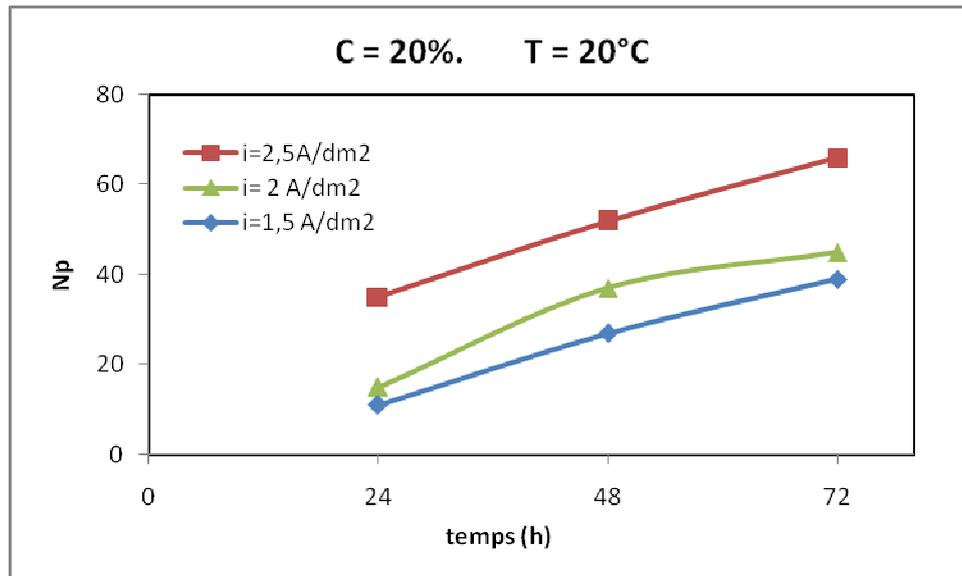


Fig. IV.9. Nombre des pores en fonction du temps, $T=20^\circ\text{C}$; $C=20\%$

Il est intéressant dans une deuxième étape d'analyser individuellement les effets un à un en fonction du temps de séjour par rapport aux autres conditions dans un objectif de modélisation-optimisation, à envisager en perspective, selon les qualités recherchées et les propriétés requises

IV.1. Effet de la concentration de l'électrolyte

On remarque dans les figures relatives à l'effet de la concentration, ci après, que le taux de pores est le plus important à une concentration de 15%, il diminue ensuite avec l'augmentation de la concentration dans la gamme étudiée. Il est à signaler que le taux n'excède jamais une valeur de 100 quelque soit les conditions imposées.

Chap. IV Résultats et discussion

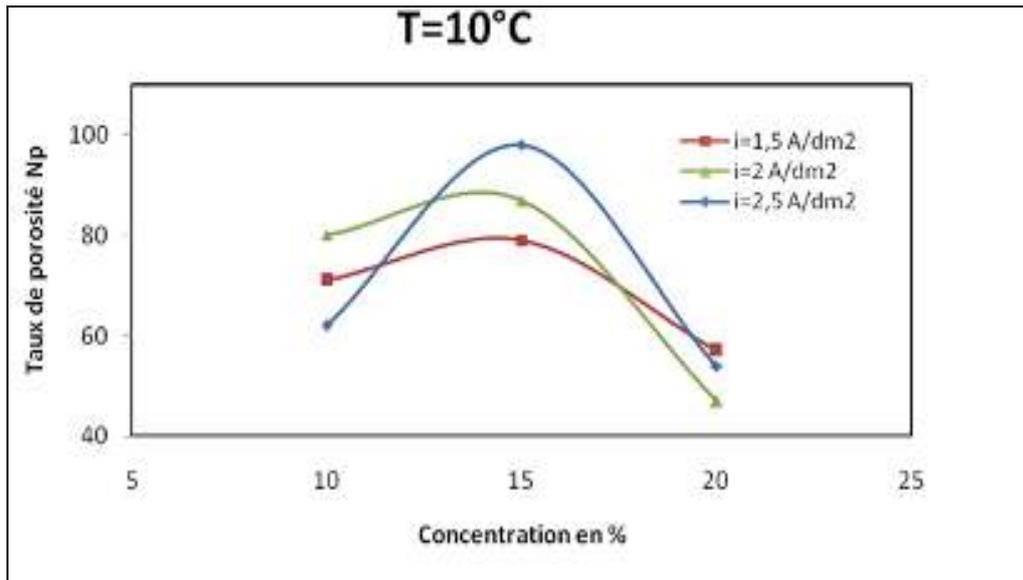


Fig. IV.10. Nombre des pores en fonction de la concentration, $T=10^\circ$

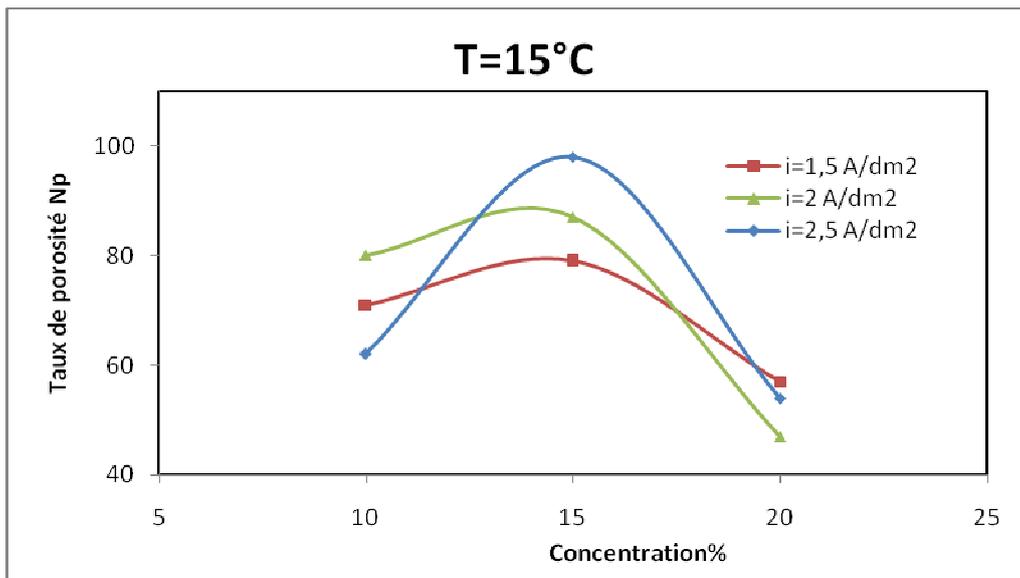


Fig. IV.11. Nombre des pores en fonction de la concentration, $T=15^\circ\text{C}$

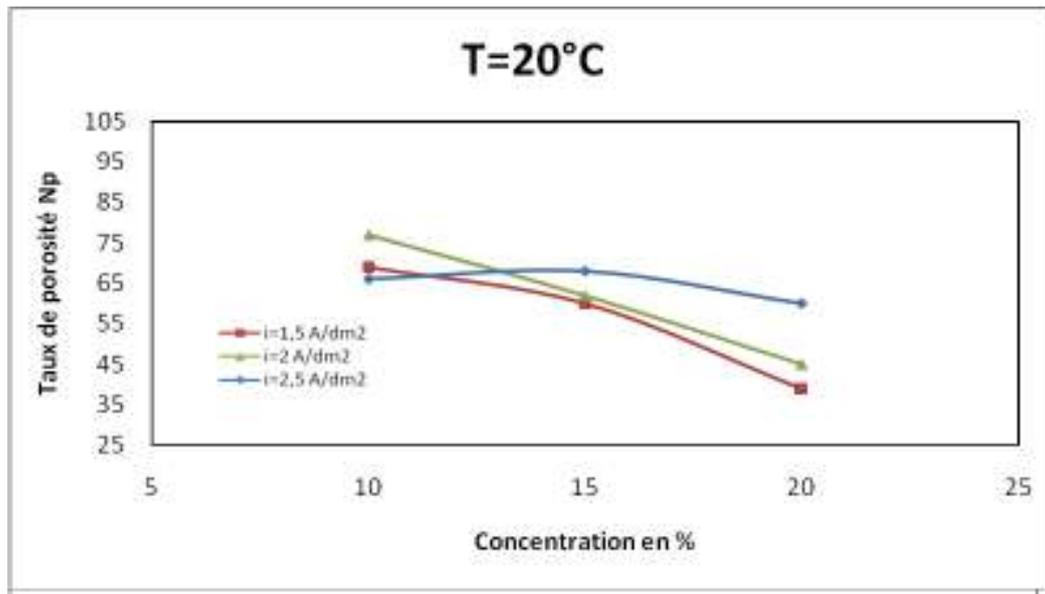


Fig. IV.13. Nombre des pores en fonction de la concentration, $T=20^\circ\text{C}$

IV.2. Effet de la température

D'après les résultats obtenus on remarque que le nombre des pores est maximal pour les températures 10 et 15°C . La densité de courant 2 A/dm^2 , la concentration 15% sont visiblement les plus favorables pour un meilleur dénombrement, un bon nombre de pores et donc une meilleure auto-organisation de la structure.

A la température 20°C , le nombre de pores chute considérablement en raison du phénomène de pulvérulence qui prédomine, la vitesse de dissolution chimique devient supérieure à celle de formation de l'oxyde. Il y'a formation d'une poudre blanche à la surface de l'oxyde traduisant une fragilisation importante de celui-ci.

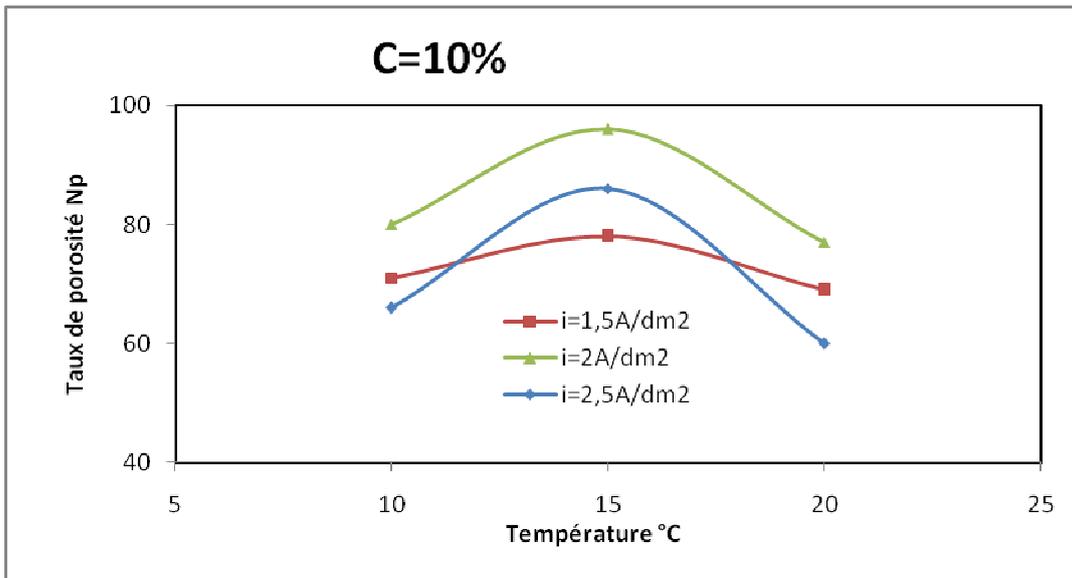


Fig. IV.13. Nombre des pores en fonction de la température, $C=10\%$

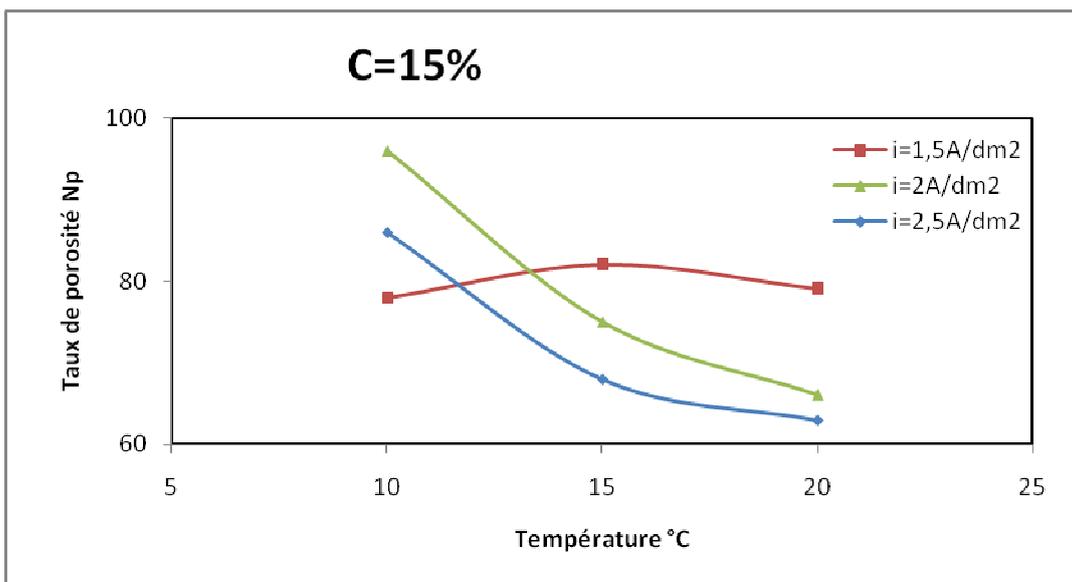


Fig. IV.14. Nombre des pores en fonction de la température, $C=15\%$

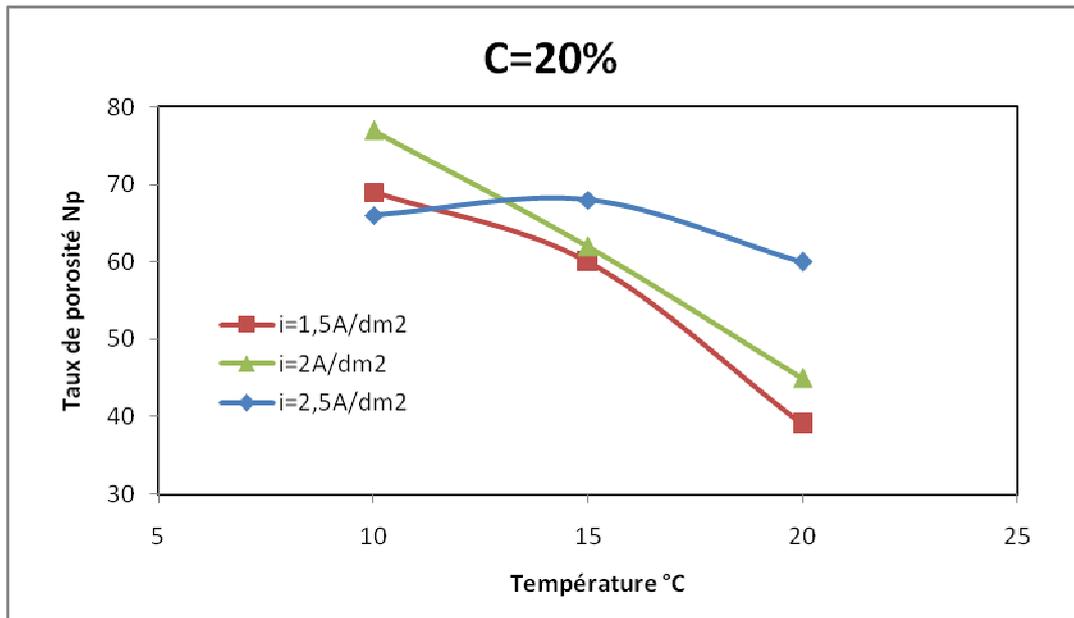


Fig. IV.13. Nombre des pores en fonction de la température, $C=20\%$

IV.3. Effet de la densité du courant

On remarque que le nombre de pores est globalement maximal pour une densité de courant de $i=2\text{A/dm}^2$. La densité de courant favorise la formation de couches d'oxyde plus épaisses et moins poreuses ce qui impliquerait apparemment un nombre de pores faible. Néanmoins, les densités de courant locales provoquent un effet joule relativement important qui aide pulvériser la couche d'oxyde et donc baisser la porosité. L'augmentation de la vitesse de dissolution due à une élévation locale de la température est susceptible de dégrader l'oxyde jusqu'à provoquer le phénomène de "brûlure". Ainsi, le nombre de pores minimal correspond la densité de courant de 2.5 A/dm^2 pour les concentrations 20 et 15%.

Chap. IV Résultats et discussion

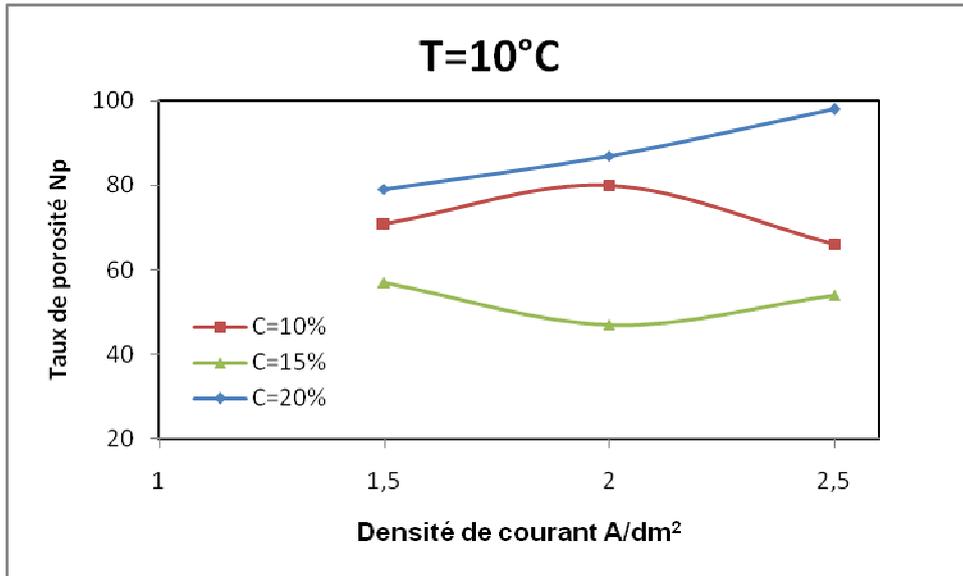


Fig.IV.14. Nombre des pores en fonction de la densité de courant

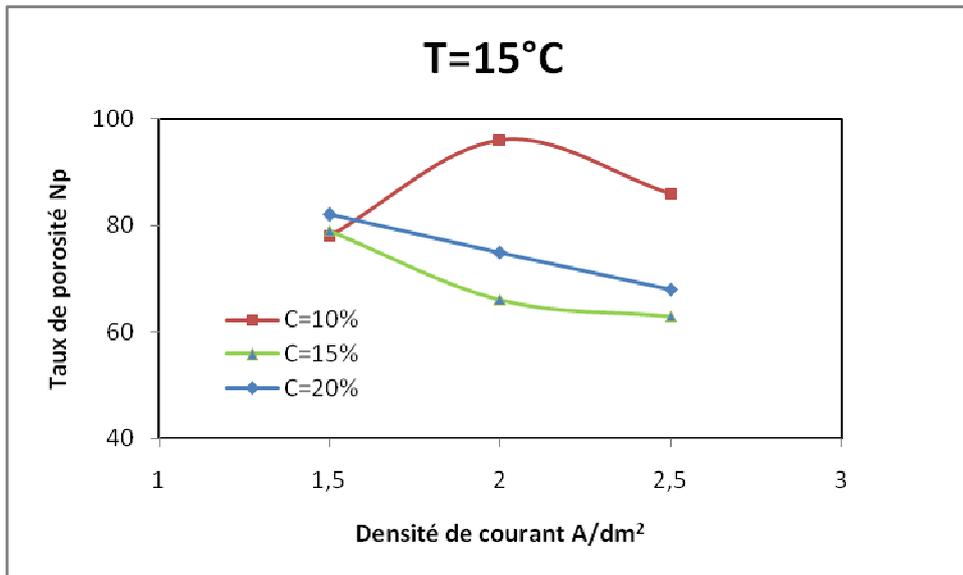


Fig.IV.15. Nombre des pores en fonction de la densité de courant,

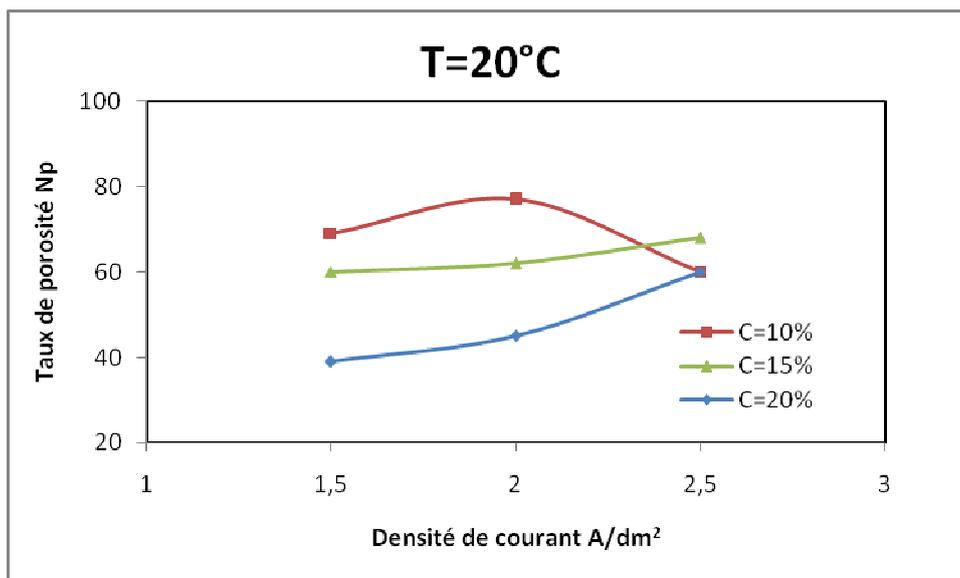


Fig.IV.16. Nombre des pores en fonction de la densité de courant

Représentation des tableaux donnant les valeurs de potentiels :

Tableau 1. Les valeurs de potentiel à $T= 10^{\circ}\text{C}$ pour différentes concentrations et densités de courant :

T=10°C	C=10%	C=15%	C=20%
i=1.5A/dm²	20.0 V	18.2 V	15.5 V
i=2A/dm²	20.5 V	18.5 V	16.5 V
i=2.5A/dm²	20.8 V	19.0 V	16.8 V

Tableau 2. Les valeurs de potentiel à $T= 15^{\circ}\text{C}$ pour différentes concentrations et densités de courant :

T=15°C	C=10%	C=15%	C=20%
i=1.5A/dm²	18.2 V	16.5 V	13.6 V
i=2A/dm²	19.2 V	16.8 V	15.1 V
i=2.5A/dm²	20.1 V	17.2 V	15.5 V

Tableau 3. Les valeurs de potentiel à $T= 20^{\circ}\text{C}$ pour différentes concentrations et densités de courant :

T=10°C	C=10%	C=15%	C=20%
i=1.5A/dm²	16.5 V	14.2 V	12.2 V
i=2A/dm²	17.5 V	15.0 V	13.5 V
i=2.5A/dm²	18.5 V	16.0 V	14.0 V

Représentation des tableaux donnant le nombre des pores en fonction des différentes paramètres

Tableau 4. Nombre des pores apparaissant à C= 10% pour différentes températures et densités de courant pour 72h :

C=10%	T= 10°C	T= 15°C	T= 20°C
i=1.5A/dm ²	71	78	69
i=2A/dm ²	80	96	77
i=2.5A/dm ²	66	86	60

Tableau 5. Nombre des pores apparaissant à C= 15% pour différentes températures et densités de courant pour 72h :

C=15%	T= 10°C	T= 15°C	T= 20°C
i=1.5A/dm ²	78	82	79
i=2A/dm ²	96	75	66
i=2.5A/dm ²	86	68	63

Tableau 6. Nombre des pores apparaissant à C= 10% pour différentes températures et densités de courant pour 72h :

C=20%	T= 10°C	T= 15°C	T= 20°C
i=1.5A/dm ²	69	60	39
i=2A/dm ²	77	62	45
i=2.5A/dm ²	66	68	60

Référence bibliographique

- [1] Hidetaka Asoh and Sachiko Ono , « Fabrication of Ordered Anodic Nanoporous Alumina Layers and their Application to Nanotechnology », 2007
- [2] “L’aluminium et ses alliages”, 2^{ème} éd., L’aluminium Français, Paris, 1929, 124pp
- [3] C. Paquot, “Henri Sainte Claire Deville, chimie recherche et industrie”, Ed. Vuilbert, Paris, 2005, ISBN 2 7117 9139 4, 225pp
- [4] S. Wernick, R. Pinner, P.G. Sheasby, “The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys”, Fifth Edition, Vol. 1, ASM International, 1987, ISBN 0 904477 09 6, 661pp
- [5] P. Morel, “Histoire technique de la production d’aluminium”, 2^{ème} édition., Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1992, ISBN 2 7061 432 5, 351pp
- [6] C. VARGEL. Comportement de l’aluminium, Edition Dunod, Paris, 1999.
- [7] J. LANTHONY. L’aluminium et ses alliages légers, Edition Presses Universitaires de France, 1962.
- [8] M. Pourbaix. Diagramme potentiel-pH de l’aluminium. In : Atlas d’équilibres électrochimiques à 25°C. Paris France : GAUTHIER VILLARS & Cie, pp ; 169-172.
- [9] E. Deltombe, M. Pourbaix. Comportement électrochimique de l’aluminium, diagramme d’équilibre tension pH du système Al-H₂O à 25°C, cebelcor, rapport technique n°42, décembre 1956.
- [10] F. Keller, M. Hunter et D.L. Robinson, J. Electrochem. Soc. 100, 411 (1953).
- [11] C. VARGEL. Corrosion de l’aluminium, Edition Dunod, Paris, 1990.
- [12] D. TALBOT, J. TALBOT. Corrosion science and technology, by CRC. Press LLC 1998
- [13] Reboul, M. C., Warner, T. J. et al. (1997). Corrosion Reviews, 15, 3-4, 471-496.
- [14] J. Safrany : Anodisation de l’aluminium et de ses alliages. Techniques de l’ingénieur, 2001.
- [15] S. Kawai, Anodizing and coloring of aluminium alloys, ASM (2002)
- [16] G.E. Thompson, Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films 297 (1997), 192-201
- [17] D. BOUKHLEF. Oxydation anodique de l’aluminium en présence d’un acide organique comme additif élaboration et caractérisation. Thèse de Magister .EMP, 2008

- [18] J.C.CATONNE, J.M.CUNTZ, J.COQUELLE. les traitements d'anodisation des alliages d'aluminium. Bulletin du cercle d'études des métaux. Surmat 02, Tome 17, N°6, novembre 2002
- [19] S.AUDISIO, M.CAILLET, A. GALERIE, H. MAZILLE. Traitement de surface et protection contre la corrosion. Ecole d'été d'Aussois, pp230-240
- [20] M. Wrzecian, Non-sulfuric acid baths for aluminum anodizing, Galvano-Organotreatments de Surface 51(531) (1982), 1071-1073
- [21] H. Masuda and K. Fukuda, Science 268, 1466 (1995).
- [22] H. Masuda, K. Yada and A. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L1340 (1998).
- [23] F. Keller, M. Hunter and D.L. Robinson, J. Electrochem. Soc. 100, 411 (1953).
- [24] T. Kyotani, L.-F. Tasi and A. Tomita, Chem. Mater. 8, 2109 (1996).
- [25] C.R. Martin, Science 266, 1961 (1994).
- [26] J. Zhang, L.D. Zhang, X.F. Wang, C.H. Liang, X.S. Peng and Y.W. Wang, J. Chem. Phys. 115, 5714 (2001).
- [27] K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gosele, S.F. Fischer and H. Kronmuller, Appl. Phys. Lett. 79, 1360 (2001).
- [28] T. Iwasaki, T. Motoi and T. Den, Appl. Phys. Lett. 75, 2044 (1999).
- [29] S.-H. Jeong, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee and Y. Jeong, Appl. Phys. Lett. 78, 2052 (2001).
- [30] H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. Rao and A. Fujishima, Adv. Mater. 13, 247 (2001).
- [31] F. Li, R. Metzger and W.D. Doyle, IEEE Trans. Mag. 33, 3715 (1997).
- [32] K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gosele, S.F. Fischer and H. Kronmuller, Appl. Phys. Lett. 79, 1360 (2001).
- [33] T.J. Cheng, J. Jorne and J.-S. Gau, J. Electrochem. Soc. 137, 93 (1990).
- [34] H. Daimon, O. Kitakami, O. Inagoya, A. Sakemoto and K. Mizushima, Jpn. J. Appl. Phys. 29, 1675 (1990).
- [35] S. Kawai, R. Ueda, J. Electrochem. Soc., 122, 32 (1975).
- [36] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gosele, S. F. Fischer, H. Kronmuller, Appl. Phys. Lett., 79, 1360 (2001).
- [37] M. Saito, M. Kirihara, T. Taniguchi, M. Miyagi, Appl. Phys. Lett., 55, 607-609 (1989).

- [38] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, F. Phillipp, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2011– 2013 (2000).
- [39] K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 17, 514 (1984).
- [40] S. K. Dalvie, R. E. Baltus, *J. Membrane Sci.*, 71, 247 (1992).
- [41] H. Masuda, K. Nishio, N. Baba, *Thin Solid Films*, 223, 1 (1993).
- [42] S. Shingubara, *J. Nanoparticle Res.*, 5, 17 (2003).
- [43] T. Sano, N. Iguchi, K. Iida, T. Sakamoto, M. Baba, H. Kawaura, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 4438 (2003).
- [44] F. Matsumoto, K. Nishio, T. Miyasaka, H. Masuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, L640 (2004).

Conclusion Générale

L'objectif de notre travail est de mettre au point une méthode facile à mettre en œuvre de dénombrement, et de visualisation de la distribution spatiale qui permet une estimation de la densité de pores et une approche appropriée de l'organisation structurale de ces couches. Ce qui nous conduit par conséquent à une quantification de la surface développée engendrée par le traitement appliqué d'une part et de mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires sur les qualités recherchées des couches d'oxyde obtenues d'autre part.

Selon le type d'application envisagée, la surface développée recherchée autrement dit le nombre de pores souhaité ne s'obtient qu'en maîtrisant les conditions opératoires de traitement d'anodisation.

Dans ce travail nous avons fait varier les paramètres opératoires les plus influents à savoir : la densité de courant, la concentration de l'électrolyte (acide sulfurique) et la température afin de mettre en évidence leurs effets respectifs sur la porosité des couches obtenues. L'anodisation en milieu sulfurique étant caractérisée par un mécanisme formation-dissolution, chacun des paramètres susmentionnés peut avoir donc un effet appréciable sur l'état final de la couche poreuse formée.

Il ressort de cette étude que le nombre de pores augmente avec le temps d'anodisation d'une part et un compromis densité de courant, température et concentration doit être trouvé afin d'avoir un nombre élevé de pores pour un essai donné. Toutefois, selon les tests réalisés nous remarquons une densité de courant de 2 A/dm^2 , une température de 15°C et une concentration de 10% sont les plus favorables pour une surface développée importante et une répartition spatiale uniforme des pores. Aussi un temps plus long permet une pénétration plus importante et donc une mise en évidence plus appropriée.

Quant à l'effet de la concentration, le taux de pores est le plus important à une concentration de 15%, il diminue ensuite avec l'augmentation de la concentration dans la gamme étudiée. Il est à signaler que le taux n'excède jamais une valeur de 100 quelque soit les conditions imposées.

Pour la température, on remarque que le nombre des pores est maximal pour les températures 10 et 15°C . La densité de courant 2 A/dm^2 , la concentration 15% sont visiblement les plus

favorables pour un meilleur dénombrement, un bon nombre de pores et donc une meilleure auto-organisation de la structure.

Alors que pour l'intensité de courant, le nombre de pores est globalement maximal pour une densité de courant de 2 A/dm^2 . La densité de courant favorise la formation de couches d'oxyde plus épaisses et moins poreuses ce qui impliquerait apparemment un nombre de pores faible. Néanmoins, les densités de courant locales provoquent un effet joule relativement important qui aide à pulvériser la couche d'oxyde et donc baisser la porosité. L'augmentation de la vitesse de dissolution due à une élévation locale de la température est susceptible de dégrader l'oxyde jusqu'à provoquer le phénomène de "brûlure". Ainsi, le nombre de pores minimal correspond à la densité de courant de 2.5 A/dm^2 pour les concentrations 20 et 15%.

Finalement, nous pouvons conclure que la porosité est un paramètre sensible et difficile à mettre en évidence par une seule technique, d'autant plus que la structure recherchée est souvent une structure au-organisée qui nécessite des moyens nettement plus performants et plus sensibles : MEB, TEM, spectroscopie d'impédance etc.