



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R. : STMP

Ecole Doctorale : EMMA

Département de Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

## Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré Nancy-I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Aurélie PERNOT - GEHIN**

**Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé**

Thèse soutenue le 30 octobre 2007

M. M. GRISEL - Professeur - l'URCOM Le Havre	Rapporteur
M <sup>me</sup> . C. BLANC - Maître de Conférences HDR - CIRIMAT Toulouse	Rapporteur
M. J. STEINMETZ - Professeur au LCSM UHP Nancy	Président de jury Directeur de thèse
M. K. OGLE – Professeur à l'ENSCP Paris	Examineur
M. E. ROCCA - Maître de Conférences HDR - LCSM UHP Nancy	Examineur
M. A. VIOLA - Ingénieur de recherche Directeur - Messier Bugatti	Examineur
M <sup>me</sup> M. AUGROS - Ingénieur de recherche - Messier Bugatti	Invité

*A mon fils Hugo,*

*A Jean-Mi*

## Avant-propos

Ce présent travail, réalisé en collaboration avec Messier Bugatti, a été mené au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM, UMR 7555) au sein du groupe Thermodynamique et Corrosion, sous la direction du Professeur Jean STEINMETZ.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur Pierre STEINMETZ pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur Jean STEINMETZ pour sa proposition d'un sujet de thèse, pour ses compétences et pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces années de recherche.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Emmanuel ROCCA pour ses précieux conseils, sa disponibilité et son soutien.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame Blanc, Maître de Conférences CIRIMAT Toulouse et Monsieur Grisel, Professeur URCOM Le Havre, pour avoir analysé ce travail et pour avoir accepté d'être mes rapporteurs.

Je suis très sensible de l'attention portée à cette thèse par la Société Messier Bugatti. Je tiens à remercier Madame Augros, Ingénieur de recherche, et Monsieur Viola, Directeur service R&D. Ils ont su me faire profiter de leurs compétences et expériences industrielles.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel du service commun de microscopie électronique.

Je désire exprimer mes remerciements à toutes les autres personnes qui ont collaboré de différentes manières à mon travail. Ces personnes sont citées tout au long de ce mémoire.

J'associe dans une même pensée tous les collègues et amis du laboratoire pour tous les moments partagés durant ces années.

Un petit mot plus particulièrement à ma collègue de bureau mais aussi et surtout mon amie Anne-Sophie grâce à qui ces années de thèse se sont déroulées dans la bonne humeur.

Enfin, je terminerai en remerciant mon mari qui m'a soutenu durant toutes ces années et qui a su me soutenir dans les moments difficiles. Je remercie également mes parents qui m'ont poussé dans mes études et qui ont cru en moi.



**Introduction ..... 7**

**Chapitre I. Etat des connaissances ..... 10**

- I.1 L'aluminium..... 10
- I.2 Les alliages d'aluminium ..... 11
  - I.2.1 Généralités..... 11
  - I.2.2 Alliages étudiés ..... 12
    - I.2.2.a L'alliage 1050..... 13
    - I.2.2.b Les alliages de la série 2000 ..... 13
    - I.2.2.c Les alliages de la série 7000 ..... 15
- I.3 Anodisation ..... 15
  - I.3.1 Principe de l'anodisation ..... 15
  - I.3.2 Anodisation de type barrière ..... 17
  - I.3.3 Anodisation de type poreux..... 18
- I.4 Le colmatage ..... 20
  - I.4.1 Principe du colmatage ..... 20
  - I.4.2 Structure des couches colmatées ..... 21
- I.5 Principaux procédés d'anodisation et de colmatage ..... 22
  - I.5.1 Principaux procédés d'anodisation..... 22
  - I.5.2 Principaux procédés de colmatage ..... 25
  - I.5.3 Nouveaux procédés de colmatage ..... 29
- I.6 Les hydroxydes d'aluminium..... 32
- I.7 Les oxyhydroxydes d'aluminium..... 34
- I.8 Les alumines de transition..... 37
- I.9 Etat des connaissances sur les procédés de synthèse de la boehmite..... 39
  - I.9.1 Les différents procédés cités dans la littérature..... 39
  - I.9.2 Procédé sol-gel de B.E. Yoldas ..... 39
    - I.9.2.a Influence de la température d'hydrolyse et de peptisation ..... 40
    - I.9.2.b Effet de la nature de l'acide et de sa concentration ..... 40

**Conclusions ..... 43**

**Références Bibliographiques..... 44**

**Chapitre II. Méthodes expérimentales..... 51**

- II.1 Matériaux et états de surface ..... 51
- II.2 Conditions d'anodisation et de colmatage ..... 52
  - II.2.1 Solutions de colmatage ..... 54
- II.3 Méthodes de caractérisation..... 56
  - II.3.1 Microstructure..... 56
    - II.3.1.a Microscopie électronique à balayage (MEB et MEB FEG)..... 56
    - II.3.1.b Microscopie électronique à transmission (MET) ..... 57
  - II.3.2 Composition..... 58
    - II.3.2.a Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG)..... 58
    - II.3.2.b Microsonde ..... 58
    - II.3.2.c Spectrométrie à décharge lumineuse : SDL..... 58

II.3.2.d Analyse SIMS.....	59
II.3.2.e Diffraction des rayons X DRX.....	59
II.3.2.f Les techniques de spectrométrie vibrationnelles.....	59
II.3.2.g Mesure de potentiel zeta et interprétation.....	60
II.4 Caractérisations électrochimiques.....	64
II.4.1 Cellule électrochimique.....	64
II.4.2 Techniques électrochimiques.....	65
II.4.2.a Suivi de potentiel.....	65
II.4.2.b Voltammétrie.....	66
II.4.2.c Chronoampérométrie.....	66
II.4.2.d Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	66
II.5 Tests de corrosion en brouillard salin.....	69

## **Références Bibliographiques..... 70**

<i>Chapitre III. Caractérisation des couches anodiques.....</i>	<b>71</b>
III.1 Microstructure des alliages des séries 7000 et 2000.....	71
III.1.1 Alliage 7050.....	71
III.1.2 Alliage 7175.....	72
III.1.3 Alliage 2214.....	73
III.2 Evolution des précipités au cours de l'étape de décapage.....	75
III.3 Morphologie des couches d'oxydes anodiques.....	76
III.3.1 Evolution des précipités au cours de l'OAS.....	76
III.3.2 Observations des couches anodiques à l'échelle submicroscopique.....	77
III.3.2.a Etat de surface des couches d'anodisation.....	77
III.3.2.b Observation des couches anodiques en section transverse.....	79
III.4 Analyse chimique des couches d'oxyde anodique.....	82
III.5 Etude électrochimique des couches d'oxyde anodique.....	93
III.5.1 Caractéristique électrique de la couche.....	94
III.5.2 Corrosion à potentiel libre.....	95
III.5.3 Evaluation de la sensibilité à la piqûration anodique.....	98

## **Bilan..... 102**

III.6 Structure de l'oxyde.....	102
III.7 Comportement en corrosion des couches anodisées.....	103

## **Références Bibliographiques..... 105**

<i>Chapitre IV. Caractérisation des couches colmatées.....</i>	<b>106</b>
IV.1 Morphologie des couches d'oxydes anodiques colmatées.....	106
IV.2 Analyse chimique des couches d'oxyde anodiques colmatées.....	110
IV.3 Etude du procédé dit de « colmatage ».....	122
IV.4 Impédance de la couche après l'étape de colmatage en milieu non agressif.....	129

**Discussions : procédé dit de « colmatage » ..... 132**

**Références Bibliographiques ..... 136**

***Chapitre V. Etude du vieillissement..... 137***

V.1 Tests électrochimiques ..... 137

V.1.1 Conditions opératoires ..... 137

V.1.2 Corrosion au potentiel libre ..... 137

V.1.3 Evaluation de la sensibilité à la piqûration anodique ..... 146

V.2 Tests de corrosion au brouillard salin ..... 152

V.3 Analyse des piqûres ..... 154

V.4 Essais de fissuration à chaud ..... 156

**Discussion – Conclusions ..... 159**

**Références bibliographiques ..... 162**

**Conclusions générales et perspectives ..... 163**

## Introduction

L'aluminium et ses alliages ont la capacité de se recouvrir spontanément d'une couche d'alumine de quelques nanomètres d'épaisseur lorsqu'ils sont en contact avec l'oxygène de l'air. Cette dernière est généralement trop fine pour leur apporter une protection efficace contre la corrosion. Ainsi, afin de favoriser la croissance de cette couche d'oxyde, une étape « d'oxydation anodique » communément appelée « anodisation » est nécessaire. Ce traitement est généralement suivi du procédé dit de « colmatage », qui consiste à renforcer cette couche d'oxyde d'aluminium par colmatage de ses porosités.

Les traitements de colmatage de l'aluminium anodisé, pratiqués industriellement ou en cours de développement, sont destinés à améliorer la tenue à la corrosion, les qualités mécaniques de la surface, ou encore l'adhérence des peintures. Ils sont particulièrement nombreux et nous citerons le colmatage à l'eau bouillante, au bichromate, à l'acétate de nickel, au molybdate, au tungstate ...

La gamme d'anodisation utilisée actuellement par Messier-Bugatti dans le traitement des pièces en alliage d'aluminium 2214 ou 7050 des roues d'avions est une anodisation en milieu acide sulfurique (OAS), suivie d'un colmatage à base d'acétate de nickel.

Dans le cas des pièces constituant les jantes de roue d'avion, les inconvénients de ces procédés sont liés au comportement thermique des produits formés lors du colmatage de la couche anodisée. En effet en service, lors du freinage, certaines pièces traitées peuvent subir des températures élevées (100 à 300°C). Il en résulte une fissuration de la couche anodisée, puis une perte d'adhérence de la peinture et un risque de corrosion galvanique à la suite de projection de particules de carbone en fond de fissures [SNO].

De plus, l'utilisation de chrome hexavalent ou de métaux lourds présents dans les traitements classiques est peu compatible avec les nouvelles contraintes environnementales.

Cette étude a donc pour objectif de mettre au point et de caractériser de nouveaux procédés de colmatage de l'aluminium anodisé, compatible de surcroît avec les nouvelles normes en matière d'environnement. Pour chaque type de colmatage étudié, l'étude microstructurale (morphologie et composition) et l'étude du comportement en corrosion (méthodes électrochimiques classiques et SIE corrélées à des essais en brouillard salin) seront effectuées, afin de comparer les nouveaux procédés de colmatage à ceux utilisés actuellement dans

l'aéronautique. Enfin, l'étude physico-chimique (ATD/ATG) des produits formés lors du colmatage permettra de préciser le comportement en service des revêtements.

Ce mémoire s'articulera autour de cinq chapitres :

✓ Dans un premier temps, il nous est apparu indispensable de réaliser une synthèse bibliographique concernant les différents points abordés lors de ce travail. Ainsi, le chapitre I comporte les thèmes suivants : l'aluminium et ses alliages, le principe des traitements d'anodisation et de colmatage ainsi que les principaux traitements utilisés. Puis, nous présenterons les différentes structures des « alumines hydratées », composés majeurs des couches d'oxyde anodique.

✓ Le chapitre II sera consacré à la description des matériaux utilisés, des méthodes expérimentales mises en œuvre associées aux conditions opératoires, ainsi que les techniques électrochimiques et de caractérisations employées lors de cette étude.

✓ Dans le chapitre III sont détaillées les propriétés des couches anodiques sulfuriques. Des analyses au microscope électronique à balayage (MEB / FEG) permettent de caractériser la morphologie des films d'oxyde. Des analyses de surface ont également été effectuées afin de déterminer leur composition. Les principales techniques employées sont l'analyse par ATD/ATG (Analyse Thermique Différentielle et thermogravimétrie), la spectrométrie SDL (spectrométrie à décharge lumineuse) et les spectroscopies infrarouge et Raman. Les modifications de composition et de morphologie liées au substrat seront discutées. Le comportement en corrosion des couches anodiques est également abordé.

✓ Le quatrième chapitre s'attache à examiner l'élaboration des couches anodiques colmatées. Ce chapitre s'articule autour de deux axes :

- Influence du traitement de colmatage sur la morphologie des couches d'oxydes
- Modification de la composition chimique après colmatage

✓ Finalement, afin d'estimer les performances en corrosion des nouvelles couches anodiques colmatées, des tests de corrosion par électrochimie classique associée à des spectres d'impédance en milieu agressif NaCl 35g/L sont présentés dans le chapitre V. Les

résultats obtenus sont corrélés à des essais au brouillard salin. Les risques de fissuration en service ont également été évalués dans ce chapitre.

## Chapitre I. Etat des connaissances

### Traitements de surface des alliages d'aluminium

#### I.1 L'aluminium

En quantité, la production d'aluminium annuelle mondiale représente 25 millions de tonnes. Sa position de premier métal non ferreux repose bien évidemment sur les propriétés particulières de l'aluminium. Les principaux atouts de l'aluminium sont [BER] :

- 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.

La figure I.1 représente le diagramme E-pH ou diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau pure [POU]. On constate que les domaines de stabilité de l'eau et de l'aluminium sont totalement disjoints, celui de l'aluminium se situant à plus de 1,5V au dessous de celui de l'eau. L'aluminium apparaît donc comme un métal très peu noble.

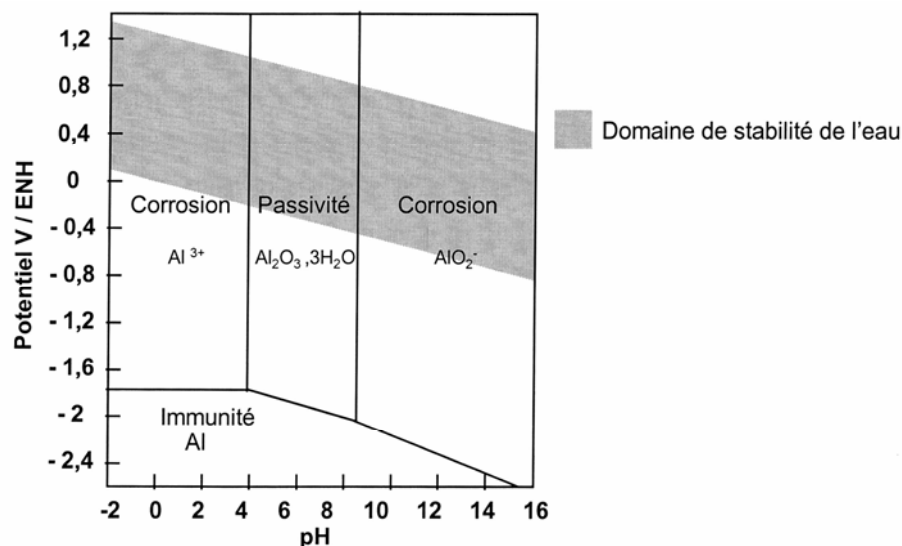


Fig. I.1 : Diagramme potentiel-pH de l'aluminium dans l'eau pure à 25°C

Il apparaît sur ce diagramme que l'aluminium pur se dissout différemment selon le pH de l'électrolyte. En présence de solutions acides ( $\text{pH} < 4$ ), l'aluminium se dissout dans l'eau en

formant de l'hydrogène et des ions trivalents  $\text{Al}^{3+}$ . Dans une solution alcaline, l'aluminium décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène en se dissolvant sous forme d'ions aluminate  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ . Dans le domaine des pH avoisinant la neutralité, l'aluminium tend à se recouvrir d'un film d'oxyde, qui peut conférer au métal un caractère passif plus ou moins prononcé. L'aluminium pur exposé à l'air libre se recouvre d'un film passif d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe d'une épaisseur de 10 nm. En milieux aqueux, c'est l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui apparaît. Ce film est très peu stable et ne confère à l'aluminium aucune protection vis-à-vis de la corrosion. Néanmoins, par vieillissement, ce composé se transforme successivement en boehmite  $\text{AlOOH}$ ,  $x\text{H}_2\text{O}$ , puis en bayérite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (ou noté  $\text{Al}_2\text{O}_3,3\text{H}_2\text{O}$ ) et enfin en hydrogillite également trihydratée. Ainsi, grâce à ce phénomène de vieillissement, les films de passivité développés sont de plus en plus stables et de moins en moins solubles dans des solutions acides ou basiques. De ce fait, le domaine de passivité de l'aluminium pur s'étend avec le vieillissement et la figure 1 caractérise le cas le plus favorable vis-à-vis de la corrosion, c'est-à-dire une passivation du matériau par un film d'hydrogillite dans un domaine de pH allant de 4 à 9.

En pratique, le comportement de l'aluminium dépend donc des propriétés du film d'oxyde qui le recouvre. Les cas de mauvaise résistance de l'aluminium à la corrosion sont souvent liés à une modification du degré d'hydratation et de porosité du film d'oxyde. De plus, l'aluminium présente une sensibilité à la corrosion localisée, comme par exemple la corrosion par piqûres. Ce type de corrosion conduit à la rupture du film passif.

## 1.2 Les alliages d'aluminium

### 1.2.1 Généralités

La résistance mécanique de l'aluminium pur est relativement faible et interdit son emploi pour certaines applications. Cette résistance mécanique peut être notablement augmentée par l'addition d'autres métaux, formant ainsi des alliages [PEV]. 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.

Nous désignerons les alliages d'aluminium suivant les normes de l'Aluminium Association des Etats-Unis. Ces normes affectent à chaque type d'alliage un nombre de quatre chiffres qui permet de les classer en séries (tableau I.1).

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

Tableau I.1 : Classement en séries de l'Aluminium Association

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

### 1.2.2 Alliages étudiés

Les alliages d'aluminium sont multiples et leurs applications diversifiées (aéronautique, automobile, emballage, alimentaire, architecture....) [BER, PECa, WER]. Nous nous attarderons sur les alliages qui ont été utilisés lors de cette étude, à savoir les alliages 1050, 7175 et 7050, 2024 et 2214.

### 1.2.2.a L'alliage 1050

L'alliage 1050 appartient à la série 1000, c'est-à-dire un alliage d'aluminium sans élément d'addition et ne comportant que les impuretés fer et silicium. Il s'agit d'un alliage dont la pureté est supérieure à 99,5%. Il est donc relativement homogène [PEV].

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

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

Dans tous les cas, ces phases contenant du fer et du silicium sont plus nobles que la matrice. Elles ont donc un comportement cathodique par rapport à la matrice : cette dernière va se dissoudre préférentiellement autour de ces particules (figure I .2).

### 1.2.2.b Les alliages de la série 2000

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

Ces alliages sont hétérogènes et comprennent 3 principaux types de précipités [CAMa, SHE, MOU] :

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

Généralement, les particules intermétalliques Al-Cu et Al-Cu-Mg correspondent aux composés intermétalliques  $Al_2Cu$  (phase  $\theta$ ) et  $Al_2CuMg$  (phase S), respectivement. C'est la précipitation de ces intermétalliques qui confère d'excellentes propriétés mécaniques aux

alliages 2024 et 2214. L'addition de silicium et de manganèse favorise la formation de composés quaternaires. Par dispersion, ces derniers améliorent les propriétés mécaniques de la matrice. Par contre, la présence de fer est souvent nuisible. La formation de  $\text{CuFeAl}_7$  diminue la quantité de cuivre participant au durcissement structural. Cependant, si, en plus du fer, on ajoute du nickel, la formation du composé  $\text{Al}_9\text{FeNi}$ , confère à l'alliage une bonne tenue mécanique jusqu'à 230 °C.

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

- Les particules  $\text{Al}_2\text{Cu}$  sont de forme irrégulière et de petites tailles, d'environ  $1\mu\text{m}$  de diamètre. Elles se situent préférentiellement au niveau des joints de grains. Elles sont cathodiques par rapport à la matrice. Ainsi, la zone pauvre en cuivre adjacente à ces précipités va se dissoudre préférentiellement dans un milieu corrosif.
- Les phases  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  sont sphériques et régulières avec une taille plus importante allant de 5 à  $10\mu\text{m}$  de diamètre. Elles germent préférentiellement aux joints de grains et ont un comportement anodique par rapport à la matrice (figure I.2).

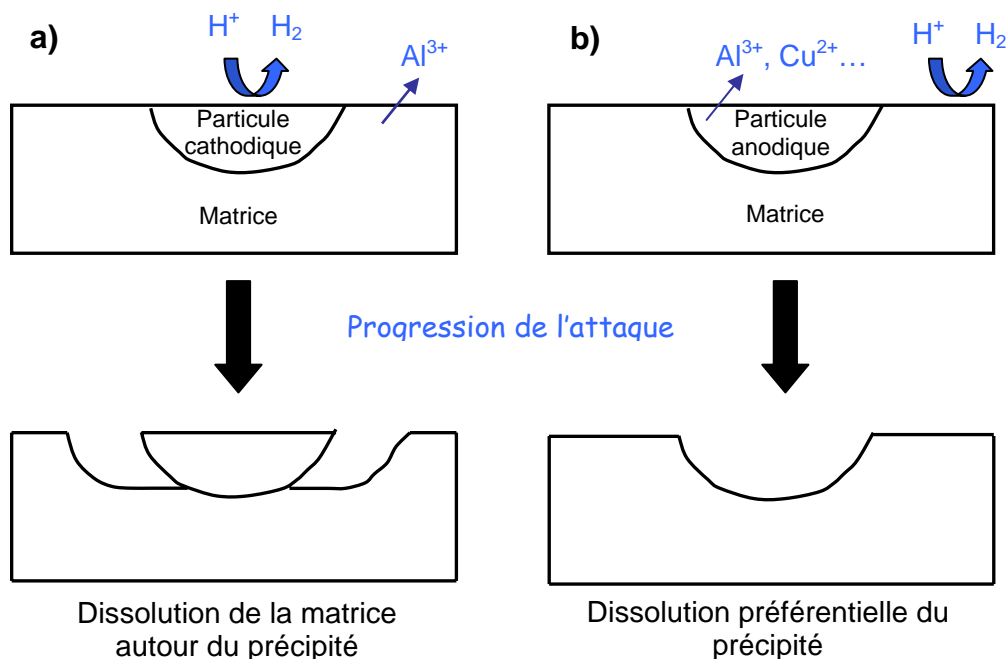


Fig. I.2 : Représentation de l'interaction particule/matrice pour une particule a) cathodique et b) anodique

- Les phases  $\text{Al-Fe-Mn-Cu-(Si)-(Mg)}$  sont irrégulières, de 5 à  $10\mu\text{m}$  de diamètre. Ces phases ont un comportement cathodique par rapport à la matrice.

### 1.2.2.c Les alliages de la série 7000

Les alliages 7050 et 7175 sont des alliages de la série 7000 : Aluminium + Zinc (5-7% massique) + Magnésium (2-3% massique) + Cuivre (1-2,5% massique). Ils contiennent également du fer, du silicium, du zinc, du chrome, du manganèse et du titane. Comme pour les alliages de la série 2000, les alliages de la série 7000 sont couramment employés dans l'industrie aéronautique en raison de leurs très hautes caractéristiques mécaniques. Leur durcissement structural est dû principalement à la précipitation du composé  $MgZn_2$ . L'addition de cuivre au système aluminium – zinc – magnésium renforce ce durcissement structural et produit les alliages d'aluminium les plus résistants sur le plan mécanique. Le cuivre diminue toutefois la trempabilité, la soudabilité et la ténacité des alliages Al/Zn/Mg. Le chrome, lorsqu'il est inférieur à 0,3 %, améliore leur résistance à la corrosion sous contrainte. L'inconvénient des alliages de cette série est leur faible résistance mécanique à chaud, dès que la température de service dépasse 120 °C.

## 1.3 Anodisation

### 1.3.1 Principe de l'anodisation

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

L'anodisation, appelée également oxydation anodique, est essentiellement basée sur la propriété suivante : l'aluminium et ses alliages, lorsqu'ils sont placés à l'anode d'une cuve d'électrolyse (figure I.3) 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.

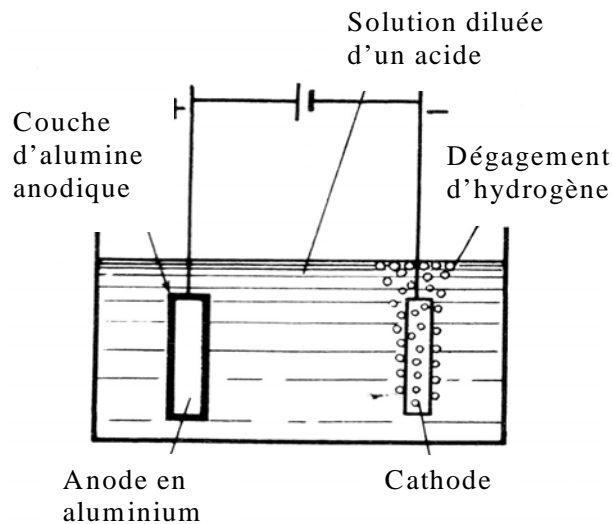
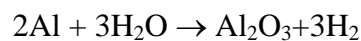
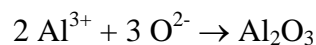
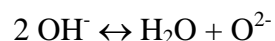
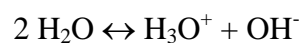
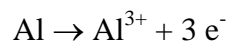


Fig I.3 : Anodisation de l'aluminium

La réaction globale d'oxydation anodique de l'aluminium en milieu acide habituellement avancée est [SAF, VAR, PER, SNO] :



- 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 [KAW]:



L'alumine ainsi formée est peu conductrice.

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

### 1.3.2 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...) [MOU, SAF, MAR, THOb]. 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 I.4.a).

Des études ont montré que le film d'oxyde se développe de manière uniforme, en suivant la rugosité de la surface [DAV]. L'utilisation de marqueurs radioactifs a permis de montrer que la croissance de la couche d'oxyde n'avait pas lieu au sein même du film [THOb]. Sous l'effet du champ électrique créé lors de la polarisation de l'échantillon, le film anodique se forme par migration des ions  $\text{Al}^{3+}$  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 I.4.b). Si l'efficacité de l'anodisation est de 100%, la croissance s'effectue à 40% à l'interface oxyde/électrolyte et à 60% à l'interface métal/oxyde. Ces résultats restent surprenants. En effet, selon l'importance des flux de  $\text{Al}^{3+}$  et de  $\text{O}^{2-}$ , la croissance aura lieu à l'une ou l'autre des 2 interfaces ou au milieu si les flux sont égaux mais pas à deux endroits différents.

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

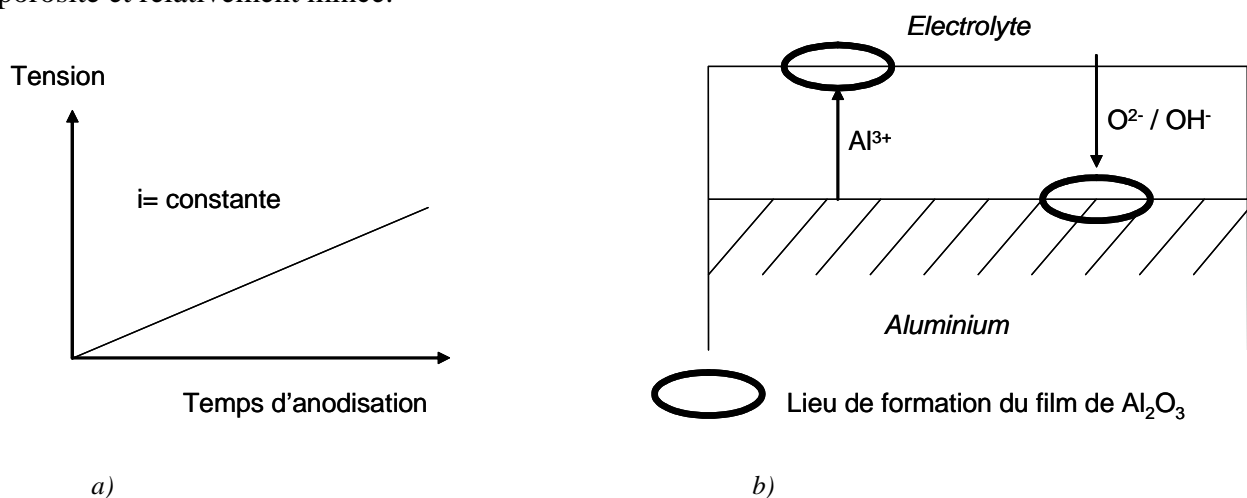


Fig. I.4 : a) Réponse en tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constante

b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière [THOb]

### 1.3.3 Anodisation de type poreux

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

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

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

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 I.5) [THOb]:

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

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

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

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

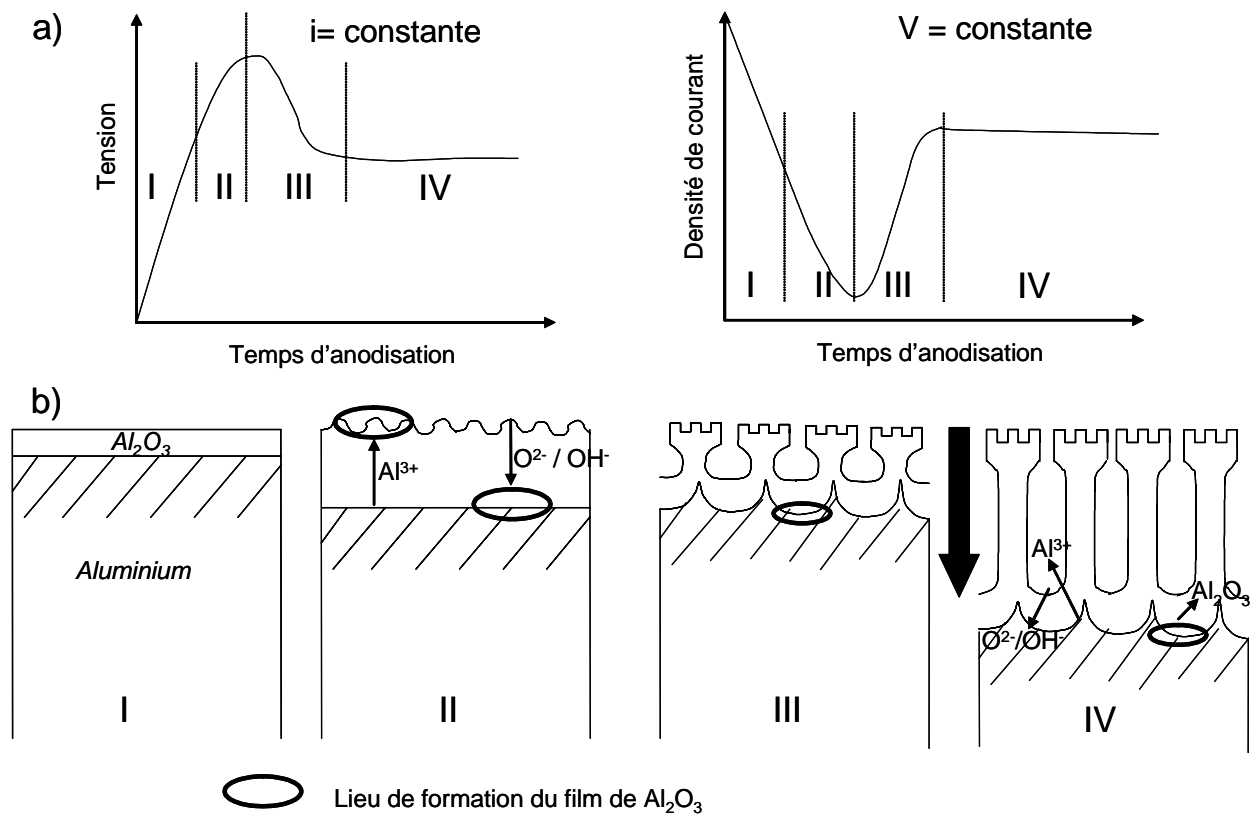


Fig. I.5 : a) Réponse en tension ou en densité de courant pour une anodisation de type poreux

b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux. [CAMA, SAF, THOb]

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 (figure I.6).

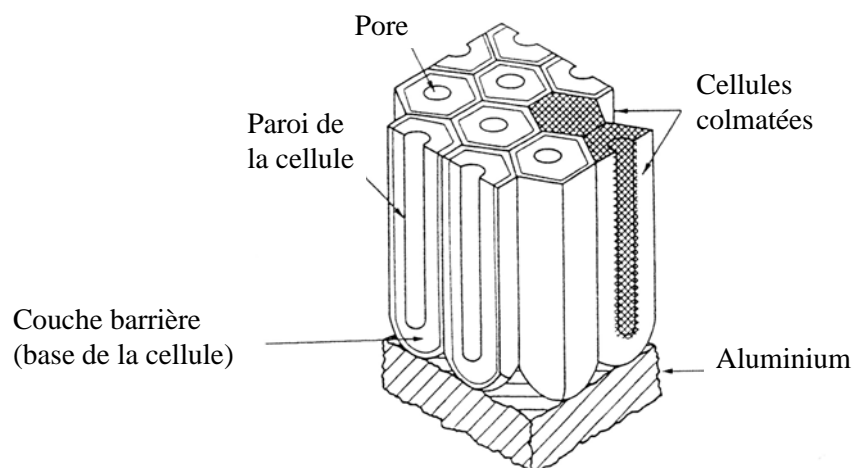


Fig. I.6 : Schéma de la structure d'une couche d'oxyde d'anodisation sulfurique.



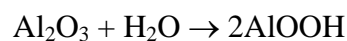
Des travaux réalisés par Keller et coll. [KEL] ont de plus montré, à partir d'observations réalisées par microscopie électronique en transmission, que la couche poreuse présente une structure colonnaire identique avec les acides chromique, phosphorique, oxalique et sulfurique et que les dimensions des 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 ( $77.10^9$  pores.cm<sup>-2</sup>) que dans l'acide chromique ( $22.10^9$  pores.cm<sup>-2</sup>) ou phosphorique ( $19.10^9$  pores.cm<sup>-2</sup>) 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 [SUL]. 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.

#### 1.4 Le colmatage

##### 1.4.1 Principe du colmatage

Les films anodiques formés sur l'aluminium sont, malgré leur épaisseur, 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 formé au cours de l'anodisation. La modification de la couche généralement évoquée dans la littérature est la transformation de l'alumine anhydre formée lors de l'anodisation en alumine monohydratée (boehmite). Cette opération s'accompagne d'un gonflement de la couche et par conséquent de la fermeture partielle des pores (figure I.7) [SAF].

La réaction de base du colmatage hydrothermique peut s'écrire de la façon suivante :



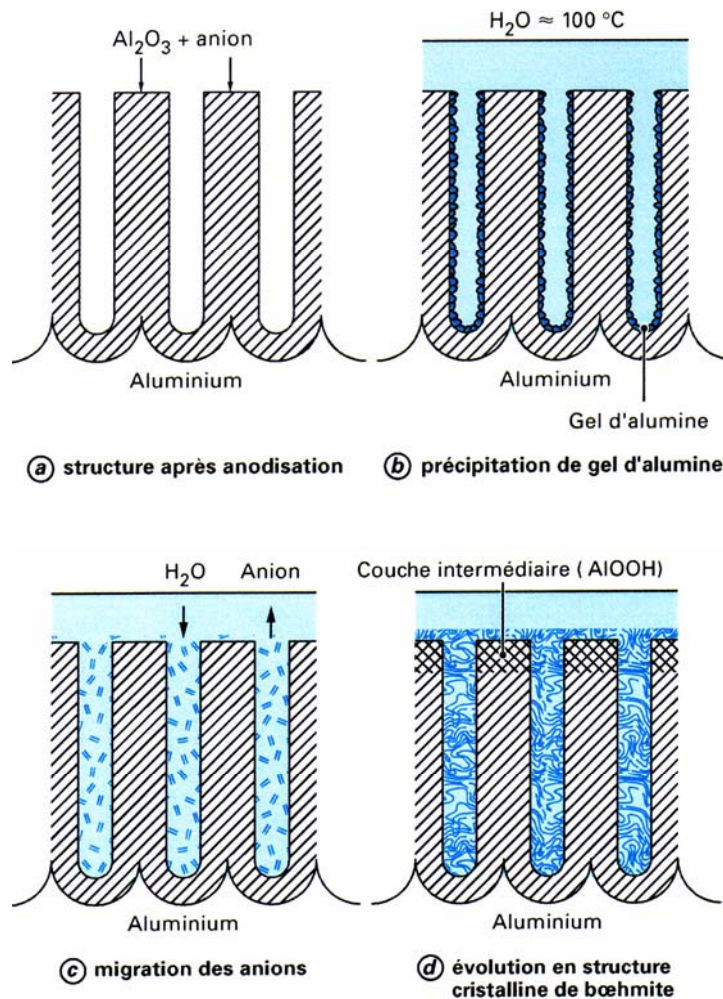


Fig. I.7 : Mécanisme de colmatage à l'eau bouillante d'une couche anodique [SAF]

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.

#### 1.4.2 Structure des couches colmatées

De nombreux travaux ont été réalisés pour déterminer le mécanisme de colmatage des couches anodiques et leurs structures. Cette opération, simple en apparence, nécessite en réalité un grand nombre de précautions [SEG]. Tout d'abord, la température du bain de colmatage a une grande importance tant sur la vitesse de réaction que sur le résultat obtenu :

- Selon Altenpohl [ALT], aux températures inférieures à 75°C, on assiste à la formation d'un oxyde trihydraté (la bayérite) qui est peu résistant en milieu acide (c'est l'oxyde que l'on rencontre sur les piqûres de corrosion).

- Pour des températures supérieures à 75°C, il se forme tout d'abord de l'alumine monohydratée (boehmite) sous la forme  $\gamma_L$ , peu résistante en milieu acide, qui se transforme progressivement en forme  $\gamma_S$  très résistante aux acides dilués. Hoar et Wood [HOA] ont montré par spectroscopie d'impédance électrochimique que cette transformation s'effectue d'abord sur la partie superficielle du film, dont le gonflement obstrue, dès le début de la réaction, l'extrémité des pores, isolant ainsi le reste du film. De façon complémentaire, d'autres auteurs [SPOa, WEF] ont utilisé la spectroscopie d'émission de rayons X ainsi que les microscopies électronique à balayage et à transmission pour montrer que le processus de colmatage s'initie par une dissolution de l'oxyde à la surface du revêtement, puis par une précipitation de la solution contenue dans les pores en oxyde appelé pseudoboehmite. Le colmatage se poursuit avec une cristallisation de la pseudoboehmite en boehmite à la surface du revêtement et avec la formation d'une couche intermédiaire par diffusion. Certains aspects de ce mécanisme décrit ci-dessus ont été observés par Thompson et coll. [THOa] par microscopie électronique en transmission sur des films obtenus par anodisation phosphorique et colmatés à l'eau bouillante. Ils ont mis en évidence une couche de pseudoboehmite en surface, la couche intermédiaire, les produits de colmatage et un changement de texture des parois des pores.

## 1.5 Principaux procédés d'anodisation et de colmatage

### 1.5.1 Principaux procédés d'anodisation

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

L'**anodisation chromique** (OAC) a connu un développement parallèle à l'anodisation sulfurique car les couches obtenues, tout en permettant la protection contre la corrosion du métal, possèdent d'excellentes caractéristiques d'adhésion peinture. Aujourd'hui, malgré la toxicité de l'ion chromate, l'OAC est encore utilisée dans l'industrie, notamment pour traiter les éléments de structure des avions civils et militaires et l'équipement naval. Typiquement, ce procédé utilise un bain d'acide chromique à 30 g/L à la température de 40 °C et un cycle de tension comportant plusieurs phases [VAR]. De nombreuses variantes ont été mises au point en fonction de l'alliage et des objectifs visés mais ce procédé est généralement réservé aux alliages à hautes caractéristiques (séries 2000, 5000 et 7000) utilisés en aéronautique et en

mécanique. Les couches obtenues en OAC ont une épaisseur limitée : de 1 à 8  $\mu\text{m}$  selon les variantes les plus courantes. L'incorporation dans la couche d'oxyde de chrome VI, probablement sous la forme d'ions chromate, augmente sa résistance à la corrosion. Plusieurs hypothèses sur les fonctions inhibitrices du chrome VI ont été répertoriées [BAD, SZK, AKL, COH, KENa, KENb]:

- ✓ L'anion chromate incorporé dans la couche anodique modifierait les distributions de charge à l'interface oxyde/électrolyte, changeant le point isoélectrique de l'oxyde. Cela aurait pour conséquence de diminuer l'adsorption des ions chlorure sur l'oxyde.
- ✓ L'anion chromate ralentirait la migration des chlorures à travers le film anodique. Cette migration a lieu grâce aux lacunes d'oxygène. Le chrome VI incorporé comblerait ces lacunes d'oxygène, limitant ainsi la migration des espèces agressives.
- ✓ L'anion chromate incorporé bloquerait les sites cathodiques. Ainsi, à la place de la réduction de l'oxygène, la réduction du chrome VI se produirait pour former un film d'oxyde de chrome III insoluble sur les sites cathodiques. De plus, cette réduction induirait l'oxydation de l'aluminium en oxyde d'aluminium. Il s'agirait du « pouvoir cicatrisant » du chrome hexavalent.

L'**anodisation** en milieu acide **phosphorique** conduit, en raison de son pouvoir de dissolution élevée, à la formation de couches minces et très poreuses. Cette anodisation est donc particulièrement adaptée à la préparation de surfaces avant collage. L'un des domaines majeurs de l'anodisation phosphorique est l'aéronautique, principalement aux Etats-Unis. Ce traitement a été en effet privilégié pour se substituer à l'anodisation chromique dans la préparation de surface du métal avant collage structural ou avant peinture [SAF].

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

- le faible coût de l'électrolyte
- le large domaine d'application du procédé
- la maîtrise aisée des paramètres de traitement

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

- ✓ La concentration en acide sulfurique est située entre 180 et 200 g/L pour trouver le meilleur compromis entre la conductivité du bain et la dissolution de l'oxyde. Des

concentrations trop élevées conduisent à une attaque excessive de la couche, alors que des concentrations trop basses nécessitent une tension d'anodisation plus importante.

[SAF, WEF, BRAa, NEU]

- ✓ La température du bain joue un rôle fondamental sur la structure de l'oxyde. Dans le domaine de concentration cité précédemment, il ne faut pas dépasser 21 °C. Au delà les couches d'alumine formée deviennent pulvérulentes.
- ✓ La gamme de densité de courant ou la tension imposée, qui conditionne la vitesse d'élaboration de la couche est limitée. Les porosités du film, imprégnées d'électrolyte, peuvent être assimilées à des conducteurs ; à ce titre, plus la densité de courant est importante, plus l'effet Joule au fond des pores qui en résulte va être important. Ceci conduit à une élévation locale de la température et à la dissolution accélérée de l'oxyde. A l'extrême, on peut provoquer le phénomène de «brûlure», c'est-à-dire la mise à nu du métal et l'arrêt du processus d'anodisation.
- ✓ L'agitation du bain doit assurer une bonne homogénéité de la concentration en acide et de la température [SAF].

Bien que des épaisseurs de couche très importantes puissent être obtenues avec ce procédé (plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ ), les couches d'OAS ont généralement une épaisseur variant de 2 à 20  $\mu\text{m}$  selon les applications. Lorsque le but principal est la décoration, où l'uniformité d'aspect est importante, les couches, élaborées sous faible densité de courant (0,8 à 1  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ ) ont une épaisseur de 2 à 8  $\mu\text{m}$ . En architecture, la tenue à la corrosion est tout aussi importante que la pérennité d'aspect. Les couches sont alors typiquement réalisées dans une solution à 180 g/L d'acide sulfurique à 20 °C sous une densité de courant de 1,5  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ . L'épaisseur des couches varie de 15 à 20  $\mu\text{m}$  selon l'agressivité de l'environnement où le matériau sera utilisé.

L'**anodisation dure** est un cas particulier de l'anodisation sulfurique car, dans la majorité des cas, l'acide sulfurique est utilisé comme électrolyte de base (même composition que dans l'OAS classique), en combinaison ou non avec d'autres produits [PEV, SAF, VAR, BRAb]. Dans cette anodisation, la faible température (-5 à 0 °C) de l'électrolyte minimise la dissolution de l'oxyde, ce qui permet d'atteindre des épaisseurs plus importantes qu'en anodisation conventionnelle, à savoir de 25 à 100  $\mu\text{m}$ . La dissolution des précipités est également diminuée, d'où leur incorporation plus importante dans l'oxyde. La faible porosité de l'oxyde et la bonne résistance à l'usure sont autant de caractéristiques spécifiques à cette

anodisation. Les alliages anodisés « dur » trouvent donc leur principal emploi dans les applications en frottement.

Des procédés plus récents utilisent des solutions d'acide sulfurique plus diluées que l'OAS classique. L'**oxydation anodique sulfurique à film mince** (TFSAA) est destinée à produire des couches d'anodisation très minces afin de limiter l'abattement de la tenue en fatigue. Ce procédé utilise des bains d'anodisation contenant environ 5% d'acide sulfurique [SNO].

L'**anodisation sulfo-borique** (OASB) a été développée par Boeing en 1990 en vue du remplacement de l'OAC [TUR]. Dans ce procédé, les couches d'oxyde sont élaborées dans une solution à 30-50 g/L d'acide sulfurique et 5-11 g/L d'acide borique à 25-30 °C. Le colmatage est ensuite effectué dans une solution d'acide chromique à 70 mg/L. Mais d'après certains travaux, l'acide borique ne serait pas nécessaire pour atteindre les performances de l'OAC. C'est son élimination qui a conduit au procédé TFSAA. L'un des avantages de l'OASB est qu'il n'y a pas de restriction particulière vis-à-vis des alliages à traiter alors que l'OAC est limité aux alliages contenant moins de 5% de métaux lourds. D'autre part, des essais de tenue en fatigue ont montré que l'OASB permet d'obtenir des caractéristiques aussi intéressantes qu'avec l'OAC [VIO]. Thompson et coll. [THOc] ont montré que l'OASB formée sur les alliages 2024 et 7075 conférait au matériau une résistance à la corrosion équivalente à l'OAS mais inférieure à l'OAC.

L'**anodisation en 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/dm<sup>2</sup>. 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 [WRZ].

### 1.5.2 Principaux procédés de colmatage

Une large gamme de traitements de colmatage a été développée et, parmi les traitements les plus communément utilisés, on peut citer :

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 (tableau I.2). On constatera notamment un effet particulièrement nuisible des ions silicates, phosphates et chlorures.

Impureté	Effet sur le colmatage
$\text{Al}^{3+}$	Pas d'effet sur la qualité du colmatage, mais risque de précipitation d'hydroxyde d'aluminium à des concentrations relativement basses, ce qui peut affecter l'aspect de la pièce
$\text{Ca}^{2+}$	Tend à produire du poudrage
$\text{Cu}^{2+}$	Nocif au-delà de 10 ppm en masse
$\text{Fe}^{2+}$	Nocif au-delà de 10 ppm en masse
$\text{F}^-$	Nocif au-delà de 20 à 30 ppm en masse
$\text{Cl}^-$	Diminue la résistance à la corrosion
$\text{SiO}_3^-$	Empêche le colmatage au-delà de 10 ppm en masse
$\text{PO}_4^{3-}$	Empêche le colmatage au-delà de 5 ppm en masse

Tableau I.2 : Effet de diverses impuretés de l'eau sur le colmatage de l'aluminium anodisé [SAF]

La vitesse de réaction est assez lente et le temps nécessaire pour effectuer un colmatage correct est estimé à 2 min/ $\mu\text{m}$  de couches anodisées. [SAF, SHUa, BON].

Développé principalement au Japon et en Allemagne en 1932 pour l'anodisation oxalique, le **colmatage en phase vapeur** (115 à 120 °C) semble donner d'excellents résultats. Il est possible de constater que le taux maximal de colmatage est atteint plus rapidement (de 2 à 4 fois) que dans l'eau. Dans ce procédé, la transformation d'oxyde d'aluminium en boehmite est donc plus importante que dans le cas d'un colmatage à l'eau bouillante. D'autre part, la vapeur présente des garanties de pureté que l'eau ne peut assurer. Néanmoins, ce colmatage tend aujourd'hui à disparaître en raison de son coût élevé. De plus, pour des pièces de grande dimension il semble difficile d'adopter ce type de procédé [SAF, HAO].

Le **colmatage au bichromate de potassium** est utilisé depuis plusieurs décennies dans le domaine de l'aéronautique et de l'espace pour colmater les couches d'OAC et d'OAS [WER]. Ce colmatage confère une excellente protection contre la corrosion, principalement due au fait de l'absorption d'un inhibiteur de corrosion  $\text{CrO}_4^{2-}$  dans le film. La résistance à la corrosion est également renforcée grâce à la formation dans les pores d'un hydroxybichromate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ) ou d'un oxichromate d'aluminium ( $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$ ) selon certains auteurs [CHE, ZUO]. Certaines études [BON, GON] constatent que le pH et la température sont les paramètres déterminant le taux de sels de chrome enfermés dans les pores. Pour un pH élevé, la fermeture des pores semble très importante alors que le taux de sels de chrome enfermés dans les pores est faible. Lorsque le colmatage est effectué à température élevée, le film absorbe plus de bichromate que pour les températures plus faibles. Ce procédé de colmatage est souvent utilisé pour les alliages contenant du cuivre, auxquels il apporte une résistance particulière à la corrosion marine. Grâce à la protection apportée par le bichromate, il est même possible d'éviter la corrosion de petites surfaces mises à nu accidentellement. Ce colmatage n'est cependant efficace qu'en milieu marin, généralement alcalin. La présence de bichromate dans l'eau de colmatage s'oppose, en effet, à la transformation de l'alumine en sa forme la plus résistante, et les films obtenus demeurent sensibles à l'attaque acide [SEG]. D'autre part, le Cr(VI) est extrêmement toxique pour l'homme et l'environnement ; les industries de traitement sont donc aujourd'hui conduites à chercher des solutions alternatives.

Le **colmatage aux acétates de nickel (et/ou de cobalt)** entraîne, en plus de l'hydratation de la couche, une incorporation dans la couche des sels de nickel (et/ou de cobalt), qui s'hydrolysent et précipitent sous forme d'hydroxyde suivant la réaction suivante [SHUa, BON, GON, SPE] :  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$

De plus, Spooner et Wood ont observé que la présence d'ions nickel dans la solution de colmatage a un rôle de catalyseur dans la transformation d'oxyde d'aluminium en boehmite pendant le colmatage [SPOa, WOO]. Les tests de brouillard salin et les tests de dissolution de l'acide ont révélé que le colmatage aux acétates de nickel et de cobalt confèrent une excellente résistance à la corrosion; même si cette résistance reste inférieure à celle obtenue pour des colmatages réalisés à base de bichromate de potassium [EIC]. D'autre part, ce colmatage est moins coûteux que le colmatage à l'eau bouillante car il est généralement utilisé à plus basse température et le bain reste utilisable plus longtemps tout en étant plus efficace [CHE]. Cependant un colmatage mal contrôlé peut induire des défauts : un pH élevé ou une durée de colmatage trop longue peuvent donner une surface de couche à l'apparence poudrée.



De plus, les sels de nickel ont été reconnus comme allergènes et peuvent provoquer des dermatites. Et comme pour le colmatage au bichromate de potassium, plusieurs études signalent que les films colmatés aux acétates de nickel résistent assez mal dans les atmosphères acides industrielles ou urbaines [SEG].

Le **colmatage à froid** relève plutôt d'une imprégnation des couches que d'une hydratation de l'oxyde. En utilisant des sels de fluorures de nickel, il est en effet possible d'obstruer les pores par des mécanismes de dissolution/précipitation des composés de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{AlF}_3$ , sous leur forme hydratée. L'avantage principal réside dans la température des bains, de 30 à 35°C, qui permet des gains énergétiques conséquents, avec en outre une durée de colmatage réduite. Il permet également d'éliminer l'effet de poudrage rencontré fréquemment avec les colmatages classiques. Typiquement ce procédé utilise un bain de fluorures de nickel à 5g/L au pH de 5-6 et à une température comprise entre 25 et 30°C. La durée de colmatage n'excède pas 12 à 15 minutes. Cependant, le colmatage à froid n'est pas encore totalement admis. En effet, les couches colmatées se transforment en fonction du temps après colmatage (effet de vieillissement), ce qui a une influence directe sur la qualité de colmatage [SAF, DITb, SHO, KAL, MUD, DITa, GON]. A. Dito [DITb] a réalisé des tests en chambre climatique (38°C, 86% humidité) qui ont révélé une augmentation de poids d'environ 7 mg/dm<sup>2</sup> en 5 jours pour des échantillons colmatés à froid, alors que l'augmentation de poids pour des échantillons colmatés à l'eau n'a été que de 1,2 mg/dm<sup>2</sup>. E.P. Short a réalisé le même type d'essais pour des échantillons non colmatés, colmatés à froid et colmatés à l'eau bouillante. Il a pu constater qu'après 45 jours de vieillissement, le gain de poids des échantillons non colmatés et colmatés à froid, atteint la valeur de 17 mg/dm<sup>2</sup>, alors que pour les échantillons colmatés à l'eau bouillante celle-ci n'est que 11 mg/dm<sup>2</sup>. Ces résultats montrent non seulement que le « bouchage » des pores est initialement incomplet dans le cas des échantillons colmatés à froid, mais également que ces pores insuffisamment bouchés peuvent être plus réactifs à une hydratation ultérieure que les pores des films d'oxyde non colmatés. Donc, dans le cas du colmatage à froid, il n'y a que la surface de la couche d'oxyde qui est bouchée par précipitation des composés de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{AlF}_3$  durant l'immersion dans la solution ; la majeure partie du processus d'hydratation se produisant ultérieurement au cours du vieillissement.

Les sels de terres rares sont des inhibiteurs cathodiques. Parmi les terres rares testées, le **colmatage à base de cérium** apparaît comme le plus prometteur. X. Yu [YUa] a observé que

le colmatage au nitrate de cérium provoque la précipitation d'oxyde ou d'hydroxyde de cérium dans les pores de la couche anodisée. Cependant la rapide formation d'un film d'oxyde de cérium hydraté à la surface de la couche d'oxyde crée une barrière à l'incorporation de cérium dans les pores [MUD, YUa, HAN98, YUb, ARN, MIN]. L'acétate de cérium  $Ce(CH_3COO)_3$ , le nitrate de cérium  $Ce(NO_3)_3$  et les sulfates de cérium  $Ce_2(SO_4)_3$  et  $Ce(SO_4)_2$  sont les sels de cérium les plus généralement employés. F. Mansfeld et ses coll. [MAN] ont effectués des essais de brouillard salin sur les alliages 6061, 7075 et 2024 anodisés en milieu sulfo-borique puis colmatés au nitrate de cérium III. Ce colmatage s'avère relativement efficace vis-à-vis des problèmes de résistance à la corrosion puisque seule l'éprouvette en alliage A 2024 n'a pas tenu le temps requis aux essais de brouillard salin. De plus, pour les 3 alliages colmatés au nitrate de cérium l'adhésion de la peinture est excellente. D'autre part, la formation de la couche par colmatage aux hydroxydes de cérium peut également être accélérée par ajout de  $H_2O_2$ . En effet, X. Yu a montré par des mesures de polarisation que plus l'ajout en  $H_2O_2$  augmentait, plus la densité de courant correspondante diminuait [YUa].

### 1.5.3 Nouveaux procédés de colmatage

Ces dernières années ont vu émerger de nouvelles solutions de colmatage en raison des contraintes environnementales sur les rejets d'effluents et les risques toxicologiques dans les ateliers :

Le **colmatage à base de triéthanolamine (TEA)** a été développé dans le but d'améliorer la qualité du colmatage à l'eau bouillante. A. Baustita a montré par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), que le TEA permet d'accélérer les réactions lors du mécanisme de colmatage [BAUa, BAUb]. Le pH (environ 10) et la structure chimique semblent expliquer l'effet catalytique du TEA. En effet, le pH du bain de colmatage favoriserait la dissolution initiale de l'alumine alors que la structure chimique du TEA (figure I.8) accélérerait la précipitation d'oxydes hydratés dans les pores.

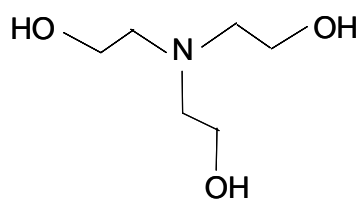


Fig. I.8 : Formule moléculaire développée de la triéthanolamine (TEA)

Une étude par SIE de différentes solutions de colmatage contenant des groupements amines et/ou des groupements alcool a démontré que bien que les groupements alcool accélèrent l'hydratation de l'alumine, la présence des deux types de groupes fonctionnels (alcool et amine) dans la même molécule, a un effet catalytique et la résistance de la couche poreuse est ainsi augmentée [BAUa]. D'autre part, les tests standards de contrôle de qualité (essais de coloration, de dissolution de l'acide et des mesures d'admittance) semble montrer que l'effet catalytique du TEA sur le « bouchage » des pores se fait préférentiellement au niveau de la surface du film. Typiquement ce procédé utilise un bain contenant 2mL/L de TEA au pH de 9,5-10 et à une température d'environ 98°C. Par contre pour le procédé Alcan, le matériau est immergé dans le bain contenant le TEA à température ambiante ou proche de l'ambiante. Cette étape est suivie d'un colmatage à l'eau bouillante pendant un temps environ 3 fois plus court que lors du colmatage classique à l'eau bouillante [ALC].

Des **colmatages à base d'acides carboxyliques ou acides gras** à longues chaînes permettent la formation d'un savon hydrophobe à la surface de la couche avec des traces résiduelles d'acide dans les pores de la couche. En effet, les acides gras sont des acides carboxyliques RCOOH dont le radical R est une chaîne aliphatique de type hydrocarbure de longueur variable qui donne à la molécule son caractère hydrophobe. Ce sont des composés dont la solubilité dans l'eau varie en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et de la présence éventuelle de doubles liaisons ; elle diminue lors de l'augmentation du nombre de carbones. Par contre, ils sont solubles dans les solvants organiques tels que le méthanol, le chloroforme, l'acétone. La grande majorité des acides gras naturels présente les caractères communs suivants : monocarboxylique, chaîne linéaire avec un nombre pair de carbones, saturés ou en partie insaturés. La formule générale des acides gras linéaires saturés est  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$  et est notée **HC<sub>n</sub>**. D'autre part, l'addition d'agents chelatants à ces solutions permet d'améliorer la stabilité du bain et d'augmenter la résistance à la corrosion en milieu alcalin [SHUb].

Des ajouts d'autres **corps organiques** à l'eau de colmatage, comme par exemple des aromatiques sulfonés ou bien encore des esters de polyéthylène glycols, permettent également de recouvrir le film d'un corps gras hydrophobe, qui est fixé par réaction chimique sur l'alumine. Toutefois ces procédés ne permettent pas d'obtenir une grande résistance en milieu acide, mais ils n'altèrent pas la transparence des films obtenus sur les surfaces brillantées. Ils sont donc souvent utilisés pour la protection d'enjoliveurs ou de réflecteurs [SEG].

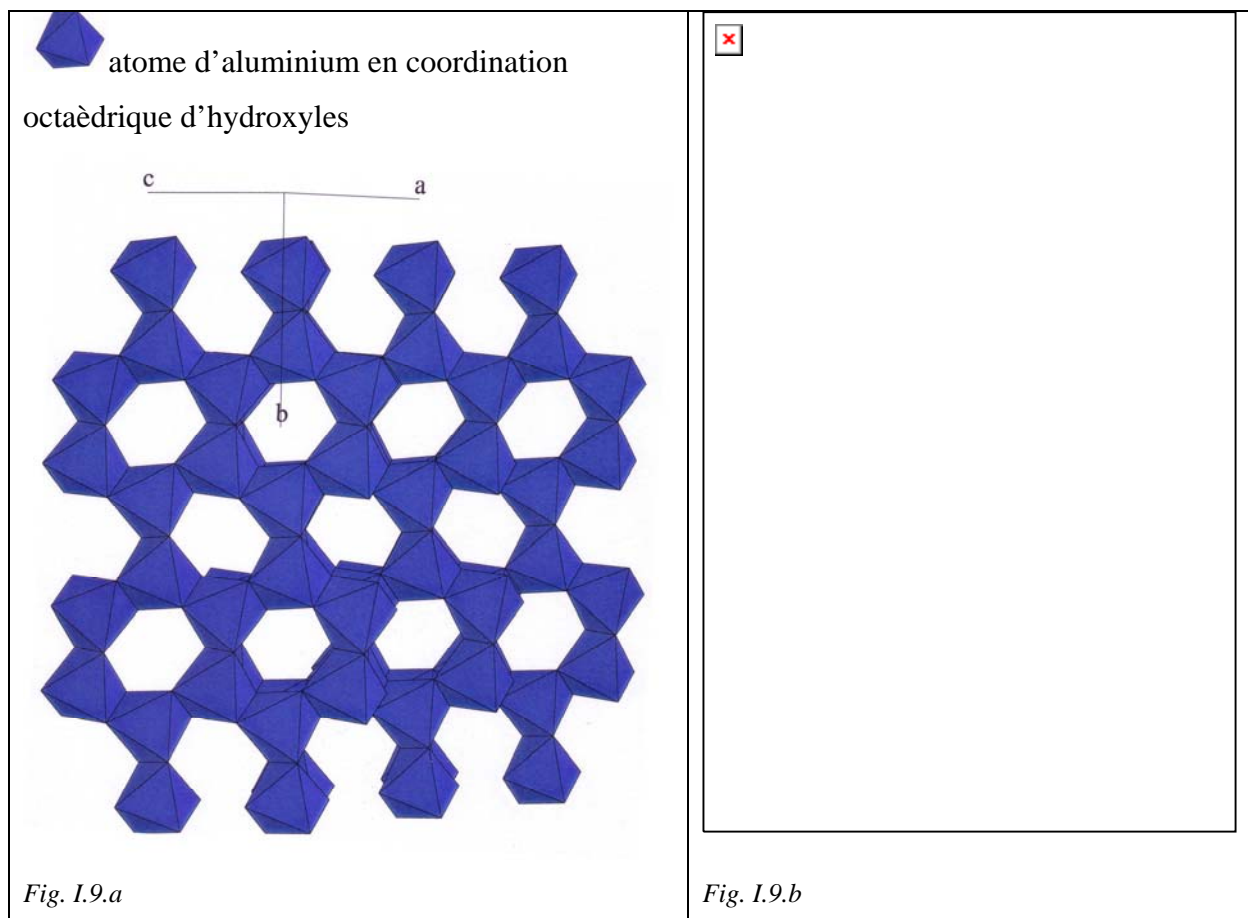
Des **solutions à base d'ions lithium** semblent s'avérer relativement efficaces vis-à-vis des problèmes de résistance à la corrosion. Ce colmatage à base de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a été étudié en vue de remplacer le colmatage au bichromate de potassium. Ce procédé de colmatage se fait en deux temps: l'éprouvette est d'abord immergée dans une solution de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  à 0,05M pendant 3 heures; puis le matériau est colmaté à l'eau bouillante pendant 15 minutes. Rangel a comparé sur de l'aluminium pur le comportement de couches colmatées par ce procédé à celui obtenu par un colmatage à l'eau bouillante. Il a pu montrer par des mesures de polarisation et de SIE, que les densités de courant de passivation étaient plus faibles et les résistances de couche plus élevées, pour ce nouveau procédé de colmatage comparé à celui à l'eau bouillante [RAN].

Cependant ces solutions prometteuses ne paraissent pas encore être en mesure de se substituer aux solutions existantes et elles doivent être optimisées.

## Nomenclature et structures des « aluminés hydratés »

### I.6 Les hydroxydes d'aluminium

Les hydroxydes d'aluminium, de formule chimique  $\text{Al}(\text{OH})_3$  existent sous 3 formes cristallisées. La différence entre ces trois polymorphes consiste simplement en un empilement différent de feuillets identiques. Ces derniers sont constitués par deux plans de groupements hydroxyle  $\text{OH}^-$  en réseau quasiment compact enserrant un plan d'atomes d'aluminium qui remplissent les cavités octaédriques aux deux tiers (Figure I.9).



*Fig. I.9.a et I.9.b : Représentation de la structure de la bayérite dans le groupe spatial standard  $P2_1/c$*

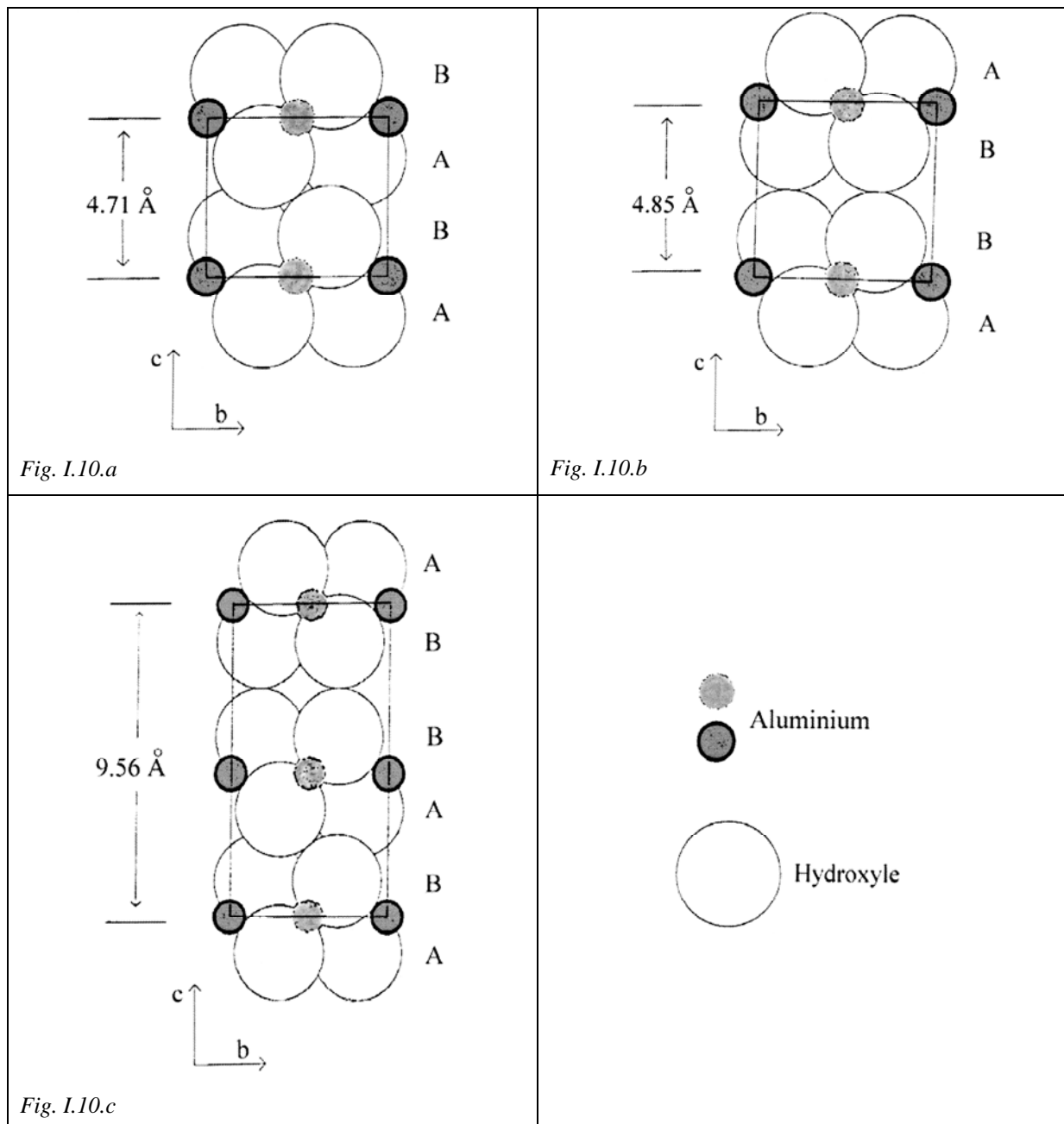


Fig. I.10 : Séquence d'empilement des feuillets pour les différents hydroxydes d'aluminium

- I.10.a : cas de la bayérite,
- I.10.b : cas de la gibbsite
- I.10.c : cas de la nordstrandite

Cette succession de trois plans (hydroxyle – aluminium- hydroxyle) forme donc des feuillets non chargés, dont la formulation chimique peut-être réduite à  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . La superposition de ces feuillets fait apparaître des canaux hexagonaux perpendiculaires au plan contenant les atomes d'aluminium. La désignation minéralogique de ces trois hydroxydes d'aluminium est la suivante. La gibbsite, dont la séquence d'empilement des plans d'hydroxyles est de type ABBAABBA...La bayérite, dont la séquence d'empilement des plans d'hydroxyles est de

type ABABAB... De ce fait, les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion entre les feuillets pour ces deux structures sont différentes [REN]. Et finalement la nordstrandite, dont la structure est une combinaison des deux précédents arrangements avec une séquence d'empilement des plans d'hydroxyles décrite par ABBABAAB... (la figure I.10 présente les trois types d'empilement). La nomenclature de ces composés est résumée dans le tableau I.3 et les caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le tableau I.4.

### 1.7 Les oxyhydroxydes d'aluminium

Les oxyhydroxydes d'aluminium  $\text{AlO}(\text{OH})$  existent sous deux formes différentes : la boehmite et le diaspore. La structure de ces composés est constituée d'atomes d'aluminium en coordination octaédrique (dont trois coordinants sont des groupements hydroxyle et les trois autres coordinants sont des atomes d'oxygène communs à deux atomes d'aluminium) disposés en double chaînes droites. Ces deux polymorphes se différencient par un arrangement différent de ces doubles chaînes (figure I.11). Il faut ajouter un oxyhydroxyde de cristallinité très médiocre généralement nommé pseudo-boehmite. Ce composé non stœchiométrique en eau présente un diffractogramme sur poudre se rapprochant de celui de la boehmite. On y retrouve les pics de diffraction les plus intenses de la boehmite extrêmement diffus [BAK].

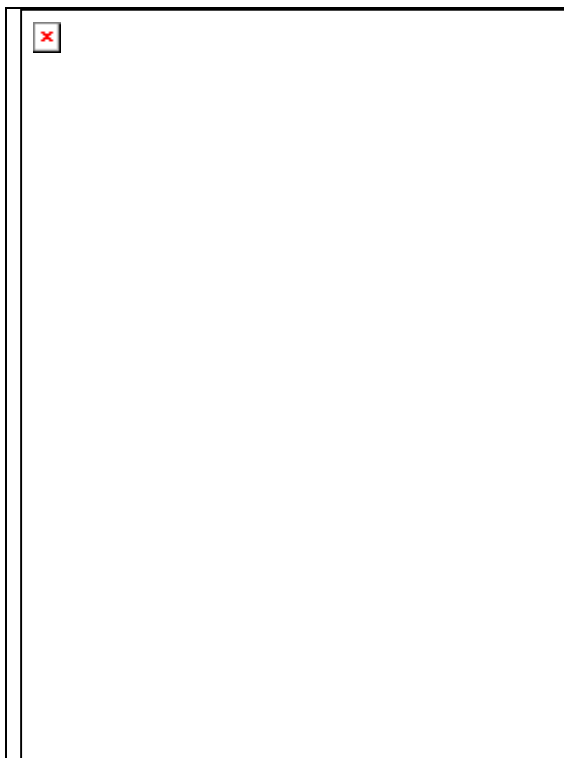


Fig. I.11.a.1

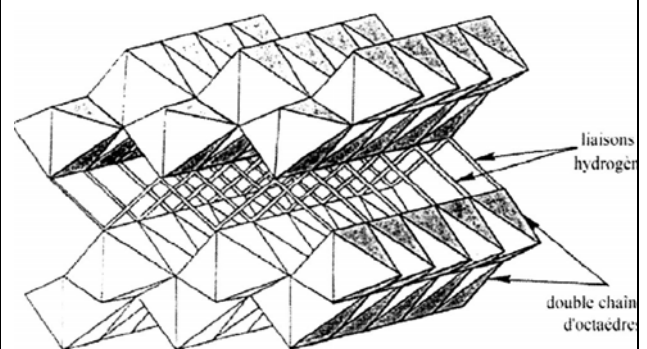


Fig. I.11.a.2

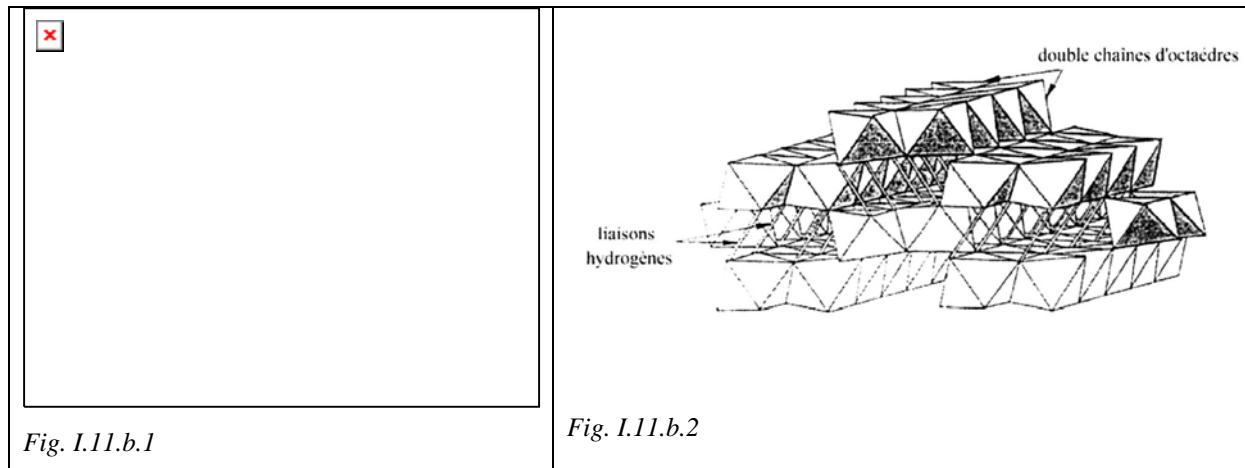


Fig. I.11 : Structure en double chaîne des oxyhydroxydes d'aluminium

- I.11.a.1 et I.11.a.2 : représentation de la boehmite,
- I.11.b.1 et I.11.b.2 : représentation du diaspore

Il existe pour ces hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium cristallisés au moins deux nomenclatures différentes [TER, HSU].

Composition	Notation américaine [STU]	Notation européenne [WEI]	Désignation minéralogique
Al(OH) <sub>3</sub> ou Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	α-trihydrate	γ-trihydrate	Gibbsite (ou hydrargillite)
	β-trihydrate	α-trihydrate	Bayerite
	γ-trihydrate	?	Nordstrandite
AlO(OH) ou Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	α-monohydrate	γ-monohydrate	Boehmite
	β-monohydrate	α-monohydrate	Diaspore

Tableau I.3 : Nomenclature des différents hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium

Les termes alumine trihydratée (notée Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O) et alumine monohydratée (notée Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O) ne correspondent pas à la réalité structurale de ces composés. En effet, les études faites depuis longtemps en utilisant différentes techniques (diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire du proton [GLE] ou spectroscopie infrarouge [ELD] ont montré que la totalité de « l'eau » est présente sous forme de radicaux OH<sup>-</sup>, et non sous forme d'eau libre. Il convient donc pour la suite d'utiliser les désignations minéralogiques, et de



noter  $\text{Al}(\text{OH})_3$  les hydroxydes d'aluminium et  $\text{AlO}(\text{OH})$  les oxyhydroxydes d'aluminium. Seul le composé pseudo-boehmite peut être considéré comme une alumine hydratée du fait de sa non stoechiométrie qui provient d'un léger excès d'eau qui se trouve effectivement sous forme d'eau libre entre les doubles chaînes d'octaèdres. Sa formulation serait alors  $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (avec  $x$  inférieur à 1).

Les caractéristiques cristallographiques des oxyhydroxydes d'aluminium sont détaillées dans le tableau I.4.

Désignation minéralogique	Système et groupe cristallin	Paramètres de maille (Å)	Référence	Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) [SPOb]
Gibbsite	Monoclinique $P2_1/n$ $Z=8$	$a = 8,684$ $b = 5,078$ $c = 9,736$ $\beta = 94,54$	Diffraction des rayons X sur monocristal [SAAb]	2,42
Bayérite	Monoclinique $P2_1/n$ $Z=8$	$a = 5,060$ $b = 8,672$ $c = 9,425$ $\beta = 90,30$	Diffraction des neutrons sur poudre deutérée [ZIG]	2,53
Nordstrandite	Triclinique $P-1$ $Z=4$	$a = 8,752$ $b = 5,069$ $c = 10,244$ $\alpha = 109,3$ $\beta = 97,7$ $\gamma = 88,3$	[SAAa]	2,44
Boehmite	Orthorhombique $Cmcm$ $Z=4$	$a = 2,868$ $b = 12,2336$ $c = 3,6923$	Diffraction des neutrons sur poudre deutérée [REN]	3,01
Diaspore	Orthorhombique $Pbnm$ $Z=4$	$a = 4,401$ $b = 9,425$ $c = 2,845$	[REN]	3,44

Tableau I4 : Caractéristiques cristallographiques des hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium

### 1.8 Les alumines de transition

Il existe enfin des alumines contenant de l'eau en très faible quantité (de l'ordre du pourcent en poids) et de cristallinité peu marquée. Il s'agit des alumines de transition. Elles proviennent de la déshydratation des précédents hydroxydes ou oxyhydroxydes pour des températures inférieures à 1200°C. Ces composés peuvent donc être notés  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , avec  $x$  très inférieur à 1. Au-delà de 1200°C on obtient le corindon, forme cristallisée de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et totalement anhydre. Les caractéristiques cristallographiques des alumines de transition ainsi que les différentes formes d'alumine non hydratée sont détaillées dans le tableau I.5.

Désignation minéralogique	composition	Système et groupe cristallin	Paramètres de maille (Å)	Référence
Oxyde d'aluminium hydraté	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}(\text{H}_2\text{O})_{1,79}$	Hexagonal P6 <sub>3</sub> /mmc	a=5,600 b=5,600 c=22,702	[KAT]
Oxyde d'aluminium hydraté tohdite	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_5(\text{H}_2\text{O})$	Hexagonal P6 <sub>3</sub> mc	a=5,575 b=5,575 c=8,761	[YAM]
Oxyde d'aluminium $\gamma$	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,333}$	Cubique Fm-3m	a=3,95 b=3,95 c=3,95	[VER]
Oxyde d'aluminium $\delta$	$\text{Al}_{1,67}\text{O}_4$	Tétragonal P-4m2	a=5,599 b=5,599 c=23,657	[REP]
Oxyde d'aluminium $\theta$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Monoclinique C <sub>1</sub> 2/m1	a=11,795 b=2,91 c=5,621	[HUS]
Oxyde d'aluminium $\alpha$ Corindon	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Trigonal R-3cH	a=4,7589 b=4,7589 c=12,991	[NEW]

Tableau I.5 : Caractéristiques cristallographiques des alumines et alumines de transition

➤ L'alumine  $\gamma$  est une structure dérivée d'un empilement cubique face centré avec des sites octaédriques connectés par les arêtes mais remplis qu'à 46% et des sites tétraédriques également connectés par les arêtes et remplis qu'à 10%.

➤ L'alumine  $\delta$  a également une structure désordonnée, avec des sites octaédriques connectés par les arêtes et des sites tétraédriques isolés entre eux. L'alumine  $\delta$  possède le même réseau cubique face centré d'oxygène que l'alumine  $\gamma$  mais avec une désorganisation de la structure moins importante que dans le cas de l'alumine  $\gamma$ .

La représentation de ces 2 premières alumines n'est pas possible puisque le logiciel Carin ne permet pas de représenter le désordre de la structure. A l'opposé, les alumines  $\theta$  et  $\alpha$  ont une structure totalement ordonnée.

➤ L'alumine  $\theta$  est composé de sites octaédriques qui sont connectés par les sommets à 4 sites tétraédriques et connectés à un autre site octaédrique par les arêtes, les sites tétraédriques sont présents sous forme de chaînes de tétraèdres connectés entre eux par les sommets le long de l'axe b (Cf. figure I.12.a).

➤ L'alumine  $\alpha$  ne possède que des sites octaédriques contrairement aux 3 autres alumines. Les octaèdres sont connectés entre eux par les arêtes dans le plan ab et par les faces le long de l'axe c (Cf. figure I.12.b).

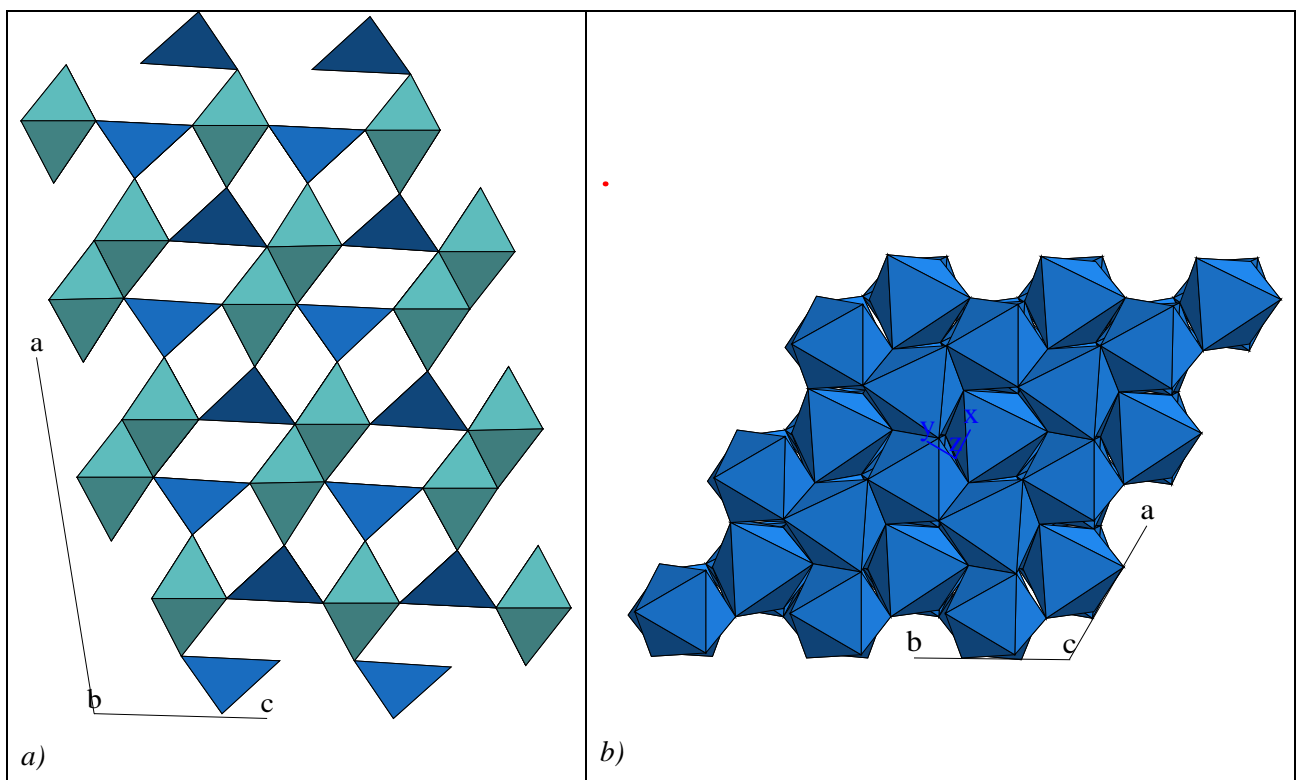


Fig. I.12 : Structure a) de l'alumine  $\theta$  et b) de l'alumine  $\alpha$

## 1.9 Etat des connaissances sur les procédés de synthèse de la boehmite

### 1.9.1 Les différents procédés cités dans la littérature

Plusieurs procédés permettant la synthèse de la boehmite sont cités dans la littérature. Mais, bien qu'il apparaisse relativement simple d'aboutir à la précipitation de cet oxyhydroxyde d'aluminium, il est clairement indiqué qu'il est difficile d'obtenir un produit pur au sens structural. La séquence d'évolution des hydroxydes et oxyhydroxydes d'aluminium n'étant pas toujours clairement bien définie, il est donc très fréquent qu'une synthèse de boehmite conduise à la co-précipitation de bayérite, pseudo-boehmite, boehmite et/ou alumino-gel. La précipitation d'une boehmite pure chimiquement et structurellement sous-entend donc que l'on évite la formation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Les différentes méthodes de synthèse aboutissant à un précipité de boehmite décrites dans la littérature sont les suivantes :

- Hydrolyse d'alkoxyde d'aluminium [YOLa, YOLb, YOLc, YOLd, MUSa, DOS, ASS, BUE],
- Précipitation de sels inorganiques en milieu aqueux [MUSa],
- Cristallisation hydrothermale de boehmite à partir d'hydroxyde d'aluminium fraîchement précipité [MUSb, MIS],
- Déshydratation d'un trihydroxyde [SHA, RAM].

Pour chacune de ces méthodes, des paramètres tels que la température, la concentration des réactifs, l'agitation doivent être strictement contrôlés pour aboutir à la forme désirée d'hydroxyde d'aluminium.

### 1.9.2 Procédé sol-gel de B.E. Yoldas

La méthode la plus couramment employée pour la synthèse de boehmite est la méthode mise au point par B.E. Yoldas [YOLa, YOLb, YOLc, YOLd]. Ce procédé sol-gel se décompose en 3 étapes principales :

- Hydrolyse (et condensation) d'un alkoxyde d'aluminium avec un excès d'eau pour former un hydroxyde d'aluminium
- Redissolution du précipité obtenu par peptisation acide pour former le sol
- Formation du gel par séchage du sol préalablement formé

Comme nous l'avons indiqué précédemment, un grand nombre de paramètres peuvent nuire à la formation de cet oxyhydroxyde. Or, les couches anodiques colmatées étant théoriquement constituées de boehmite, il était nécessaire pour l'étude qui va suivre, de synthétiser une boehmite de référence qui soit la plus pure possible. Nous avons donc consacré une partie de cette synthèse bibliographique à la recherche des conditions les plus favorables à la précipitation de boehmite.

#### 1.9.2.a Influence de la température d'hydrolyse et de peptisation

B.E. Yoldas [YOLa] a montré que la température d'hydrolyse joue un rôle prépondérant sur la forme d'hydroxyde d'aluminium obtenue. En effet, l'hydrolyse d'alkoxyde d'aluminium dans de l'eau « chaude » ( $T \geq 80^\circ\text{C}$ ) conduit à la formation de boehmite sous forme de fibres d'environ  $0,1 \mu\text{m}$  de long et qui ne subissent pas de modification au cours du temps. Par contre, lorsque l'hydrolyse est réalisée à une température inférieure à  $80^\circ\text{C}$ , on obtient un hydroxyde d'aluminium très largement amorphe (50 à 60%) mélangé avec de la boehmite (20 à 30%) et de petits cristaux de bayérite. De plus, si on laisse vieillir ce composé, on obtient après 24 heures de vieillissement un composé contenant majoritairement la phase bayérite. Toutefois, lorsque l'hydrolyse est réalisée dans de l'eau froide mais que la « boue » résultante est immédiatement chauffée au-dessus de  $80^\circ\text{C}$ , la conversion en bayérite n'a pas lieu. Il semblerait même, que la transformation de l'hydroxyde amorphe en bayérite soit totalement interrompue lorsque l'on chauffe la pâte au-dessus de  $80^\circ\text{C}$  et ce à n'importe quel moment du vieillissement.

B.E. Yoldas a montré que la cinétique et le taux de peptisation étaient fortement modifiés par la température. En effet, l'étape de peptisation peut prendre des mois si elle est réalisée à une température comprise entre  $70$  et  $75^\circ\text{C}$  alors qu'elle est totale en quelques heures au-dessus de  $80^\circ\text{C}$ .

#### 1.9.2.b Effet de la nature de l'acide et de sa concentration

L'étape de peptisation exige qu'une quantité critique de certains acides soit présente dans la boue. L'addition d'acide est généralement indiquée pour son pH acide. Cependant B.E. Yoldas [YOLb] a observé que la concentration en acide ajoutée joue un rôle plus important sur la reproductibilité des sols que le pH lui-même. Il a montré que pour des acides inorganiques, la quantité optimale d'acide doit être comprise entre  $0,03$  et  $0,1$  mole d'acide par mole d'alkoxyde (en dessous de  $0,03$  mole d'acide la peptisation n'est pas complète et au-

dessus de 0,1 mole d'acide le gel obtenu ne donne pas la forme d'hydroxyde d'aluminium attendue). Par contre, dans le cas d'acides organiques une grosse quantité d'acide (supérieure à 0,25mole) peut être ajoutée sans être néfaste pour le gel résultant.

B.E.Yoldas [YOLb] a également démontré que le type d'acide joue un rôle fondamental. Pour qu'il puisse y avoir peptisation, il est nécessaire que :

- ✓ L'anion de l'acide ne soit pas complexant ou très faiblement complexant vis-à-vis des ions aluminium aux concentrations cités préalablement.
- ✓ L'acide doit être suffisamment fort pour que l'effet de charge soit suffisant, notamment en raison des très faibles quantités en acide introduites.

Cette dernière condition élimine donc presque tous les acides organiques excepté l'acide trichloroacétique.

D'autre part, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque que l'hydrolyse est réalisée sous agitation vigoureuse pendant au minimum 15 à 30 mn avant l'ajout de l'acide.

La figure I.13 présentée ci-dessous synthétise les conditions optimales à la précipitation de boehmite.

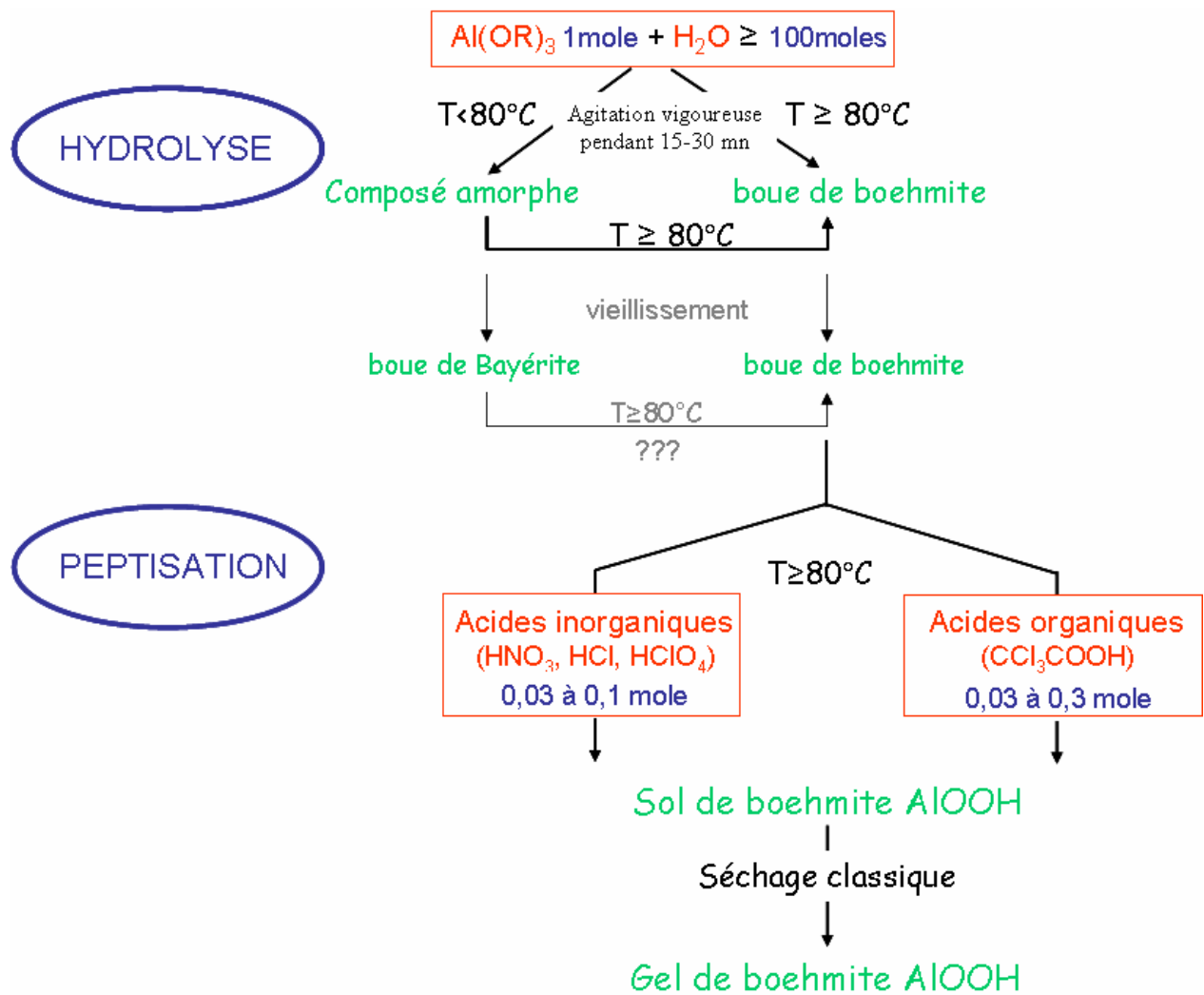


Fig. I.13 : Conditions optimales pour la précipitation de boehmite suivant le procédé sol-gel de B.E. Yoldas [YOLa, YOLb, YOLc, YOLd]

## **Conclusions**

Ce chapitre a permis de faire dans un premier temps un point sur les connaissances actuelles relatives à l'oxydation anodique et au colmatage de l'aluminium et de ses alliages. Nous avons vu que les procédés d'anodisation et de colmatage sont nombreux et que des variantes ont été développées afin d'adapter ces procédés à un matériau donné en vue d'une application précise. Même si des tendances générales se dégagent des diverses études qui ont été publiées, il n'en reste pas moins que de faibles modifications des paramètres de l'anodisation ou du colmatage peuvent générer d'importantes variations de la résistance des matériaux vis-à-vis de la corrosion ou de toute autre propriété. L'étude d'un alliage d'aluminium revêtu d'une couche d'anodisation nécessite donc toujours une évaluation précise de son comportement à la corrosion. Dans cette étude, nous caractériserons des couches d'anodisation sulfurique colmatées dans différents types de bains, en regardant l'influence de la solution de colmatage vis-à-vis de la tenue à la corrosion des couches. Nous prendrons également en compte l'influence des éléments d'alliage sur la caractérisation morphologique de ces couches.

Cette étude bibliographique a également permis de rappeler les différents types d'hydroxydes d'aluminium existants ainsi que leur structure et leurs propriétés principales. Nous avons pu constater que la composition très proche des hydroxydes d'aluminium peut occasionner des difficultés lors de la synthèse chimique de ceux-ci. Or, les couches anodiques colmatées étant théoriquement constituées de boehmite, il apparaissait nécessaire pour notre étude de synthétiser une boehmite la plus pure possible afin de corrélérer sa composition avec celle des couches formées après anodisation et colmatage. Une partie de cette synthèse bibliographique a donc été consacrée à la recherche des conditions optimales pour la synthèse de boehmite.



## Références Bibliographiques

- AKL** J. Aklian, K. Lewis, *Non chromate corrosion inhibitors for aluminium alloys*, Patent WO 97/13888 (1997)
- ALC** Alcan Research and Development Ltd. European. Patent 0.005.919 AI (1979): US Patent 4.288.299 (1981)
- ALT** D. Altenpohl, *Corrosion protection of aluminum by natural or fortified oxide coatings. New investigations*, Metall 9 (1955) 164-71
- ARN** D.R. Arnott, B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, *Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution*, Corrosion 45(1) (1989), 12-18
- ASS** T. Assih, A. Ayral, M. Abenoza, J. Phalippou, *Raman study of alumina gels*, Journal of Materials Science 23 (1988) 3326-3331
- BAUa** A. Bautista, J.A. Gonzalez, V. Lopez, *Influence of triethanolamine additions on the sealing mechanism of anodized aluminium*, Surface and Coatings Technology 154 (2002), 49-54
- BAUb** A. Bautista, E. Otero, V.K Lopez, J.A. Gonzalez, *Effect of Temperature and Triethanolamine Addition on the kinetics of Sealing anodized aluminium*, Plating and Surface Finishing 85(5) (1998), 110-114
- BAD** W.A.Badawy, F.M. Al-Kharafy, *The inhibition of the corrosion of Al, Al-6061 and Al-Cu in chloride free aqueous media: part I. Passivation in acid solutions*, Corrosion Science, 39(4) (1997), 681-700
- BAK** B.R. Baker et R.M. Person, *Water content of pseudoboehmite: A new model for its structure*, Journal of Catalysis, 33 (1974) 265-278
- BER** M. Bernard, *Cours de Chimie Minérale*, Ed. Dunod, 18 306-30
- BON** K. Bonnel, C. le Pen and N. Pébère, *E.I.S. characterization of protective coatings on aluminum alloys*, Electrochimica acta 44(24) (1999), 4259-4267
- BRAa** C. Brault, *Les anodisations des alliages d'aluminium. Méthodes et Buts* 200-203
- BRAb** C. Brault, *Hard anodic oxidation of aluminum alloys and SPC*, Galvano-Organo, 68(693) (1999) 302-306
- BUE** G. Buelna, Y.S. Lin, *Sol-gel-derives mesoporous  $\gamma$ -alumina granules*, Microporous and Mesoporous Materials 30 (1999) 259-269

- CAMa** P. Campestrini, *Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique*, Corrosion science 42 (2000), 1854
- CAMb** P. Campestrini, *Microstructure-related quality of conversion coating on aluminium alloys*, DUP Science, (2002)
- CHE** B.R. Cheng, *Comparative study of the Effects of Sealing Processes on the wear Resistance and the Sealing Quality of Hard Anodic Coatings*, Metal Finishing (2000), 48-55
- COH** S.M. Cohen, *Replacements for chromium. Pretreatments of aluminium*, Corrosion, 51(1) (1995), 71-78
- DAV** J.A. Davies, B. Domeij, J.P.S Pringle, F. Brown, *The migration of metal and oxygen during anodic film formation*, Journal of the Electrochemical Society 112 (7) (1965), 675-80
- DEV** R. Develay, *Traitements thermiques des alliages d'aluminium*, Techniques de l'Ingénieur (1986)
- DITa** A. Dito, F. Tegiacchi, *Cold sealing of anodized aluminium with nickel salt solutions*, Plating and surface finishing (2003), 72-78
- DITb** A. Dito, P. Cavallotti, *Cold sealing of anodized aluminium with metal salt solutions*, Galvano-organo-traitements de surface 552 (1985), 81-83
- DOS** C.J.Doss, R. Zallen, *Raman studies of sol-gel alumina: Finite-size effects in nanocrystalline AlO(OH)*, Physical Review B 48(21) (1993) 15626-15637
- EIC** E. Eichinger, J. Osborne, T. Van Cleave, *Hevalent Chromium Elimination: An Aerospace Industry Progress Report*, Metal finishing 98 (2000), 8
- ELD** H. Elderfield, J.D. Hem, *Development of crystalline structure in aluminum hydroxide polymorphs on ageing*, Mineralogical Magazine 39(301) (1973), 89-96
- GLE** O. Glemser, *Binding of water in ferric hydrate*, Nature (London) 183 (1959) 1476
- GON** J.A. Gonzalez, S. Feliu Jr, A.K Bautista, E. Otero, S.Feliu, *Changes in cold sealing aluminium oxide films during ageing*, Journal of Applied Electrochemistry 29 (1999), 845-854
- HAO** L. Hao, B.R. Cheng, *Sealing Processes of Anodic Coatings—Past, Present, and Future*, Metal finishing 98(12) (2000), 8
- HOA** T.P. Hoar, G.C. Wood, *Sealing of porous anodic oxide films on aluminium*, Electrochimica acta 7 (1962), 333-53

- HSU** P.H. Hsu, *Minerals in soil environments*, Soil Science Society of America Edition, 2nd Edition, 7 (1989), 331-378
- HUS** E. Husson, Y. Repelin, *Structural studies of transition aluminas. Theta alumina*, European Journal of solid state organic chemistry 33 (1996), 1223-1231
- KAL** M.R. Kalantary, D.R.Gabe, D.H.Ross, *Sealing tests and the aging of cold sealed anodized aluminium*, Plating and surface finishing (1991), 24-46
- KAT** K. Kato, H. Saalfeld, *Alkalifreis wasserhaltiges beta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Acta crystallographica B 33 (1977), 1596-1598
- KAW** S. Kawai, *Anodizing and coloring of aluminium alloys*, ASM (2002)
- KEL** F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, *Structural features of oxide coatings on aluminium*, Journal of the Electrochemical Society 100 (1953), 411-19.
- KENa** M.W. Kendig and al., *Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminium alloys*, Surface and Coatings Technology 140 (2001), 58-66
- KENb** M.W. Kendig and al., *The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES)*, Corrosion Science 34(1) (1993), 41-49
- MAN** F. Mansfeld, C. Chen, C.B. Breslin, D. Dull, *Sealing of anodized Aluminum Alloys with Earth Metal salt solutions*, Journal of electrochemical society 145(8) (1998), 2792-2798
- MAR** L. Markowitz, *Hard anodic coatings on aluminum alloys: evaluation and control of porosity*, Metal Finishing 90 (12) (1992), 19-24
- MIN** B.R.W. Minton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, *Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium*, Materials Forum 9 (3) (1986), 162-73
- MIS** D. Mishra, S. Anand, R. K. Panda, *Hydrothermal preparation and characterization of boehmites*, Materials Letters 42 (2000), 38-45
- MOU** V. Moutarlier, *Contribution au remplacement du chrome hexavalent dans les procédés d'anodisation: électrolytes d'acide sulfurique contenant des inhibiteurs de corrosion*, Thèse de l'UFR des sciences et techniques de l'université de Franche-Comté (2003)
- MUD** A.G. Mudgal, V.G. Gurjar, C.K. Mital, *Cold sealing of anodized aluminium*, Transactions of the metal finishers' association of india 3 (1994), 23-26
- MUSa** S. Music, D. Diagevic, *Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminium hydroxide*, Materials Letters 40 (1999), 269-274

- MUSb** S. Music, D. Dragcevic, S. Popovic, *Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminium hydroxide*, *Materials Letters* 40 (1999), 269-274
- NEU** P. Neufeld, H.O. Ali, *Development of pore and cellular structures in anodic aluminum oxide films*, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 48(5) (1970), 175-81
- NEW** R.E. Newnham, Y.M de Haan, *Refinement of the  $Al_2O_3$ -alpha,  $Ti_2O_3$ ,  $V_2O_3$  and  $Cr_2O_3$  structures*, *Zeitschrift fuer Kristallographie* 117 (1962), 235-237
- PECa** Groupe Péchiney, *Mise en œuvre et utilisation de l'aluminium et de ses alliages*, Ed. Eyrolles, (1964)
- PECb** Société de vente Pechiney, *l'anodisation de l'aluminium et de ses alliages* (1973) 23
- PER** A. Pernot, *Colmatage de l'aluminium anodisé par des dérivés d'acides carboxyliques linéaires saturés*, DEA de l'UHP de Nancy (2003)
- POU** M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Edition Gauthier-Villars, Paris (1963) 170
- RAM** S. Ram, *Infrared spectral study of molecular vibrations in amorphous, nanocrystalline and  $AlO(OH) \cdot \alpha H_2O$  bulk crystal*, *Infrared Physics and Technology* 42 (2001) 547-560
- RAN** C.M. Rangel, M.A. Travassos, *Alternative chromium free sealant anodizing procedure using lithium ions*, *ATB Metallurgie* 37(2-3-4) (1997), 184-187
- REN** G. Renaudin, *Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : la bayérite*, Thèse de l'Université Henri Poincaré de Nancy (1998)
- REP** Y. Repelin, E. Husson, *Etudes structurales d'alumines de transition. I-Alumines gama et delta*, *Materials Research Bulletin* 25 (1990), 611-621
- SAAa** H. Saalfeld, O. Jarchow, *Crystal structure of nordstrandite, aluminum hydroxide*, *Neues Jahr. Mineralogie* 109(3) (1968), 185
- SAAb** H. Saalfeld, M. Wedde, *Refinement of the crystal structure of gibbsite  $[Al(OH)_3]$* , *Z. Kristallogr.*, 139(1-2) (1974) 129-164
- SAF** J.S. Safrany, *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*, *Techniques de l'Ingénieur*
- SEG** R. Segond, *Colmatage des films d'alumine obtenus par anodisation*, *Revue de l'Aluminium* (1968) 209-215

- SHA** G.M.S. El Shafei, C.A. Philip, Adsorption of  $\alpha$ -alanine on boehmite, *Journal of colloid and Interface science* 185 (1997), 140-146
- SHE** T. Sheppard, *Extrusion of aluminium alloys*, Kluwer academic publishers
- SHO** E.P. Short, A. Morita, *The mechanisms of cold sealing of aluminium*, *Galvano-organo-traitements de surface* 588 (1988), 677-682
- SHUa** P. Shulman and A.J. Bauman, *Organic acid sealants for anodized aluminum - a new method for corrosion protection*, *Metal finishing* 93 (7) (1995), 16-19
- SHUb** G.P. Shulman, A.J. Bauman, *Corrosion protection with organic acids sealants for anodized aluminium*, 211<sup>th</sup> ACS National Meeting (1996), 24-28
- SNO** F. Snogan, *Evaluation de la protection contre la corrosion de couches d'anodisation développées sur les alliages d'aluminium 7050 et 2024. Influence de dépôts de carbone pulvérulent*, Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse (2002)
- SPE** C.T. Speiser, *Theory and practice in dyeing and sealing anodized aluminium*, *Electroplating and Metal Finishing* 9 (1956), 4
- SPOa** R.C. Spooner, W.J. Forsyth, *X-ray emission spectroscopic study of the sealing of sulfuric acid anodic films on aluminium; Technique and application to anodic films*, *Plating* 55(4) (1968), 336-40
- SPOb** G. Sposito, *The environmental chemistry of aluminium*, CRC Press, Boca Raton (1989)
- STU** H.C. Stumpf, A.S. Russel, J.W. Newsome et C.M. Tucker, *Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 42 (1950) 1398-1403
- SUL** J.P. O'Sullivan, G.C. Wood, C. Graham, *Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, *Physical and Engineering Sciences* 317 (1970), 511-43
- SZK** Z.Szklarska-Smialowska, *Pitting corrosion of aluminium*, *Corrosion Science*, 41(9) (1999), 1743-1767
- TER** R. Tertian et D. Papée, *Activated alumina*, Patent 19580717 (1958)
- THOa** G.E. Thompson, R.C. Furneaux, G.C. Wood, *Morphology of sealed anodic films formed on aluminum in phosphoric acid*, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 55(2) (1975), 97-102

- THOb** G.E. Thompson, *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications*, Thin Solid Films 297 (1997), 192-201
- THOc** G.E. Thompson, L. Zhang, C.J.E. Smith, P. Skeldon, *Boric/sulfuric acid anodizing of aluminum alloys 2024 and 7075: film growth and corrosion resistance*, Corrosion (Houston) 55(11) (1999), 1052-1061
- TUR** E. Turns, *Thin Film Sulfuric Acid Anodisation*, 1999 Anodizing Workshop, AAC, Dallas, Texas, (1999)
- VAR** C. Vargel, *Le comportement de l'aluminium*, Edition Dunod, (1999)
- VER** E.J.W. Verwey, *The structure of the electrolytical oxide layer on aluminium*, Zeitschrift fuer Kristallographie 91 (1935), 317-320
- VIO** A. Viola, F. Snogan, P. Prévotiaux, S. Courmont, *13èmes Journées Internationales d'Etude sur les Traitements de Surfaces dans l'Industrie Aéronautique et Spatiale* (2000)
- WEF** K. Wefers, *Mechanism of sealing of anodic oxide coatings on aluminium; Reasons for reinvestigation, literature, experimental, and results*. Aluminium 49(8) (1973), 553-61
- WEI** H.B. Weiser, W.O. Milligan, *X-ray studies on the hydrous oxides. II. Stannic oxide*, Journal of Physical Chemistry 36 (1932) 3030-3038
- WER** S. Wernick et R. Pinner, *Les traitements de surface et la finition de l'aluminium et de ses alliages*, Ed. Eyrolles, (1962)
- WOO** G.C. Wood, V.J.J. Marron, *Studies of the sealing of anodized aluminum using alternating current impedance techniques and electron probe microanalysis. I. Sealing in typical salt solutions*, Transactions of the Institute of Metal Finishing 45(1) (1967), 17-26
- WRZ** M. Wrzecian, *Non-sulfuric acid baths for aluminum anodizing*, Galvano-Organotraitements de Surface 51(531) (1982), 1071-1073
- YAM** G. Yamaguchi, M. Okumiya, *Refinement of the structure of tohdite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)*, Bulletin of chemical society of Japan 42 (1969), 2247-2249
- YOLa** B.E. Yoldas, *Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion*, Journal of Applied Chemistry and Biotechnology 23(11) (1973), 803-812
- YOLb** B.E. Yoldas, *Alumina sol preparation from alkoxides*, American Ceramic society 54(3) (1975), 289

- YOLc** B.E. Yoldas, *Alumina gels that form porous transparent aluminium oxide*, Journal of Materials Science 10(11) (1975), 1856-1870
- YOLd** B.E. Yoldas, *Transparent porous alumina*, American Ceramic society 54(3) (1975) 286-294
- YUa** X. Yu, *Study of the Rare Earth Sealing Procedure of the Porous Film of Anodized 2024 Aluminum alloy*, Journal of Materials Science Technology 19(1) (2003), 51-53
- YUb** X. Yu, *Electrochemical study of the corrosion behaviour of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy*, Thin Solid Films 423 (2003), 252-256
- ZIG** F. Zigan, W. Joswig, N. Burger, *The hydrogen position in bayerite, Al(OH)<sub>3</sub>*, Z. Kristallographie 148(3-4) (1978) 255
- ZUO** Y. Zuo, P-H. Zhao, J-M. Zhao, *The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions*, Surface and Coatings Technology 166 (2003), 237-242

## **Chapitre II. Méthodes expérimentales**

Ce chapitre a pour objectif de présenter les alliages d'aluminium étudiés, de préciser les traitements de surface (anodisation et colmatage) effectués et de décrire les méthodes expérimentales mises en œuvre avec les conditions opératoires associées.

### **II.1 Matériaux et états de surface**

Les échantillons d'alliage utilisés se présentent sous forme de plaques rectangulaires avec des dimensions de 11,5 cm x 9,5 cm x 0,6 cm.

- ✓ **Alliage 7175 T73.** Il s'agit de l'alliage d'aluminium principalement utilisé lors de ce travail. C'est un alliage riche en zinc et contenant du magnésium et du cuivre. Il a subi un traitement thermique au cours des différentes étapes : mise en solution + trempe + revenu + sur-revenu. Les doubles revenus permettent d'accroître la résistance à la corrosion en atmosphère agressive, et en particulier à la corrosion sous contrainte, mais avec en contrepartie, une baisse de l'ordre de 20% de la résistance mécanique.
- ✓ **Alliage 7050 T74.** Cet alliage est très proche chimiquement de l'alliage 7175. C'est également un alliage riche en zinc contenant du magnésium et du cuivre. Le traitement thermique T74 consiste en une mise en solution + une trempe + un revenu + un sur-revenu.
- ✓ **Alliage 2214 T6.** Cet alliage, ainsi que l'alliage 2024, ont été utilisés afin d'évaluer l'influence de la présence de cuivre vis-à-vis de la tenue à la corrosion. Il s'agit d'un alliage qui est principalement riche en cuivre et contenant un peu de silicium et de manganèse. Il a subi un traitement thermique T6 qui consiste en une mise en solution + une trempe + un revenu. L'état T6 permet d'obtenir la résistance mécanique maximale.
- ✓ **Alliage 2024 T3.** C'est également un alliage riche en cuivre et contenant du magnésium et du manganèse. L'alliage 2024 est à l'état T3. Ce traitement consiste en une mise en solution + une trempe + un écrouissage + une maturation.



- ✓ **Alliage 1050 A.** Afin de visualiser l'influence des éléments d'addition des alliages des séries 2000 et 7000, l'alliage 1050 a également été étudié. Il s'agit d'un alliage ne comportant que les impuretés de fer et de silicium et n'ayant pas subi de traitement thermique. La lettre A indique que l'alliage présente une légère modification par rapport à la nuance normalisée.

La composition spécifique de ces différentes nuances d'alliages d'aluminium est donnée dans le tableau II.1.

Alliages d'aluminium									
Nuance	Etat	base	Cu	Zn	Si	Mg	Cr	Mn	Fe
1050	A	base	-	-	≤0,15	-	-	-	≤0,2
2214	T6	base	3,9-5,0	≤0,25	0,5-1,2	0,2-0,8	≤0,1	0,4-1,2	≤0,3
2024	T3	base	3,8-4,9	≤0,25	≤0,5	1,2-1,8	≤0,01	0,3-0,9	≤0,5
7175	T73	base	1,2-2,0	5,6-6,1	≤0,15	2,1-2,9	0,18- 0,28	≤0,1	-
7050	T74	base	1,5-2,0	5,7-6,7	≤0,12	1,9-2,6	≤0,04	≤0,1	≤0,15

*Tableau II.1 : Composition chimique des alliages utilisés (% massique)*

## II.2 Conditions d'anodisation et de colmatage

Le procédé d'anodisation / colmatage est basé sur une réaction chimique entre le substrat, un alliage d'aluminium, et les bains d'anodisation et de colmatage. Ce procédé se décompose en 7 étapes qui sont décrites dans le tableau II.2.

Avant anodisation, la surface des échantillons subit une opération de dégraissage et de décapage (bain D) qui a pour but d'augmenter la mouillabilité des surfaces et leur réactivité afin de procéder dans des conditions optimales à l'anodisation. Une solution acide à 40% d'acide phospho-sulfonique, le Duroclean Al 85, a été utilisée pour réaliser simultanément l'opération de dégraissage/décapage permettant ainsi de réduire les étapes de rinçage et donc les coûts consacrés à la préparation de surface.

L'oxydation anodique sulfurique (A) a été réalisée dans un bain contenant entre 180 et 200 g/L d'acide sulfurique à une température de 17 à 19°C. La durée et la tension appliquées

varient en fonction des nuances d'alliage utilisé (tableau II.3). Ces paramètres correspondent aux paramètres optimisés par Messier – Bugatti. Seuls les paramètres utilisés pour l'alliage 1050 sont donnés dans le tableau II.3.

Abréviation	Etape	Composition	Température (°C)	Temps de séjour (mn)	Tension
D	Dégraissage/ Décapage	Duroclean Al 85 50-70 g/L	43	3 - 4	-
R1	Rinçage mort puis rinçage courant	Eau distillée	Ambiante	4	-
A	Anodisation	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 180- 200 g/L	17-19	Variable	Variable
R2	Rinçage courant	Eau distillée	Ambiante	4	-
C	Colmatage	Variable	98	30	-
R3	Rinçage courant	Eau distillée	Ambiante	4	-
S	Séchage	Air chaud	70	2	-

Tableau II.2. : Conditions opératoires des procédés d'anodisation et de colmatage

Paramètres d'utilisation	
Alliage	Tension /Durée
1050	17V 35 mn

Tableau II.3 : Paramètres d'anodisation utilisés pour l'alliage A 1050

Afin de réaliser des couches colmatées reproductibles et un nombre important d'échantillons, un pilote de traitement a été mis au point (figure II.1). Chaque cycle permet de traiter 2 éprouvettes. Chaque solution peut être thermostatée et/ou agitée. La première étape de rinçage notée R1 se décompose d'un rinçage mort à l'eau distillée suivi d'un rinçage courant à l'eau distillée. Les étapes de rinçages R2 et R3 correspondent elles à un rinçage courant à l'eau distillée.

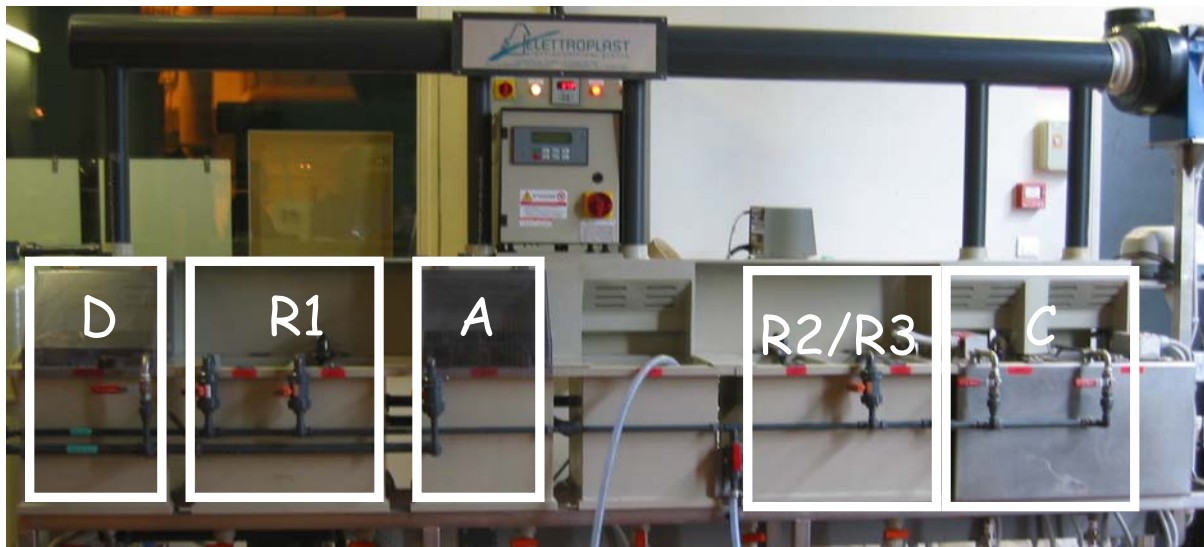


Fig. II.1 : Photographie du pilote de traitement

### II.2.1 Solutions de colmatage

Les solutions de colmatage testées au cours de ce travail sont rassemblées dans le tableau II.4.

On distinguera 3 catégories de solutions de colmatage :

- une première catégorie dite de « colmatages classiques » correspondant aux colmatages à l'eau, au bichromate de potassium et à l'Anoseal 1000. Ce dernier colmatage utilisé actuellement par Messier-Bugatti est composé d'acétate de nickel, de tensioactifs et d'agents dispersants.

- les solutions synthétisées à partir d'acides carboxyliques constitueront une deuxième classe de solutions de colmatage. Du fait de leur très faible solubilité dans l'eau, les solutions d'acides carboxyliques ont été préparées dans 2 milieux différents :

- \* en milieu eau/MMB (3-méthoxy-2-méthylbutan-1-ol)

- \* en milieu eau/TEA (triéthanolamine)

Les acides carboxyliques, de formules générales  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$ , sont notés plus simplement  $\text{HC}_n$ , et les carboxylates correspondants  $\text{NaC}_n$ . L'acide sébacique lui a pour formule  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ . Nous avons choisi ce diacide parce qu'il possède une chaîne à 10 carbones afin de le comparer à  $\text{HC}_{10}$  qui, comme nous le verrons dans la suite de l'étude, a été l'acide carboxylique qui a présenté les meilleurs résultats en tenue à la corrosion.

- les solutions à base de cérium composeront la troisième catégorie de solutions de colmatage.

Tous les colmatages ont été réalisés pendant 30 minutes à 98°C.

Catégorie de colmatage	Solutions de colmatage	Concentration	pH de la solution de colmatage
« colmatages dits classiques »	H <sub>2</sub> O		6
	H <sub>2</sub> O/TEA	2mL/L	9
	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	30g/L	6
	Anoseal 1000	Différentes concentrations	5-6
Acides carboxyliques	HC <sub>8</sub>	0.1M	
	HC <sub>10</sub>	0.1M (H <sub>2</sub> O/MMB 50/50)	2-3
	HC <sub>12</sub>	0.1M (H <sub>2</sub> O/MMB 50/50)	
	HC <sub>14</sub>	0.1M (H <sub>2</sub> O/MMB 40/60)	
	HC <sub>16</sub>	0.1M (H <sub>2</sub> O/MMB 40/60)	
	HC <sub>10</sub> /TEA	0.1M tamponné (25.49 g/L TEA)	
	HC <sub>12</sub> /TEA	0.1M tamponné	8-9
	HC <sub>14</sub> /TEA	0.1M tamponné	
	HC <sub>16</sub> /TEA	0.1M tamponné	
		NaC <sub>10</sub>	0.1M
	Sébacique/TEA	0.1M tamponné	6
Cérium	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5g/L (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.5g/L)	4
	Ce(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	5mM	6.3
	Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	50mM	5

Tableau II.4. : Composition et pH des solutions de colmatage testées

### II.3 Méthodes de caractérisation

#### II.3.1 Microstructure

##### II.3.1.a Microscopie électronique à balayage (MEB et MEB FEG)

La majeure partie de l'étude microstructurale des alliages d'aluminium et des couches anodiques et/ou colmatées a été réalisée par MEB. Pour cela, deux microscopes ont été utilisés.

- Le premier est un microscope électronique à balayage classique de type Hitachi 2500 situé dans le service commun de microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy. Les observations des couches anodiques ont été réalisées en surface et en coupe avec une tension d'accélération des électrons de 15kV. Un spectromètre à dispersion d'énergie EDS est couplé au microscope. Il a été utilisé pour caractériser chimiquement les différentes phases présentes dans les alliages des séries 2000 et 7000.
- Le second microscope utilisé est un MEB à effet de champ (MEB FEG). Les observations ont été réalisées sur un microscope Hitachi S4800 chez Hitachi High-Technologies Europe à Krefeld en Allemagne. Ce MEB est équipé d'un canon à effet de champ qui permet d'obtenir des images de très haute résolution dans tout le domaine des tensions d'accélération de 200V à 30 kV. Pour nos échantillons nous avons travaillé avec une tension d'accélération de 1 ou 2 kV. Les couches anodiques ont été observées à la fois en surface et après fracture en section.

#### Préparation des échantillons :

- ✓ Analyses en surface

Les échantillons d'alliage d'aluminium anodisés et/ou colmatés sont plutôt isolants. Sous l'impact du faisceau d'électrons, des charges électriques se forment à la surface des échantillons isolants et perturbent l'émission électronique. Afin d'y remédier, la surface est couverte d'une fine couche conductrice de carbone ou d'or-palladium. Dans le cas du microscope à effet de champ, grâce à la plus faible tension d'accélération utilisée il n'y a plus de perturbation de l'émission électronique donc aucune préparation de surface particulière n'a été nécessaire.

## ✓ Analyses en coupe

Les échantillons sont enrobés dans une résine époxy non conductrice. Après polissage, ils sont recouverts d'une couche mince de carbone ou d'or-palladium afin d'évacuer les charges électriques induites au cours de l'observation.

## ✓ Fractographie

Afin d'observer les morphologies des couches anodiques colmatées en coupe, sans altération due au polissage, des fractures ont été effectuées sur les échantillons. Une entaille est pratiquée selon l'axe médian de la plaque. Puis après avoir exercé un effort au niveau de l'entaille, un faciès de rupture est obtenu et sera observé au MEB (figure II.2).

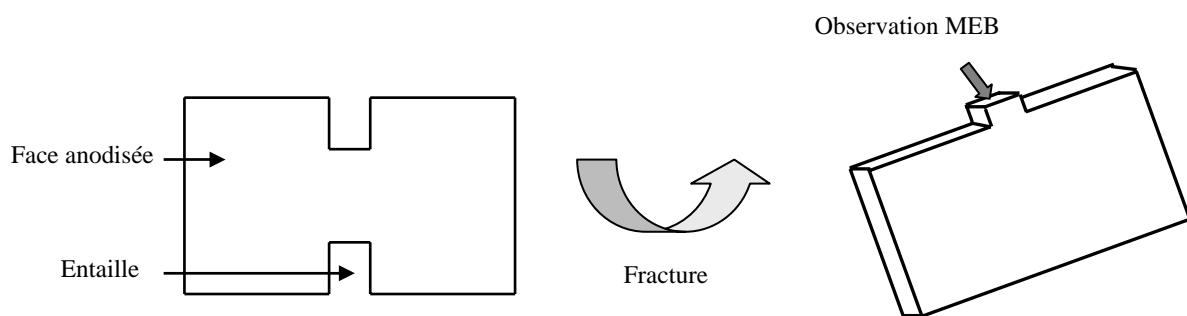


Fig. II.2 : Mode opératoire de la fracture pour analyse MEB FEG

### II.3.1.b Microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations ont été effectuées sur un appareil Philips CM 20 du service commun de microanalyses de l'Université Henri Poincaré de Nancy. Nous avons utilisé le MET comme moyen complémentaire du MEB FEG pour évaluer l'influence des éléments d'alliage sur la structure des couches anodiques.

La principale difficulté de cette méthode d'observation réside dans le mode de préparation des échantillons. En effet, il faut amincir l'échantillon suffisamment pour qu'il soit transparent aux électrons. En fonction de la série d'alliage étudiée, nous avons donc été obligés d'avoir recours à des méthodes de préparation comme l'amincissement ionique, l'ultramicrotomie ou le microclivage. (Nous ne rentrons pas dans l'explication détaillée de ces techniques de préparation puisque seule une brève partie de la caractérisation microstructurale des couches a été réalisée par MET.)

### II.3.2 Composition

#### II.3.2.a Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG)

L'ATD / ATG est utilisée au cours de cette étude afin de déterminer la structure de la couche d'oxyde et son évolution au cours de l'étape de colmatage. Les mesures sont effectuées au moyen d'une thermobalance de type TG/ATD 92-16.18 SETARAM, sous argon entre la température ambiante et 1200°C et avec une vitesse de chauffe de 2°C par minute. Ces analyses ont été réalisées sur des feuilles d'aluminium pur (de 25 µm d'épaisseur) anodisées en milieu acide sulfurique 180g/L, à 1,6A/dm<sup>2</sup> et en maintenant une température proche de 19°C. Ces feuilles ont été anodisées en quasi-totalité, afin que la quantité d'aluminium restant soit la plus faible possible. L'analyse est répétée 3 fois pour chaque échantillon.

#### II.3.2.b Microsonde

La microsonde électronique CAMECA SX 50, a été utilisée afin d'évaluer la distribution des éléments dans la couche, dans le cas des colmatages à l'Anoseal 1000, au bichromate de potassium et l'acétate de cérium.

#### II.3.2.c Spectrométrie à décharge lumineuse : SDL

Dans une atmosphère d'argon sous faible pression, une tension de quelques centaines de volts est appliquée entre une anode et l'échantillon placé en cathode. Sous l'influence d'un champ électrique se produit une ionisation des atomes d'argon. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions argon qui érode la surface. Les atomes vaporisés sont excités par les chocs secondaires, il y a formation d'un plasma. Lorsqu'ils retournent à l'état stable, les atomes émettent un rayonnement dont les longueurs d'onde sont caractéristiques des atomes.

L'échantillon est érodé au fur et à mesure de l'analyse. Cette technique permet d'obtenir des profils de répartition en profondeur : évolution de l'intensité des raies caractéristiques des éléments en fonction du temps d'abrasion. La vitesse d'érosion dépend des éléments et de la matrice. Les analyses sont répétées 2 fois pour chaque éprouvette.

Dans ce cas, cette méthode est qualitative. Cependant, pour qu'elle devienne quantitative, il faudrait pouvoir faire correspondre à l'intensité lumineuse émise, une concentration en élément et à la durée de bombardement, une profondeur érodée. Pour la concentration, un étalonnage serait nécessaire. Pour la profondeur érodée, il faudrait connaître la loi d'érosion du matériau.

#### II.3.2.d Analyse SIMS

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) consiste à bombarder l'échantillon à analyser, placé sous vide, par des particules primaires (des ions Ar<sup>+</sup> dans notre cas particulier) dont l'énergie est de quelques KeV. Sous le bombardement ionique, la surface de l'échantillon est pulvérisé et s'érode de façon continue en produisant des espèces secondaires (99% d'espèces neutres et 1% d'ions secondaires). Les ions secondaires sont collectés et triés, le spectromètre de masse permettant le « triage » des différentes espèces selon le rapport masse/charge. Cette méthode a été utilisée afin de déterminer la profondeur de pénétration du « colmatant » lors de l'étape de colmatage.

#### II.3.2.e Diffraction des rayons X DRX

Les spectres de rayons X sont réalisés sur un diffractomètre de type PHILLIPS X'PERT PRO, puis sont ensuite traités à l'aide d'un programme d'analyse de diffractogrammes de rayons X, DIFFRACT PLUS. La majorité des analyses ont été réalisées pour vérifier la composition chimique des poudres de boehmite synthétisées suivant la méthode de Yoldas.

#### II.3.2.f Les techniques de spectrométrie vibrationnelles

##### *i Spectroscopie infrarouge (IR)*

Le phénomène d'absorption dans le domaine infrarouge est lié aux variations de l'énergie de vibration moléculaire. Les positions d'équilibre des atomes d'une molécule sont déterminées par les forces de liaisons. Tout écart par rapport à ces positions engendre des forces de rappel qui mettent la molécule en vibration. La vibration d'une molécule peut être décomposée en un nombre fini de vibrations simples. Chacune de ces vibrations, qui impliquent une variation du moment dipolaire, rentre en résonance et absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. Les fréquences d'absorption correspondent donc aux fréquences de vibrations moléculaires. Et l'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la variation du moment dipolaire. On obtient ainsi des spectres de fréquences caractéristiques pour chaque composé.

Les mesures IR ont été réalisées sur les plaques anodisées et / ou colmatées en moyen infrarouge allant de 300 à 6000 cm<sup>-1</sup> dans notre cas.



### ii Spectroscopie Raman

On suppose habituellement dans les lois de l'absorption que la lumière non transmise doit être absorbée. En réalité il y a toujours diffusion, mais l'effet reste très faible s'il n'intervient qu'au niveau de la molécule. Lorsque cette diffusion se produit avec variation de la longueur d'onde incidente, on l'appelle diffusion Raman. Cette diffusion résulte d'interactions entre le rayonnement et la matière avec formation, au niveau de la molécule, d'un moment dipolaire proportionnel au champ électrique inducteur. En diffusion Raman, la molécule ne revient pas à son état énergétique initial et cette différence d'énergie se traduit par l'émission d'une radiation de longueur d'onde différente et caractéristique. La figure II.3 met en évidence les transitions énergétiques mises en jeu au cours de l'absorption infrarouge et de la diffusion Raman.

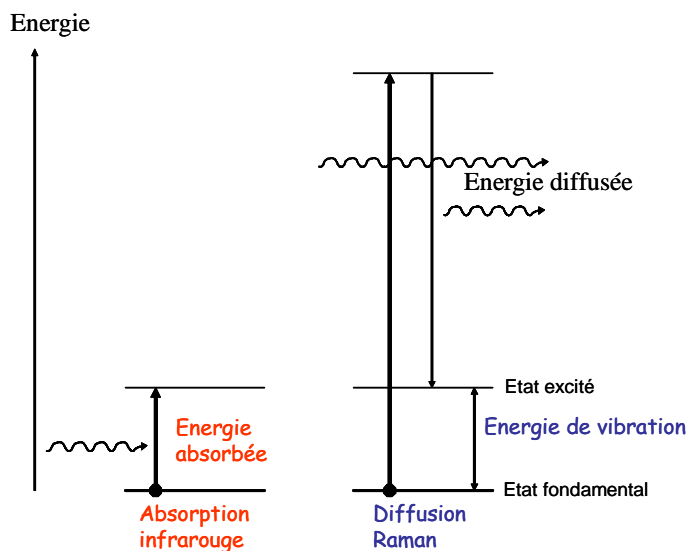


Fig. II.3 : Processus d'interactions entre rayonnement électromagnétique et molécules

Les mesures Raman ont été réalisées entre  $100$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

#### II.3.2.g Mesure de potentiel zeta et interprétation

De même que pour les ions en solution, la polarité et l'ionisation des groupes chimiques de surface entraîne leur solvatation et une structuration de l'électrolyte au voisinage de la surface. Pour les oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes, les groupes polarisés S-OH, S-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> et S-O<sup>-</sup> (S pour surface) ont un effet structurant très marqué sur l'eau. Ainsi, c'est au-delà de plusieurs nanomètres selon la polarité et la densité de charge en surface de l'oxyde que l'on retrouve le comportement de l'eau liquide. Les premières couches d'eau responsable de l'hydroxylation de surface sont immobilisées par des liaisons hydrogène analogues à celles existantes dans la glace. Cette eau de solvatation correspond à la couche compacte de Stern.

Les charges de surfaces  $\sigma_0$  sont neutralisées par les charges  $\sigma_d$  présentes sur le plan externe de Helmholtz et dans la zone de diffusion. Le potentiel électrostatique dû aux charges de surfaces (donc aux groupes chimiques présents en surface) est assimilé au potentiel électrocinétique zéta,  $\zeta$ . Une représentation schématique de ce modèle dit à deux couches d'une interface surface-électrolyte est donnée figure II.4.

Le plan OHP correspond aussi à la zone de transition entre les couches ordonnées du solvant et l'eau liquide dite déstructurée. C'est dans cette zone que s'effectue le glissement ou le cisaillement du solvant, si le liquide ou la surface sont en mouvement.

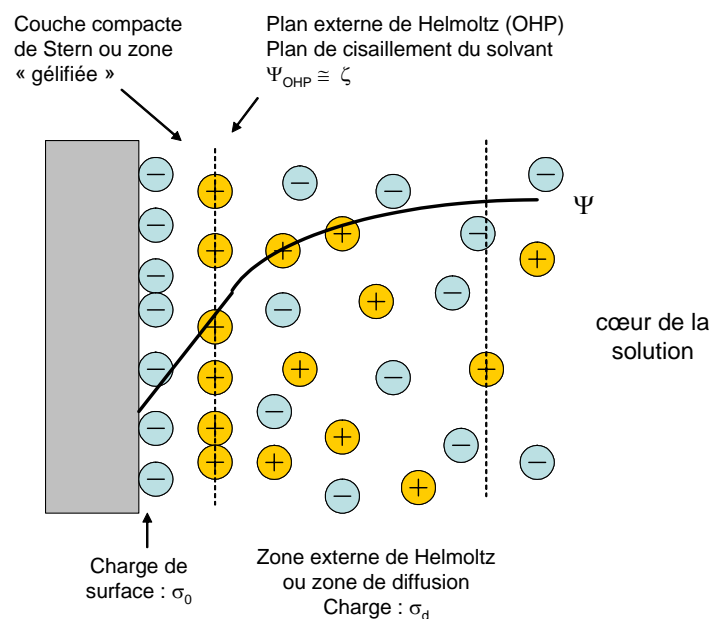


Fig. II.4: Représentation des interactions surface-électrolyte (modèle à deux couches) – Cas d'une surface chargée négativement

Le potentiel zéta peut être déterminé par deux types de méthodes :

- par l'application d'un champ électrique impliquant le mouvement relatif dû aux charges de surface de la phase liquide ou solide que l'on mesure (électrophorèse ou électrosmose),
- par l'application d'un mouvement au solide ou au liquide générant une différence de potentiel ou un courant électrique (potentiel de sédimentation ou potentiel d'écoulement).

La seule méthode possible pour caractériser des surfaces planes est la mesure du potentiel d'écoulement (ou streaming potential). En effet les autres méthodes impliquent de travailler

sur des dispersions ou suspensions de poudre. Le montage utilisé est un appareil Anton Paar Electro Kinetic Analyzer (Figure II.5).

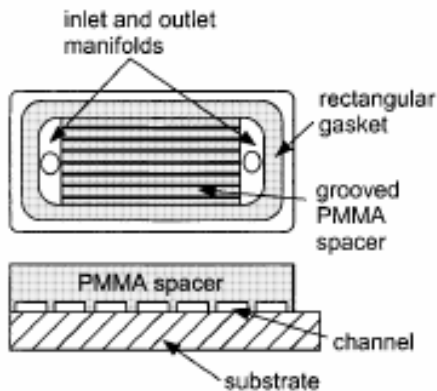


Fig. II.5: Schéma de la cellule de mesure utilisée (clamping cell)

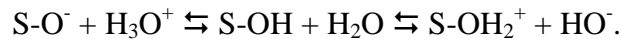
Le substrat est maintenu fermement au contact d'une pièce en PMMA appelée espaceur dans laquelle sont usinés des canaux de 1 mm de large et 140  $\mu\text{m}$  de haut. La longueur totale des canaux est 20 mm (Figure II.5). Le principe de la mesure est l'injection sous pression (0 à 700 mbar) de l'électrolyte dans ces canaux afin de « pousser » les charges contenues dans la zone de diffusion de la surface à tester de part et d'autres des canaux. Cette différence de charges dans l'électrolyte induite par le flux d'électrolyte sur la surface est ensuite mesurée à l'aide de deux électrodes de référence Ag/AgCl. On mesure ainsi la grandeur  $\frac{dU}{dP}$  de part et d'autres

des canaux.  $U$  est appelé potentiel d'écoulement. Le potentiel zéta noté  $\zeta$  est calculé à partir de la relation de Smoluchowski  $\zeta = \frac{dU}{dP} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \frac{L}{Q \times R}$ , avec  $\eta$  viscosité de l'électrolyte,  $\varepsilon$

constante diélectrique de l'électrolyte (ici, de l'eau pure),  $\varepsilon_0$  permittivité du vide,  $L$  longueur des canaux,  $Q$  surface de la section des canaux et  $R$  résistance électrique des canaux. La résistance électrique des canaux est évaluée à partir de la mesure in-situ de la conductivité de l'électrolyte.

En réalité, le potentiel zéta mesuré est un potentiel zéta moyen entre celui du PMMA et de la surface à tester. D'après la géométrie, on considère que :  $\zeta_{\text{test}} = \zeta_{\text{mesuré}} + \zeta_{\text{PMMA}}$ . Les potentiels bruts sont corrigés du potentiel du PMMA dans l'électrolyte considéré.

Comme pour les complexes en solution, les groupes de surface s'ionisent au contact de l'eau, suivant les équilibres :



La densité de charge  $\sigma_0$  de la surface (plan interne de Helmholtz) est définie en fonction des concentrations de sites chargés :  $\sigma_0 = (F/A) ([\text{S-OH}_2^+] - [\text{S-O}^-])$  avec  $F$  la constante de Faraday et  $A$  l'aire de la surface. Le point de charge nulle (PCN) ou point isoélectrique ( $\text{pH}_{\text{IEP}}$ ) est le point pour laquelle  $\sigma_0$  s'annule. Si le  $\text{pH} > \text{PCN}$ , la charge globale de la surface est positive ( $\sigma_0 > 0$ ) ; inversement si  $\text{pH} < \text{PCN}$ , la charge  $\sigma_0$  est négative (Figure II.6).

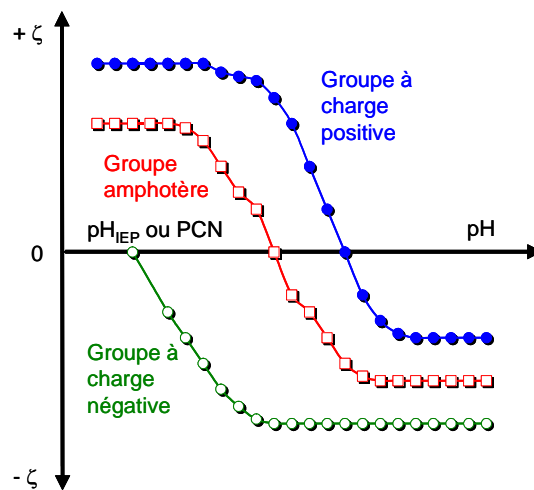


Fig. II.6 : Allure qualitative des courbes  $\zeta=f(\text{pH})$  en fonction de la charge des groupes en surface d'un solide

Dans le cas d'adsorption spécifique, le modèle à deux couches n'est pas suffisant pour expliquer le comportement des interfaces solides/liquides. Ainsi la charge de surface  $\sigma_0$  peut être partiellement écrantée par la présence de contre-ions directement dans la couche de Stern. Ces ions forment avec les sites de surface des complexes comparables à des paires d'ions. Ils sont localisés dans un plan moyen à l'intérieur de la couche de Stern appelé plan interne de Helmholtz.

Dans le cas d'adsorption spécifique de cations  $\text{C}^+$  sur une surface chargée négativement, une partie des sites  $\text{S-O}^-$  sont complexés par les cations sous forme  $\text{S-O}^-\text{C}^+$ . L'équilibre acido basique entre les sites  $\text{S-O}^-/\text{S-OH}$ , de la surface impose une augmentation des sites  $\text{S-O}^-$ , d'où une augmentation des sites chargés négativement. L'annulation de la charge de surface pour atteindre le PCN requiert donc plus d'ions  $\text{H}^+$ , d'où une diminution du PCN. La valeur absolue du potentiel zeta tend aussi à diminuer puisque la charge globale  $\sigma_0$  diminue en règle générale.

Inversement, l'adsorption spécifique d'anions sur une surface chargée positivement entraîne une augmentation du PCN. Dans ce cas, la valeur absolue du potentiel zéta diminue également [JOL].

Conditions de mesure :

L'électrolyte utilisé est une solution de NaCl à  $10^{-4}$  mol/l (V=400 mL). Le pH de l'électrolyte est régulièrement augmenté par ajout d'une solution de NaOH 0.01 mol/l à l'aide d'une burette automatique. Les mesures à des pH inférieurs à 6,5 ont été réalisées à l'aide d'une solution de HCl à  $10^{-4}$  mol/l.

## II.4 Caractérisations électrochimiques

Plusieurs techniques électrochimiques sont utilisées lors de cette thèse :

- ✓ Le suivi de potentiel,
- ✓ La voltammétrie,
- ✓ La chronoampérométrie,
- ✓ La spectrométrie d'impédance électrochimique.

Avant de décrire ces différentes techniques, nous présenterons la cellule électrochimique que nous avons utilisée.

### II.4.1 Cellule électrochimique

Les études électrochimiques ont été effectuées dans une cellule électrochimique contenant 50 mL d'électrolyte, à température ambiante et sans agitation, où plongent trois électrodes :

- une électrode de référence au sulfate mercureux saturé au  $K_2SO_4$  (ESS (de potentiel 650mV/ENH)) (Ref)
- une contre-électrode constituée d'une grille plane de platine (CE)
- une électrode de travail de surface 14,5 cm<sup>2</sup> (éprouvettes anodisées ou colmatées) (ET)

La figure II.7 décrit la cellule électrochimique employée pour les expériences électrochimiques.

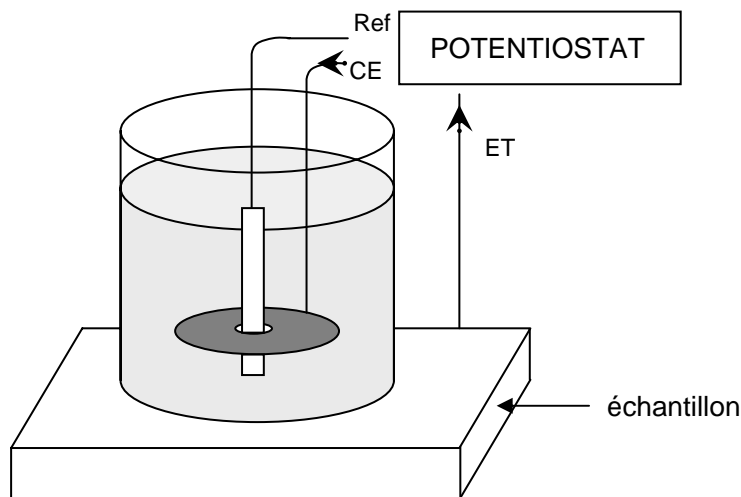


Fig. II.7: Cellule utilisée pour les mesures en électrochimie

Cette cellule électrochimique est reliée à un potentiostat PRINCETON APPLIED RESEARCH 283 et à un analyseur de fonction de transfert SCHLUMBERGER SI 1255.

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans 2 milieux différents :

- nous avons choisi une solution de sulfate de sodium à 0,5M, qui correspond à des conditions non corrodantes (ou très peu corrodantes) de l'aluminium, afin de mesurer les caractéristiques initiales des couches
- et une solution de chlorure de sodium à 35g/L, qui est un milieu propice à la corrosion par piqûres, afin d'évaluer la résistance à la corrosion des couches.

#### II.4.2 Techniques électrochimiques

Une technique électrochimique donnée peut être employée à plusieurs reprises. Les conditions opératoires propres à chaque technique et étude, seront présentées au moment approprié. Nous pouvons toutefois décrire le principe général des techniques électrochimiques utilisées.

##### II.4.2.a Suivi de potentiel

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps. L'échantillon immergé dans l'électrolyte va atteindre un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectueront à l'électrode.

#### II.4.2.b Voltammétrie

La voltammétrie est une méthode potentiodynamique. La technique consiste à appliquer à l'électrode un potentiel (E) variant linéairement avec le temps définissant la vitesse de balayage. La réponse en densité de courant (i) nous permettra de tracer les courbes  $i=f(E)$ , caractéristiques des phénomènes électrochimiques s'effectuant à l'électrode.

#### II.4.2.c Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique d'étude des réactions aux électrodes. Elle consiste à appliquer à l'électrode une tension et suivre la réponse en densité de courant en fonction du temps. Nous obtiendrons les courbes  $i=f(t)$ .

#### II.4.2.d Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

##### Principe

La spectroscopie d'impédance complexe consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode suite à une modulation sinusoïdale  $|\Delta E| \sin(\omega t)$ , variable en fréquence, du potentiel de polarisation  $E_s$ . Il est également possible de moduler un courant de polarisation  $I_s$  et de mesurer la réponse en potentiel. Le choix du mode de mesure (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe courant-tension au voisinage du point de polarisation. Dans ce qui suit, nous utiliserons le cas d'une régulation potentiostatique.

Le signal perturbateur est de la forme :  $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$

L'amplitude du signal doit être faible afin de conserver la linéarité du système électrochimique. Le courant induit sera ainsi une sinusoïde déphasée d'un angle  $\phi$  par rapport au potentiel :

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(j\omega t + \Phi)$$

D'où l'impédance :

$$Z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \exp(j\Phi) = |Z| \exp(j\Phi)$$

$|Z|$  étant le module de l'impédance et  $\phi$  l'angle de déphasage

L'impédance peut également être définie comme un nombre complexe :

$$Z(\omega) = |Z| \{ \cos(\Phi) - j \sin(\Phi) \} = \text{Re} - j \text{Im}$$

Plusieurs types de diagrammes peuvent être tracés pour représenter les variations de l'impédance électrochimique  $Z$ . Nous utiliserons essentiellement deux représentations : la première est la représentation de Bode qui consiste à tracer le logarithme du module de  $Z$  ou de la phase de  $Z$  en fonction du logarithme de la fréquence ; la seconde est la représentation de Nyquist qui consiste à porter dans le plan complexe la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle pour différentes fréquences. L'utilisation du diagramme de Bode est mieux adaptée dans notre cas pour représenter l'impédance de l'interface électrochimique, car les valeurs de  $Z$  s'étendent sur plusieurs décades dans la gamme de fréquence considérée.

### Exploitation des diagrammes dans le cas d'une couche anodique colmatée

Les circuits électriques équivalents ont été développés pour simuler le comportement des couches d'oxyde. De nombreux modèles [HOAa, GON, HIT] ont été proposés pour caractériser le film d'oxyde selon son état : couche poreuse partiellement ou totalement colmatée, ou encore corrodée. Hitzig et coll. [HIT] ont proposé le circuit équivalent de la figure II.8 pour décrire le comportement d'une couche anodique colmatée.

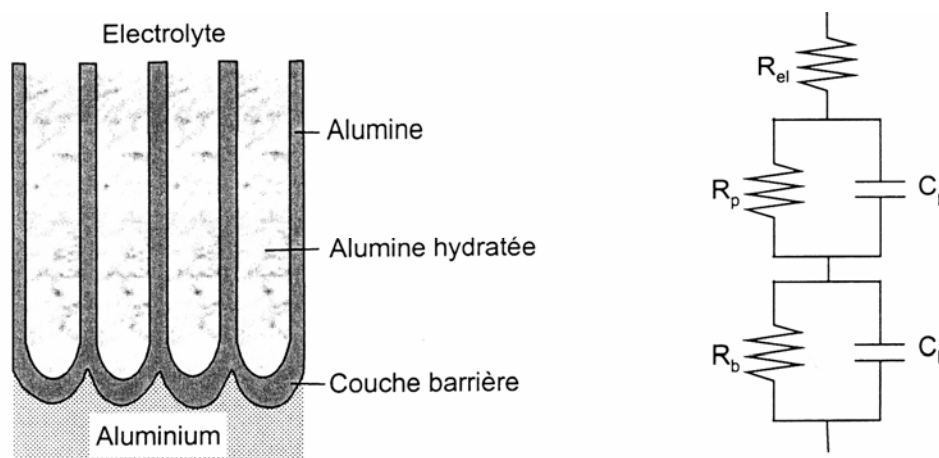


Fig. II.8 : Circuit électrique équivalent d'une couche anodique colmatée d'après Hitzig et coll. [HIT].

Le circuit électrique équivalent d'un système idéal couche d'anodisation colmatée/électrolyte, comportant en série deux circuits R-C et la résistance de l'électrolyte, génère des diagrammes semblables à ceux de la figure II.9.  $R_{el}$  représente la résistance de l'électrolyte,  $R_p$  et  $C_p$ , la résistance et la capacité de l'oxyde hydraté dans les pores et,  $R_b$  et  $C_b$ , la résistance et la capacité de la couche barrière. La limite haute fréquence (HF) est égale au terme  $R_{el}$ , la limite basse fréquence (BF) est égale à la somme de toutes les résistances ( $R_{el} + R_p + R_b$ ), et en moyenne fréquence (MF) la valeur du plateau est égale à ( $R_{el} + R_p$ ). Les valeurs des capacités peuvent être calculées à partir des fréquences de coupure déterminées en prenant



l'intersection des parties horizontales et des parties de pente -1 du module ou en prenant la moitié de la valeur maximale de la phase.

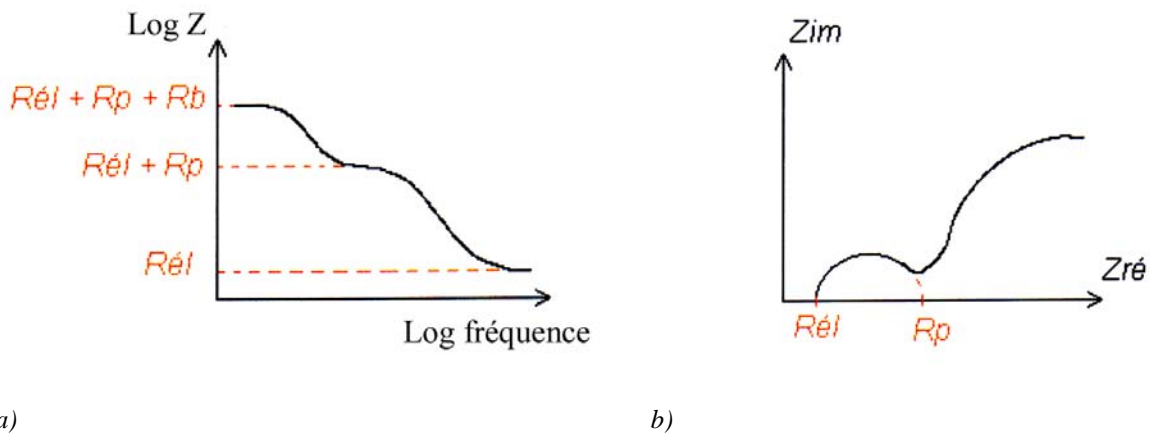


Fig. II.9 : Exemples de représentation de l'impédance : a) Représentation de Bode, b) Représentation de Nyquist

### Utilisation de la spectrométrie d'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique va nous permettre de caractériser les couches d'oxyde d'aluminium de type poreux :

- Dans un électrolyte non agressif :  $K_2SO_4$
- Dans des conditions de corrosion dans un électrolyte agressif :  $NaCl$

Selon l'étude réalisée, les mesures d'impédance sont menées à potentiel libre et à potentiel imposé avec une amplitude de 20 mV et sur un domaine de fréquence [1 mHz ; 1 MHz].

Pour l'étude en milieu agressif (chapitres III et V), nous avons établi un cycle électrochimique où nous avons étudié la corrosion des couches anodiques et / ou colmatées de plusieurs manières. Les différentes étapes de ce cycle sont indiquées ci-dessous :

- ✓ Corrosion à potentiel libre
  - SIE à potentiel libre après 30 minutes d'immersion dans  $NaCl$  35 g/L
  - Suivi du potentiel pendant 24 heures
  - SIE à potentiel libre
- ✓ Evaluation de la sensibilité à la piqûration anodique
  - Voltammétrie de -1,15 V à -0,85 V/ électrode au sulfate mercureux
  - Chronoampérométrie à -0,85 V pendant 20 minutes
  - SIE à -0,85 V pendant 20 minutes

- ✓ Possibilité de repassivation
  - Suivi du potentiel pendant 15 minutes
  - SIE à potentiel libre

Cette étude électrochimique est doublée pour chaque éprouvette étudiée.

### II.5 Tests de corrosion en brouillard salin

La résistance à la corrosion des couches colmatées a été caractérisée en enceinte à brouillard salin LABOMAT S450. Les essais sont réalisés suivant la norme ASTM B117 correspondant à un brouillard salin neutre à 5% NaCl et à une température de 35°C. Les échantillons d'alliage d'aluminium utilisés se présentent sous forme de plaques rectangulaires de dimensions 0.6cm x 9cm x 12cm. Pour que ce test soit validé, les éprouvettes doivent tenir un minimum de 500 heures sans piqûres. Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, la résistance à la corrosion de chacun des colmatages est testée sur au minimum 2 éprouvettes.

## Références Bibliographiques

- GON** J.A. Gonzalez, S. Feliu Jr, A.K Bautista, E. Otero, S.Feliu, *Changes in cold sealing aluminium oxide films during ageing*, Journal of Applied Electrochemistry 29 (1999), 845-854
- HOAa** T.P. Hoar, G.C. Wood, *Sealing of porous anodic oxide films on aluminium*, Electrochimica acta 7 (1962), 333-53
- HIT** J. Hitzig, K. Jüttner, W.J. Lorentz, *AC-impedance measurements on corroded porous aluminum oxide films*, Journal of Electrochemical Society 133 (1986), 888
- JOL** J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, CNRS Editions EDP Sciences (1994)

## **Chapitre III. Caractérisation des couches anodiques**

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, à la caractérisation des couches anodiques et en particulier, à l'influence des particules intermétalliques contenues dans les alliages des séries 2000 et 7000 sur la couche d'oxyde. Dans un second temps, nous nous attacherons à analyser la composition des couches.

### **III.1 Microstructure des alliages des séries 7000 et 2000**

Afin de comprendre le comportement en corrosion des couches anodiques en fonction des alliages d'aluminium, l'analyse des phases intermétalliques dans les alliages des séries 7000 et 2000 est nécessaire.

#### **III.1.1 Alliage 7050**

Des observations réalisées au microscope optique et au MEB mettent en évidence la présence de 2 types de particules intermétalliques dans l'alliage 7050. Elles sont illustrées sur la figure MEB III.1 et analysées par EDS.

- ✓ Les particules Al-Cu-Fe rencontrées dans l'alliage 7050 sont de forme irrégulière, parfois en forme de bâtonnet et dont la longueur peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Leur composition permet de les identifier comme étant la phase  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  proposée dans la littérature. Toutefois ces particules peuvent être multiphasées et contenir également en proportion variable du zinc et du magnésium.
- ✓ Les particules Al-Cu-Mg correspondent aux points noirs et répondent à la composition  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ . Elles sont circulaires et de petite taille avec environ 3 à 4  $\mu\text{m}$  de diamètre.
- ✓ F. Snogan a également observé des particules arrondies riches en Mg et Si qu'elle décrit comme pouvant correspondre à la phase  $\text{Mg}_2\text{Si}$  dans ce type d'alliage [SNOa].

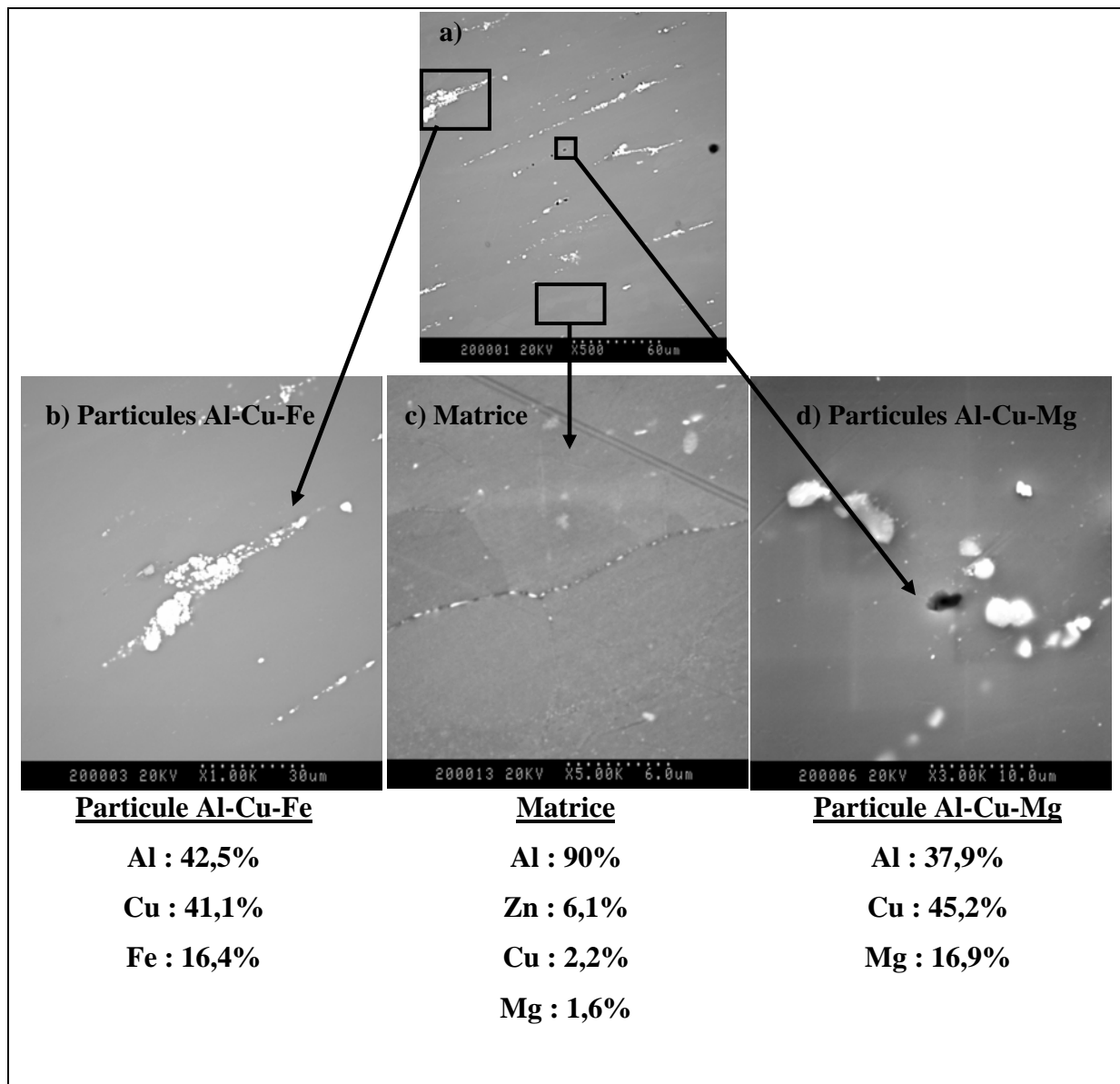


Fig. III.1 : Photographies MEB a) de la surface de l'alliage 7050, b) des particules Al-Cu-Fe, c) de la matrice et d) des particules Al-Cu-Mg

Analyses EDS des phases intermétalliques (% massique)

### III.1.2 Alliage 7175

Des observations métallographiques au microscope optique et au MEB permettent de mettre en évidence 3 types de particules intermétalliques grossières dans l'alliage 7175 qui se distinguent essentiellement par leur morphologie et leur composition (figure III.2).

✓ Les particules de composition Al-Mg-Si correspondent aux phases noires. Elles sont circulaires et de petite taille (quelques micromètres de diamètre).

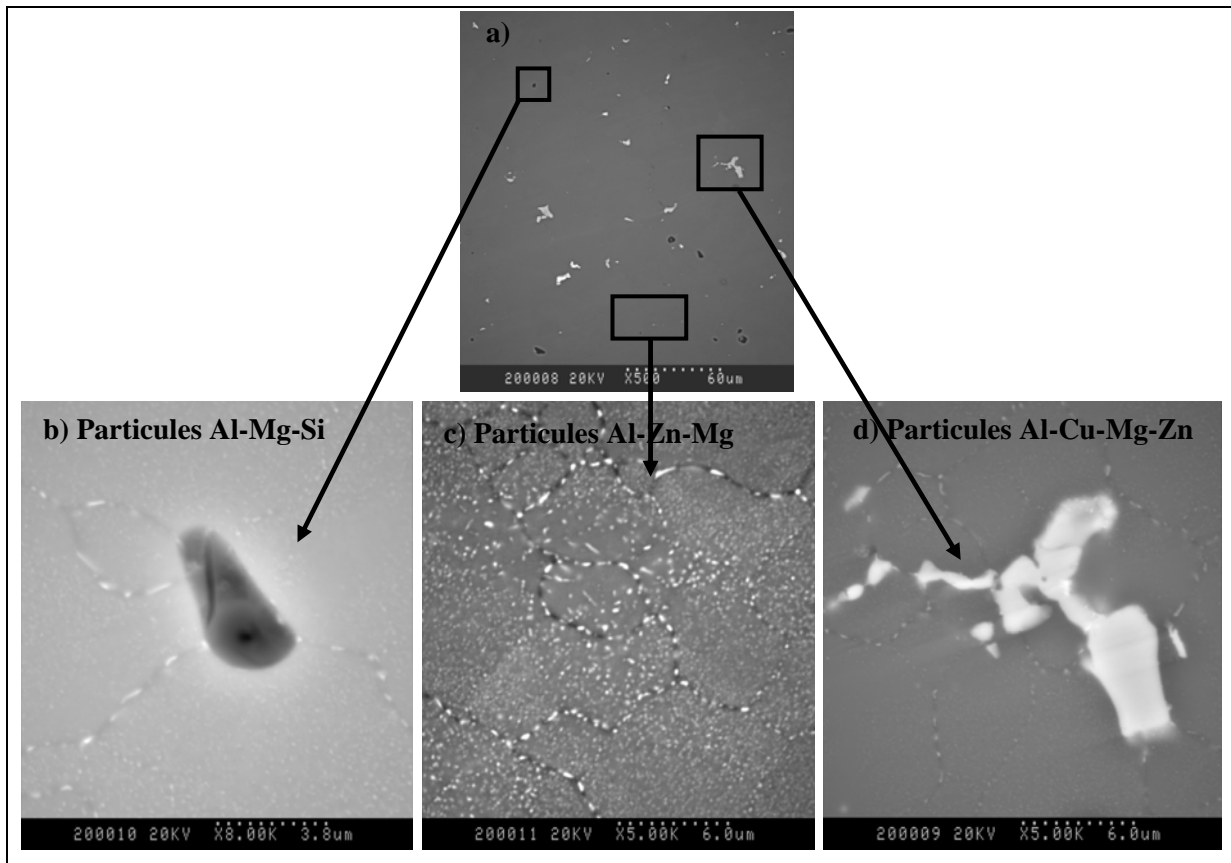


Fig. III.2: Photographies MEB a) de la surface de l'alliage 7175, b) des particules Al-Mg-Si, c) des particules Al-Zn-Mg aux joints de grain d) des particules Al-Cu-Mg-Zn

- ✓ Les particules Al-Cu-Mg-Zn possèdent une composition chimique plus difficile à déterminer. Elles correspondent aux phases blanches. Elles sont de forme irrégulière et ont environ 10 à 20  $\mu\text{m}$  de large.
- ✓ Enfin, les particules Al-Zn-Mg sont situées aux joints de grain. Elles correspondent aux petites phases blanches et ont généralement une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

### III.1.3 Alliage 2214

- ✓ Dans l'alliage le plus riche en cuivre de type 2214, les particules Al-Cu-Mg correspondent aux phases noires et répondent à la composition  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  proposée dans la littérature. Elles sont circulaires et de petite taille avec environ 1 à 2  $\mu\text{m}$  de diamètre.

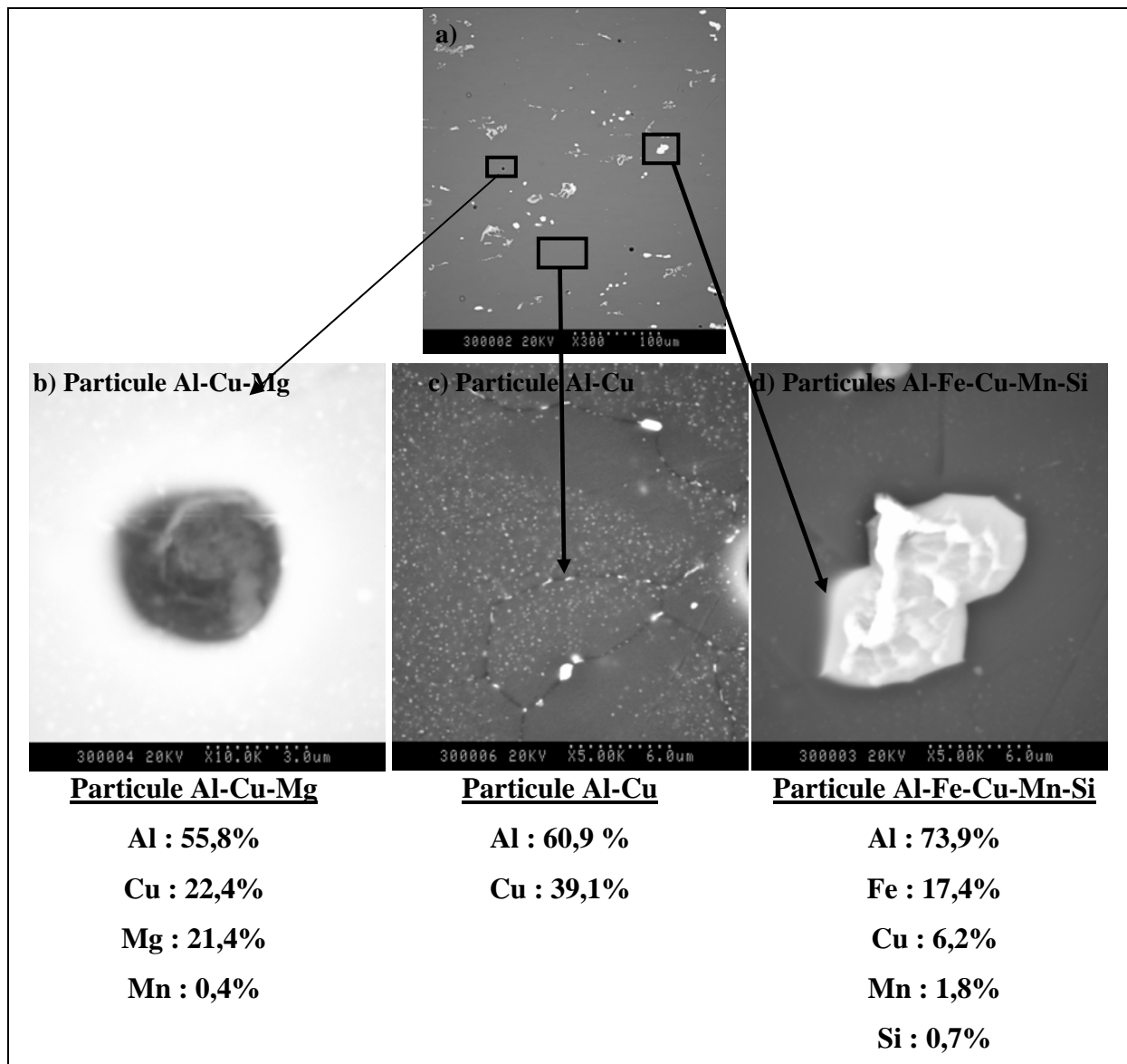


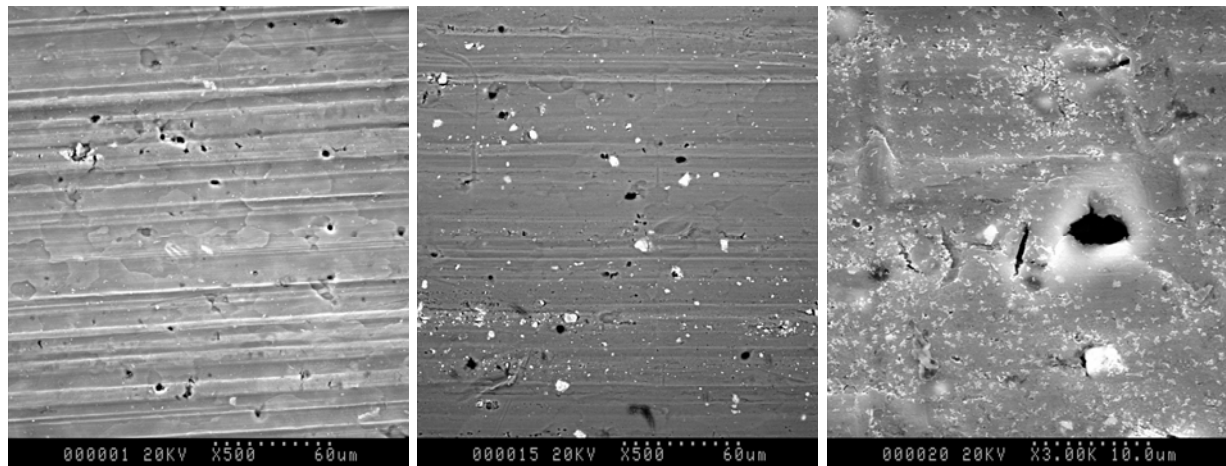
Fig. III.3 : Photographies MEB a) de la surface de l'alliage 2214, b) des particules Al-Cu-Mg, c) de la matrice avec des particules Al-Cu aux joints de grains et d) des particules Al-Fe-Cu-Mn-Si  
Analyses EDS des phases intermétalliques (%massique)

- ✓ Les particules Al-Cu correspondent au composé intermétallique  $Al_2Cu$ , se situent préférentiellement aux joints de grains et sont de très petite taille (inférieur à 1  $\mu m$ ).
- ✓ Les particules Al-Fe-Cu-Mn-Si sont plus difficiles à analyser par EDS en raison de leur caractère multiphasique. Elles correspondent aux phases blanches, ont des formes irrégulières et leur taille peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres.

Les mêmes phases intermétalliques sont observées dans l'alliage 2024.

### III.2 Evolution des précipités au cours de l'étape de décapage

Afin d'évaluer les effets de l'étape de décapage, dont les conditions sont décrites au chapitre II, nous avons observé par MEB les éventuelles modifications de la surface des alliages étudiés.



a)

b)

c)

Fig. III.4 : Photographies MEB de la surface de l'alliage A 2214 a) à l'état brut; b) et c) après l'étape de décapage

Pour les alliages des séries 2000, nous pouvons observer en comparant les micrographies avant et après décapage (Figures III.4.a et III.4.b) que cette étape permet d'éliminer en partie la rugosité due à l'usinage. Des analyses par EDS ont permis de montrer que les phases intermétalliques  $Al_2Cu$  et  $Al-Fe-Cu-Mn-Si$  étaient toujours présentes après l'étape de décapage dans le bain d'acide phosphorique. Par contre, nous n'observons plus les précipités de  $Al_2CuMg$  qui ont vraisemblablement été dissous pour laisser la place à des trous (Figure III.4.c).

Dans le cas des alliages de la série 7000, les phases intermétalliques  $Al_7Cu_2Fe$  et  $Al-Cu-Mg-Zn$  respectivement présentes à l'état brut dans A 7050 et A 7175 sont toujours observées à la surface de ces alliages après décapage. Par contre, les phases  $Al_2CuMg$  et  $Al-Mg-Si$  contenues respectivement dans les alliages A 7050 et A 7175 ont été dissoutes dans le bain à base d'acide phosphorique.

Les observations MEB ont donc permis de montrer que seules les particules à base de Mg disparaissent dans le bain de décapage (particules à caractère anodique). Les particules à caractère plutôt cathodique ( $Al-Cu$  et  $AlCu (Fe,Mn)$ ) vis-à-vis de la matrice ne disparaissent

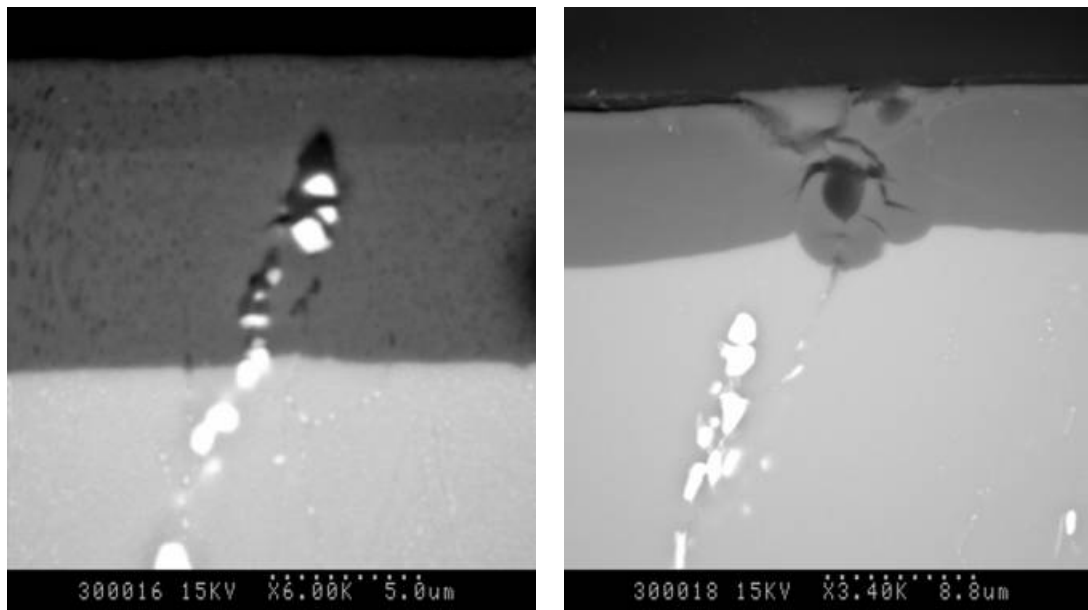


pas complètement (ne sont pas déchaussées) durant l'étape de décapage, et subiront donc l'étape d'anodisation.

### III.3 Morphologie des couches d'oxydes anodiques

Après anodisation en milieu acide sulfurique, les modifications de morphologie des films anodiques en fonction du substrat ont été étudiées par microscopie.

#### III.3.1 Evolution des précipités au cours de l'OAS



**a) Précipité incorporé dans la couche**

**b) Précipité dissout**

7050	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	$\text{Al}_2\text{CuMg}$
7175	Al-Cu-Mg-Zn	Al-Mg-Si
2214 et 2024	$\text{Al}_2\text{Cu}$ / Al-Fe-Cu-Mn-Si	$\text{Al}_2\text{CuMg}$

*Fig. III.5 : Micrographies MEB de l'évolution d'une particule intermétallique a) cathodique et b) anodique après anodisation sulfurique*

Comme le suggère la littérature (Chapitre I), nous avons pu observer par MEB que les phases intermétalliques précédemment décrites se comportaient de 2 manières différentes sous potentiel en milieu acide sulfurique :

✓ Quand les précipités intermétalliques sont données « anodiques vis-à-vis de la matrice », ils se dissolvent préférentiellement au substrat en laissant la place à des trous dans

la couche d'oxyde formée (figure III.5.b). C'est le cas des particules de  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  dans les alliages des séries 2000 et 7050, et du précipité contenant Al-Mg-Si dans l'alliage 7175.

✓ Quand les précipités sont cathodiques, la matrice est fortement attaquée autour de ces précipités, au point que certaines particules sont déchaussées au cours de l'anodisation laissant place à des trous dans la couche anodisée, ou sont intégrées dans la couche d'oxyde en croissance (figure III.5.a). Les phases Al-Fe-Cu-Mn-Si et les particules de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  contenues dans les alliages des séries 2000 sont ainsi cathodiques, de même que la phase Al-Cu-Mg-Zn contenue dans A7175 et des particules de  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  dans l'alliage 7050.

### III.3.2 Observations des couches anodiques à l'échelle submicroscopique

#### III.3.2.a Etat de surface des couches d'anodisation

Les micrographies MEB FEG en surface des couches d'anodisation (OAS) obtenues sur les alliages 1050, 7175 et 2214 sont présentées sur la figure III.6.

On peut voir que quel que soit l'alliage, les pores semblent distribués de manière régulière à la surface de la couche d'oxyde. Le diamètre des pores en surface de la couche d'oxyde est d'environ 10 nm pour l'aluminium pur, 6-7 nm pour les alliages 7175 et 2214. La dimension plus importante de la taille des pores sur A1050 peut s'expliquer par une tension initiale appliquée plus élevée. En effet comme le suggère la littérature, la taille des cellules et des pores augmente avec la tension appliquée lors de la formation de la couche [SUL].

Nous pouvons également observer sur la figure III.6, pour les alliages des séries 7000 et 2000, la présence de cavités / trous. Deux phénomènes peuvent se produire :

- ✓ déchaussement des particules cathodiques lors de la croissance de l'oxyde avec l'apparition de cavités,
- ✓ dissolution des phases intermétalliques anodiques citées précédemment (figures III.5).

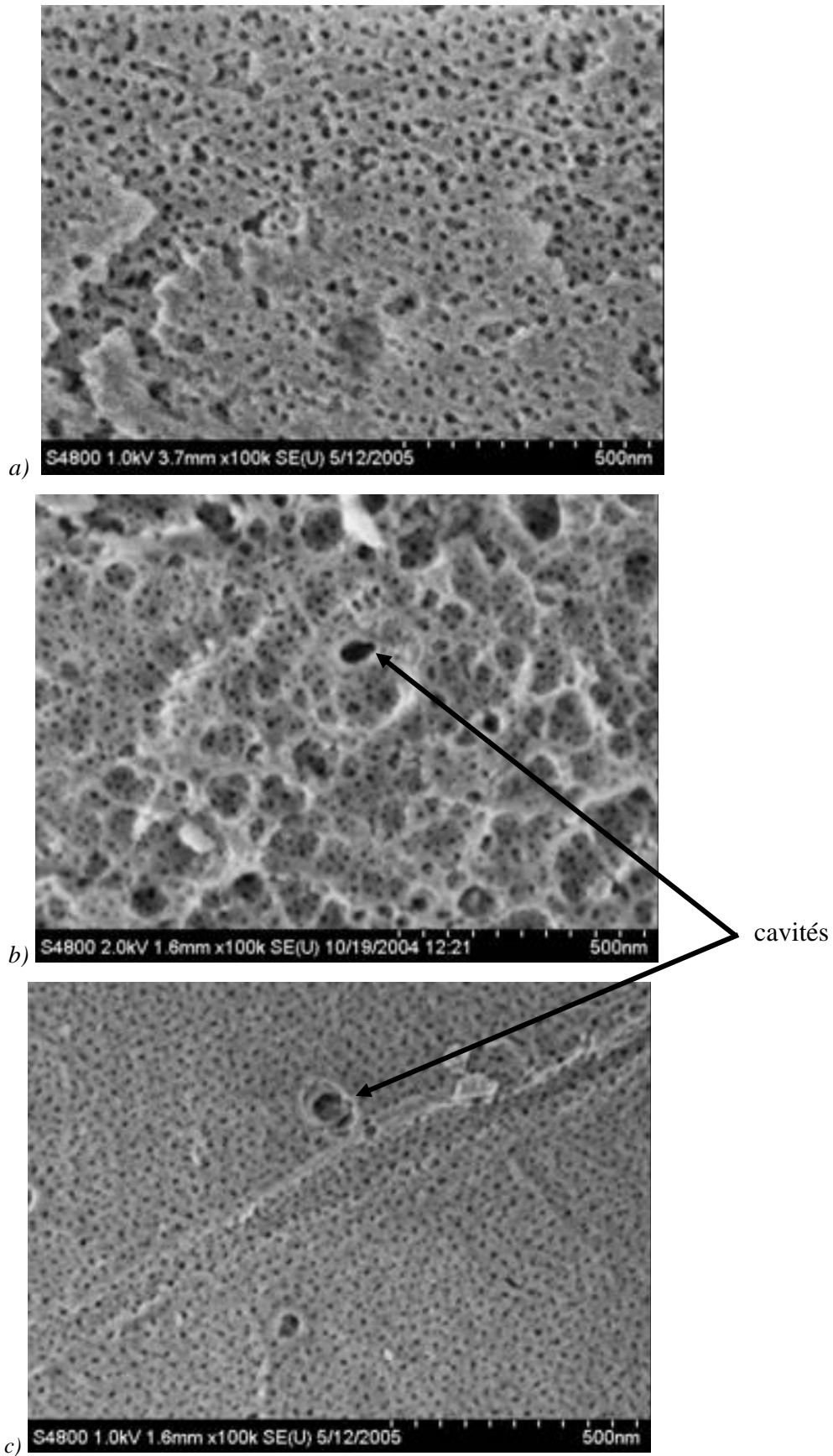
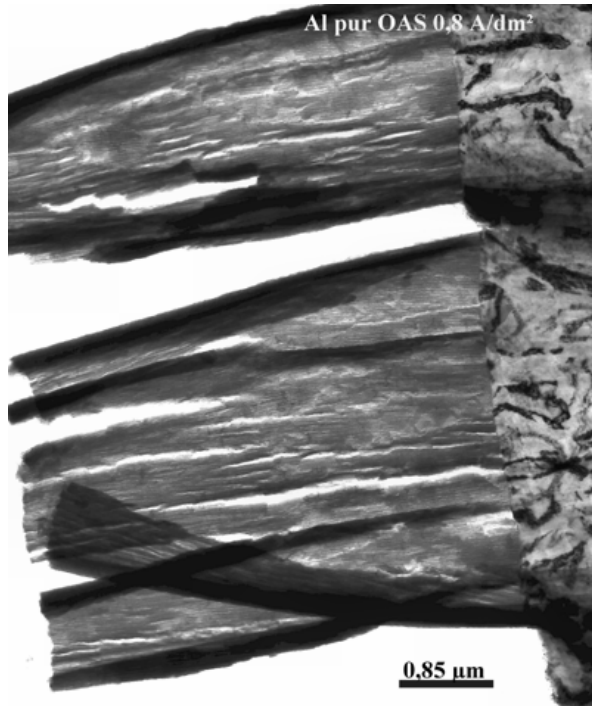


Fig. III.6 : Micrographies MEB FEG en surface d'une couche d'OAS sur les alliages (a) 1050, (b) 7175 et (c) 2214

III.3.2.b Observation des couches anodiques en section transverse

✓ Après anodisation, la couche d'oxyde anodique sur l'alliage 1050 a pu être observée par microscopie électronique à transmission après une préparation par microtomie puis amincissement ionique. Ces observations ont mis en évidence une morphologie duplex : une couche barrière compacte dont l'épaisseur a été estimée à une dizaine de nanomètres et sur laquelle une couche poreuse s'est développée.



(a)



(b)

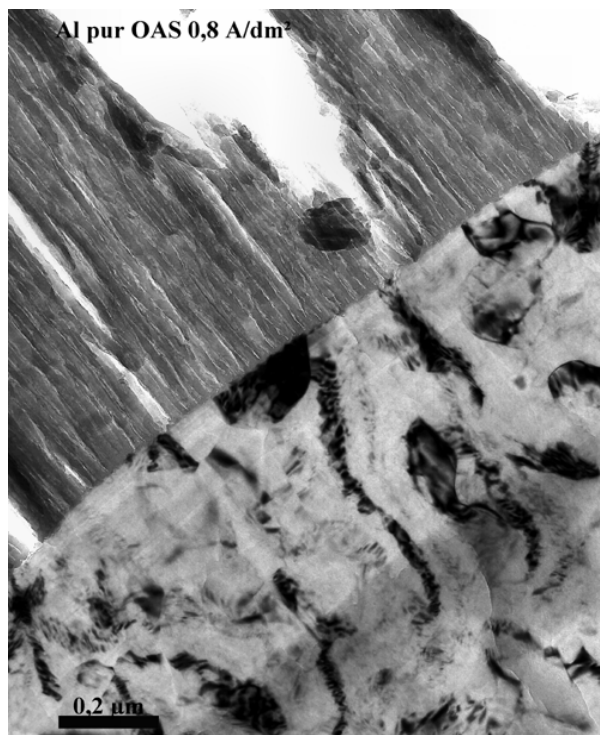


Fig. III.7 : Micrographies MET d'une couche d'oxyde anodique sur A 1050 préparée par microtomie (conditions d'anodisation :  $t=20\text{mn}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=180\text{g/L}$ ,  $i=0,8\text{ A/dm}^2$ ,  $15 < T < 20^\circ\text{C}$ )

La couche poreuse présente une structure colonnaire, comme le suggère la littérature pour les couches anodiques élaborées sur l'aluminium pur. Leur texture est régulière et organisée. Les pores sont des colonnes perpendiculaires au substrat et sont parallèles les unes aux autres.

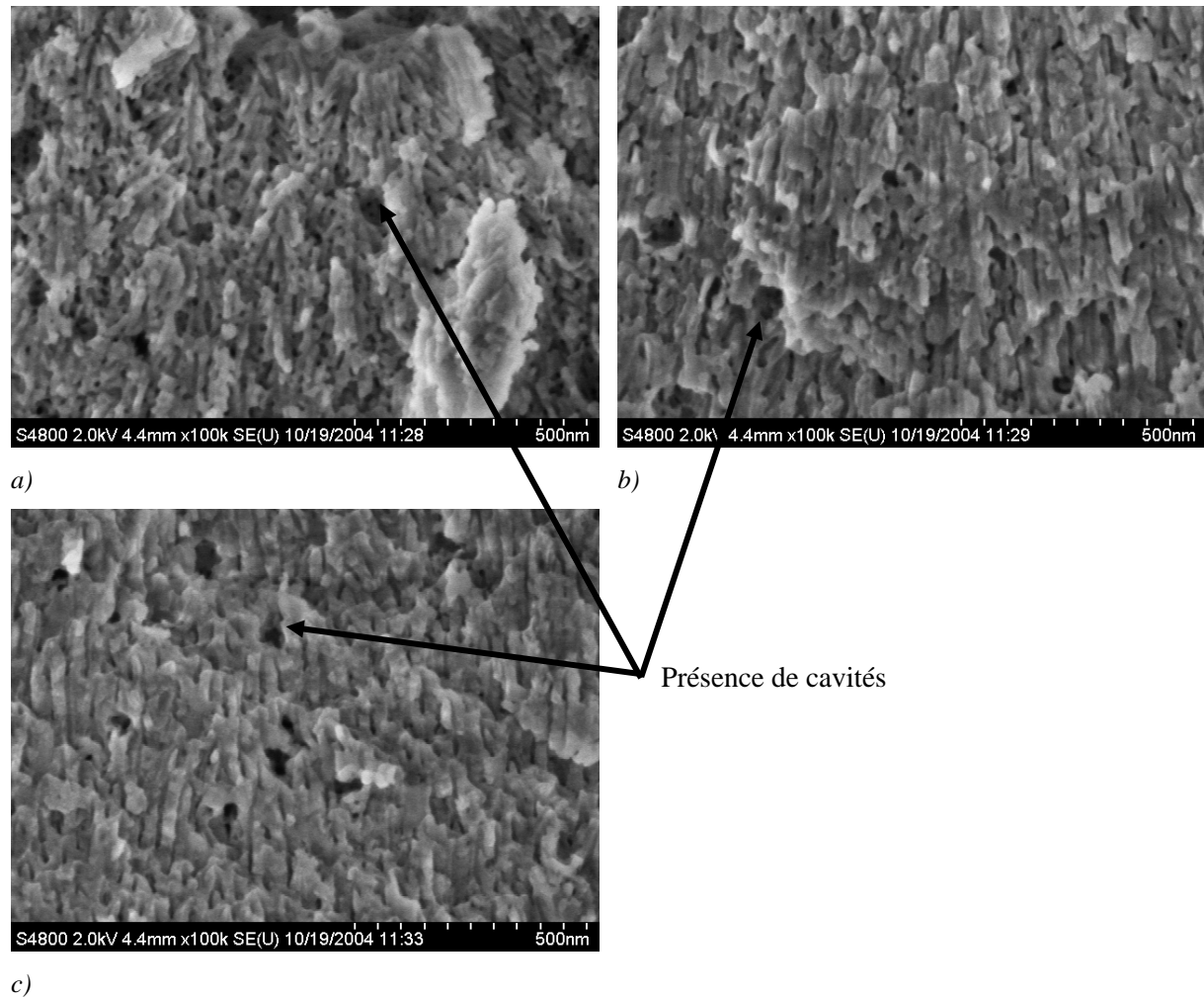


Fig. III.8 : Micrographies MEB FEG de A 7175 anodisé par OAS en fracture (a) du haut, (b) du milieu et (c) du bas de la couche

Pour les alliages de la série 7000, les micrographies III.8.a, b et c des échantillons fracturés montrent une structure quasi-colonnaire de la couche anodique sur toute l'épaisseur indiquant une croissance directionnelle de la couche. On peut également remarquer que les pores sont de plus en plus colonnaires lorsque l'on se rapproche du substrat (figure III.8.c). De plus, comme sur les micrographies en surface, on peut visualiser sur les faciès de fracture la présence de cavités dont les dimensions sont similaires à celles des phases intermétalliques grossières contenant le cuivre. Ceci s'explique par la dissolution préférentielle de certaines particules intermétalliques pendant l'anodisation dans le bain d'acide sulfurique.

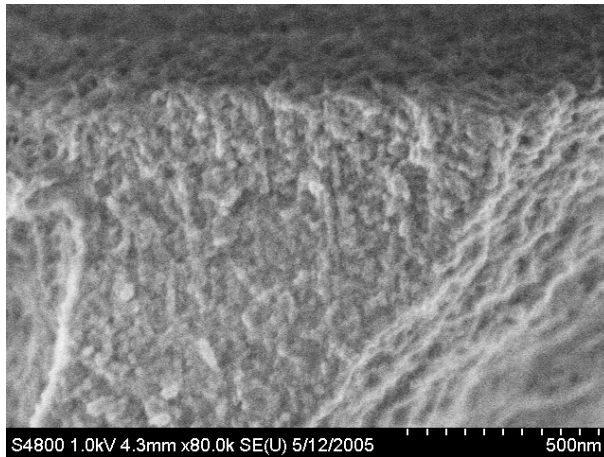


Fig. III.9 : Micrographies MEB FEG en fracture d'une couche d'A 2214 anodisée

Pour les alliages de la série 2000, la micrographie obtenue en fracture (figure III.9) montre que la couche poreuse ne présente pas une structure colonnaire, comme celle observée sur l'aluminium pur. La texture de cette couche poreuse apparaît irrégulière et désordonnée. Les pores sont des tubes enchevêtrés et non des colonnes perpendiculaires au substrat et parallèles les unes aux autres.

La taille des murs des cellules a été évaluée à l'aide de micrographie MEB en fracture, à l'exception des alliages des séries 2000 où les pores apparaissent totalement désordonnés. Elle est de l'ordre de 25 nm pour l'aluminium pur et d'environ 20 nm pour l'alliage 7175. Nous avons ainsi pu estimer le taux de porosité entre 4 et 8% pour une couche anodique (tableau III.1). Le détail du calcul est indiqué en annexe 1.

Alliage	Diamètre des pores (nm)	Epaisseur du mur des cellules (nm)	Taux de porosité (%)
1050	10	25	7,4
7175	6-7	20	4,8 / 6,1

Tableau III.1 : Taux de porosité estimé d'une couche anodique en fonction de l'alliage

Afin d'expliquer la différence de structure des couches anodiques en fonction du substrat, on peut se référer aux travaux de Wood et Brock [WOO] qui ont montré que le zinc, contenu dans les alliages des séries 7000, n'a qu'une influence mineure sur le développement du film d'oxyde tandis que les effets du cuivre, dont la teneur est relativement importante dans les alliages des séries 2000, sont catastrophiques. En effet, ces deux éléments d'alliage se retrouvent dans le film d'oxyde formé sur l'alliage mais, alors que le zinc a tendance à rester

dans le film, le cuivre est facilement rejeté dans l'électrolyte ce qui conduit à l'obtention de film très poreux [WOO]. Nous pouvons également expliquer cette différence de structure par la présence de cuivre dans l'alliage qui peut venir catalyser le dégagement d'oxygène durant l'anodisation (en effet le rendement d'anodisation est plus faible sur les alliages des séries 2000 que pour ceux des séries 7000). Donc le dégagement d'oxygène sur les alliages contenant du cuivre peut perturber la croissance régulière de l'oxyde.

#### III.4 Analyse chimique des couches d'oxyde anodique

Afin de déterminer la composition chimique de la couche d'oxyde anodique, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées.

Dans un premier temps, l'analyse élémentaire des couches a été réalisée par spectrométrie SDL et microsonde électronique de Castaing.

Le profil en fonction du temps d'abrasion réalisé par spectroscopie à décharge lumineuse d'une couche d'oxyde d'aluminium sur A 7175 élaborée en milieu sulfurique est présenté sur la figure III.10. L'analyse débute par la détection des éléments contenus dans la couche d'oxyde puis par ceux présents dans le substrat. Le signal décroissant de l'oxygène et celui croissant de l'aluminium au cours du temps d'analyse nous permettent de distinguer l'interface oxyde/substrat. Elle se situe à « environ 590 secondes d'analyse ». Les signaux du zinc, magnésium, cuivre (éléments de l'alliage 7175) sont très faibles lors de l'analyse de l'oxyde puis augmentent fortement lors de l'analyse du substrat.

L'élément soufre issu du bain d'acide sulfurique est présent dans toute l'épaisseur de la couche. L'intensité du profil en soufre reste relativement constante dans toute l'épaisseur de la couche avant d'augmenter à l'interface film/métal ou sans doute plus précisément à l'interface couche poreuse/couche barrière.

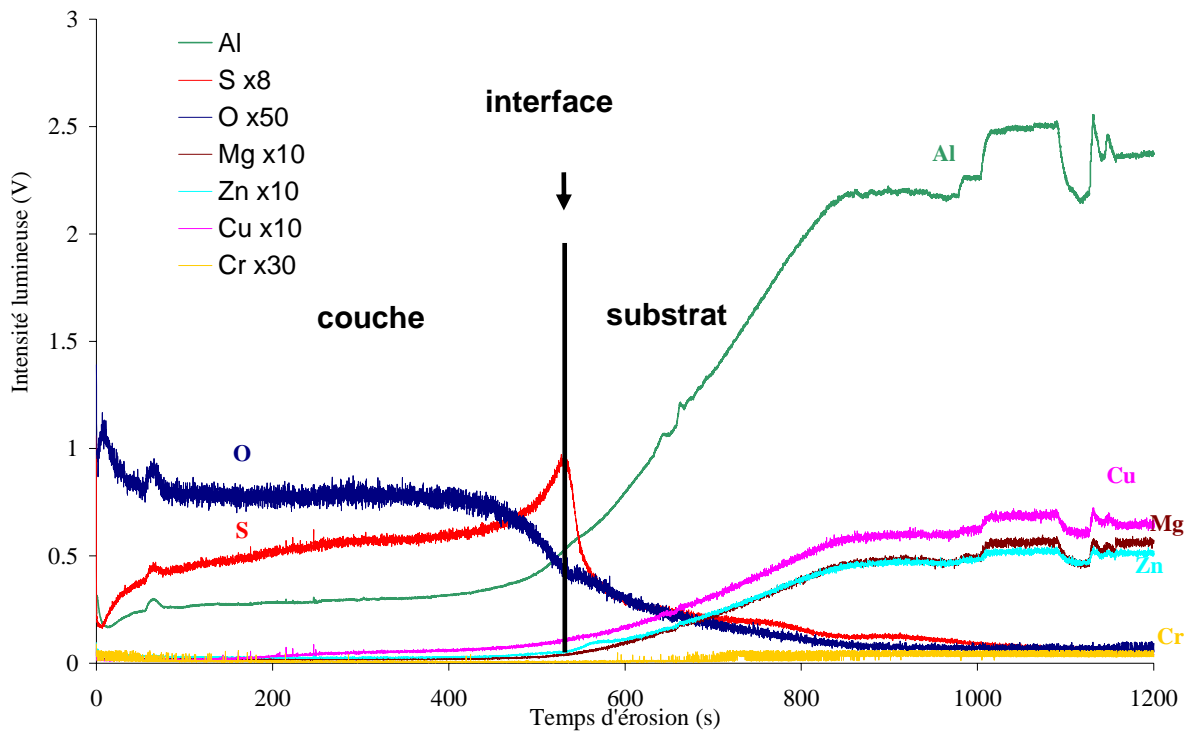


Fig. III.10 : Spectre SDL d'une couche anodique sur A 7175 élaborée en milieu sulfurique

Toutefois, des images X réalisées à la microsonde et par spectroscopie EDS montrent la présence de soufre sur toute l'épaisseur de la couche, mais sans augmentation à l'interface film/métal (figure III.11). Il semblerait donc que le pic de soufre mesurée par SDL soit un artefact, en raison d'un phénomène de « poussée » du soufre vers l'interface oxyde/métal lors du phénomène d'abrasion.

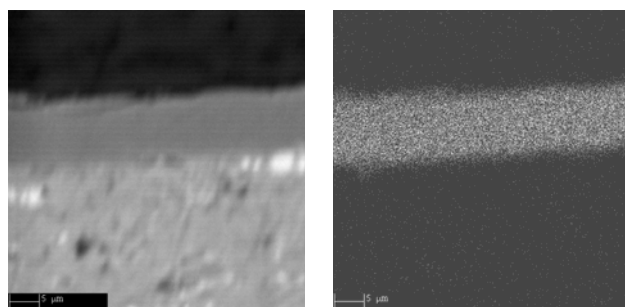


Fig III.11 : Images X réalisées à la microsonde (a) en vue générale et, (b) du soufre, d'une couche d'OAS sur A 7175

a)

b)

D'autre part, les mesures réalisées par spectroscopies infrarouge et Raman montrent que le soufre contenu dans la couche anodique est bien présent sous la forme d'ions sulfate issus du bain anodique d'acide sulfurique. En effet, la figure III.12 présente le spectre Raman d'une couche d'oxydation anodique sulfurique sur A7175. Les deux bandes à  $984\text{ cm}^{-1}$  et  $1054\text{ cm}^{-1}$



sont caractéristiques des élongations symétriques et antisymétriques des ions sulfate [KLO]. La déformation des ions sulfates est mise en évidence par la bande à  $625\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1557\text{ cm}^{-1}$  montre sans doute la présence de l'oxygène de l'air qui est piégé dans les pores.

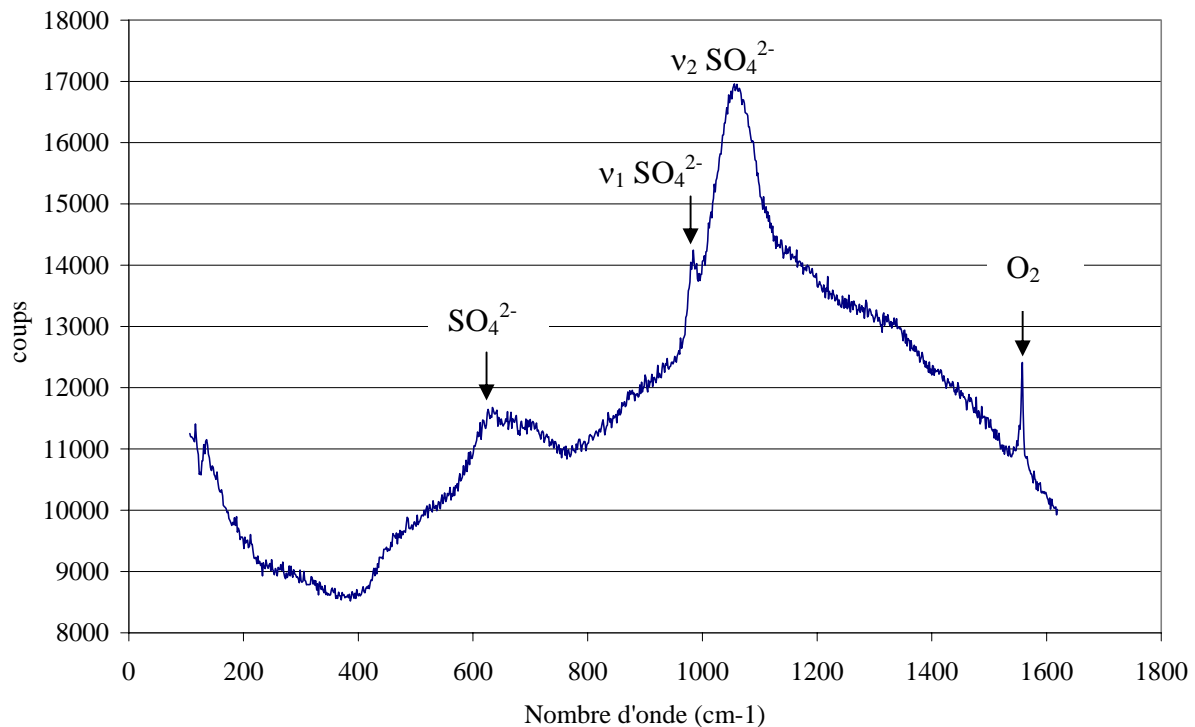


Fig. III.12: Spectre Raman d'une couche anodique sur A 7175 élaborée en milieu sulfurique

La spectroscopie infrarouge a également été utilisée afin de fournir des informations complémentaires à la spectroscopie Raman et à l'analyse par SDL (figure III.13).

- Nous observons une bande large entre  $3600$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux modes d'élongations des groupements OH. L'épaulement observé vers  $3060\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des groupements OH de la structure boehmite dans la couche anodique, d'après plusieurs études [MON].
- La bande à  $1620\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la présence d'eau dans la couche d'oxyde anodique. Toutefois, pour les alliages des séries 2000 et 7000, cette bande apparaît dédoublée. Nous observons en effet une bande à  $1630\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de molécules d'eau condensées dans un réseau de liaison hydrogène assez proche d'un état liquide et une autre bande à  $1580\text{ cm}^{-1}$  correspondant cette fois à des molécules d'eau vraisemblablement liées à un atome métallique (ici l'aluminium) par l'oxygène.
- Entre  $1250$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ , nous observons pour tous les alliages les bandes relatives aux modes d'élongation des ions sulfate, sulfate provenant de l'incorporation d'espèces issues du

bain anodique d'acide sulfurique et également les modes de phonons relatives aux oxyhydroxydes d'aluminium (boehmite et diaspore) [MON]. Les spectres ci-dessous révèlent une teneur en sulfate extrêmement importante impliquant une absorption très importante qui modifie la réflexion (effet de dispersion anormale des indices de réfraction) et qui par conséquent conduit à un « retournement » du spectre dans cette région. Ainsi, nous observons dans le cas de l'alliage 7175, l'élongation symétrique du sulfate à  $989\text{ cm}^{-1}$  et l'élongation anti-symétrique à  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Pour l'alliage 1050, seule l'élongation antisymétrique est visible et est décalée à  $1030\text{ cm}^{-1}$ . L'absence de l'élongation symétrique indique que les ions sulfate sont en configuration tétraédrique. De même pour les alliages des séries 2000, seule l'élongation antisymétrique est visible mais est observée à très bas nombre d'onde, inférieur à  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Ces différences prouvent que l'arrangement des ions sulfate est très différent en fonction de l'alliage. De plus, les bandes caractéristiques des sulfates sont moins intenses pour l'alliage 2214 ce qui signifie qu'il y a moins de sulfate incorporé dans la couche d'oxyde pour cet alliage vis-à-vis des alliages des séries 1000 et 7000. D'autre part, des bandes caractéristiques des octaèdres  $\text{AlO}_6$  de la boehmite sont généralement visibles dans cette région, mais la forte concentration en sulfate masque la présence éventuelle de ces bandes.

➤ D'autre part, pour A 1050, on observe entre  $2600$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  des oscillations périodiques de plus ou moins faibles intensités. Pour l'alliage 7175, on obtient un spectre IR relativement semblable à celui obtenu sur A 1050. Nous observons également des bandes périodiques dans la région  $2600 - 1700\text{ cm}^{-1}$  mais de plus faible intensité que celles obtenues pour l'aluminium 1050. Par contre, pour l'alliage 2024 on n'observe aucune bande périodique dans la région  $2600 - 1700\text{ cm}^{-1}$ . Ces différents résultats peuvent donc nous laisser supposer que les bandes périodiques observées dans les régions  $2600 - 1700\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la périodicité des pores.

➤ Enfin, nous pouvons constater que la ligne de base est décalée à basse fréquence. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce décalage :

- la présence de la bande correspondant à déformation des ions sulfates à  $600\text{ cm}^{-1}$
- la diffusion plus ou moins importante de la couche d'oxyde
- la présence de bandes de vibration due à la présence de tétraèdre  $\text{AlO}_4$  liées et non liées dans la structure.

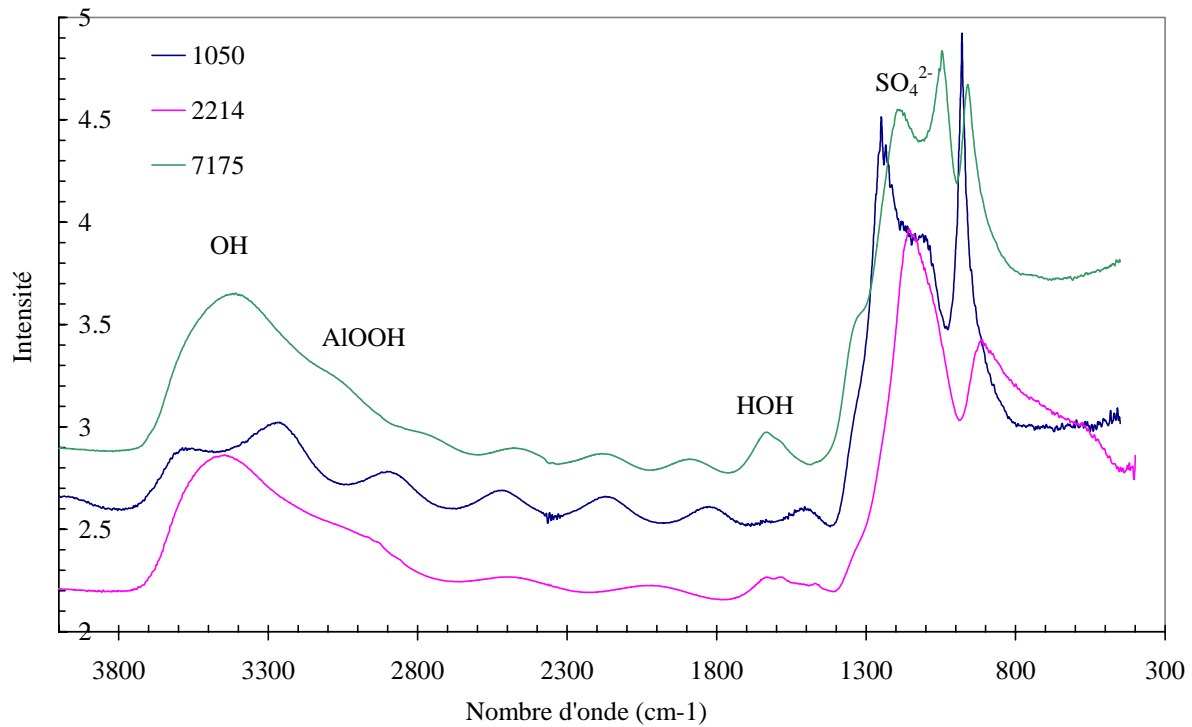


Fig. III.13 : Spectre IR d'une couche anodique élaborée en milieu sulfurique sur les 3 séries d'alliage

Dans un second temps, nous avons réalisé des analyses thermo différentielles afin de vérifier que la couche obtenue après anodisation est composée d'alumine comme le suggère la littérature [PEC]. Ainsi que le montre la figure III.14, cette étude a été réalisée sur des feuilles de A 1050 de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur anodisées en quasi-totalité afin qu'il reste le minimum d'aluminium métal pour que le pic thermodifférentiel de fusion de celui-ci ne vienne pas masquer les pics caractéristiques de la couche anodique.

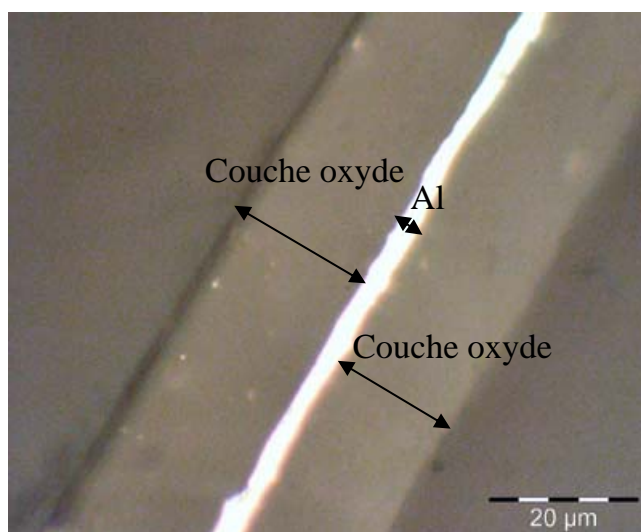


Fig. III.14 : Feuille d'aluminium de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de 99,0% de pureté anodisée ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 180 \text{ g/L}$ ,  $T = 17\text{-}18 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $i = 1,6 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 37 \text{ min}$ )

D'après la littérature, les hydroxydes d'aluminium peuvent être caractérisés par ATD grâce à un large pic endothermique correspondant à la déshydratation en alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , centré autour de 450 – 580 °C pour les oxyhydroxydes et centré autour de 300 – 380 °C pour les trihydroxydes [MAC]. Comme le montre la figure III.15, nous pouvons constater la présence d'un pic endothermique très large centré autour de 580 °C (correspondant au pic noté 1 sur la figure ci-dessous) associé à une perte en eau de 2 à 2,5% en masse pour une couche anodisée, qui est sans doute caractéristique de la transformation  $\gamma\text{AlOOH}$  en  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

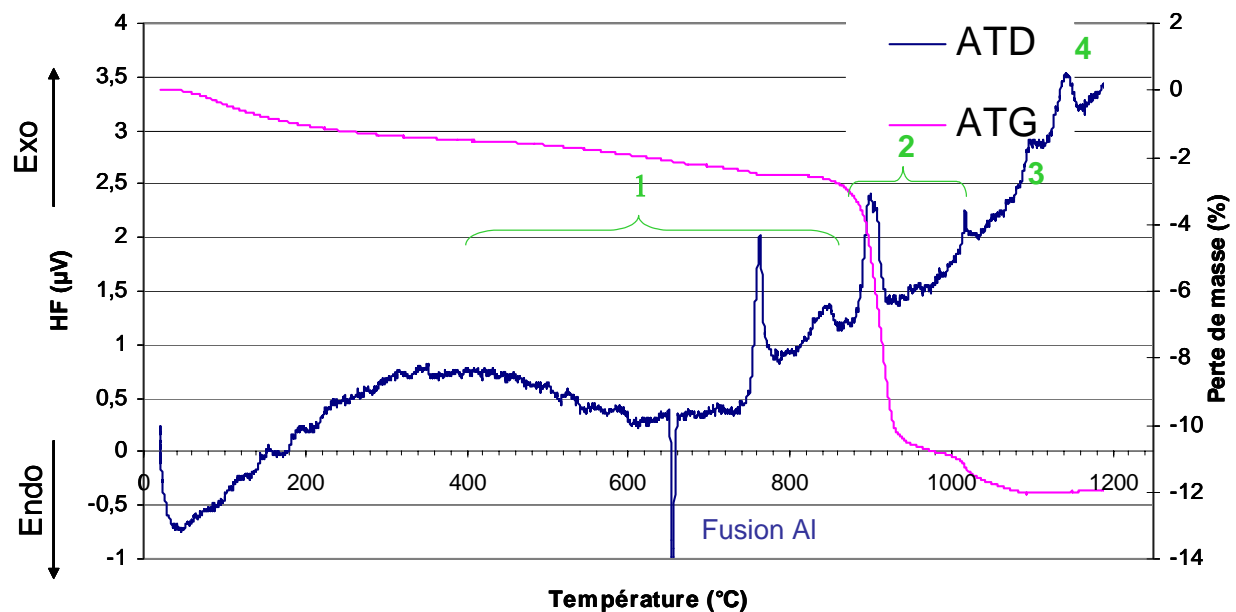


Fig. III.15 : Courbes ATD/ATG d'une feuille d'aluminium A 1050 anodisée en quasi-totalité

D'après K. Okada [OKA] plus les cristallites de boehmite sont de petite taille, plus le pic endothermique est large. Dans notre cas, le pic endothermique est très large ce qui laisse donc supposer que les cristallites sont de très petite taille. R.C. Mackenzie a également observé que les courbes ATD sont fortement modifiées avec la taille et le degré de cristallisation des cristallites de boehmite (figure III.16). Il a en effet observé un pic endothermique centré aux environs de 560°C pour une boehmite synthétique dont les cristallites sont de grande taille et sont fortement cristallisés. A l'inverse, pour des cristallites de petite taille et faiblement cristallisés, Mackenzie a observé 2 pics endothermiques assez large, le premier centré aux environs de 120°C et le second centré aux environs de 450°C.

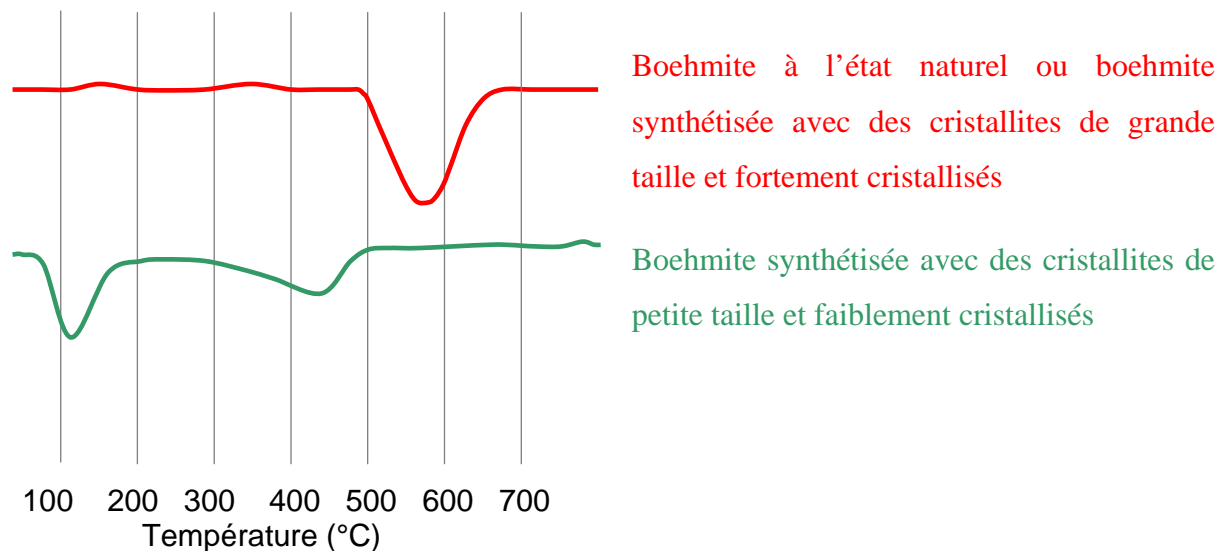


Fig. III.16 : Représentation de l'allure des courbes ATD de boehmite synthétisée en fonction de la taille et du degré de cristallisation des cristallites [MAC]

D'après ces résultats et si l'on suppose que la couche anodique formée sur une feuille d'aluminium est composée en partie de boehmite, alors celle-ci doit être constituée de cristallites de très petite taille et faiblement cristallisés.

Les thermogrammes ci-dessous révèlent également plusieurs pics exothermiques pour des températures supérieures à 750 °C et qui peuvent être spécifiques des transformations suivantes d'après la littérature:

- 850-930 °C :  $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta \text{ Al}_2\text{O}_3$  et  $\delta \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta \text{ Al}_2\text{O}_3$  (2) et (3)
- au dessus de 1000 °C :  $\theta \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$  (4)

Le pic endothermique centré à 660°C correspond à la fusion de l'aluminium qui n'a pas été anodisé.

Toutefois, R.C. Mackenzie indique que les pics exothermiques relatifs aux transformations  $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta \text{ Al}_2\text{O}_3$  et  $\delta \text{ Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta \text{ Al}_2\text{O}_3$  sont de faibles intensités, ce qui n'est pas le cas pour le pic exothermique obtenu à 900°C.

De plus, la courbe thermogravimétrique correspondante révèle à 900°C une perte de masse considérable à cette température, qui ne peut correspondre à la déshydratation des phases oxyhydroxyde ou hydroxyde d'aluminium. Il apparaît donc d'après ces analyses que la couche anodique n'est pas uniquement composée d'oxyhydroxyde d'aluminium ou boehmite.

De plus, après chaque transition mesurée par ATD, l'échantillon a été analysé par DRX. Il apparaît que jusqu'à 1065°C, seules les raies de diffraction caractéristiques de l'aluminium ont été observées. Au-delà de cette température l'alumine commence à cristalliser et à 1200°C, nous avons observé, en plus des raies de l'aluminium, les raies caractéristiques de l'alumine  $\alpha$ . G. Mariotto [MAR] a réalisé des analyses par DRX sur des gels de boehmite à différentes températures et jusqu'à 1200 °C. Il a observé en fonction de la température que la phase boehmite puis les alumines de transition, plus ou moins cristallisées, prédominent. Dans notre cas, l'oxyhydroxyde formé lors de l'anodisation est sans doute très mal cristallisé et / ou, formé de cristallites nanométriques. Cependant plusieurs essais de diffraction au microscope électronique à transmission ont également échoué à l'échelle de 5 à 10 nm.

Une étude thermique de poudres de différents oxyhydroxydes, oxyde et sulfate d'aluminium a été entreprise afin de conforter la conclusion que la couche anodique est composée en partie d'oxyhydroxyde d'aluminium amorphe, proche de la structure de la boehmite. Pour cette étude, nous avons utilisé des poudres de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  commerciales tandis que la boehmite  $\text{AlOOH}$  utilisée a été synthétisée suivant la méthode de Yoldas (dont la méthode de synthèse a été décrite dans le chapitre 1). Nous avons utilisé le tri-sec-butoxyde d'aluminium comme alkoxyde d'aluminium à raison de 1 mole pour 100 moles d'eau. La peptisation a été réalisée par ajout de 0,1 mole d'acide chlorhydrique. La composition de la poudre synthétisée a été vérifiée par diffraction des rayons X (le diffractogramme correspondant se trouve en annexe 2). Le thermogramme de la boehmite montre deux pics endothermiques, centrés autour de 120°C pour le premier et 380°C pour le second, relatifs à la transformation  $\gamma\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  ; ainsi qu'un pic exothermique aux environs de 1150°C relatif à la transformation  $\theta\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce thermogramme est très proche de celui décrit par R.C. Mackenzie pour une boehmite synthétique ayant des cristallites de très petite taille et faiblement cristallisés. Pour la poudre de trihydroxyde d'aluminium commerciale  $\text{Al}(\text{OH})_3$  on observe un pic endothermique mais qui est centré aux environs de 120 °C alors que nous pensions l'observer autour de 300-380°C d'après les résultats obtenus par R.C. Mackenzie pour les trihydroxydes (figure III.17). Le thermogramme relatif à la poudre d'alumine  $\alpha$  révèle un léger pic endothermique aux environs de 50°C, qui correspond vraisemblablement à une perte d'eau.

A la vue de ces thermogrammes, il semblerait que la couche anodique ne soit pas exclusivement composée de boehmite. Il peut y avoir un mélange d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (dans les murs de la couche) et de boehmite résultant de l'hydrolyse en surface du sulfate d'aluminium des pores. Ainsi les écarts des pics endothermiques observés pour les courbes ATD relatives à

de la boehmite et à celle d'une couche anodique peuvent s'expliquer si une partie de l'oxyde est composée d'alumine (figure III.19).

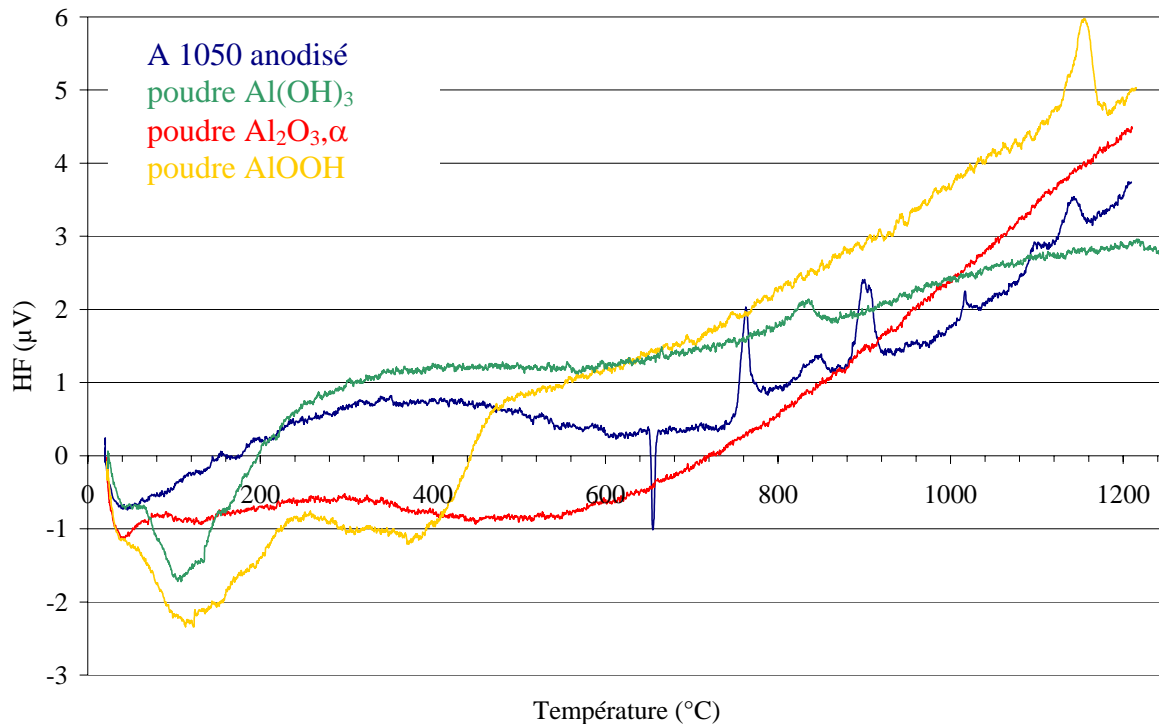


Fig. III.17 : Courbes ATD de poudres « d'alumines hydratées »

De plus, plusieurs boehmites synthétisées suivant la méthode de Yoldas en remplaçant le catalyseur HCl par  $H_2SO_4$  puis par  $H_3PO_4$  ont été analysées en ATD. Or, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, l'acide utilisé joue un rôle fondamental de catalyseur sur l'étape de peptisation. Les diffractogrammes correspondants sont présentés sur la figure III.18 et montrent que les produits synthétisés suivant la méthode de Yoldas sont tous composés de boehmite quel que soit l'acide utilisé. Le type d'anions (chlorure, sulfate ou phosphate) ne modifie pas ou modifie très peu la structure cristallographique de la boehmite.

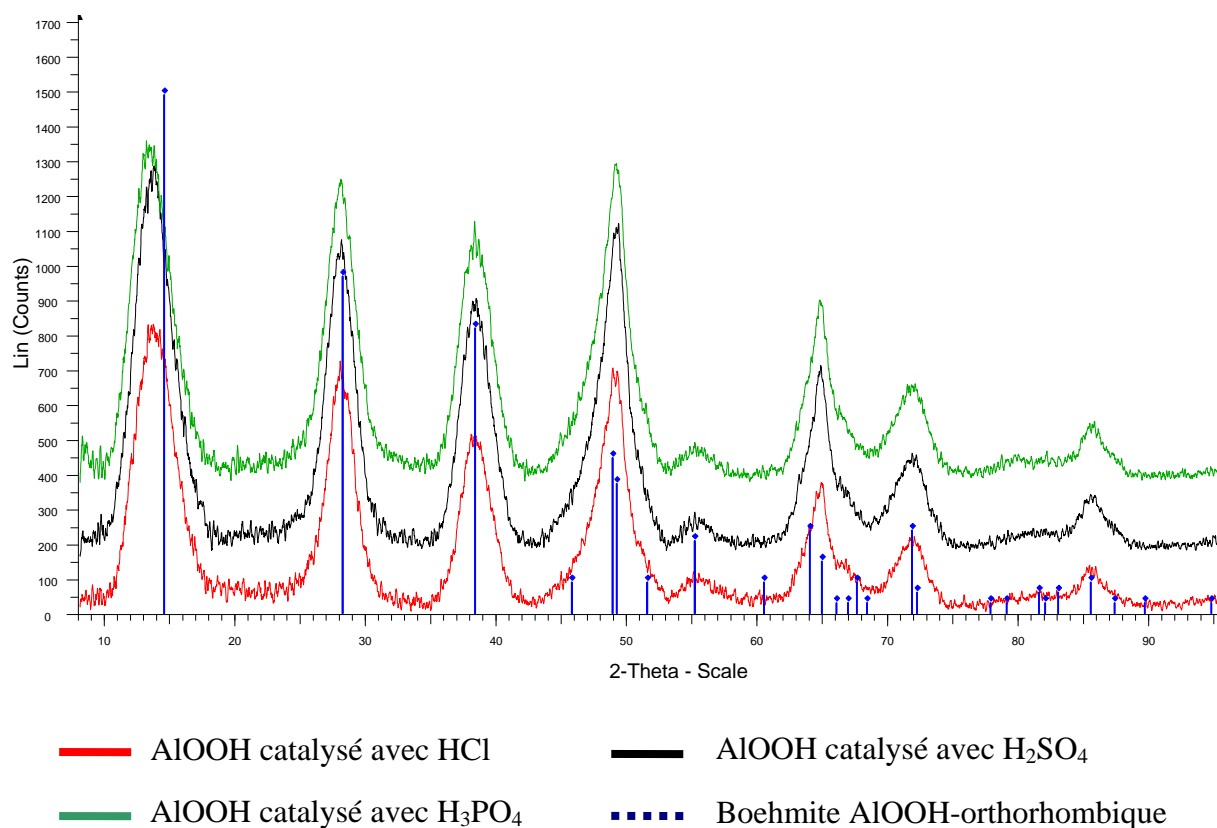
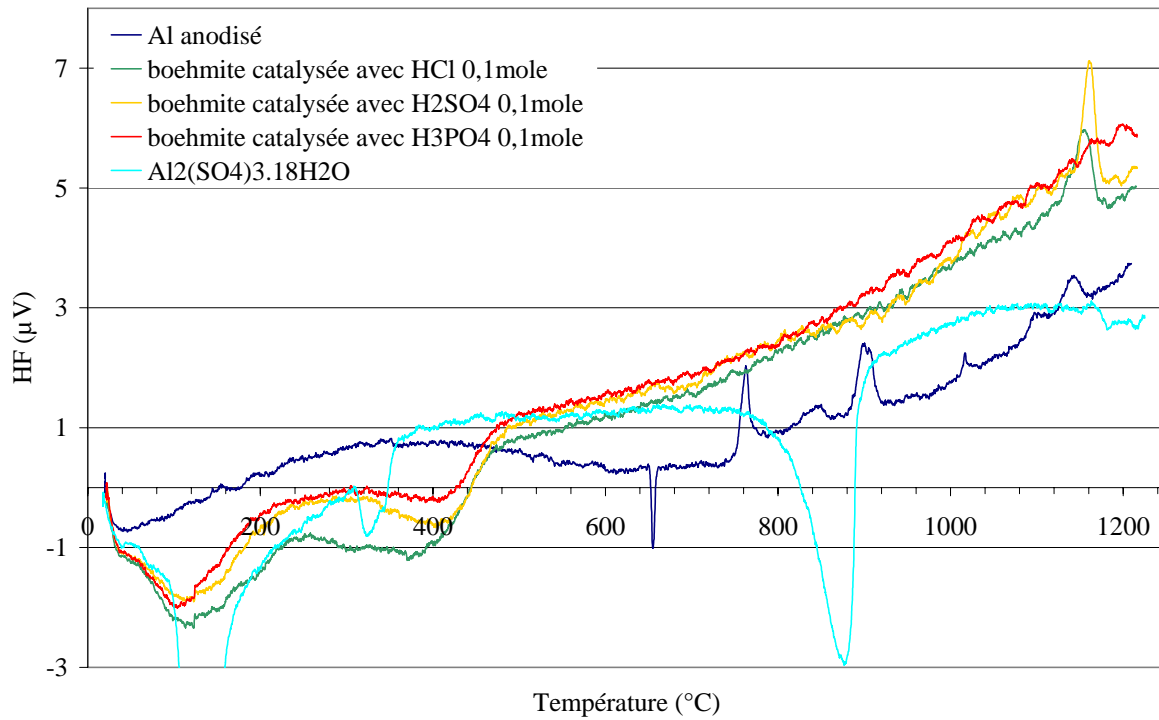


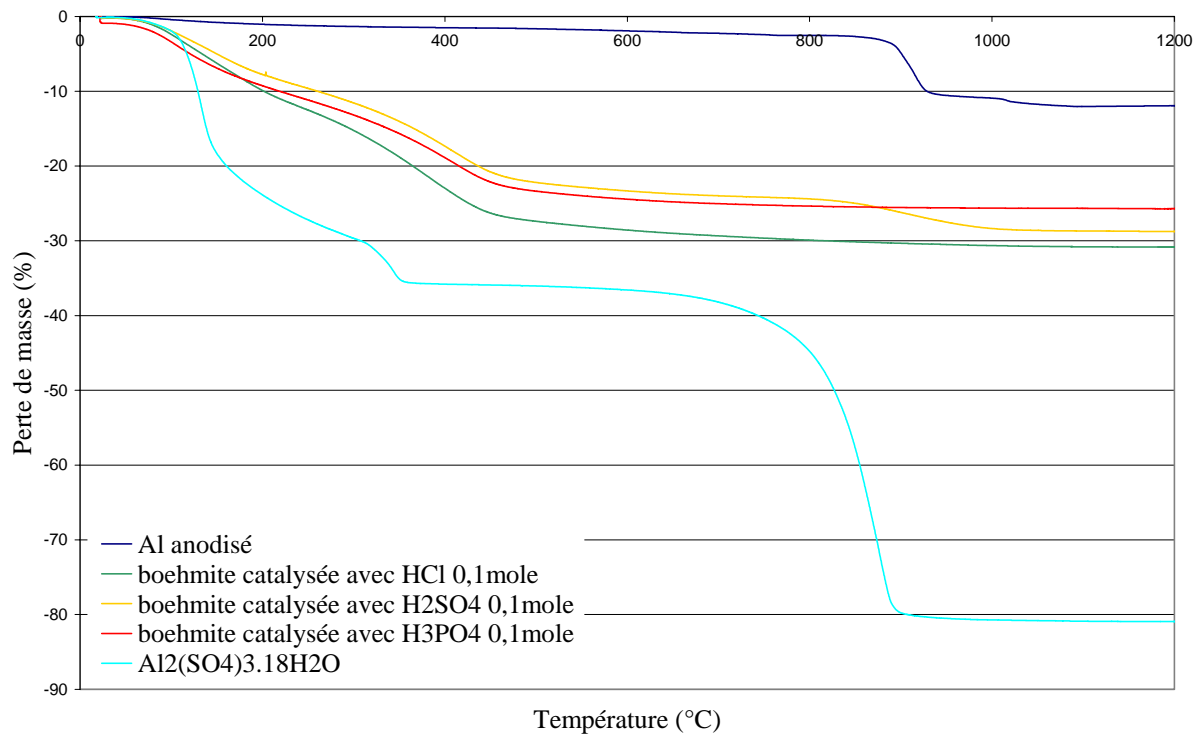
Fig. III.18 : Diffractogramme de la boehmite synthétisée suivant la méthode de Yoldas en fonction du catalyseur étudié

Comme le montre la figure III.19.a les courbes ATD de la boehmite ne sont également que très peu modifiées par le choix de l'acide. On peut retrouver sur ces thermogrammes les deux pics endothermiques centrés à 120 et 380°C ainsi que le pic exothermique centré à 1150°C. Par contre les courbes thermogravimétriques correspondantes sont différentes en fonction de l'acide choisi. Dans les cas de boehmite synthétisée avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme catalyseur on observe également une perte de masse aux environs de 900°C contrairement aux boehmites obtenues avec les catalyseurs HCl ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Cette perte de masse correspond donc vraisemblablement à la décomposition de l'ion sulfate.





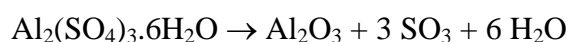
a)



b)

Fig. III.19 : Courbes a) ATD et b) ATG de boehmite synthétisée suivant la méthode de Yoldas en fonction du catalyseur utilisé

L'analyse thermogravimétrique de la poudre de sulfate d'aluminium commerciale  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  permet de clarifier l'interprétation de cette perte de masse à  $900^\circ\text{C}$ . En effet, à  $400^\circ\text{C}$  la perte de masse observée de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  est de l'ordre de 35% et correspond sans doute à la perte des 12 molécules d'eau non liées contenue dans  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . La seconde perte de masse, de l'ordre de 45% est observée à  $900^\circ\text{C}$  et correspond à la réaction suivante :



En tenant compte de la perte de masse à  $900^\circ$  mesurée pour la couche anodisée et de la réaction de décomposition précédente, la concentration en soufre dans la couche anodique peut être évaluée à environ 5%, ce qui est du même ordre de grandeur des mesures réalisées à la microsonde électronique.

De plus, le doublet de pics exothermiques à  $840^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  observés sur la courbe ATD de la couche d'oxyde anodique (figure III.19) semblerait correspondre à l'addition d'un pic endothermique due à la décomposition des ions sulfates (courbe ATD du sulfate d'aluminium) et d'un fort pic exothermique dû à un phénomène de réarrangement / recristallisation de l'oxyde conduisant à l'alumine  $\alpha$ .

Cette étude nous a donc permis de montrer que la couche d'oxyde anodique est composée d'un mélange d'un oxyde sec dans les murs et de boehmite dans les pores ou en surface de la couche avec incorporation importante de sulfate d'aluminium.

### III.5 Etude électrochimique des couches d'oxyde anodique

Les études électrochimiques ont été réalisées dans la cellule électrochimique à trois électrodes décrite au chapitre II. L'électrode de travail ( $14,5 \text{ cm}^2$ ) est constituée de l'alliage anodisé à étudier.

La corrélation entre les techniques électrochimiques et le test en brouillard salin fait l'objet de beaucoup de controverses. Ainsi, aucun test électrochimique ne s'est pour l'instant imposé pour remplacer le test en brouillard salin dont l'inconvénient majeur est la longueur, malgré la publication de plusieurs normes à ce sujet. Beaucoup de publications font état de mesures de SIE sur de longues périodes (20 à 30 jours), dont l'inconvénient est l'interprétation souvent délicate.

Pour cette étude, notre choix s'est porté sur un cycle électrochimique relativement court (environ 24 h) associant des techniques électrochimiques stationnaires et dynamiques au potentiel libre (ou de corrosion) et en condition anodique de piqûration. Les conditions du test sont détaillées au chapitre précédent.

### III.5.1 Caractéristique électrique de la couche

Les caractéristiques de la couche anodique ont été déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) à 20°C après 30 minutes d'immersion dans un milieu conducteur peu agressif ( $K_2SO_4$ , à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Les diagrammes de Bode des couches anodiques élaborées en milieu sulfurique pour les trois séries d'alliages sont présentés sur la figure III.20.

Les résultats obtenus sur les couches anodiques 7050 et 7175 ainsi que 2024 et 2214 étant similaires, nous avons choisi de ne présenter ici que ceux des alliages A 7175 et A 2214.

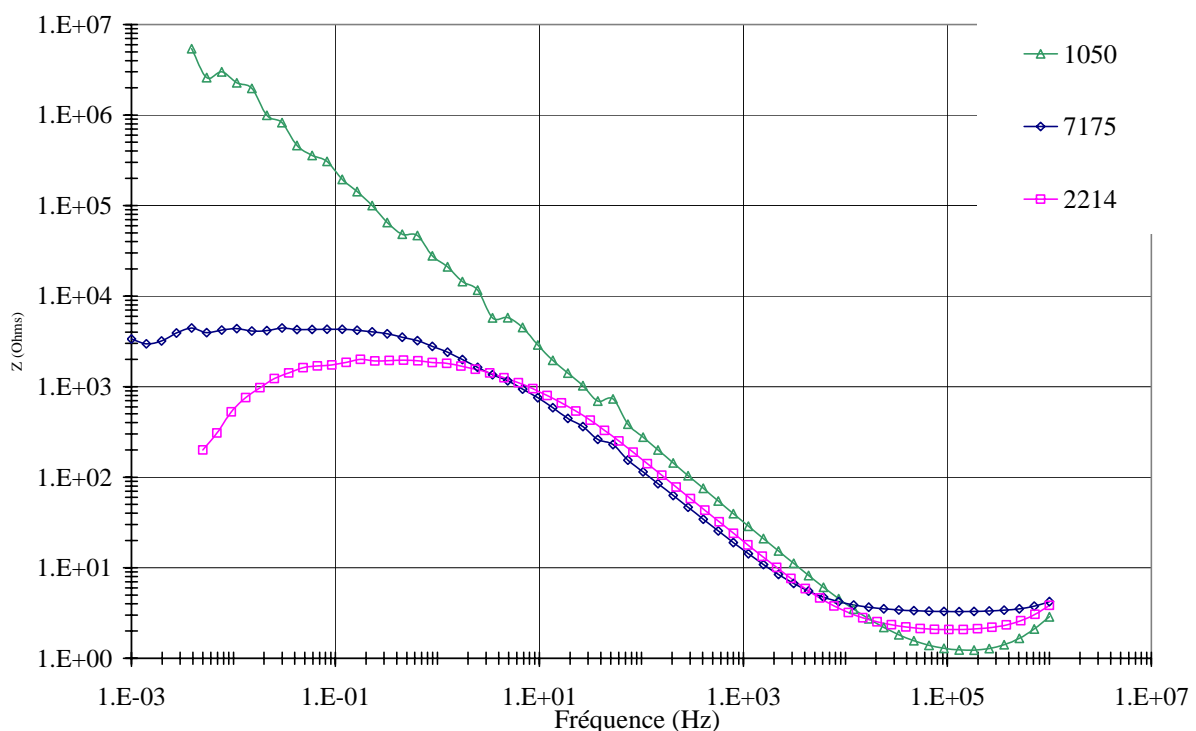


Fig. III.20 : Diagrammes de Bode obtenus après immersion pendant 30 minutes, en milieu  $K_2SO_4$ , sur les couches anodiques élaborées en milieu sulfurique pour les 3 alliages

Lorsque l'oxyde est non colmaté, la solution électrolytique pénètre facilement jusqu'à sa couche barrière. Le comportement électrochimique de la couche poreuse n'est donc pas détecté. L'impédance est ainsi associée au comportement électrique et capacitif de la couche

barrière [MOU]. Pour l'alliage 1050 (aluminium quasiment pur) on atteint une résistance de couche barrière ( $R_b$ ) de presque  $1.10^7 \Omega$ . Les valeurs de  $R_b$  pour A 7175 et A 2214 sont respectivement de  $3.10^3$  et  $2.10^2 \Omega$ . Ces plus faibles résistances de couche barrière impliquent une forte hétérogénéité de cette couche qui serait essentiellement liée aux défauts générés par la dissolution des précipités d'intermétalliques.

### III.5.2 Corrosion à potentiel libre

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier la tenue à la corrosion des couches anodiques en fonction de la série d'alliage. En milieu contenant des ions agressifs comme les ions chlorures, l'aluminium et son oxyde subissent essentiellement de la corrosion par piqûres [VAR].

Dans un premier temps, nous avons donc évalué la corrosion des couches anodiques à potentiel libre.

La figure III.21 présente la variation des potentiels libres pendant 24 heures dans NaCl 35 g/L pour les films d'oxyde anodiques élaborés sur les alliages 1000, 7000 et 2000.

- Pour les 3 séries d'alliages, après 24 heures d'immersion dans NaCl, les valeurs de potentiel libres (notés  $E_i$ ) sont de l'ordre de  $-1,10 \text{ V} \pm 0,02 \text{ V}$  par rapport à l'électrode au sulfate mercurique.
- Pour les alliages des séries 1000 et 7000, l'évolution des potentiels s'effectue avec de nombreuses oscillations pendant les 12 premières heures d'immersion.

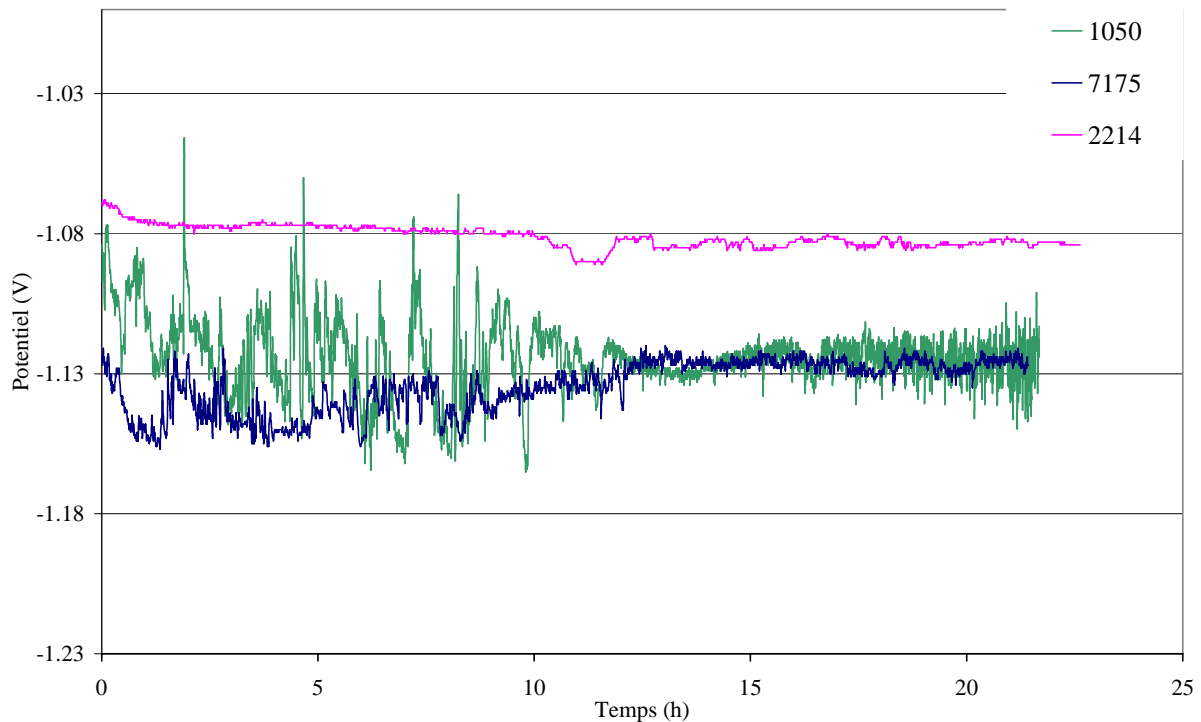


Fig. III.21 : Suivi de potentiel pendant 24 heures, en milieu NaCl 35 g/L pour les couches anodiques élaborées en milieu sulfurique pour les 3 alliages

Les spectres d'impédance représentés sur la figure III.22 montrent qu'après 30 minutes d'immersion dans NaCl 35 g/L, les diagrammes de Bode sont relativement semblables à ceux obtenus en milieu non agressif (figure III.20) pour les alliages 7175 et 2214. Il est à noter que ces alliages présentent déjà une résistance assez faible en milieu non agressif.

Par contre, la résistance de la couche barrière à basse fréquence de l'alliage 1050 commence à chuter en raison de l'action complexante des ions  $\text{Cl}^-$  vis-à-vis des cations  $\text{Al}^{3+}$  de la couche.

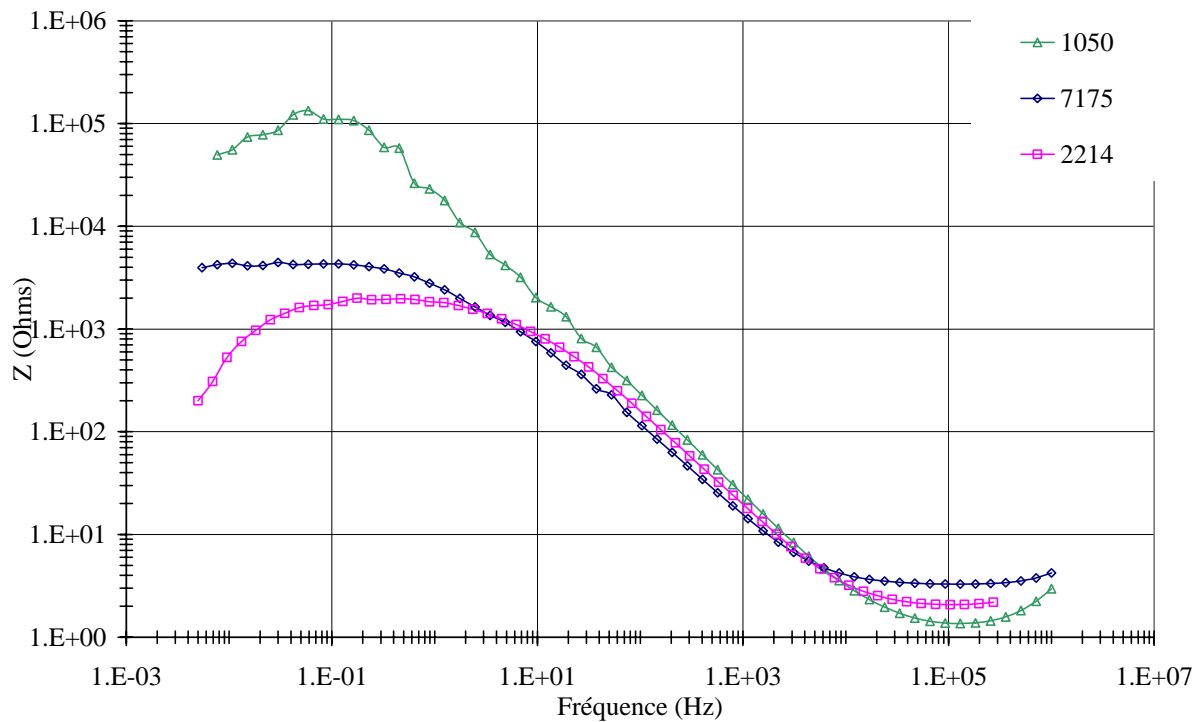


Fig. III.22 : Diagrammes de Bode obtenus après immersion pendant 30 minutes, en milieu  $\text{NaCl}$  35 g/L pour les couches anodiques élaborées en milieu sulfurique pour les 3 alliages

Après 24 heures d'immersion en milieu agressif, les spectres SIE de la figure III.23 montrent une faible chute des résistances  $R_b$  à basse fréquence, ce qui implique donc une piqûration de la couche barrière. Cette diminution est plus marquée dans le cas de l'alliage 7175 indiquant une attaque plus importante de la couche barrière due à l'attaque des ions chlorures.

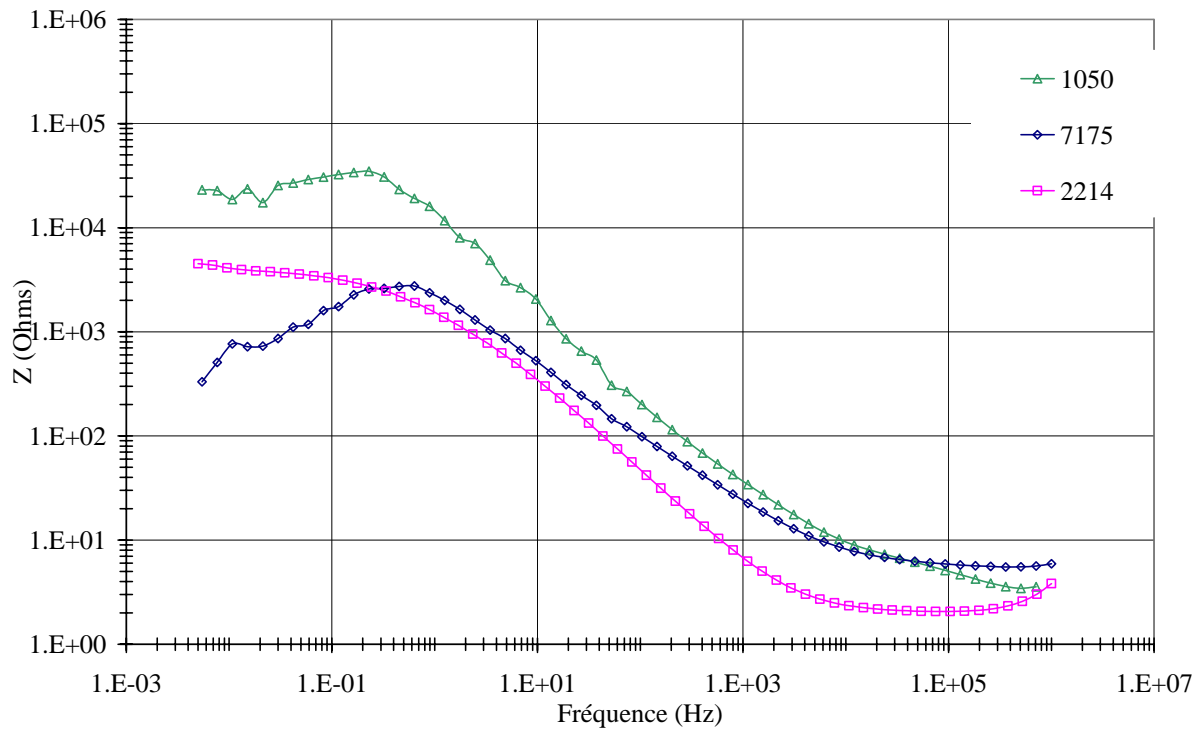


Fig. III.23 : Diagrammes de Bode à potentiel libre obtenus après immersion pendant 24 heures, en milieu NaCl 35 g/L pour les couches anodiques élaborées en milieu sulfurique pour les 3 alliages

### III.5.3 Evaluation de la sensibilité à la piqûration anodique

Les techniques de voltammétrie et chronoampérométrie ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique à potentiel imposé vont nous permettre d'évaluer la sensibilité à la piqûration anodique. Après avoir regardé par SIE la corrosion à potentiel libre, une exploration en potentiel est effectuée. Un balayage linéaire de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  est réalisé depuis le potentiel libre  $E_i$ , vers le domaine anodique jusqu'à atteindre environ  $-0,85 \text{ V}$  par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux.

La figure III.24 présente les courbes intensité-potentiel ( $\text{Log } I = f(E)$ ) pour les films d'oxyde anodique sur les 3 séries d'alliage. Les courbes  $i=f(t)$  pour ces mêmes couches sont présentées à la suite sur la figure III.25.

Les courbes intensité potentiel pour les couches anodisées sur A 1050 et A 7175 présentent un courant anodique très élevé lors de la polarisation, ce qui est le résultat d'une piqûration quasiment immédiate. Ces observations sont un peu surprenantes puisque les couches élaborées sur les alliages 1050 et 7175 possèdent moins de défauts de surface que celles obtenues sur les alliages des séries 2000, par conséquent on s'attendait à observer un meilleur comportement vis-à-vis de la corrosion pour les alliages des séries 1000 et 7000. Cependant

les couches formées sur les alliages de la série 2000 possèdent des pores très tortueux avec une orientation très irrégulière, ce qui constitue sans doute une barrière efficace à la diffusion des ions corrosifs vers le métal.

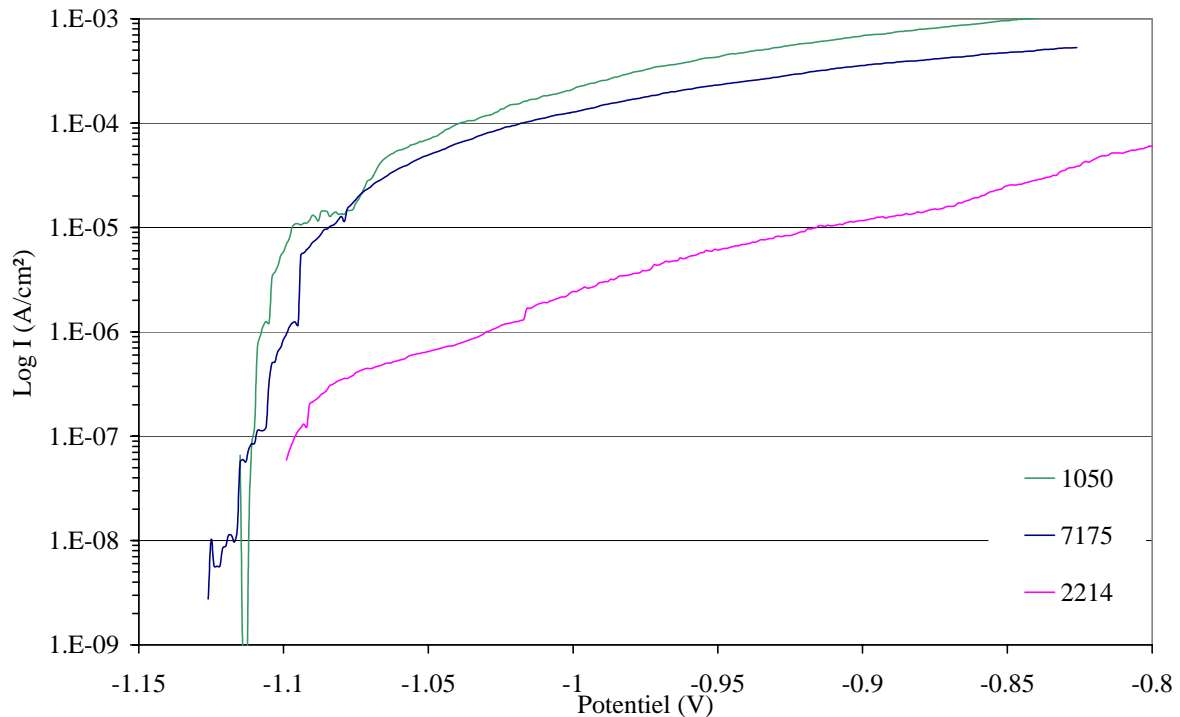


Fig. III.24 : Voltammétrie de -1,15 à -0,85 V en milieu NaCl 35 g/L pour les couches anodiques élaborées en milieu sulfurique pour les 3 alliages (après l'étape 3 du cycle électrochimique)

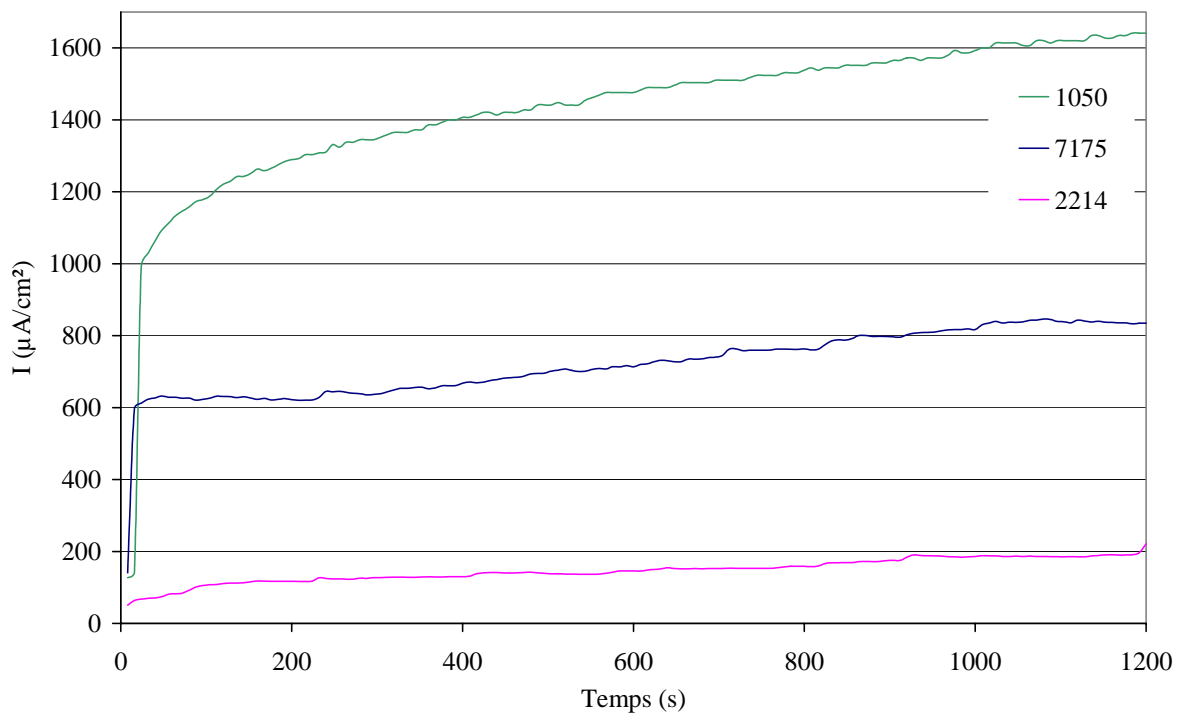


Fig. III.25 : Chronoampérométrie à -0,85 V pour les couches anodiques élaborées en milieu sulfurique pour les 3 alliages (après l'étape 4 du cycle électrochimique)



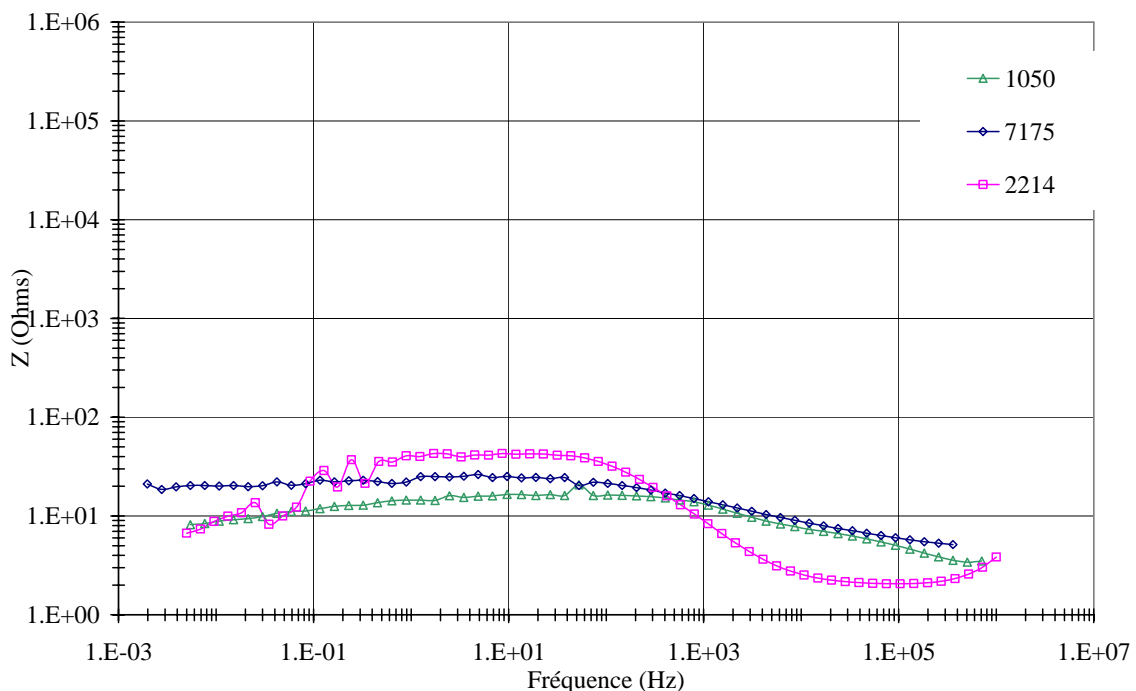


Fig. III.26 : Diagrammes de Bode à potentiel imposé de  $-0,85$  V en milieu NaCl 35 g/L pour les couches anodiques élaborées en milieu sulfurique pour les 3 alliages (après l'étape 5 du cycle électrochimique)

Cependant, malgré un meilleur comportement de l'alliage 2214, les mesures d'impédance à un potentiel imposé de  $-0,85$  V révèlent que, quel que soit l'alliage, les résistances des couches barrières sont très faibles (quelques dizaines de ohm). Ainsi les couches d'oxydes sont complètement piquurées sous ce potentiel, ce que nous avons confirmé par des observations visuelles.

Après une restabilisation du potentiel pendant 15 minutes (figure 27), un nouveau spectre d'impédance à potentiel libre est réalisé afin de juger d'une éventuelle repassivation des couches. Nous pouvons observer sur la figure III.28 une augmentation des résistances de couche barrière à basse fréquence par rapport aux diagrammes de Bode réalisés à  $-0.85$  V. Toutefois on peut remarquer que l'augmentation de  $R_b$  due sans doute à un phénomène de cicatrisation est plus marquée pour les alliages 1050 que pour les alliages 7175 et 2214. Pour les alliages 7175 et 2214, on observe également la présence d'une résistance de couche poreuse à moyenne fréquence ( $10^3$  Hz). Ainsi un phénomène d'autocolmatage ou de cicatrisation après piqûration est observé en milieu chlorure, mais reste très limité et ne conduit pas à une augmentation substantielle des caractéristiques électriques de couches piqûrées.

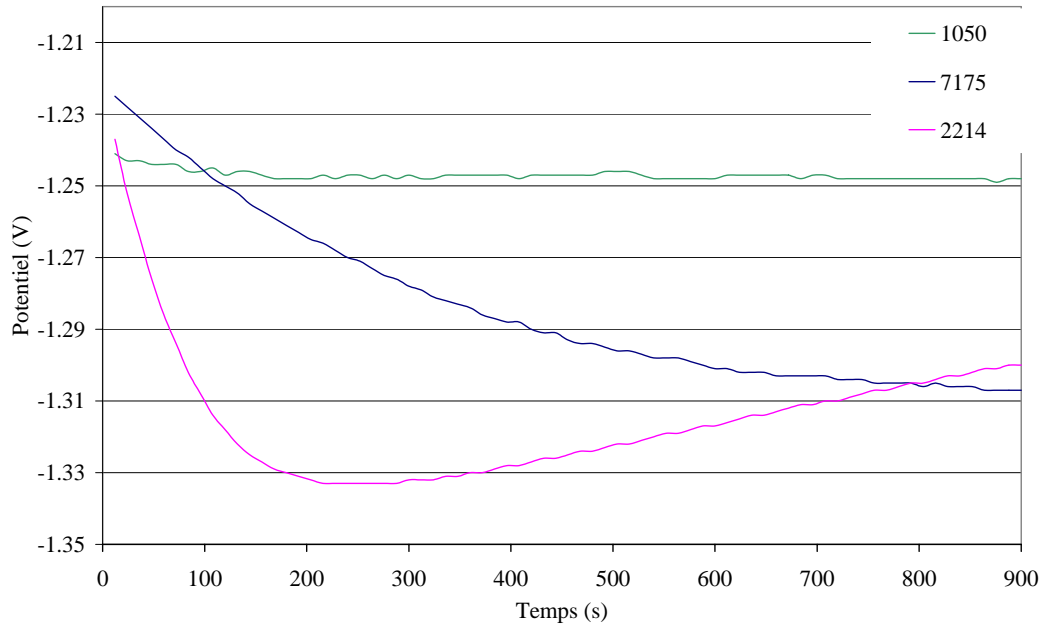


Fig. III.27 : Suivi du potentiel pendant 15 minutes en milieu NaCl 35 g/L pour les couches anodiques élaborées en milieu sulfurique pour les 3 alliages (après l'étape 6 du cycle électrochimique)

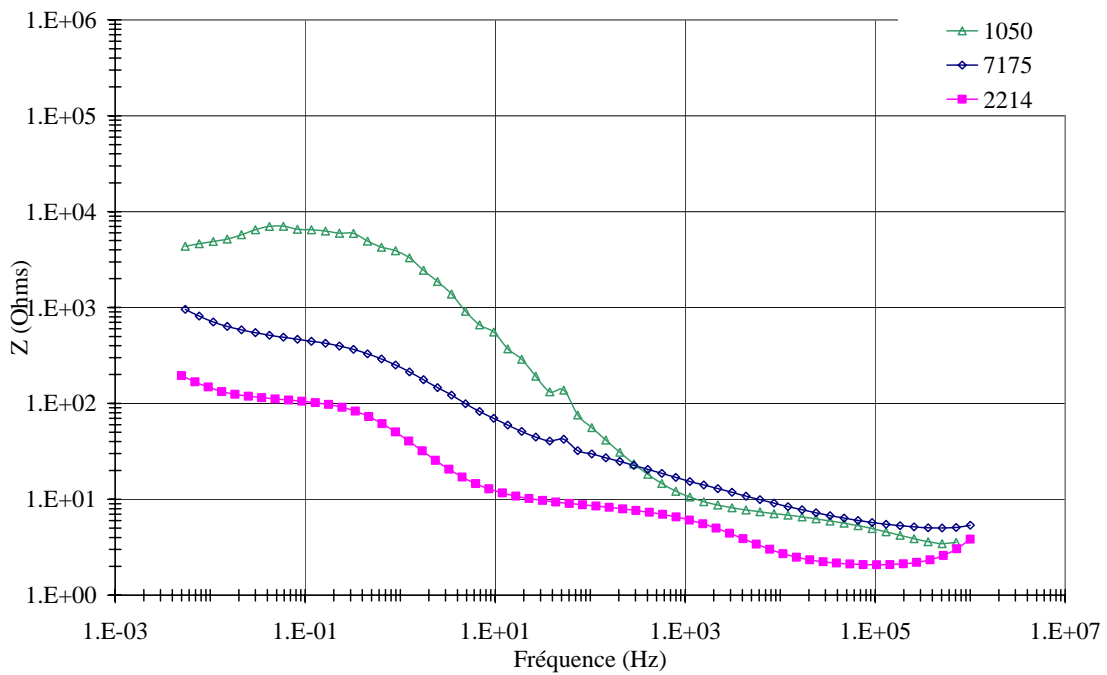


Fig. III.28 : Diagrammes de Bode à potentiel libre obtenus en milieu NaCl 35 g/L pour les couches anodiques élaborées en milieu sulfurique pour les 3 alliages (après l'étape 7 du cycle électrochimique)

## Bilan

Ce chapitre nous a permis d'étudier l'élaboration des couches anodiques de type poreux sur les alliages des séries 1000, 7000 et 2000 en milieu sulfurique et d'examiner les propriétés chimiques de ces couches d'oxyde.

### III.6 Structure de l'oxyde

D'après la littérature, le moteur de croissance du film d'oxyde lors de l'anodisation est à la fois la migration ionique à l'interface métal/oxyde, un phénomène de dissolution de la couche en fond de pores et de reprecipitation à l'interface oxyde/électrolyte. Ce phénomène de reprecipitation ou déposition a été montrée indirectement en raison de la possibilité d'incorporer différents anions (tungstates, molybdates) dans la couche. L'élaboration de couches anodiques de type poreux peut aussi être décrite en trois principales étapes en fonction du temps qui ont été exposées au chapitre I. La littérature fait état d'une structure de couche composée exclusivement d'alumine  $Al_2O_3$ . Les différentes analyses que nous avons réalisées nous ont montré que la composition de la couche anodique est très dépendante de l'incorporation des éléments issus de l'électrolyte. Dans notre étude, il s'agit exclusivement de l'ion sulfate.

Les techniques de caractérisation chimique utilisées ont mis en évidence :

- la présence de l'élément soufre, issu du bain anodique d'acide sulfurique, sous forme d'ions sulfates  $SO_4^{2-}$ . La teneur en soufre est d'environ 5% massique d'après les analyses réalisées par ATD/ATG.
- La présence de groupements OH et de molécules d'eau plus ou moins liées à structures,
- Une forte suspicion de présence de groupement tétraédrique  $AlO_4$ , caractéristique d'une alumine dite de transition de type alumine gamma.

La présence d'une seule alumine sèche  $Al_2O_3$  est à exclure car les bandes de vibration infrarouge des groupements OH de l'aluminium anodisé ne correspondent pas à des groupements hydroxyles de surface des aluminés de transition. De même, il semble impossible que la couche soit exclusivement composée d'oxyhydroxyde d'aluminium  $AlOOH$  de type boehmite car la perte en eau mesurée sur l'oxyde anodisé est trop faible.

Il faut donc s'orienter vers une structure duplex contenant à la fois un oxyde sec amorphe de type alumine gamma, et un oxyhydroxyde d'aluminium de type boehmite sans doute présent

en surface des pores. Les ions sulfates sont sans doute distribués de manière homogène dans toute la structure de la couche. En effet, le taux de porosité est trop faible pour imaginer que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sont présents uniquement sous forme de sulfate d'aluminium plus ou moins hydrolysé dans les pores. De plus, la cristallisation de la couche en température intervient uniquement lors de la libération du soufre sous forme de  $\text{SO}_3$ . Cela tend à indiquer que l'insertion d'ions sulfate dans l'oxyde est intimement lié à son caractère amorphe.

La couche d'oxyde anodique est donc vraisemblablement composée d'un mélange d'un oxyde sec (alumine) dans les murs et de boehmite dans les pores ou en surface de la couche avec incorporation importante de sulfate d'aluminium.

### III.7 Comportement en corrosion des couches anodisées

La caractérisation morphologique par MET et MEB FEG nous a permis de montrer que la couche anodique formée sur de l'aluminium pur se caractérise par une microstructure régulière avec des pores perpendiculaires au substrat comme indiqué dans la littérature. Cette structure régulière peut être complètement modifiée par les éléments d'alliages.

En effet, les alliages des séries 2000 présentent une microstructure avec apparition de phases intermétalliques qui ont été décrites : Al-Cu, Al-Fe-Cu-Mn-Si (caractère cathodique) et Al-Cu-Mg (caractère anodique). Du fait de la présence de ces particules anodiques, des réactions annexes à l'oxydation de l'aluminium ont lieu, parasitant la croissance de l'oxyde (dissolution des phases anodiques avec dégagement d'oxygène). Les particules cathodiques induisent la présence de nombreux défauts (trous/cavités) à la surface des oxydes. Ainsi la réactivité des phases intermétalliques conduit à une forte déstructuration de la couche poreuse. Elle ne dispose pas de pores cylindriques perpendiculaires au substrat et parallèles les uns aux autres. Elle présente plutôt une structure où les pores apparaissent fortement enchevêtrés.

Pour les alliages de la série 7000, les phases intermétalliques Al-Zn-Mg, Al-Cu-Mg-Zn (caractère cathodique) et Al-Mg-Si (caractère anodique) ne modifient que légèrement la morphologie de la couche anodique. En effet, nous observons une structure de couche quasiment colonnaire. Seules quelques cavités à la surface de l'oxyde sont présentes et correspondent au déchaussement des particules cathodiques ou à la dissolution des particules anodiques.

La formation de trous et plus généralement de défauts dans la couche d'oxyde des alliages 2000 et 7000 expliquent le mauvais comportement de ces alliages anodisés en milieu chlorure, mais aussi un comportement résistif plus faible en milieu non corrosif ( $K_2SO_4$ ) que celui de l'aluminium 1050 anodisé. Cependant la morphologie atypique très tortueuse de la couche anodisée sur les alliages 2000 constitue une barrière plus efficace que les morphologies colonnaires et très régulières observées sur les couches des alliages 1000 et 7000

Néanmoins, l'étude de la corrosion à potentiel libre des couches d'oxydes anodiques a révélé une diminution de l'homogénéité de la couche barrière pour les 3 séries d'alliage au bout de 24 heures d'immersion. Nous avons également pu observer une piqûration totale des couches lors de l'essai de piqûration anodique à  $-0,85V$ . Toutefois les couches anodiques ont une légère tendance à la repassivation par un mécanisme d'autocolmatage ou de cicatrisation après plusieurs heures d'immersion dans du chlorure de sodium.

## Références Bibliographiques

- KLO** J.T. Kloprogge, R.L. Frost, *Raman microscopy study of basic aluminum sulfate*, Journal of Materials Science 34 (1999), 4199-4902
- MAC** R.C. Mackenzie, *Differential thermal analysis*, Academic Press 1 (1970), 280-285
- MAR** G. Mariotto, E. Cazzanelli, G. Carturan, R. Di Maggio et P. Scardi, *Raman and x-ray diffraction study of boehmite gels and their transformation to  $\alpha$  - or  $\beta$  -alumina*, Journal of solid state chemistry 86 (1990), 263-274
- MON** C. Monterra, G. Magnacca, *A case study : surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as study by vibrational spectroscopy of adsorbed species*, Catalysis Today 27 (1996), 497-532
- MOU** V. Moutarlier, *Contribution au remplacement du chrome hexavalent dans les procédés d'anodisation: électrolytes d'acide sulfurique contenant des inhibiteurs de corrosion*, Thèse de l'UFR des sciences et techniques de l'université de Franche-Comté (2003)
- OKA** K.Okada, T.Nagashima, Y. Kameshima et A.Yasumori, *Effect of crystallite size on the thermal phase change and porous properties of boehmite*, Journal of colloid and interface science 248 (2002), 111-115
- PEC** Société de vente Pechiney, *l'anodisation de l'aluminium et de ses alliages* (1973) 23
- SNOa** F. Snogan, *Evaluation de la protection contre la corrosion de couches d'anodisation développées sur les alliages d'aluminium 7050 et 2024. Influence de dépôts de carbone pulvérulent*, Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse (2002)
- SNOb** F. Snogan, *Characterisation of sealed anodic films on 7075-T4 and 2214-T6 aluminium alloys*, Surface and coatings Technology 154 (2002) 94-103
- SUL** J.P. O'Sullivan, G.C. Wood, C. Graham, *Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, Physical and Engineering Sciences 317 (1970), 511-43
- VAR** C. Vargel, *Le comportement de l'aluminium*, Edition Dunod, (1999)
- WOO** G.C. Wood et A.J. Brock, *Alternating-current resistivity profiles through anodic oxide films on aluminum and its alloys*, Nature 209 (5025) (1966), 773-778
- YOL** B.E. Yoldas, *Alumina sol preparation from alkoxides*, American Ceramic society 54 (3) (1975) 289

## Chapitre IV. Caractérisation des couches colmatées

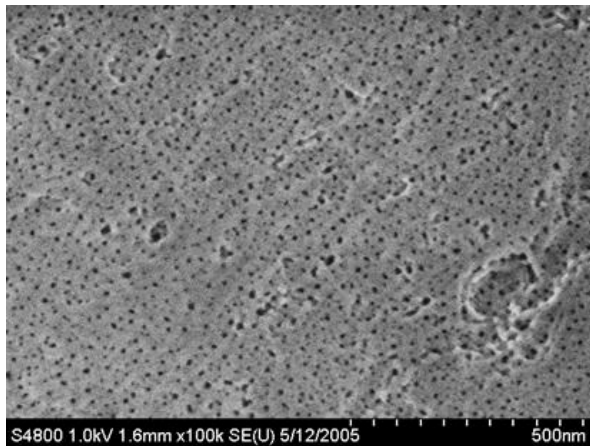
Nous venons d'observer l'influence de l'alliage sur la structure et la composition des couches d'oxyde après une anodisation de type sulfurique. Regardons maintenant l'effet de l'immersion dans une solution dite de « colmatage » sur la morphologie et la composition de l'oxyde.

### IV.1 Morphologie des couches d'oxydes anodiques colmatées

Nous avons caractérisé par MEB FEG les couches anodiques colmatées pendant 30 min par les solutions présentées dans le tableau II.3. Pour les alliages de la série 7000, nous avons distingué 3 états de surface différents :

✓ « Etat de surface inchangé »

Pour les colmatages réalisés au bichromate de potassium et à l'acide décanoïque ( $\text{HC}_{10}$ ), aucune modification morphologique n'a été observée après colmatage.



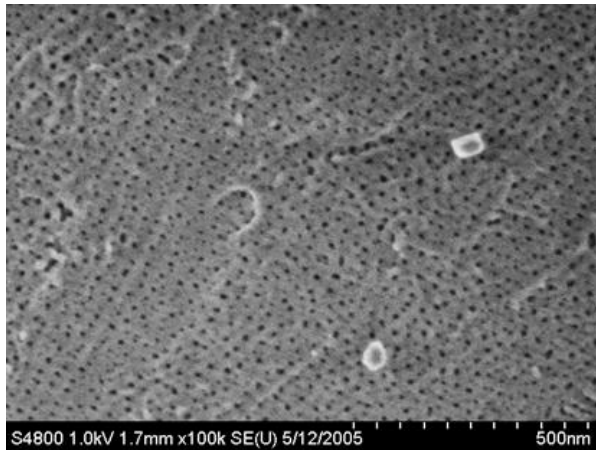
a)

*Fig IV.1 : Micrographies MEB FEG en surface de*

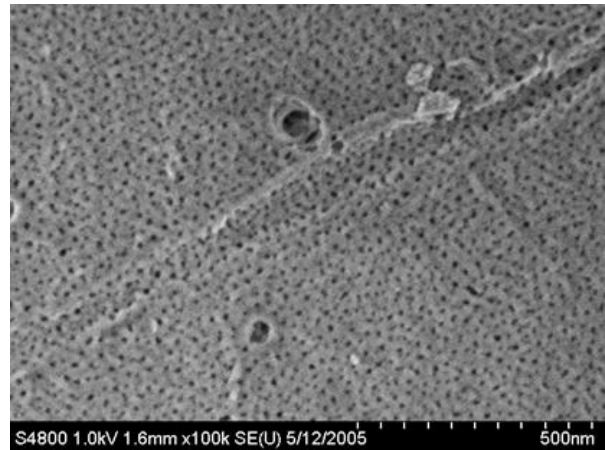
*a) A 7175 anodisé*

*b) A 7175 anodisé puis colmaté au  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$*

*c) A 7175 anodisé puis colmaté à  $\text{HC}_{10}$*

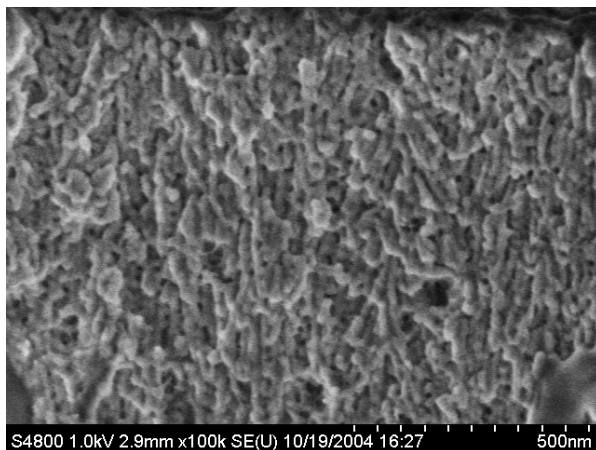


b)

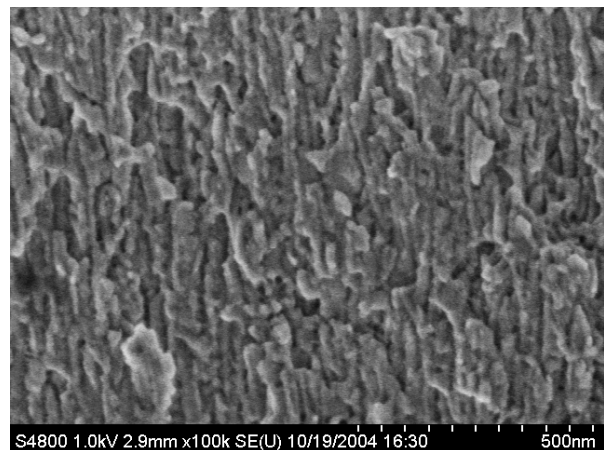


c)

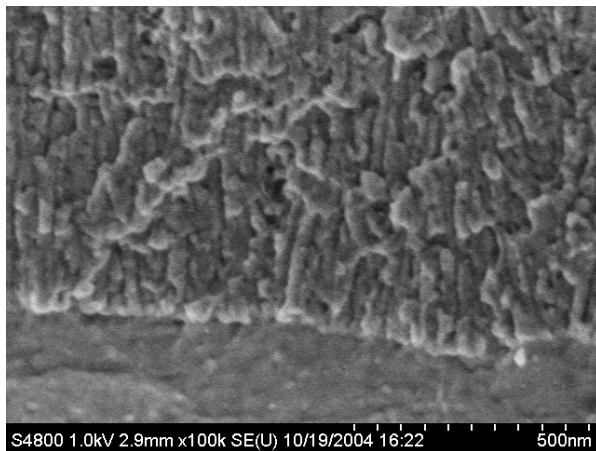
Comme le montre la figure IV.1, l'état de surface des couches colmatées est visuellement peu modifié après un colmatage à  $K_2Cr_2O_7$  ou à  $HC_{10}$ .



a)



b)



c)

Fig IV.2 : Micrographies MEB FEG après fracture, du haut (a), du milieu (b) et du bas (c) de la couche de A 7175 anodisé puis colmaté au bichromate de potassium pendant 30 minutes



D'autre part, les micrographies IV.2.a, b et c montrent qu'il n'y a pas de colmatage des pores en profondeur. Pour ces 2 types de colmatage, aucun « bouchage » de pores n'a été observé ni en surface ni en profondeur ; au mieux les pores sont seulement tapissés

✓ Présence d'une couche organique

Pour un grand nombre de colmatage (à l'Anoseal 1000, à HC<sub>10</sub> /TEA, à NaC<sub>10</sub>, à l'aide de sébacique/TEA et à Ce(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>) nous avons observé la présence d'une couche de nature organique riche en carbone à la surface de l'oxyde (figures IV.3.a et IV.3.b).

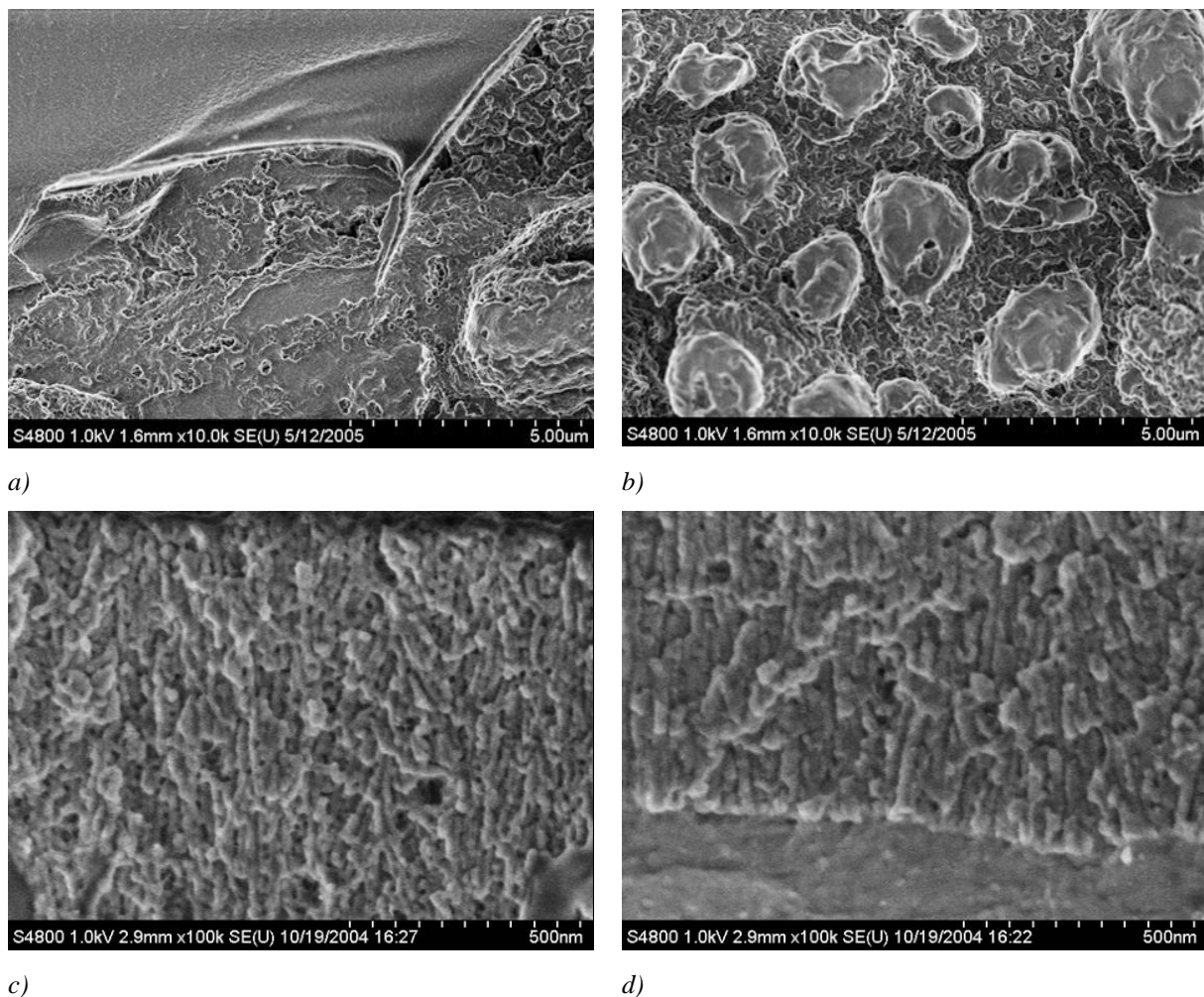
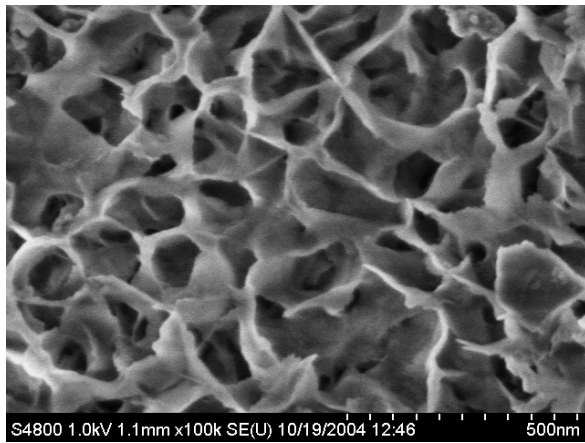


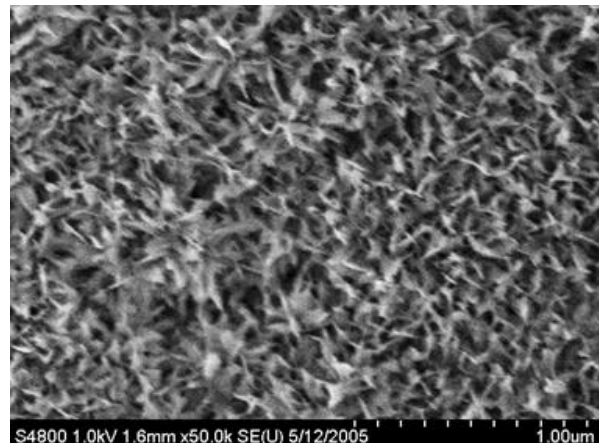
Fig IV.3: Micrographies MEB FEG en surface (a) et (b) et en fracture, du haut (c) et du bas (d) de la couche de A 7175 anodisé puis colmaté à NaC<sub>10</sub> pendant 30 minutes

Mais les micrographies IV.3.c et IV.3.d montrent que comme dans le cas précédent les pores ne sont pas bouchés en profondeur.

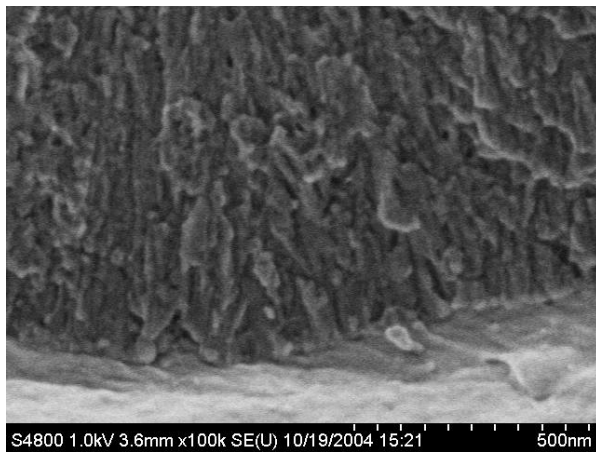
✓ Présence de « feuillets »



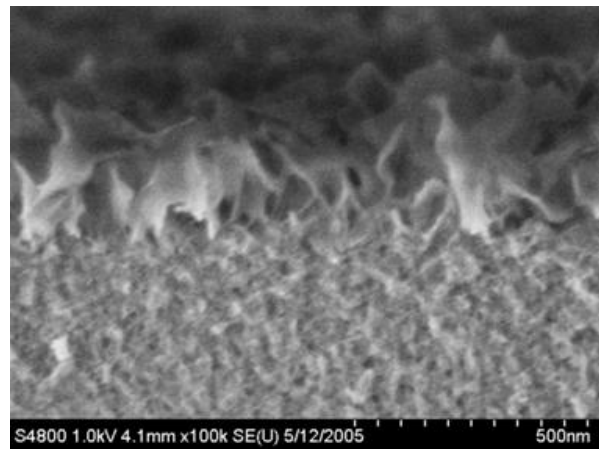
a)



b)



c)



d)

Fig IV.4 : Micrographies MEB FEG de A 7175 anodisé puis colmaté à l'eau a) en surface et (c) après fracture et colmaté à l'eau avec ajout de TEA b) en surface et (d) en fracture

Pour un colmatage à l'eau, on observe la formation de « feuillets » sur la surface de la couche d'oxyde (figures IV.4.a). Mais comme le montre la micrographie IV.4.c, les pores ne sont pas bouchés dans toute l'épaisseur de la couche. Lorsque l'on ajoute du TEA à la solution de colmatage, on constate également la présence de feuillets en surface. Toutefois ces feuillets sont beaucoup plus fins avec l'ajout de TEA (figures IV.4.b et IV.4.d).

Quelle que soit la solution utilisée, nous avons donc pu constater qu'il n'y avait pas de « bouchage » complet des pores observable au MEB. Toutefois l'étape de colmatage a modifié l'état de la couche d'oxyde en surface. En effet, nous avons observé pour les colmatages réalisés à l'eau et à l'eau avec ajout de TEA la présence de feuillets en surface, alors que pour les colmatages à l'Anoseal 1000, à HC<sub>10</sub> /TEA, à NaC<sub>10</sub>, à l'acide

sébacique/TEA et à  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , il y avait présence d'une couche organique sur la surface. Seules exceptions, les colmatages réalisés à  $\text{HC}_{10}$  et au  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , pour lesquels aucune modification n'a été observée.

Dans un second temps, nous avons fait la même étude morphologique sur l'alliage 2214. Nous avons pu constater que la morphologie des couches obtenues après colmatage était indépendante de l'alliage utilisé. Il semble donc que seule la nature de la solution de colmatage modifie ou non l'état de surface de la couche d'oxyde.

#### IV.2 Analyse chimique des couches d'oxyde anodiques colmatées

D'après les observations faites au MEB FEG, la morphologie des couches anodiques ne paraît pas être modifiée en profondeur après l'étape de colmatage. Regardons maintenant si la composition de ces couches est modifiée par le colmatant.

L'analyse élémentaire réalisée par spectroscopie à décharge lumineuse des couches colmatées sur A 7175 est présentée sur les figures IV.5 à IV.9.

- Pour tous les spectres SDL, la diminution du signal en oxygène et l'augmentation de celui en aluminium indiquent l'interface oxyde / substrat.
- Un pic de soufre est également détecté au niveau de l'interface oxyde / substrat.
- Pour tous les traitements excepté celui au bichromate de potassium, les signaux du magnésium, zinc, cuivre et chrome (éléments d'alliage 7175) sont très faibles lors de l'analyse dans l'oxyde et augmentent fortement lors de l'analyse du substrat.

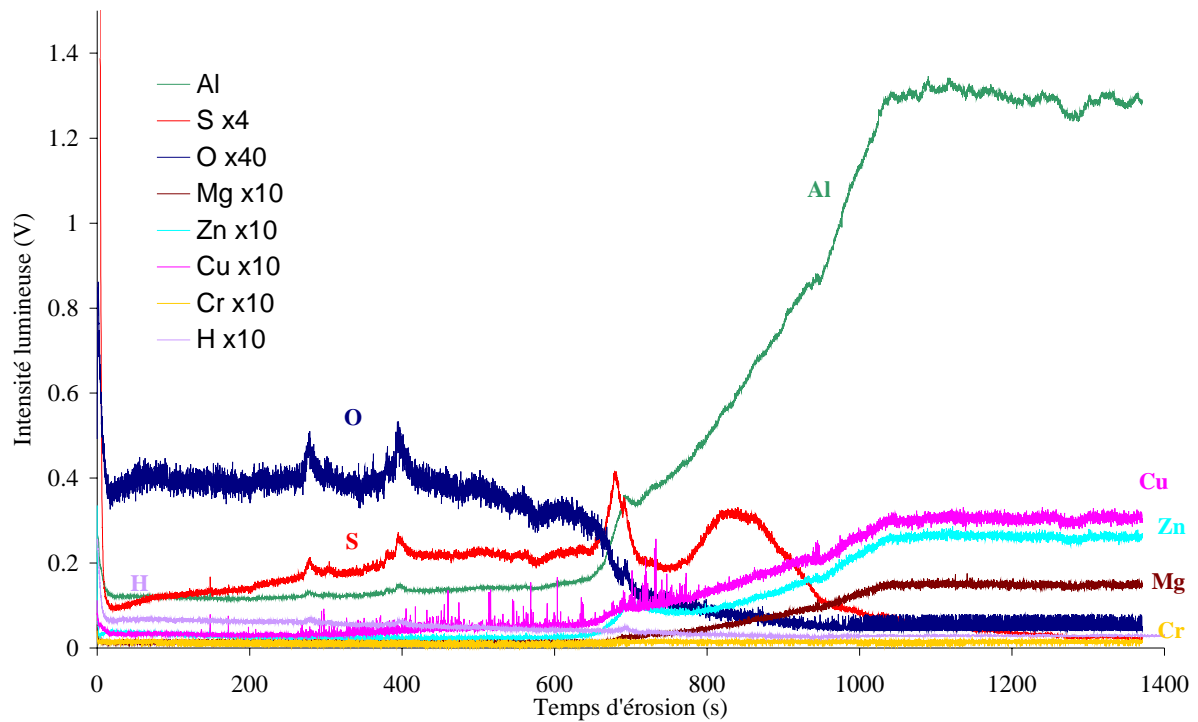


Fig. IV.5: Spectre SDL sur A 7175 d'une couche d'oxyde anodique sulfurique colmatée à l'eau

➤ Pour le traitement de colmatage à l'eau, on peut observer sur la figure IV.5 une légère augmentation de la teneur en hydrogène dans la couche d'oxyde qui diminue toutefois de la surface de la couche vers le substrat. Il semblerait donc que nous ayons une légère pénétration d'eau dans les pores avec un enrichissement préférentiellement en surface de la couche d'oxyde.

➤ Pour le traitement à l'acide carboxylique, les signaux du carbone et de l'hydrogène sont présents sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde. L'acide décanoïque semble ainsi incorporé en profondeur dans la couche anodique. On peut noter toutefois la présence d'une couche superficielle correspondant aux 50 premières secondes d'abrasion très riche en composé organique et pauvre en aluminium. L'analyse de cette couche superficielle est cohérente avec les observations de surface réalisées au MEB, présentant une couche organique superficielle.

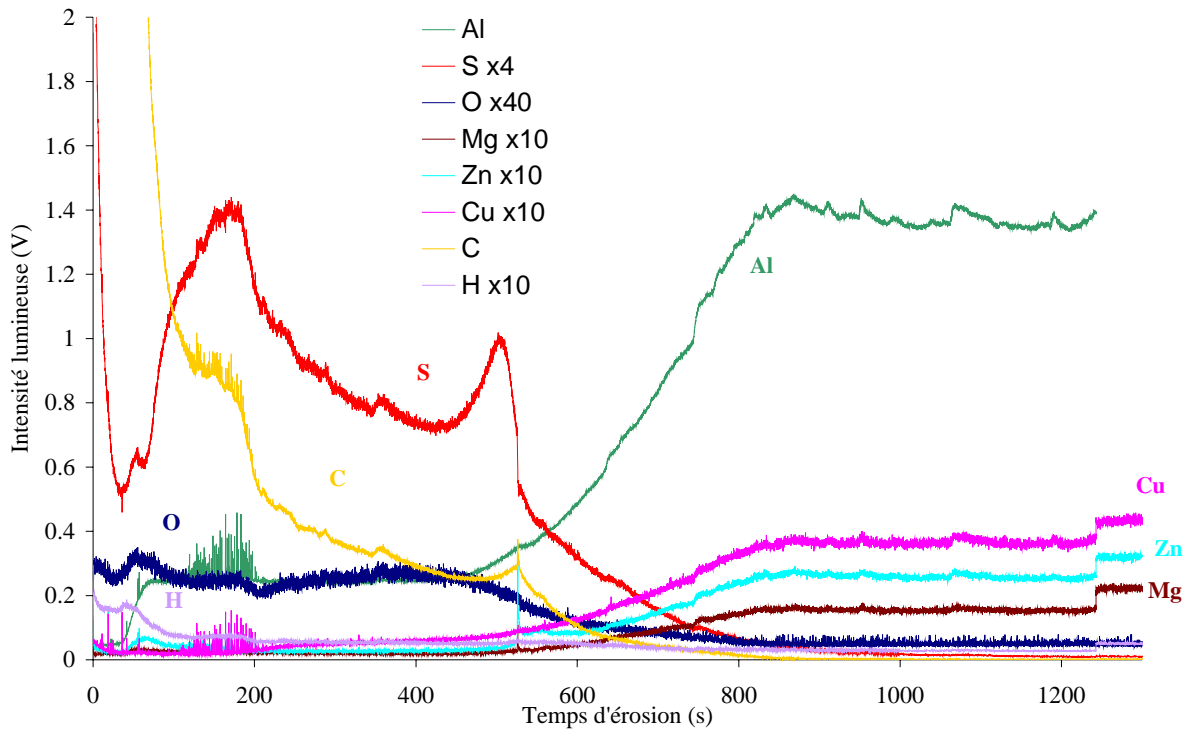


Fig. IV.6: Spectre SDL sur A 7175 d'une couche d'oxyde anodique sulfurique colmatée à l'acide décanoïque

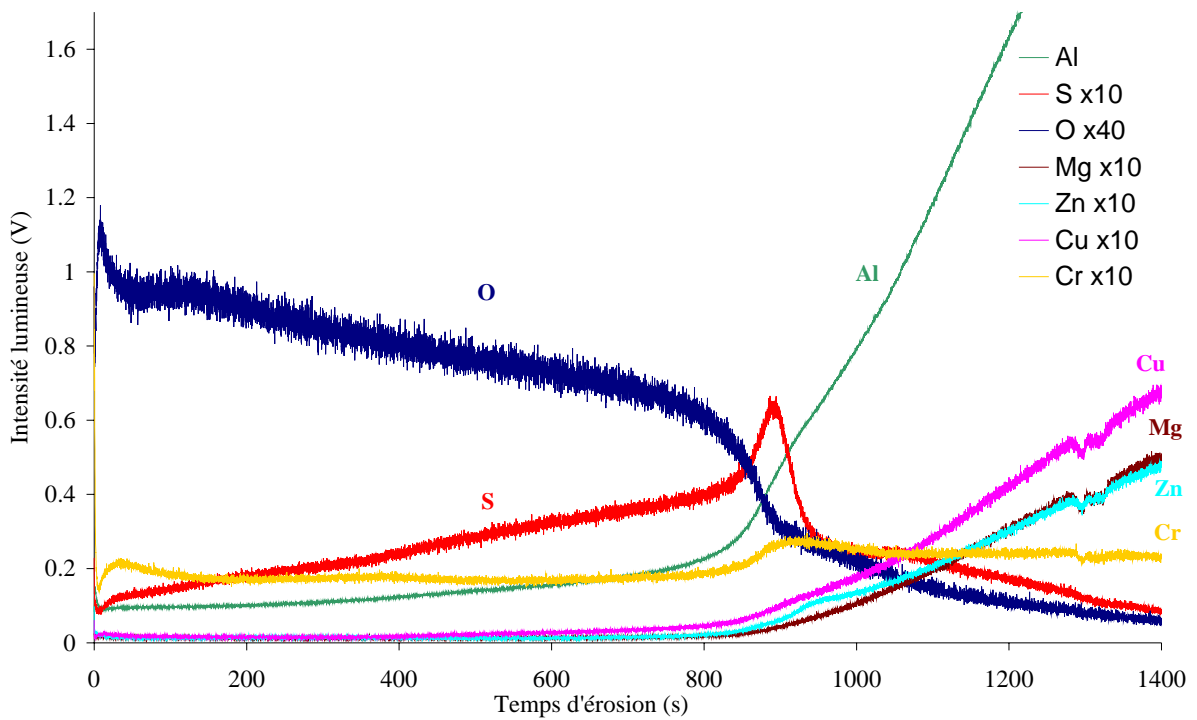


Fig. IV.7: Spectre SDL sur A 7175 d'une couche d'oxyde anodique sulfurique colmatée au bichromate de potassium

➤ Pour le traitement de colmatage au bichromate de potassium, les analyses SDL montrent que le chrome est distribué de façon homogène dans toute l'épaisseur de la couche. Il semble étonnant que le signal du chrome soit presque aussi important dans le substrat et dans l'oxyde.

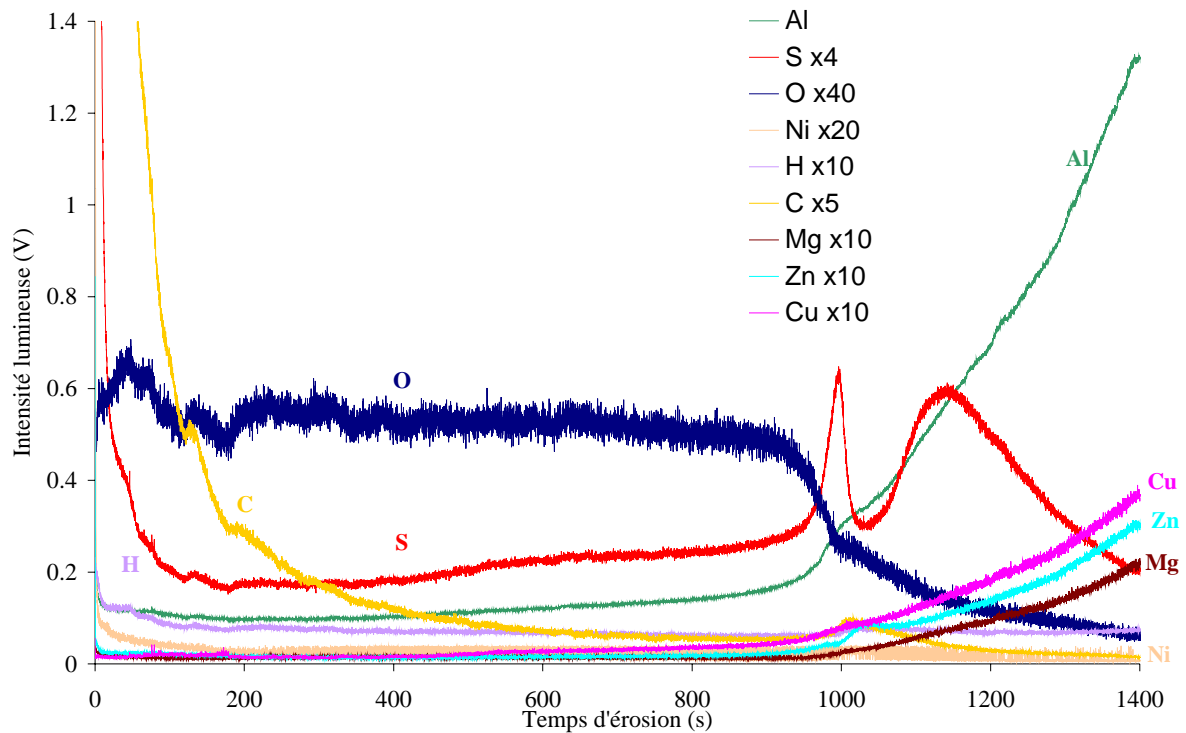


Fig. IV.8: Spectre SDL sur A 7175 d'une couche d'oxyde anodique sulfurique colmatée à l'Anoseal 1000

Pour le traitement de colmatage à l'Anoseal 1000, les signaux du nickel et du carbone diminuent très légèrement lorsque l'on passe de l'oxyde au substrat mais ces signaux sont surtout plus importants à la surface de l'oxyde. Il semblerait donc pour les couches d'oxydes colmatées à l'Anoseal 1000 qu'il y ait présence de composés au carbone, sans doute d'acétate, et peut être adsorption d'additif de type tensioactif en surface ce qui expliquerait l'intense signal du carbone en surface.

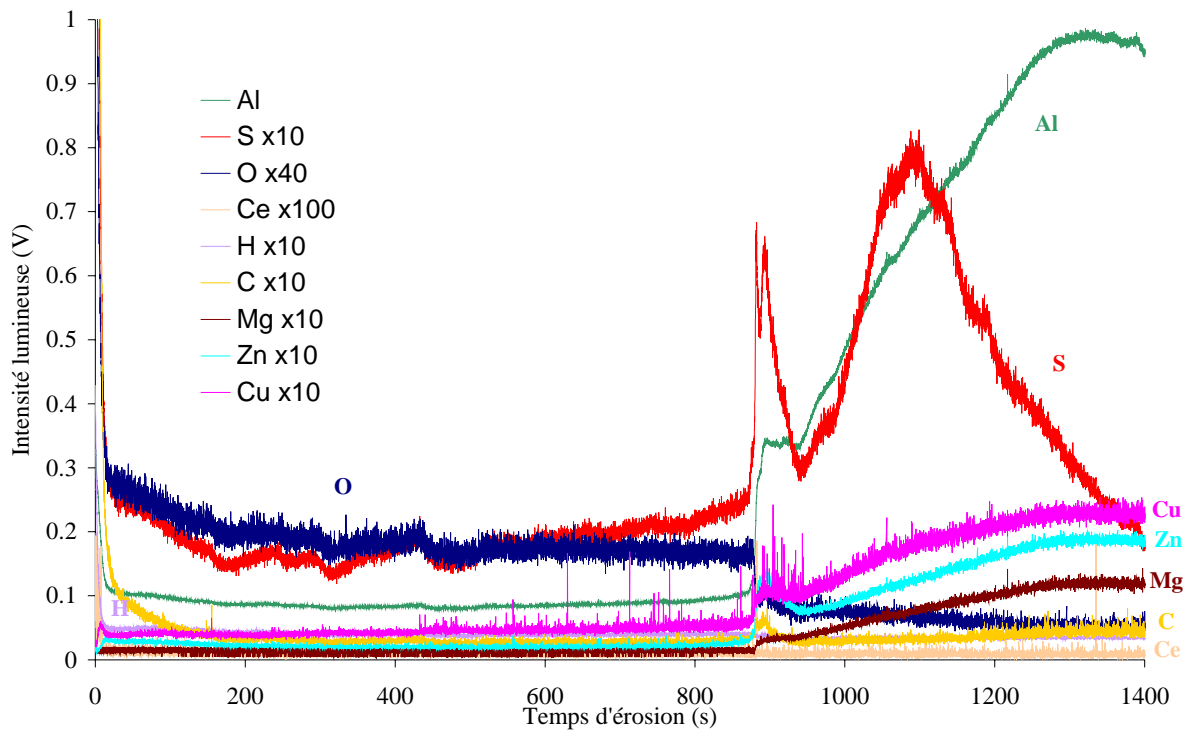
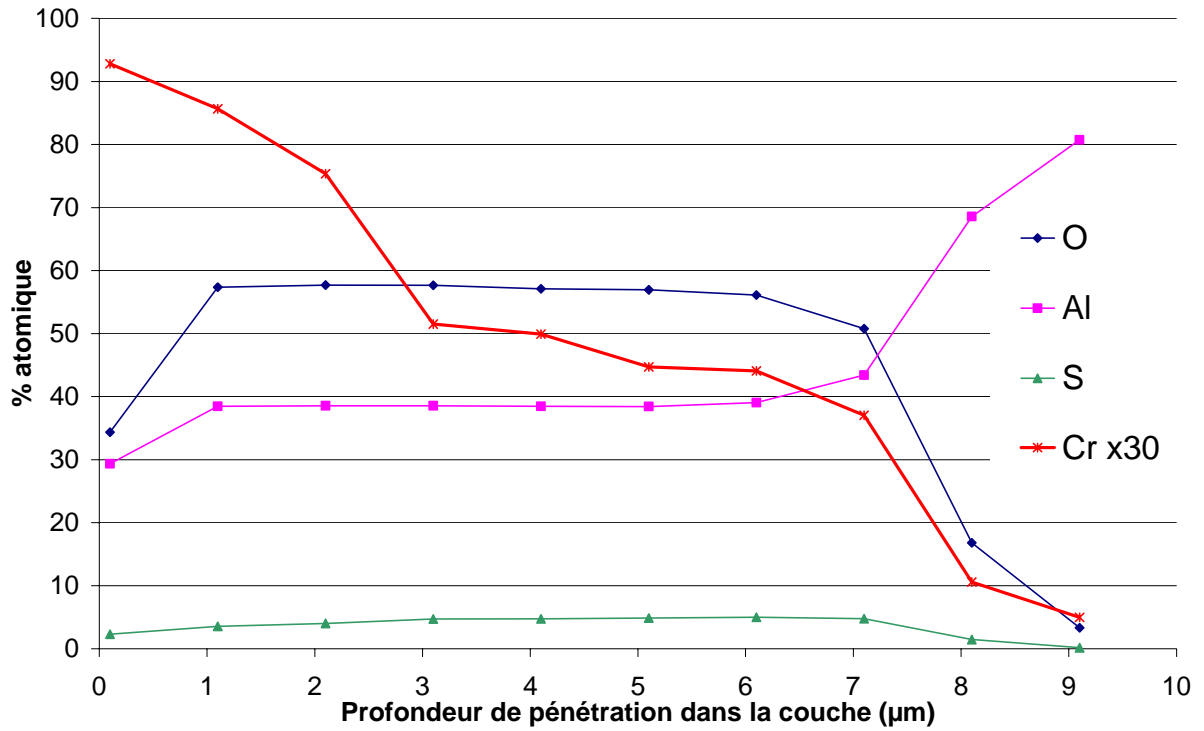


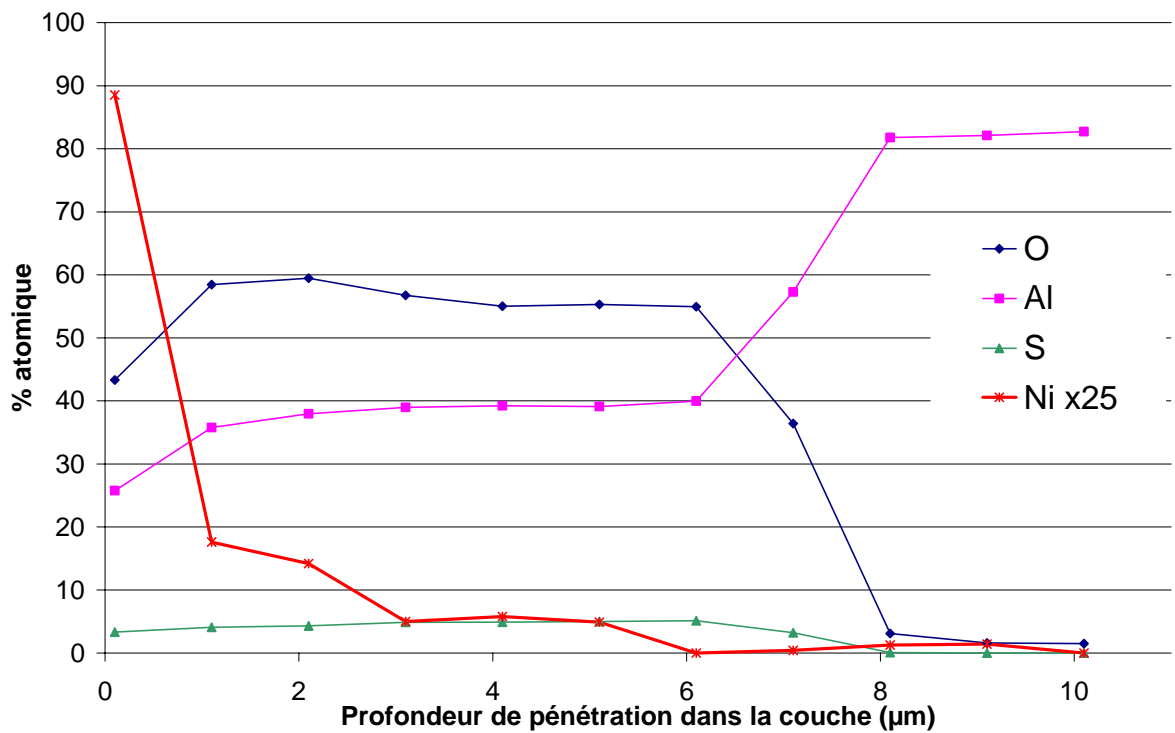
Fig. IV.9: Spectre SDL sur A 7175 d'une couche d'oxyde anodique sulfurique colmatée à l'acétate de cérium

Dans le cas d'un colmatage à l'acétate de cérium, les signaux du carbone, de l'hydrogène et du cérium correspondant aux éléments contenus dans la solution de colmatage, n'évoluent pas lors de l'analyse de la couche d'oxyde par rapport à l'analyse du substrat. Tout au plus une légère augmentation de ces signaux est observée en surface de la couche d'oxyde. Ces résultats rejoignent les conclusions faites dans le chapitre I pour ce type de colmatage. En effet, plusieurs auteurs ont montré que lors des colmatages à base de cérium, il y a formation rapide d'un film d'oxyde de cérium hydraté à la surface de la couche d'oxyde ce qui crée par la suite une barrière à l'incorporation de cérium dans les pores.

✓ Afin de conforter les résultats obtenus par SDL, nous avons également évalué par microsonde de Castaing la profondeur de pénétration du nickel, chrome et cérium ; respectivement pour les colmatages à l'Anoseal 1000, au bichromate de potassium et à l'acétate de cérium.

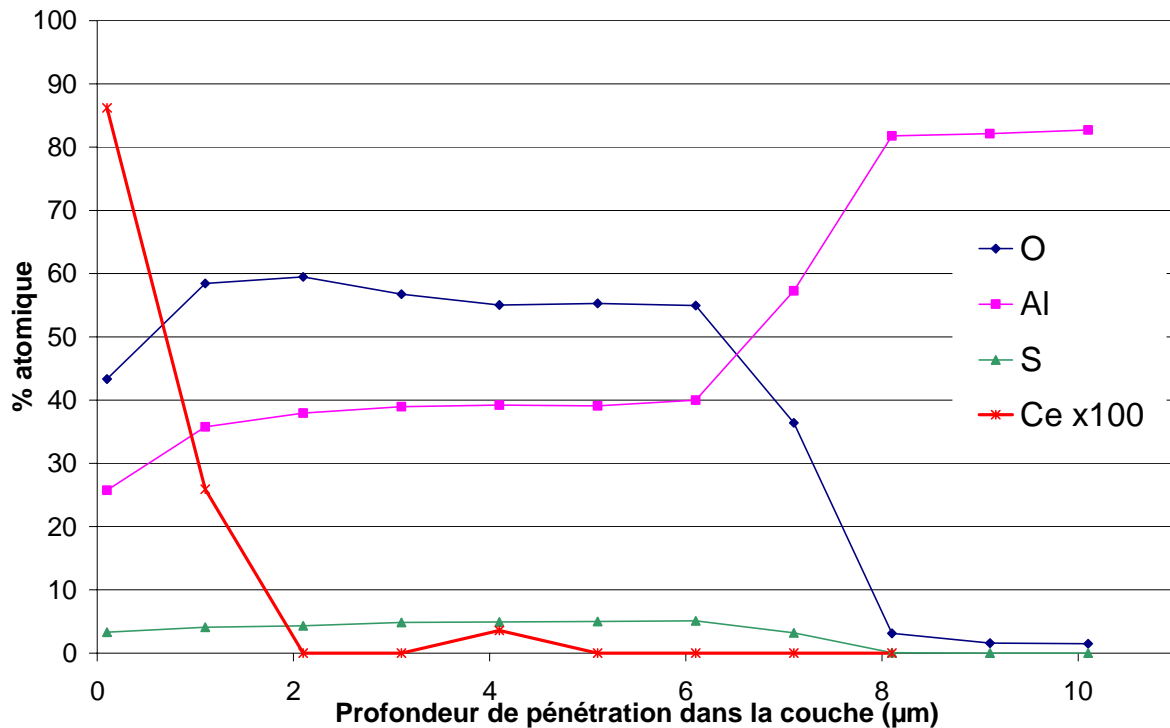


a)



b)





c)

Fig IV.10 : Profondeur de pénétration mesurée par la microsonde des différents éléments de colmatage sur A 7175 a) colmaté au bichromate de potassium, b) colmaté à l'Anoseal 1000 et c) colmaté à l'acétate de cérium

- Comme en SDL, le signal décroissant de l'oxygène et celui croissant de l'aluminium nous permettent de distinguer l'interface oxyde / substrat. Nous pouvons donc observer sur la figure IV.10 que pour les trois types de colmatage étudiés l'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 7 µm.
- Pour le colmatage au bichromate de potassium, le signal du chrome (figure IV.10.a) est présent dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde avec toutefois une diminution quasi-constante de la teneur en chrome de la surface vers le substrat.
- Pour les traitements de colmatage à l'Anoseal 1000 et à l'acétate de cérium, nous n'observons la présence de nickel et de cérium qu'en surface de la couche, plus précisément sur les 2 premiers micromètres de la couche, ce qui signifierait que pour ces traitements seuls les pores correspondant au quart supérieur de la couche seraient bouchés.

Les analyses obtenues par microsonde recourent les résultats obtenus par SDL en montrant que pour un colmatage au bichromate de potassium on observe la présence de chrome dans toute l'épaisseur, alors que pour les traitements à l'Anoseal 1000 et à l'acétate de cérium, on ne retrouve les éléments contenus dans ces solutions qu'en surface de la couche.

✓ La spectroscopie infrarouge va nous permettre de caractériser les différents éléments contenus dans la couche d'oxyde en fonction du traitement utilisé.

Pour les trois séries d'alliages et quel que soit le colmatant, nous pouvons observer sur les figures IV.11, IV.12 et IV.13 une bande large entre 3700 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  semblable à celle observée pour les couches non colmatées et qui est caractéristique de l'élongation OH (Chapitre III).

Nous pouvons remarquer pour tous les alliages étudiés, que les bandes relatives à la présence de sulfate dans la couche sont déplacées et sont moins intenses après l'étape de colmatage. La teneur en sulfate semble donc moins importante dans une couche colmatée mais surtout le mode de liaison de l'anion sulfate dans la structure de l'oxyde s'est modifiée pendant l'étape de colmatage.

➤ Pour le traitement de colmatage à  $\text{HC}_{10}$ , nous observons sur tous les alliages 4 bandes fines à 2900  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes d'élongation CH des chaînes aliphatiques. Un doublet à 1600 et 1475  $\text{cm}^{-1}$  est également observé et est caractéristique du groupement COOH. Toutefois, nous pouvons remarquer que ces bandes sont beaucoup plus structurées sur A 7175 que sur les autres alliages. Il en est de même pour la présence des 2 bandes à 1434 et 1413  $\text{cm}^{-1}$  qui sont relatives à l'arrangement des chaînes en  $\text{C}_{10}$ . Nous pouvons également mettre en évidence sur A 7175 colmaté à l'Anoseal 1000, la présence de bandes à 1466 et 1411  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes d'élongation des groupements carboxylates.

D'autre part, nous observons une bande fine à 3692  $\text{cm}^{-1}$  pour la couche d'oxyde formée sur A 7175 et colmatée à  $\text{HC}_{10}$ , correspondant à la présence de OH libre relatif à la molécule d'eau.

Pour ce type de traitement, le groupement relatif à l'eau présent dans la couche d'oxyde est lié à son hydrogène à la fonction acide COOH de l'acide carboxylique, ce que nous observons pour les alliages des séries 1000 et 2000. En revanche, dans le cas de l'alliage 7175, la teneur en eau dans la couche doit être plus faible que pour les précédents alliages cités ce qui implique que les liaisons H-COOH sont absentes d'où la présence de la bande relative à OH libre. Nous pouvons également mettre nettement en évidence sur A 7175 une modification de l'intensité des oscillations périodiques sur la région 2900-1700 $\text{cm}^{-1}$ . Ces oscillations sont également déplacées par rapport à celles observées avant colmatage. Ces modifications indiquant un changement d'indice de réfraction de la couche pourraient impliquer un tapissage des pores supposant une réduction de leur diamètre. Toutefois nous ne pouvons pas déterminer le taux de remplissage ainsi que la localisation de ce remplissage.

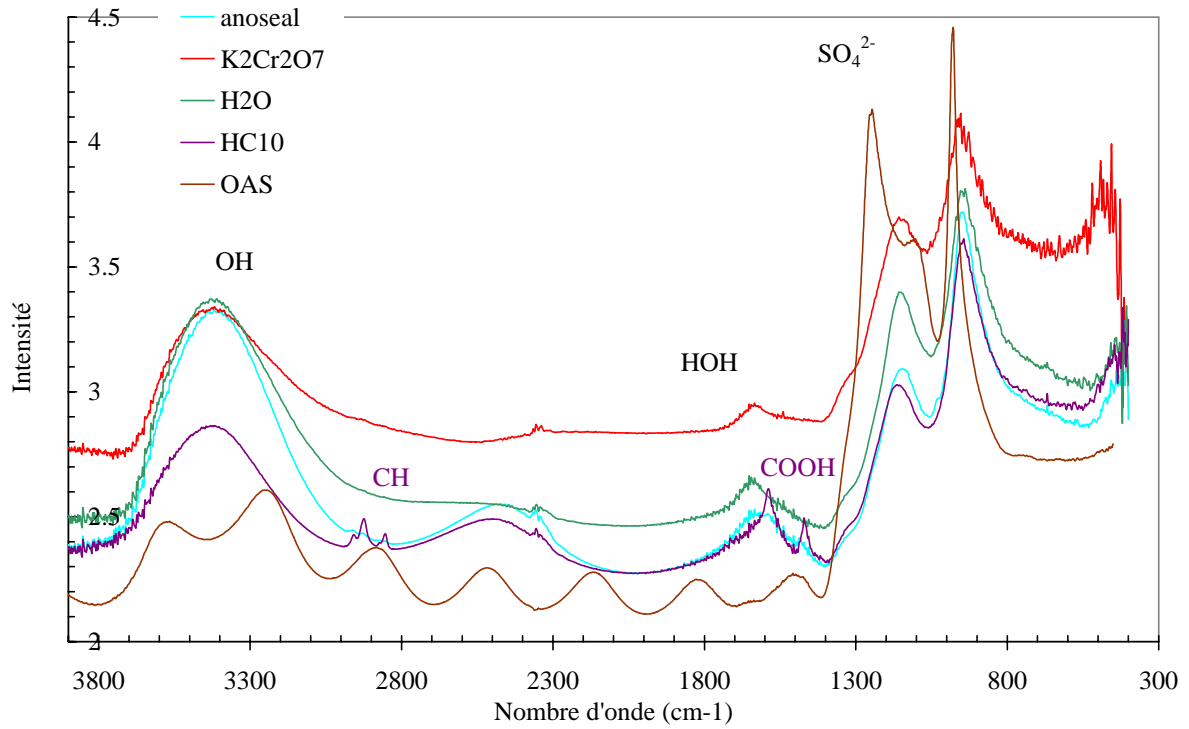


Fig. IV.11: Spectre IR d'une couche d'oxyde anodique colmatée sur A 1050 en fonction du traitement de colmatage

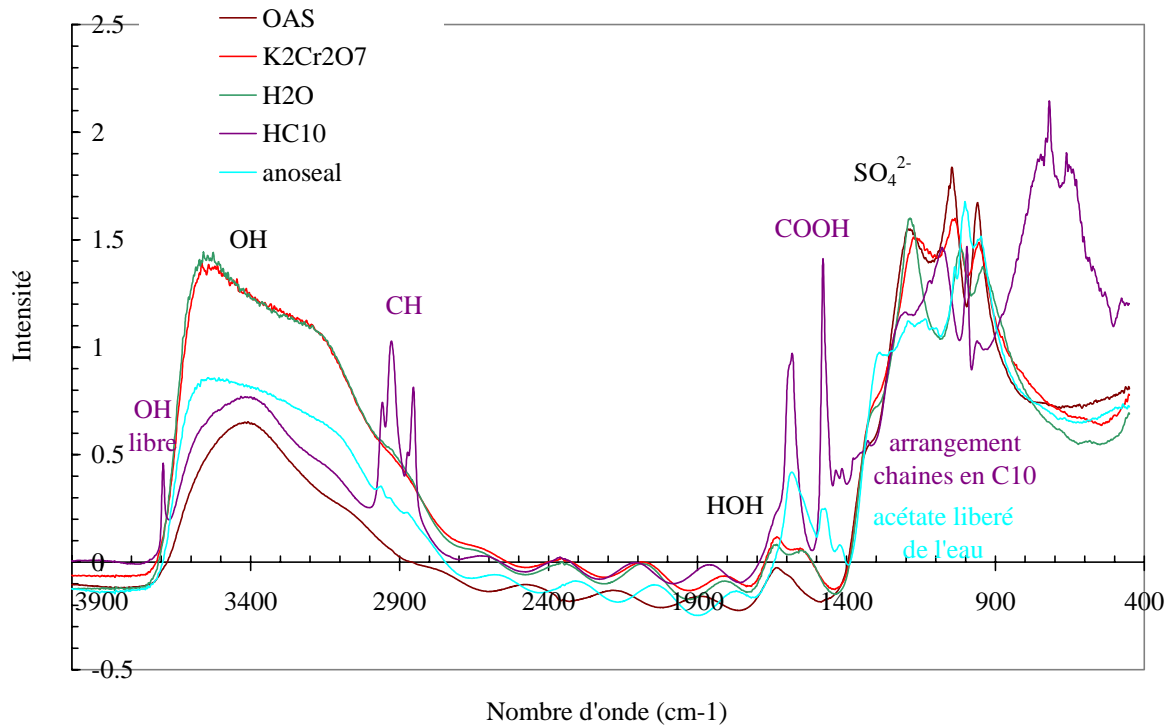


Fig. IV.12: Spectre IR d'une couche d'oxyde anodique colmatée sur A 7175 en fonction du traitement de colmatage

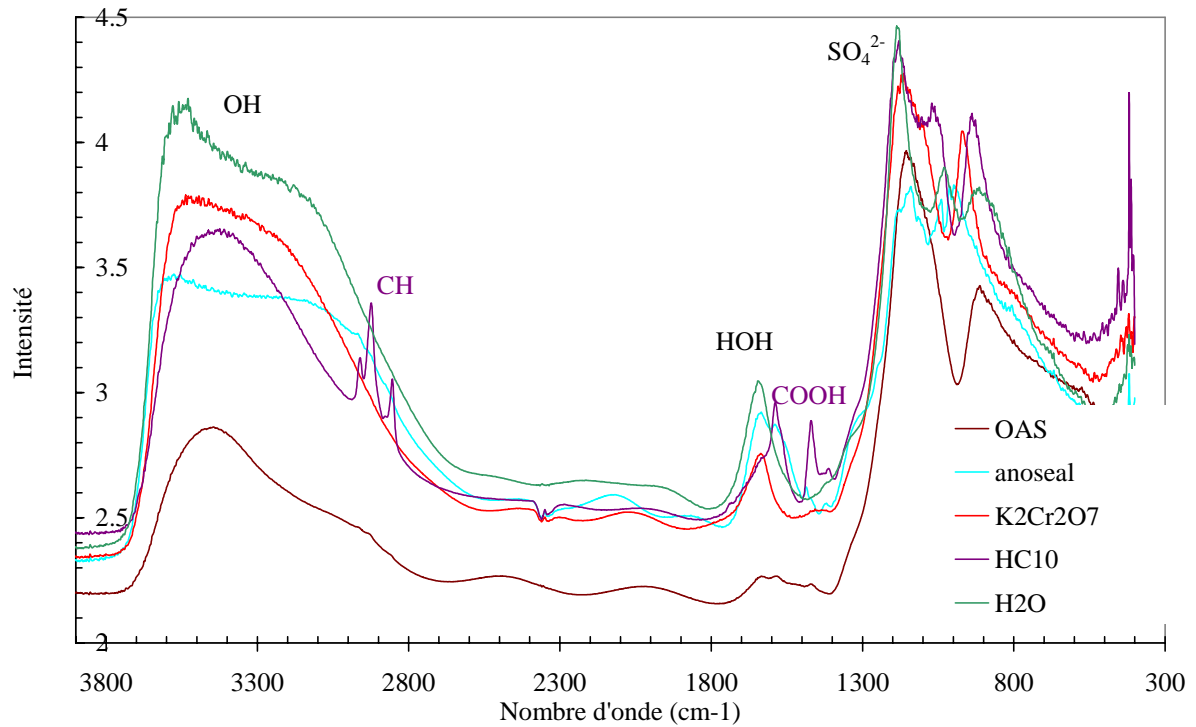


Fig. IV.13: Spectre IR d'une couche d'oxyde anodique colmatée sur A 2214 en fonction du traitement de colmatage

La spectroscopie infrarouge nous a permis de confirmer la présence d'eau et d'ions sulfates dans la couche d'oxyde colmatée avec une modification de la structure du sulfate après l'étape de colmatage et une diminution de sa teneur. Nous avons également pu montrer la présence de carboxylate pour les colmatages réalisés à partir d'acides carboxyliques.

✓ Comme dans le chapitre précédent, nous avons réalisé des analyses thermo-différentielles sur A 1050 afin d'examiner si après colmatage la couche d'oxyde semble être toujours composée d'un mélange d'oxyhydroxyde d'aluminium et d'alumine comme dans le cas d'une couche anodique sulfurique.

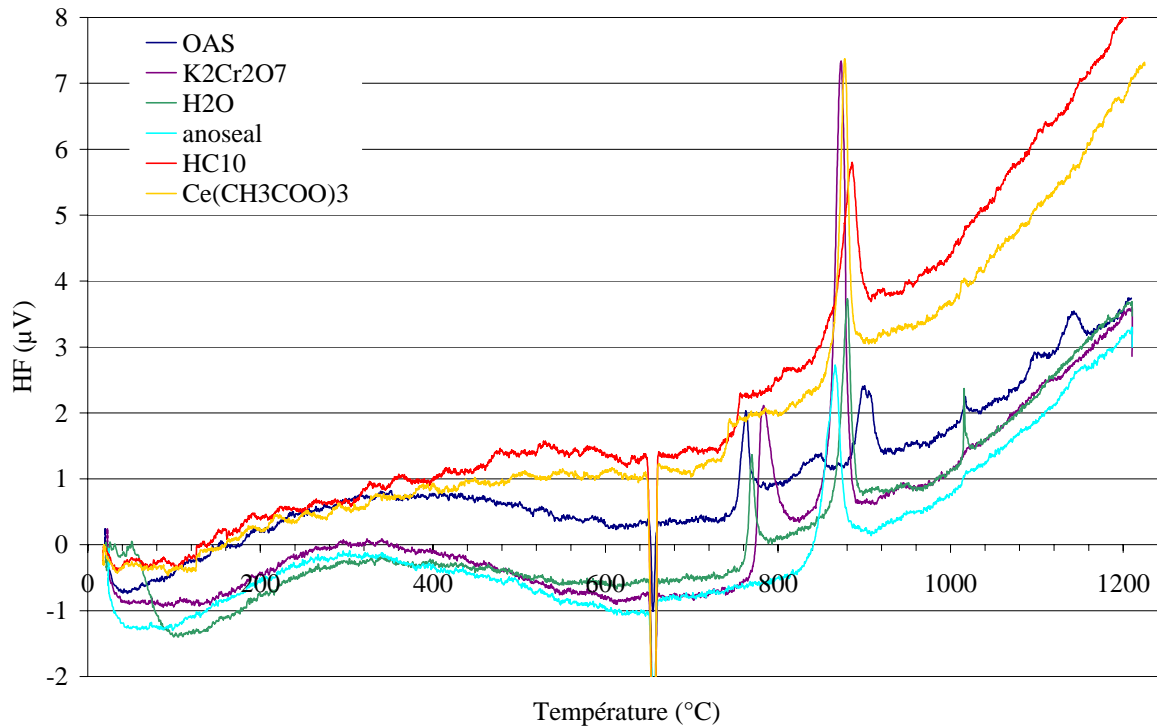


Fig. IV.14 : Courbes ATD d'une couche d'oxyde anodique colmatée sur A 1050 en fonction du traitement de colmatage

➤ Comme on peut le voir sur la figure IV.14, les courbes ATD relatives aux traitements de colmatage à l'eau, au bichromate de potassium et à l'Anoseal 1000 sont relativement semblables à celle obtenue pour une couche non colmatée. Toutefois l'intensité des pics est modifiée et les températures des différentes transformations sont légèrement décalées. En effet, le pic exothermique observé à 765°C pour une couche anodisée est déplacé à 770°C pour une couche colmatée à l'eau et à 786°C pour une couche colmatée au bichromate de potassium.

Le doublet observé à 855°C et 902°C pour une couche non colmatée correspondant à l'addition du pic endothermique de la décomposition du sulfate et du pic exothermique de cristallisation de l'oxyde n'est plus observé pour les couches colmatées. Seul un pic exothermique vers 870° est noté. Cela impliquerait que l'intensité du pic endothermique a fortement diminué, impliquant ainsi une concentration en ion sulfate moindre dans les couches colmatées. Cette interprétation est cohérente avec l'évolution des intensités des pics d'absorption en spectroscopie infrarouge correspondant aux vibrations du tétraèdre  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Dans le cas des colmatages à l'acide carboxylique et à l'acétate de cérium les courbes ATD sont légèrement différentes de celle obtenue sur une couche colmatée. Les transitions obtenues sur une couche anodisée ne sont plus toutes observées sur les couches colmatées par

ces 2 types de traitement. Nous observons comme pour les autres traitements le pic exothermique à 900°C correspondant au phénomène de recristallisation/réarrangement de la structure de l'oxyde avant sa transformation finale en alumine alpha. Nous pouvons également remarquer que le pic endothermique aux environs de 100 °C correspondant à l'évaporation de l'eau libre est faible pour les colmatages à l'acide décanoïque et au cérium.

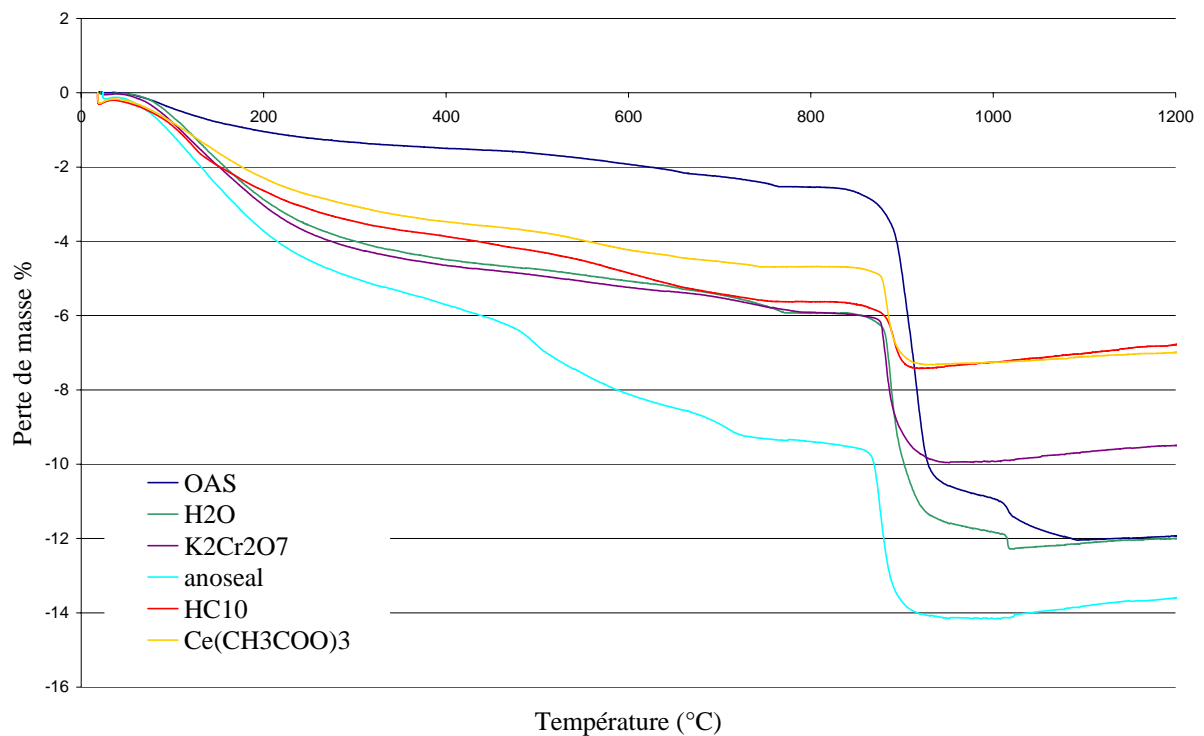


Fig. IV.15: Courbes ATG d'une couche d'oxyde anodique colmatée en fonction du traitement de colmatage

➤ Les courbes thermogravimétriques des couches colmatées sont du même type de celle obtenue pour une couche anodisée (figure IV.15).

Traitement réalisé	Perte de masse à 100°C	Perte de masse à 900°C
OAS	0,4%	9%
Colmatage eau	0,6%	6%
Colmatage Anoseal 1000	0,8%	4,5%
Colmatage bichromate de potassium	0,8%	4%
Colmatage acide carboxylique	0,9%	2%
Colmatage acétate de cérium	1,1%	2%

Tableau IV.1 : Pertes de masse à 100°C et 900°C observées en ATG pour des couches anodisées et/ou colmatées sur A 1050

Les différences essentielles proviennent du pourcentage de perte de masse à 100°C et à 900°C. A 100°C la perte de masse est associée à la perte d'eau libre contenue dans la couche. Elle est plus importante pour les couches colmatées, celles-ci semblent donc plus hydratées qu'une couche anodisée. La diminution de l'intensité du pic en ATD à 100°C correspond à une diminution de la perte en eau importante pour les colmatages à HC<sub>10</sub> et au cérium. Ces mesures sont en accord avec l'intensité de la bande d'absorption en infra rouge correspondant au groupement OH.

La perte de masse à 900°C correspond à la décomposition du sulfate d'aluminium. On peut remarquer que les courbes associées à cette perte de poids sont légèrement déplacées vers des plus faibles températures comparativement à une couche anodisée, ce qui suggère une modification du mode de liaison de l'ion sulfate dans la structure de l'oxyde. L'existence d'espèces polymérisées, contenant plusieurs cations d'aluminium, pourrait être à l'origine de cette différence. Nous pouvons également constater que la perte de masse à cette température est variable en fonction des traitements de colmatage (tableau IV.1). Les couches colmatées contiennent donc clairement moins d'ions sulfate qu'une couche anodisée. Les échantillons traités au cérium et à HC<sub>10</sub> semblent les moins riches en ion sulfate après colmatage.

### IV.3 Etude du procédé dit de « colmatage »

Le paragraphe précédent était dédié à l'étude des modifications de morphologie et de compositions des couches d'oxyde anodiques après trempé dans diverses solutions dites de colmatage. Cependant, l'objectif principal de ce procédé est d'améliorer les propriétés anticorrosion de la couche d'oxyde.

- Mesures d'impédances in situ

Afin de suivre les propriétés électrochimiques de la surface, l'impédance électrochimique de la couche a été mesurée in-situ dans la solution de colmatage. En effet, comme nous l'avons décrit au chapitre II, la valeur du plateau à moyenne fréquence (10<sup>3</sup> Hz) du diagramme de Bode est représentative de la résistance de la couche poreuse. Par conséquent, plus cette résistance sera élevée, plus les pores relatifs à la couche étudiée seront « bouchés ». Plus généralement, une impédance de couche poreuse élevée est le reflet d'une réactivité très faible de la couche poreuse voire d'un inertage électrochimique de cette couche.

L'étude électrochimique in situ a été réalisée dans une cellule électrochimique à 2 électrodes. L'électrode de travail est constituée de l'alliage 7175 anodisé. Les mesures électrochimiques sont effectuées dans la solution de colmatage à étudier à 98°C.

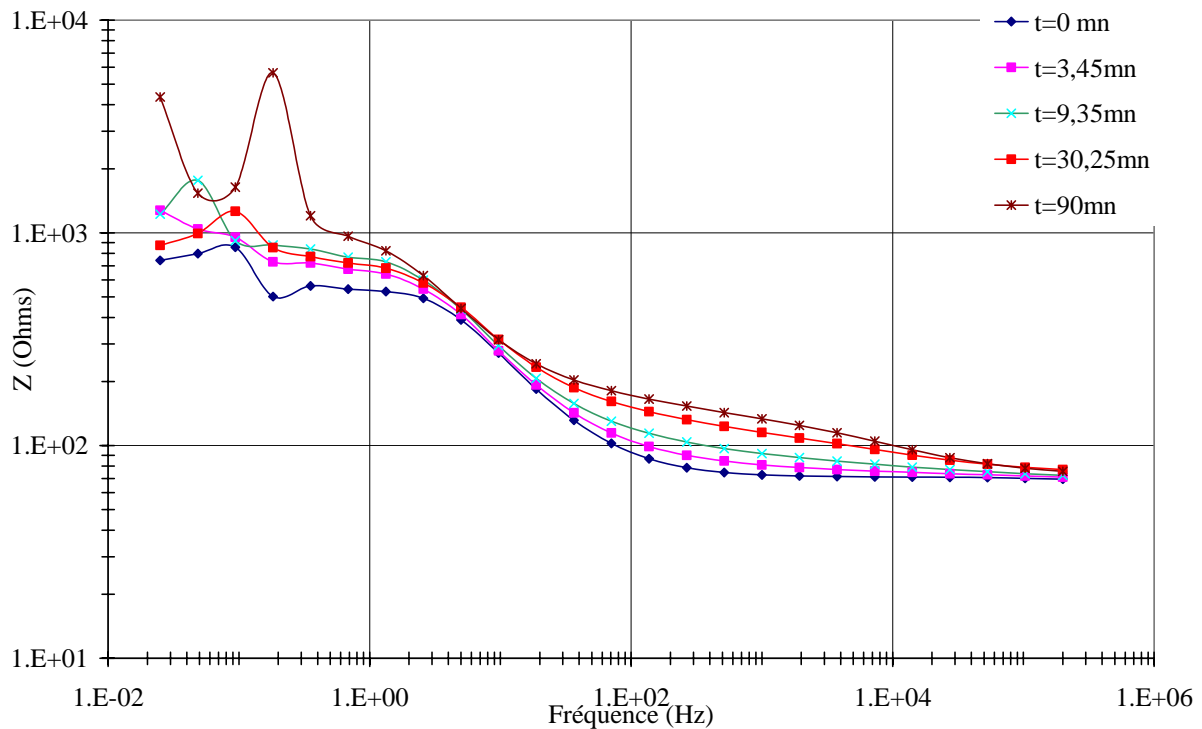


Fig IV.16 : Suivi à 98°C sur A 7175 anodisé (conditions standards) du spectre d'impédance en fonction de la durée de colmatage dans de l'eau osmosée bouillante

La figure IV.16 représente l'évolution du diagramme de Bode au cours du colmatage de A 7175 dans de l'eau bouillante.

- A  $t=0$  mn, l'oxyde n'est pas colmaté, le comportement de la couche poreuse n'est donc pas détecté. Par conséquent la résistance de la couche poreuse apparaît inexistante. L'impédance est donc seulement associée au comportement résistif et capacitif de la couche barrière.
- A partir de la seconde mesure de l'impédance, on peut observer que le palier à moyenne fréquence, correspondant à la résistance de la couche poreuse, augmente avec le temps de colmatage tandis que la résistance à basse fréquence oscille de manière aléatoire avec la durée de traitement.
- Afin d'analyser le temps optimum de colmatage, nous avons tracé l'évolution de la résistance de couche poreuse (en prenant la valeur de celle-ci à 100 Hz) avec la durée de traitement. Nous avons appliqué cette procédure pour un grand nombre de colmatage et



rassemblé les résultats sur la figure IV.17. Les spectres d'impédance pour les colmatages cités sont présentés en annexe 3.

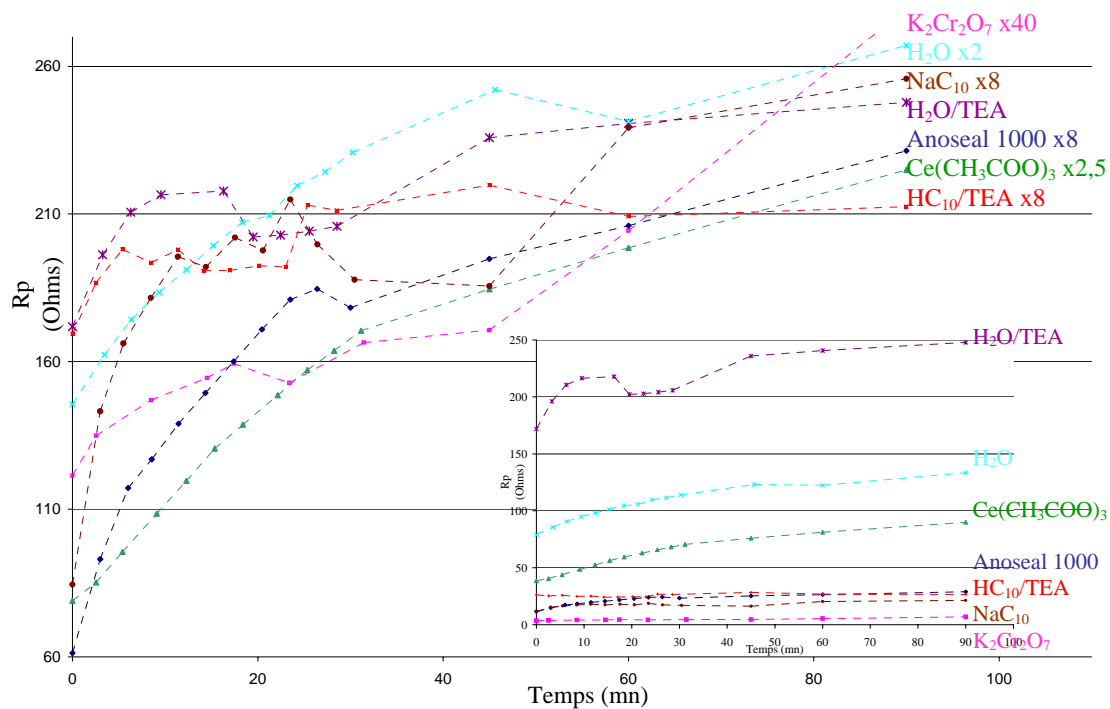


Fig IV.17 : Evolution de la résistance de la couche poreuse en fonction du temps de colmatage dans l'eau sur A 7175 anodisé (conditions standards)

On peut observer sur la figure IV.17 que la résistance des pores augmente de manière très rapide au contact de la solution de colmatage pendant les 20 à 30 premières minutes de traitement pour n'augmenter que plus légèrement au-delà de 30 minutes. D'autre part, il faut noter des différences importantes de résistance de pores selon le traitement de colmatage ; par exemple, elle est 8 fois plus importante pour un traitement à l'eau avec ajout de TEA que pour un traitement à l'Anoseal 1000. De même, le traitement au bichromate de potassium modifie très peu l'impédance de la couche d'oxyde.

De manière générale, les modifications d'impédance de la couche sont réalisées en 30 minutes de traitement quelle que soit la solution de colmatage.

- Analyses ICP des solutions de colmatage

Afin de déterminer s'il y a un éventuel relargage du sulfate contenu dans la couche anodique pendant l'étape de colmatage, des analyses par ICP sur les bains de colmatage après traitement sur A 7175 anodisé ont été réalisés par L. ARURAUULT à l'université Paul Sabatier

de Toulouse. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.2. Nous pouvons observer qu'il y a relarguage de soufre quel que soit le traitement de colmatage utilisé avec toutefois une teneur en soufre dans le bain de colmatage très variable en fonction du traitement. Ces résultats corroborent donc ceux obtenus en ATG et spectroscopie IR qui montraient que la teneur en ions sulfate est moins importante dans la couche d'oxyde anodique après colmatage. Il semblerait donc qu'il y ait désorption des ions sulfates lors du colmatage. Nous pouvons également remarquer la présence d'aluminium dans les bains de colmatage relatifs aux traitements au bichromate de potassium, à l'acétate de cérium et à l'acide sébacique.

<b>Solution de colmatage</b>	<b>Teneur en soufre (ppb)</b>	<b>Teneur en aluminium (ppb)</b>
H <sub>2</sub> O	776,5 ± 13,09	0,78 ± 0,47
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2555,03± 39,54	266,35± 3,91
Anoseal 1000	104748,51± 494,00	0,72± 0,71
Ce(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	835,31± 7,20	283,76± 5,52
sébacique	19810,87± 50,76	34,15± 0,32

Tableau IV.2 : Analyse en soufre et aluminium des différentes solutions après colmatage de l'alliage 7175 anodisé

Les teneurs en soufre et en aluminium des bains de colmatage sont peu modifiées par la composition de l'alliage.

- Diffusion de la solution de colmatage dans les pores

Au regard de la taille réduite des pores (5 à 10 nm) de la couche anodisée, il est nécessaire de s'assurer que la solution de colmatage diffuse bien dans toute la structure de la couche.

Pour cela, l'analyse d'un marqueur O18 après colmatage par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) a été utilisée afin de déterminer la profondeur de pénétration de la solution de colmatage en fonction de la durée de colmatage. Une étude préliminaire décrite en annexe 4 a été réalisée afin de vérifier que les éléments qui pourraient être en surface ne sont pas « poussés » en fond de pores sous l'effet du bombardement ionique durant l'analyse SIMS.

L'étude a été réalisée sur l'alliage A 7175 anodisé puis colmaté à l'eau enrichie avec H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> à 95% en masse. La figure IV.18 présente le profil SIMS obtenu pour une couche colmatée pendant 5 minutes.

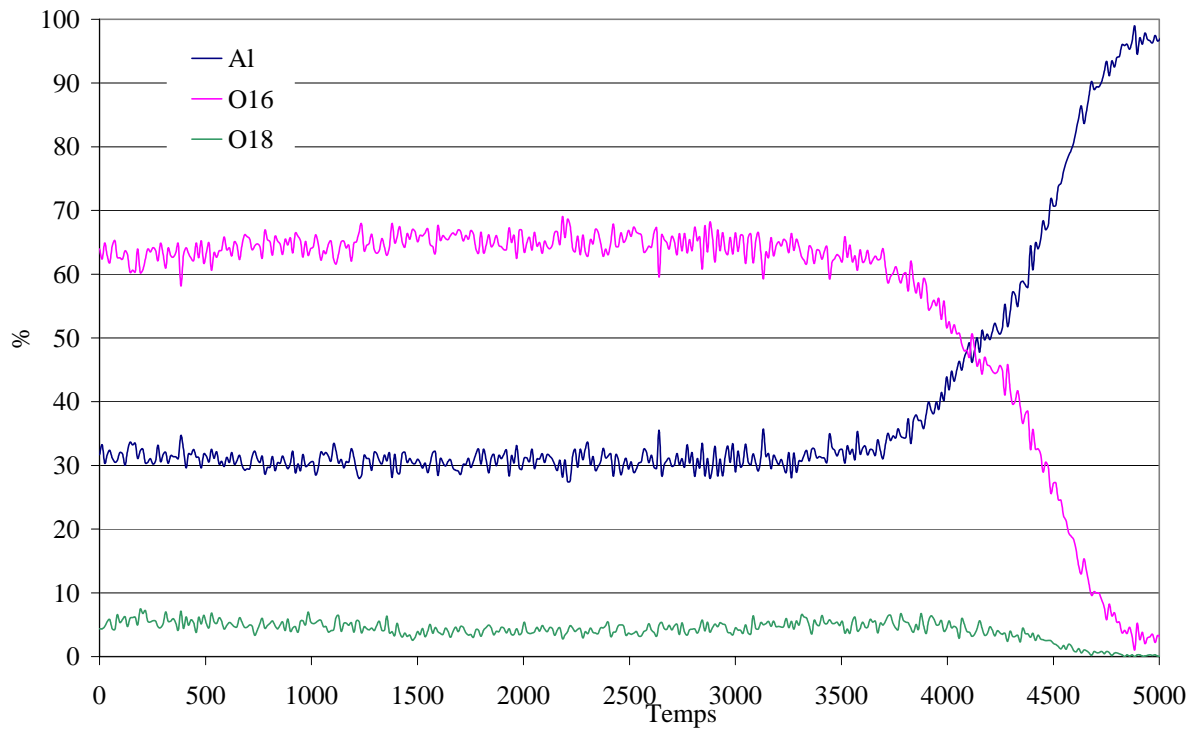


Fig. IV.18 : Spectre SIMS de A 7175 anodisé puis colmaté à  $H_2O^{18}$  (95%) pendant 5 minutes à  $98^\circ C$  (% massique)

- La concentration croissante de l'aluminium et celle, décroissante de l'oxygène, nous permettent de distinguer l'interface oxyde / substrat.
- La couche anodique colmatée est composée d'environ 70% d'oxygène et 30% d'aluminium, en normalisant l'intensité totale du détecteur à 100%.
- L'oxygène 18 issu du bain de colmatage est présent dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde à raison d'environ 5 %.

L'expérience a été renouvelée pour des temps de colmatage plus importants. La figure IV.19 présente le spectre SIMS pour une couche colmatée à  $H_2O^{18}$  (95%) pendant 20 minutes.

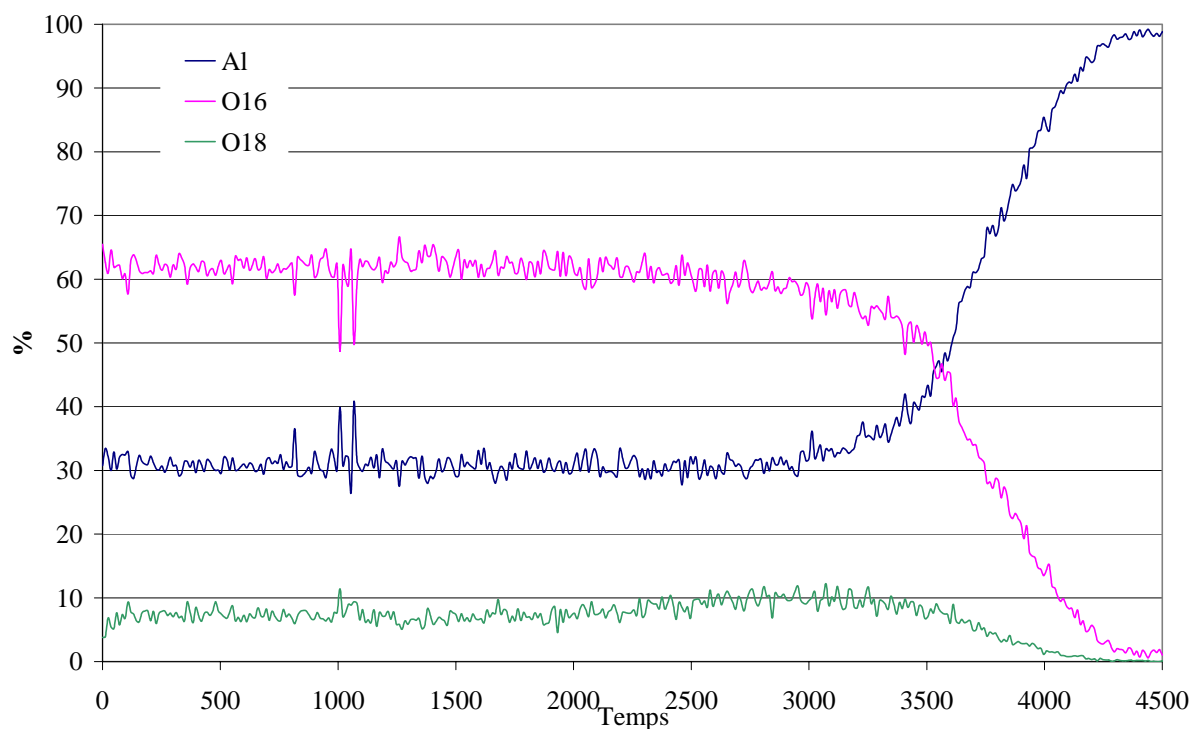


Fig. IV.19 : Spectre SIMS de A 7175 anodisé puis colmaté à  $H_2O^{18}$  (95%) pendant 20 minutes (% massique)

➤ Comme pour une couche colmatée pendant 5 minutes, l'oxygène 18 est présent dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde mais avec une concentration de l'ordre de 9 à 10 %. La teneur en oxygène 18 est donc légèrement supérieure à celle observée pour une couche colmatée pendant 5 minutes et la teneur en oxygène 16 elle diminue avec la durée de colmatage.

Il apparaîtrait donc d'après ces analyses par SIMS que les molécules d'eau de la solution de colmatage diffusent très rapidement jusqu'au fond des pores dès le début de l'étape de colmatage. Le mouillage de la surface des pores de la couche par la solution de colmatage est donc quasi-immédiat, et aucun phénomène de capillarité ne limite la pénétration de la solution.

- Mesures du potentiel zéta

D'après la littérature, les constantes d'acidité moyennes d'un composé de type boehmite sont  $pK_{a1}=6,5$  pour les sites de type  $Al-OH_2^+/Al-OH$  et  $pK_{a2}=10,9$  pour les sites  $Al-OH/Al-O^-$ . Le PCN d'un tel oxyde est donc d'environ 8,5 à 9 [ERM]. D'après les mesures de potentiel zéta sur une couche anodisée en milieu acide sulfurique sur A7175, le PCN est d'environ 10,5, et

la charge de surface est globalement chargée positivement et majoritairement composée de site de type  $S-OH_2^+$ . Le déplacement du PCN vers les pH basiques s'explique sans doute par la forte adsorption d'ions sulfates sur cette surface chargée positivement. Ainsi la complexation des sites  $S-OH_2^+$  par la formation de paire d'ions  $S-OH_2^+SO_4^{2-}$  entraîne une augmentation de la formation des sites  $S-OH_2^+$  afin de maintenir l'équilibre acido-basique de la surface. Il faut alors plus d'ions  $OH^-$  pour atteindre le PCN.

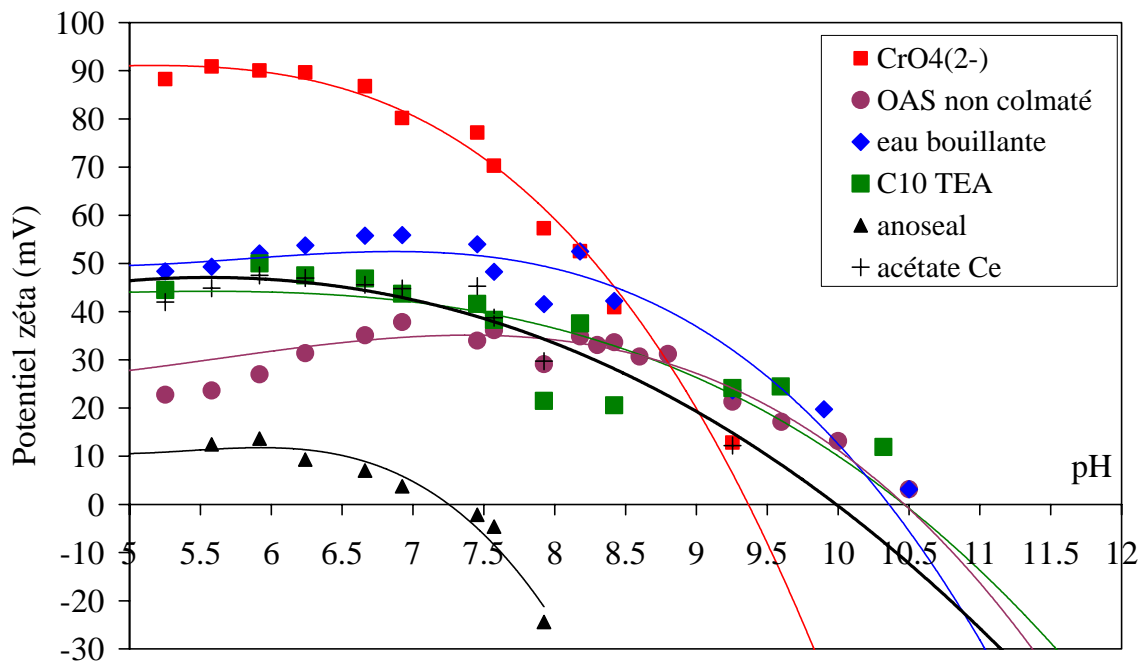


Fig. IV.20 : Evolution du potentiel zéta en fonction du pH de la surface anodisée puis colmatée d'alliage 7175

L'évolution du potentiel zéta des échantillons colmatés à l'eau bouillante et au  $C_{10}$  TEA est comparable et montre le même PCN que l'échantillon non colmaté. Cependant la valeur du potentiel avant le PCN est légèrement supérieure, suggérant que la charge positive de surface est légèrement supérieure. Le même phénomène est observé pour la couche colmatée à l'acétate de cérium, et est accompagné d'un léger déplacement du PCN. Ces remarques corroborent les mesures d'ions sulfates par ICP qui montrent un phénomène de désorption de ces ions lors du colmatage, et donc une décomplexation des sites de surface  $S-OH_2^+$ .

Concernant l'échantillon traité au bichromate, son PCN d'environ 9 à 9.5 est proche de celui d'un composé de type boehmite ou gibbsite, et la valeur absolue du potentiel zéta a presque doublé. Ainsi on peut supposer que l'écrantage des charges positives de surface a fortement

diminué en raison de la désorption des ions sulfates et que la surface s'est enrichie d'autres sites positifs de type  $\text{Cr-OH}_2^+$ .

Il est à noter le comportement atypique de l'échantillon colmaté à l'Anoseal 1000 qui ne correspond pas à l'allure classique des courbes  $\zeta=f(\text{pH})$  d'un oxyde ou d'un hydroxyde d'aluminium. La valeur du potentiel zéta est faible indiquant une surface peu chargée, et le PCN est proche de la neutralité indiquant un caractère amphotère de la surface avec un nombre comparable de sites chargés positivement et de sites chargés négativement. On peut penser à une adsorption très forte de composés à base de nickel ou un effet « écran » important des tensio-actifs présents dans la solution commerciale Anoseal 1000. Ce comportement est sans doute à corréler à la perte de masse importante mesurée vers  $500^\circ\text{C}$  pour l'échantillon (Fig. IV.15), qui pourrait correspondre à la décomposition d'une molécule organique de type tensio-actif.

#### IV.4 Impédance de la couche après l'étape de colmatage en milieu non agressif

L'augmentation de l'impédance de la couche anodisée après colmatage est l'objectif affiché de nombreux traitements de colmatage dans la littérature. Comme indiqué précédemment, l'impédance électrochimique de la couche est la somme de l'impédance de la couche poreuse et celle de la couche barrière. Les spectres d'impédance se caractérisent principalement et ce quel que soit le colmatage mis en œuvre, par la présence d'un palier à moyenne fréquence (environ  $10^3$  Hz) associé à la résistance de la couche poreuse. La valeur de  $Z$  à basse fréquence permet d'évaluer la résistance de la couche barrière (environ  $10^2$  Hz).

Pour cette étude, l'alliage A 7175 nous a servi d'alliage de référence. C'est sur cet alliage que tous les traitements présentés dans le tableau II.3 ont été caractérisés par électrochimie. Mais seuls les colmatages dits classiques ainsi que ceux ayant donné les meilleurs résultats en corrosion seront présentés dans cette partie. (La caractérisation électrochimique des autres traitements de colmatage est exposée en annexe 5 pour les colmatages à base d'acétate de cérium et en annexe 6 pour ceux à base d'acide carboxylique). Les mêmes traitements de colmatage ont été étudiés sur A 7050 et A 2214.

Les figures IV.21, IV.22 et IV.23 présentent ainsi les diagrammes de Bode après 30 minutes d'immersion dans  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5 M en fonction du traitement de colmatage et respectivement pour les alliages A 7175, A 7050 et A 2214.

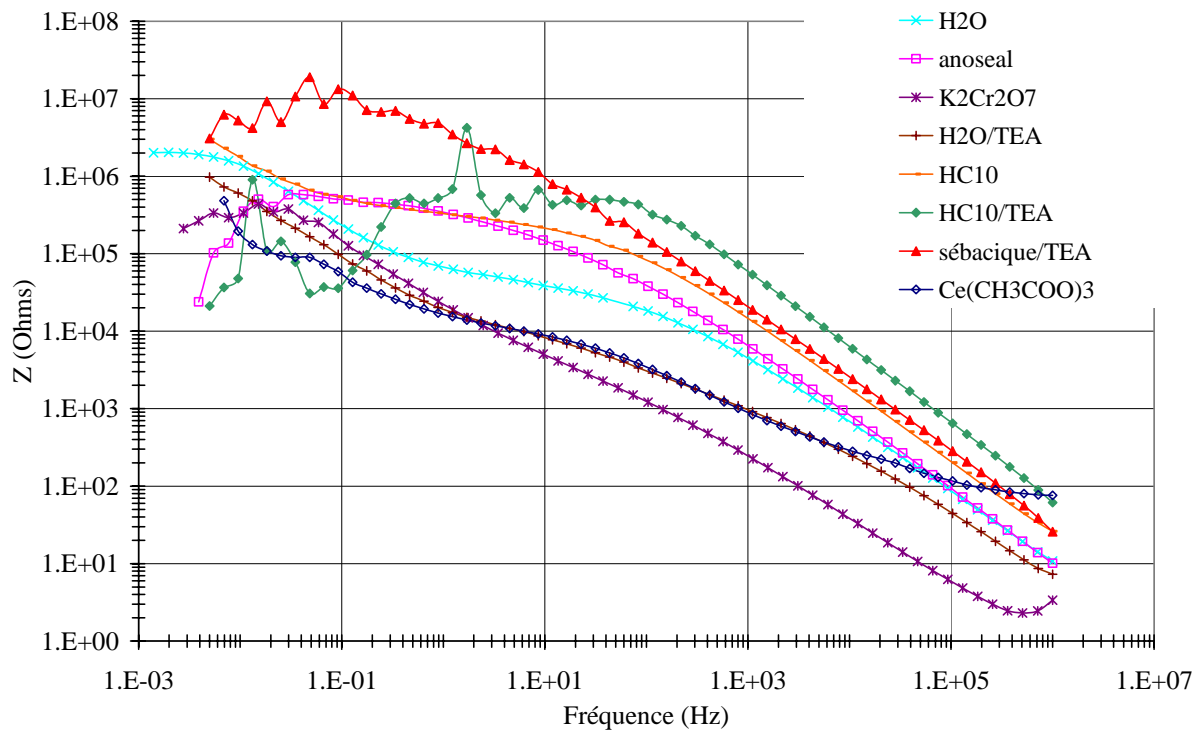


Fig. IV.21 : Diagrammes de Bode obtenus après immersion pendant 30 minutes, en milieu  $K_2SO_4$  0,5 M, pour A 7175 anodisé dans les conditions standards puis colmaté à l'aide de différentes solutions étudiées

La résistance de la couche poreuse (valeur est prise à 100Hz) est très variable en fonction des différents traitements de colmatage alors que la composition de l'alliage ne semble avoir peu ou pas d'influence.

➤ Pour le colmatage au bichromate de potassium et quel que soit l'alliage, nous n'observons pas de palier à moyenne fréquence sur le spectre d'impédance. Le traitement au bichromate n'aboutit donc pas à l'inertage électrochimique caractérisé par une augmentation d'impédance. Comme les observations MEB nous l'ont laissé supposer, le bichromate de potassium vient tapisser les pores au lieu de les boucher, ce qui explique que la résistance des pores apparaît très faible.

➤ Les autres traitements de colmatage peuvent être séparés en 2 catégories :

- On observe des résistances de couche poreuse quasiment similaires pour les colmatages à l'eau, eau/TEA, acétate de cérium et Anoseal 1000. Elles sont de l'ordre  $10^3 \Omega$  pour A 2214 et  $10^4 \Omega$  pour A 7050.
- Pour les traitements à  $HC_{10}$ ,  $HC_{10}/TEA$  et sébacique/TEA le plateau associé à la résistance des pores semble décalé à plus basse fréquence. Toutefois si l'on regarde la résistance à 100 Hz comme pour les autres colmatages, celle-ci est

comprise entre  $10^5$  et  $10^6 \Omega$  soit d'une à deux décade(s) supérieure(s) par rapport à celles mentionnées dans les traitements précédemment cités.

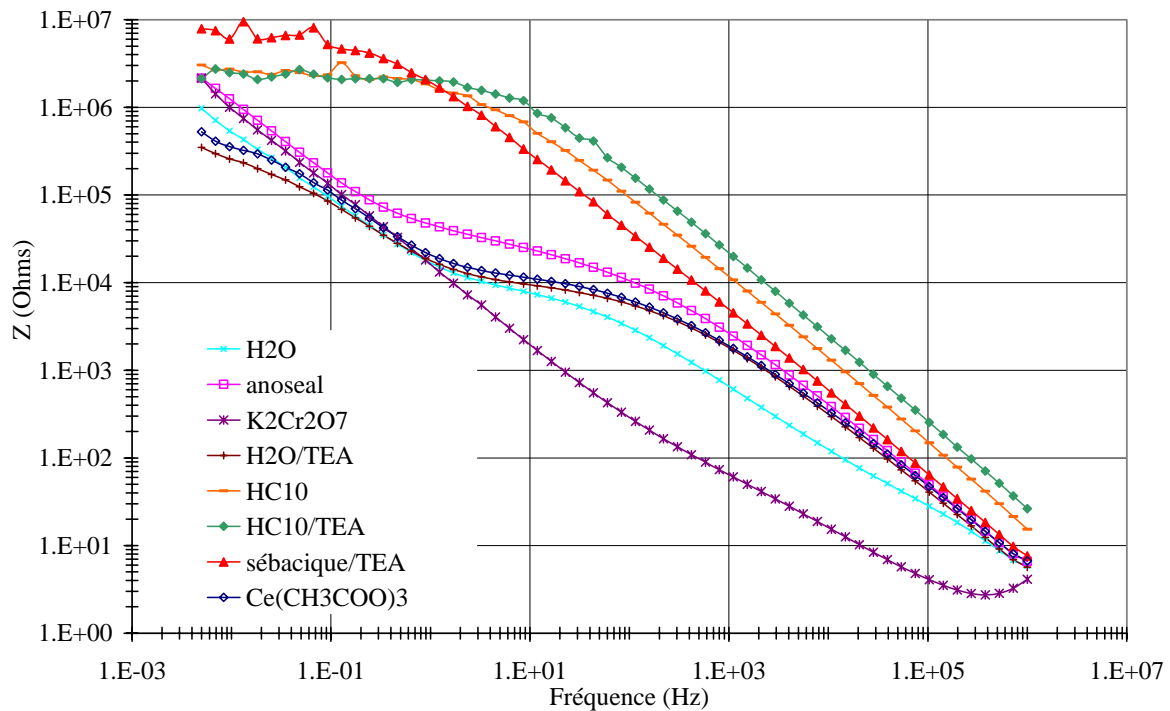


Fig. IV.22 : Diagrammes de Bode obtenus après immersion pendant 30 minutes, en milieu  $K_2SO_4$ , pour l'alliage A 7050 anodisé dans les conditions standards puis colmaté à l'aide de différentes solutions

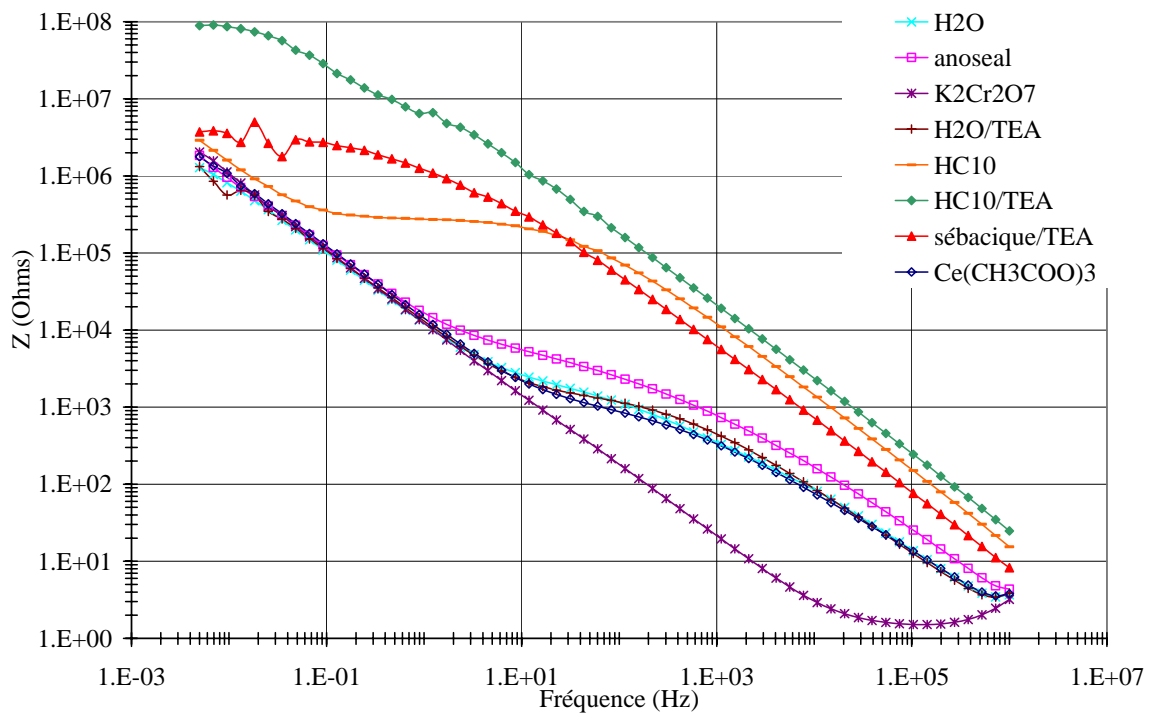


Fig. IV.23 : Diagrammes de Bode obtenus après immersion pendant 30 minutes, en milieu  $K_2SO_4$ , pour l'alliage A 2214 anodisé dans les conditions standards puis colmaté à l'aide de différentes solutions



## Discussions : procédé dit de « colmatage »

Ce chapitre nous a permis d'examiner les modifications de morphologie et de composition des couches anodiques après l'étape de colmatage en regardant l'influence de la solution colmatante et la composition de l'alliage.

- Mécanismes du procédé dit de colmatage

Bien que les pores soient très petits, il a été montré par des expériences de marqueur lors du colmatage que la solution pénètre et mouille quasi instantanément et en profondeur toute la structure poreuse de l'oxyde. Cependant ce mouillage rapide ne garantit pas la diffusion rapide dans les pores des espèces « colmatantes » telles que les chromates, les ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  ou carboxylates.

D'après plusieurs études sur la diffusion dans des membranes nanoporeuses d'alumine [PEEa, PEEb], la pénétration et la rétention d'espèces chargées dans ces structures nanométriques d'oxyde sont fortement liées à des interactions électrostatiques avec la surface, souvent appelé phénomène d'exclusion de Donnan. En effet, au regard de la taille réduite des pores (5 à 10 nm), il est raisonnable de considérer que la structure du liquide dans ces pores est complètement déterminée par les charges de surface de l'oxyde, car l'épaisseur de la couche compacte de Stern à la surface des oxydes est d'environ 2 à 3 nm. Ainsi, avec des diamètres de pores de l'ordre de 7 à 10 nm, la superposition des couches de Stern ou la forte interférence des couches de diffusion (couche externe d'Helmholtz) impliquent que l'électrolyte à l'intérieur des pores est « figé » par les charges de surface de l'oxyde (Figure IV.24).

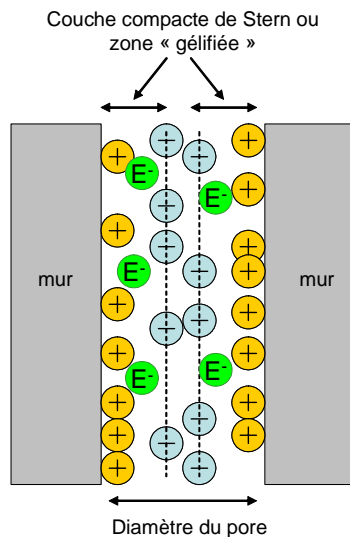
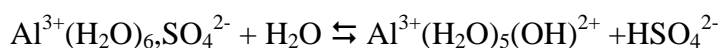


Fig. IV.24: Représentation schématique de la structure de l'électrolyte à l'intérieur d'un pore de 7 à 10 nm de diamètre.  $E^-$  anions adsorbés écran à l'intérieur de la couche de Stern

Cependant malgré l'existence d'un réseau de liaison hydrogène forte dans la couche de Stern, la diffusion des ions  $H^+$  et  $OH^-$  responsables de la charge de surface se fait rapidement dans tout le pore comme le montrent les expériences de marqueur.

Ainsi, la diffusion d'ions « colmatant » dans la solution interstitielle « figée » n'est envisageable que par un mécanisme d'échange. L'oxyde possédant majoritairement des sites positifs de type  $S-OH_2^+$ , l'échange à l'intérieur des pores n'est possible qu'avec des composés anioniques tels les ions chromates ou carboxylates. Les ions faiblement cationiques ou molécules neutres ne pourraient pénétrer dans les pores qu'après « écrantage » des charges de surfaces. D'ailleurs, lors du colmatage au  $Ce(III)$ , la forte charge du cation  $Ce^{3+}$  explique la faible pénétration du cation dans la couche sous forme de sels d'acétate.

Ce mécanisme d'échange conduit à la « sortie » d'une partie des ions sulfates et d'espèces ioniques à base d'aluminium à la surface des pores, comme cela a pu être mesuré dans les solutions après colmatage par analyse ICP, et dans les couches d'oxyde par thermogravimétrie et spectroscopie infrarouge. Ainsi Rudolph et coll. [RUD] ont pu observer en solution aqueuse en fonction de la température la réaction d'hydrolyse du complexe  $[Al^{3+}(H_2O)_6, SO_4^{2-}]$  suivant la réaction :



Cette réaction a la particularité de conduire à la dissociation de la paire d'ions  $Al^{3+}(H_2O)_6$  et  $SO_4^{2-}$  en solution.

Par ailleurs, ces espèces solubles aluminium trouvent sans doute dans certaines solutions de colmatage des conditions favorables à la surface de la couche pour re-précipiter sous forme

de feuillet (colmatage à l'eau) ou de composés organométalliques (colmatage aux carboxylates).

Ainsi, contrairement à beaucoup d'hypothèses avancées dans la littérature, les différentes analyses de composition des couches d'oxydes (SDL, microsonde, spectroscopie infrarouge, ATD/ATG) montrent que la pénétration de la solution « colmatante » ne conduit pas à un changement radical de composition de l'oxyde. En effet, Wood supposait en 1963 l'hydratation complète ou quasi complète de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{AlOOH}$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_3$  conduisant au gonflement de la couche et au bouchage des pores.

En pratique, ce mécanisme conduit d'après les analyses morphologiques et en composition des couches d'oxydes colmatées à 2 formes de colmatage des pores indépendantes de l'alliage utilisé :

- Le diamètre des pores est quasiment inchangé, mais le composé « colmatant » est bien présent dans la couche. C'est le cas du traitement au bichromate de potassium où l'ion bichromate semble adsorbé sur la paroi des pores.
- Les pores sont bouchés seulement en surface, et on observe soit:
  - La présence de feuillets superficiels pour les colmatages à l'eau avec ou sans ajout de TEA
  - La présence d'une couche organique superficielle pour les colmatages à l'Anoseal 1000, à  $\text{HC}_{10}$  /TEA, à  $\text{HC}_{10}$ , à l'acide sébacique/TEA et à  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

La réduction du diamètre des pores en profondeur de la couche est difficile à évaluer clairement et avec certitude pour ce type de colmatage. Notons également que cette couche de surface recouvre les défauts de surface liés aux phases intermétalliques présentes dans les alliages des séries 2000 et 7000.

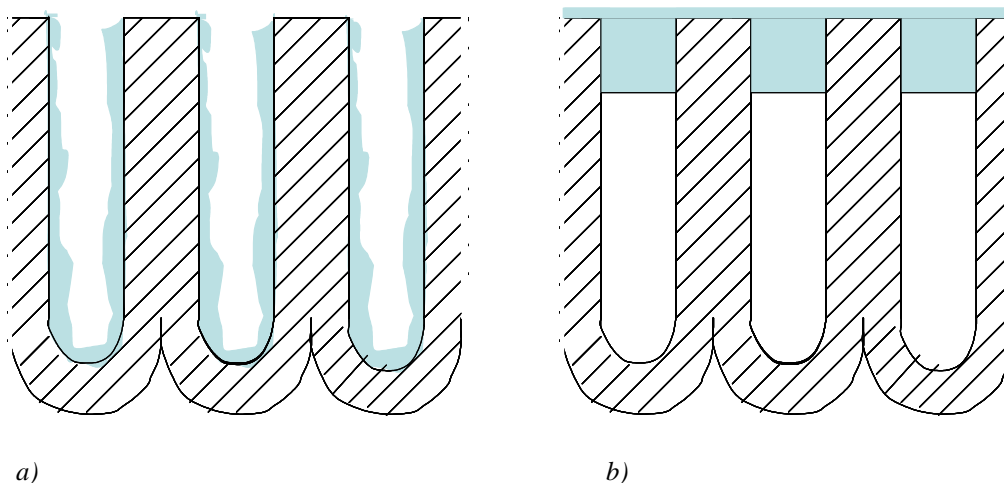


Fig. IV.25 : Représentation de la pénétration des éléments a) pores tapissés, b) colmatage superficiel

- Effet du « colmatage » sur l'impédance électrochimique de la couche d'oxyde

L'effet électrochimique du traitement dit de « colmatage » des couches anodisées a été évalué par la variation de l'impédance électrochimique dans un milieu non agressif.

Les traitements ayant pour résultat la formation d'une couche superficielle organique ou sous forme de feuillet présentent une impédance électrochimique augmentée, avec une importante résistance à moyenne fréquence attribuée à la résistance de la couche poreuse d'après la littérature. Il faudrait sans doute attribuer cette nouvelle constante de temps à la couche superficielle formée plutôt qu'à la couche poreuse.

Par contre, la couche anodisée traitée au bichromate de potassium ne présentant aucun changement de morphologie de l'oxyde présente une impédance électrochimique pratiquement inchangée par rapport à la couche anodisée non traitée. Ainsi la forte adsorption d'espèce à base de chrome a finalement un effet très faible sur l'impédance globale de l'interface électrochimique.

## Références Bibliographiques

- ERM** L. Ermakova, M. Sidorova, N. Bogdanova, A. Klebanov, *Electrokinetic and adsorption characteristics of hydroxides and oxide nanostructures in 1:1 electrolytes*, Colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects 192 (2001), 337-348
- PEEa** J.M.M. Peeters, M.H.V. Mulder, H. Strathmann, *Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 150(1-3) (1999), 247-259
- PEEb** J.M.M. Peeters, M.H.V. Mulder, H. Strathmann, *Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions*, Journal of Membrane Science 145(2) (1998), 199-209
- RUD** W.W. Rudolph, M. Roger, *Study of aqueous  $Al_2(SO_4)_3$  Solution under hydrothermal conditions : Sulfate ion pairing, Hydrolysis, and Formation of Hydronium alunite*, Journal of Solution Chemistry 30(6) (2001), 527-548

## **Chapitre V. Etude du vieillissement**

Dans ce dernier chapitre, nous nous proposons d'étudier la tenue à la corrosion des couches anodiques colmatées en milieu chlorure en fonction de la solution de colmatage. Les techniques de voltammétrie, de chronoampérométrie et de spectroscopie d'impédance vont nous permettre d'étudier le comportement électrochimique des différents films anodiques colmatés en présence de chlorure de sodium. Les résultats obtenus seront corrélés à des essais en brouillard salin.

### **V.1 Tests électrochimiques**

#### **V.1.1 Conditions opératoires**

Les études électrochimiques ont été réalisées dans la cellule électrochimique décrite au chapitre II. L'électrode de travail (14,5 cm<sup>2</sup>) est constituée de l'alliage à étudier (les essais ont été réalisés sur A 7175, A 7050 et A 2214), anodisé en milieu sulfurique et colmaté dans les différents milieux d'étude. Les mesures sont effectuées à température ambiante dans un milieu conducteur agressif : NaCl 35g/L.

Comme pour la caractérisation des couches anodiques en milieu agressif, le comportement électrochimique des films anodiques colmatés a été étudié par les techniques de suivi en potentiel, voltammétrie, chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance suivant le cycle électrochimique décrit dans le paragraphe III.4.2. Nous rappelons que ce cycle va permettre d'étudier l'échantillon dans 2 états différents :

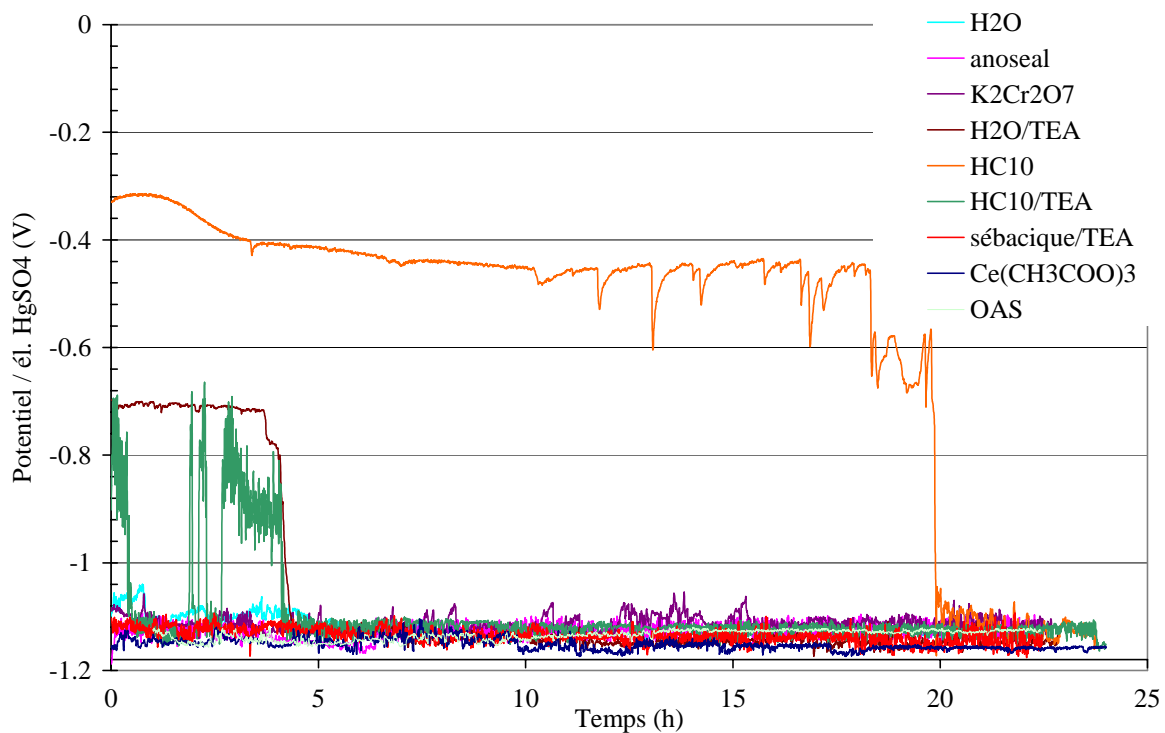
- ✓ Au potentiel libre,
- ✓ Dans des conditions de piqûration anodique.

#### **V.1.2 Corrosion au potentiel libre**

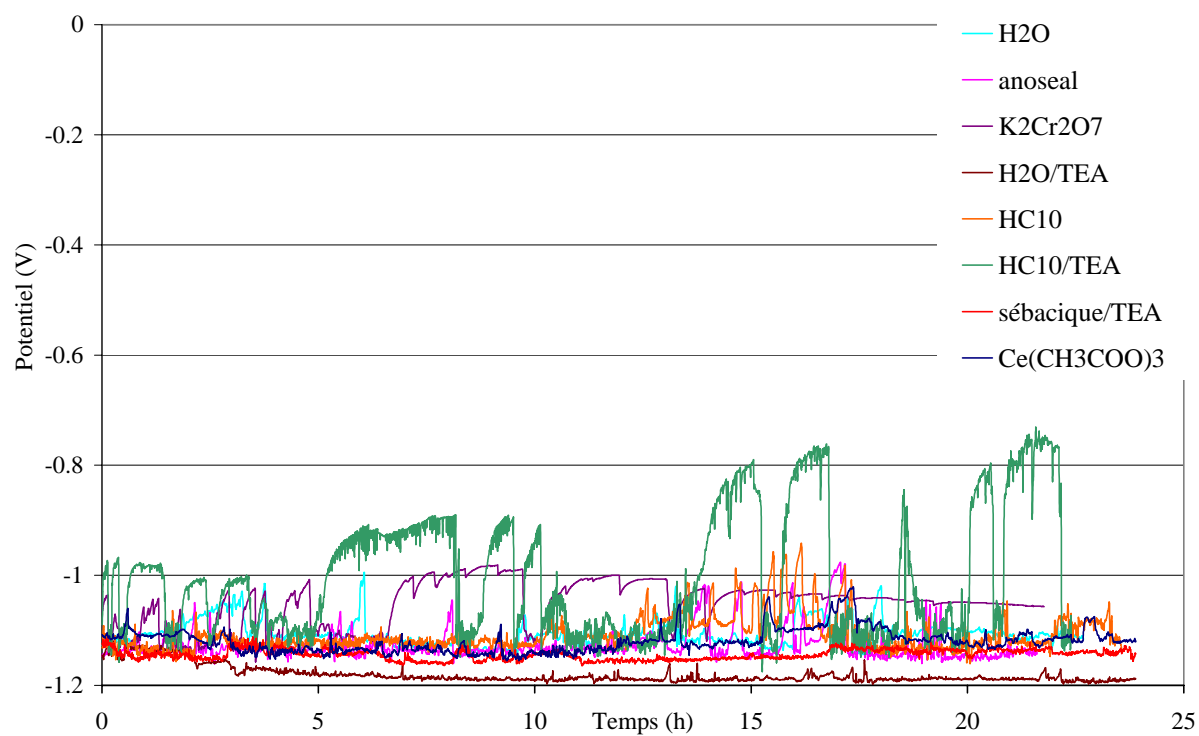
Dans un premier temps, nous avons donc évalué la corrosion des couches anodiques colmatées à potentiel libre.

Les figures V.1 a, b et c présentent la variation des potentiels libres pendant 24 heures dans NaCl 35 g/L pour les films d'oxyde colmatés sur les alliages 7175, 7050 et 2214 respectivement. Le tableau V.1 regroupe les valeurs des potentiels libres obtenus après 24 heures d'immersion dans NaCl.

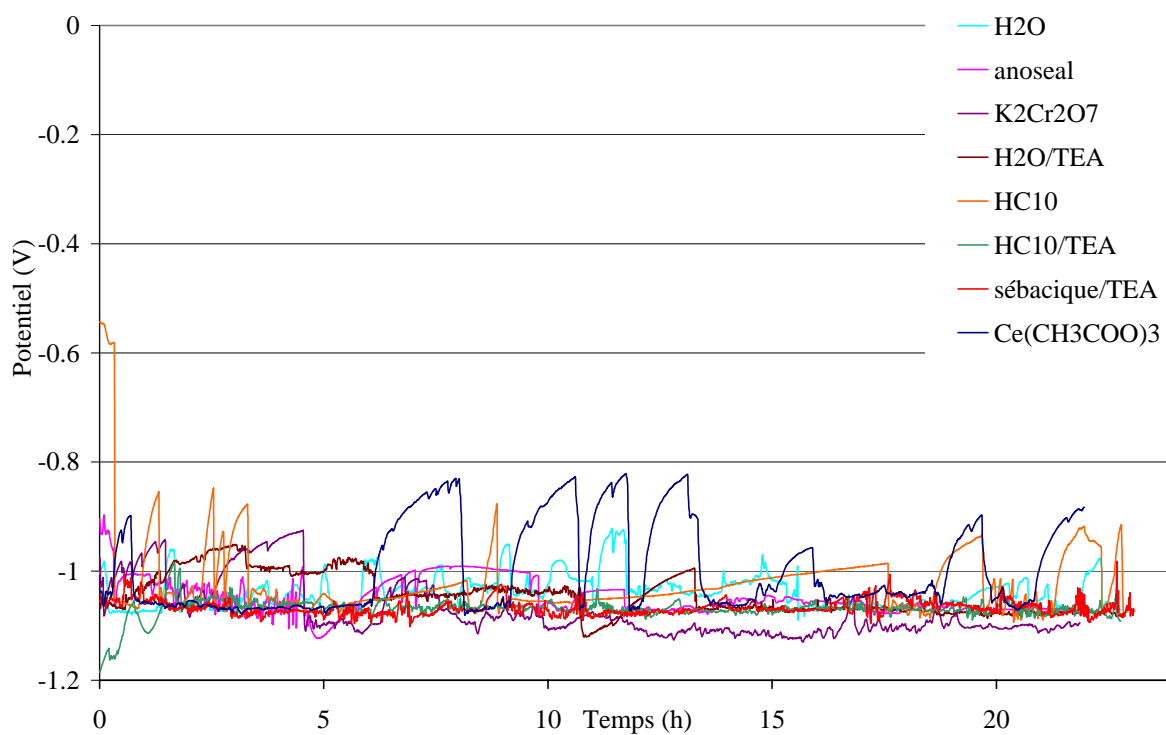
- Pour l'alliage A 7175, les potentiels se stabilisent dès les premiers instants d'immersion autour de  $-1,13 \text{ V} \pm 0,03 \text{ V/ Hg}_2\text{SO}_4$  à l'issue de la plupart des traitements de colmatage, à l'exception de ceux à  $\text{HC}_{10}/\text{TEA}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEA}$  et  $\text{HC}_{10}$  où le potentiel ne se stabilise qu'après 4 heures d'immersion pour les 2 premiers traitements cités et qu'au-delà de 20 heures pour le colmatage à l'acide carboxylique sans ajout de TEA.
- Pour les alliages A 7050 et A 2214, l'évolution des potentiels s'effectue avec de nombreuses oscillations.
- Les potentiels libres des couches anodiques colmatées sur A 2214 se stabilisent à des valeurs légèrement plus nobles que sur les alliages des séries 7000. Cette légère augmentation de potentiel est peut être due aux éléments d'alliage contenus dans A 2214.



a)



b)



c)

Fig. V.1 : Suivi de potentiel pendant 24 heures, en milieu NaCl 35g/L pour a) A 7175, b) A 7050 et c) A 2214 anodisé puis colmaté dans les différents milieux d'étude

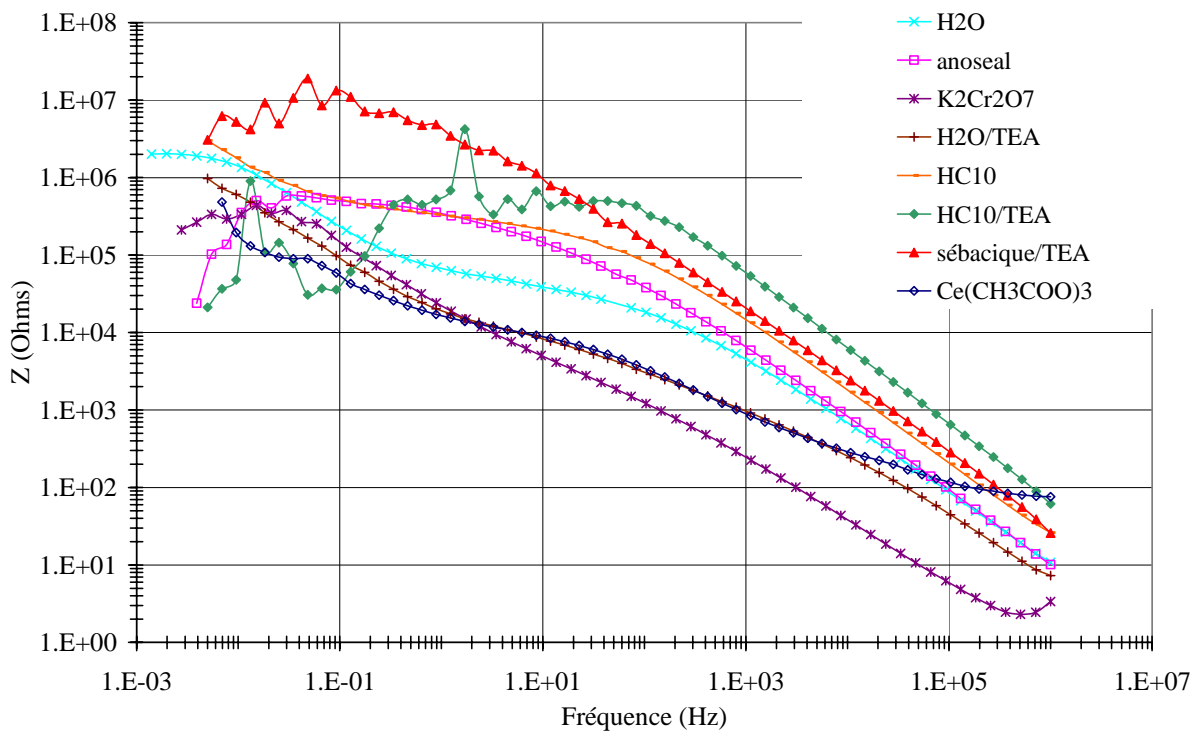


	OAS	H <sub>2</sub> O	Anoseal 1000	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O /TEA	HC <sub>10</sub> /TEA	HC <sub>10</sub> /TEA	Sébacique /TEA	Ce(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>
<b>7175</b>	-1,12	-1,13	-1,11	-1,11	-1,15	-1,11	-1,13	-1,14	-1,16
<b>7050</b>	-1,12	-1,11	-1,14	-1,06	-1,19	-1,11	-1,10	-1,14	-1,12
<b>2214</b>	-1,08	-1,04	-1,06	-1,10	-1,06	-1,06	-1,07	-1,07	-1,05

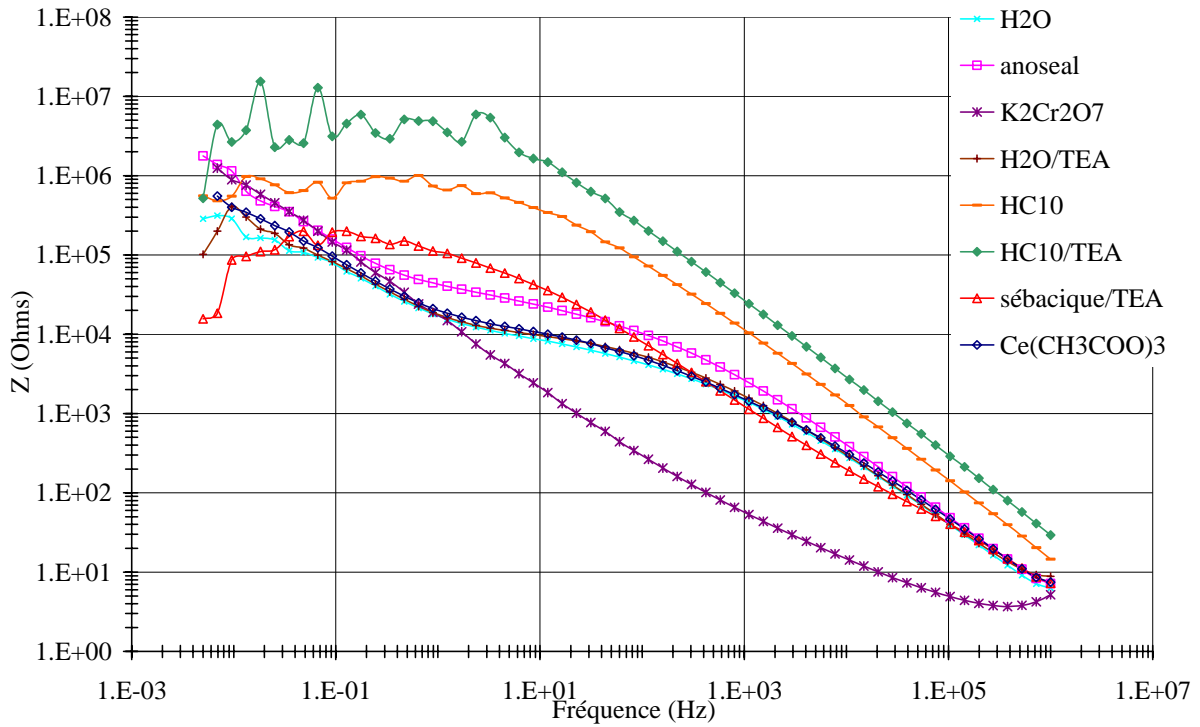
Tableau V.1 : Potentiels libres  $E_i$  (en V/ él. Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) après 24 heures d'immersion dans NaCl, pour A 7175, A 7050 et A 2214 colmaté dans les différents milieux d'étude

La corrosion à potentiel libre a également été étudiée par SIE avant et après l'étape de suivi du potentiel pendant 25 heures dans NaCl 35 g/L. Les figures V.2 a, b et c présentent les diagrammes d'impédance après 30 minutes d'immersion en milieu agressif pour les alliages 7175, 7050 et 2214 respectivement. Ces spectres sont relativement semblables à ceux obtenus en milieu non agressif K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M (Cf. figures IV.20, IV.21 et IV.22), aussi bien dans le domaine des hautes fréquences que dans celui des basses fréquences :

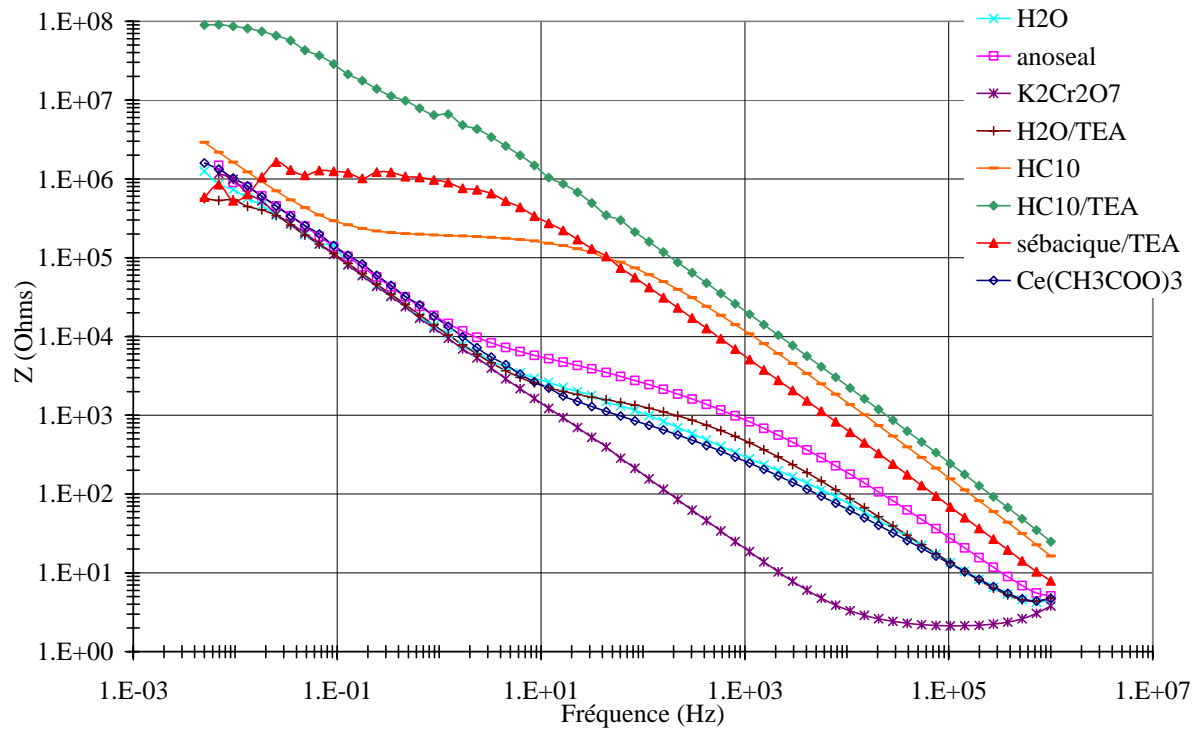
➤ Pour les trois alliages étudiés et comme nous l'avons observé en milieu non agressif, il n'y a pas de palier à moyenne fréquence pour le traitement de colmatage au bichromate de potassium. Ce palier est communément représentatif de l'état de remplissage des pores, mais dans le cas de ce traitement au bichromate, les pores ne sont pas « bouchés » mais tapissés.



a)



b)

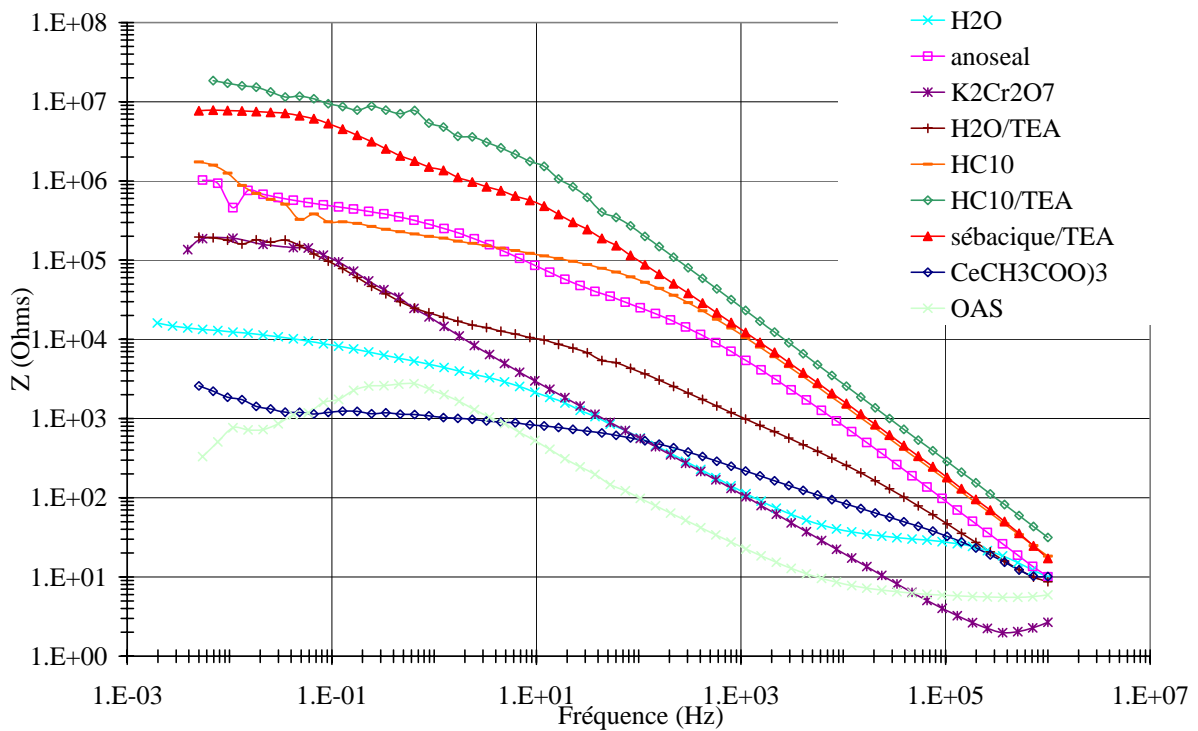


c)

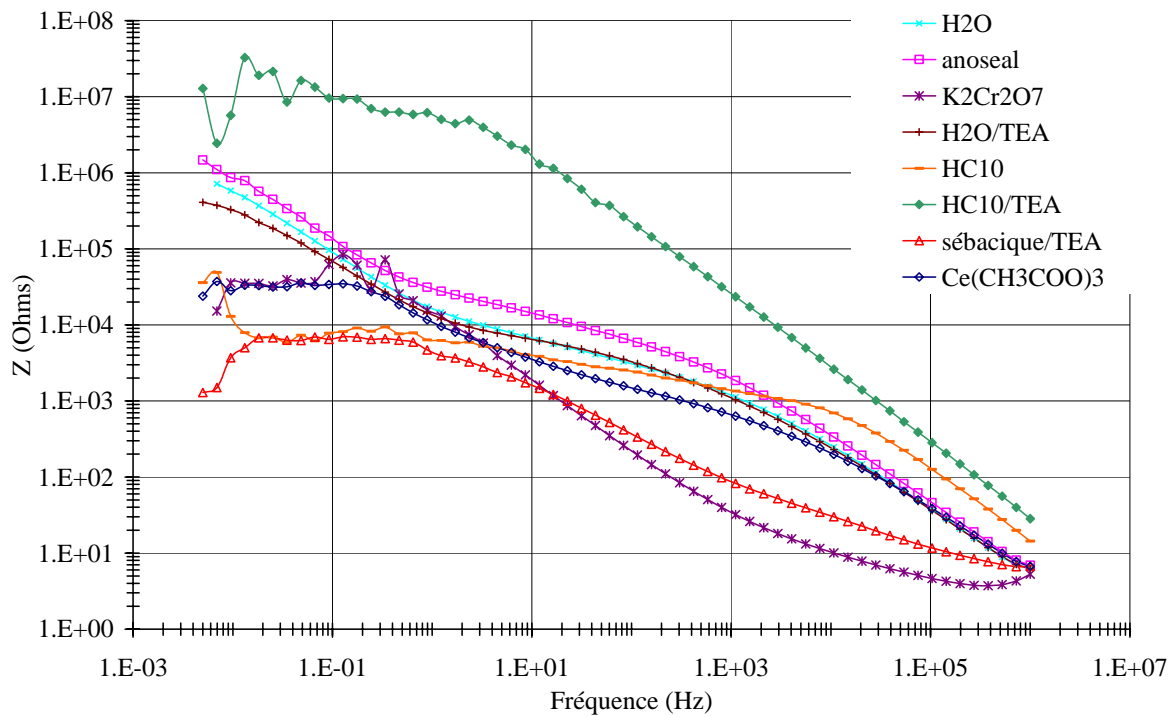
Fig. V.2 : Diagrammes de Bode obtenus après immersion pendant 30 minutes, en milieu NaCl 35g/L, pour a) A 7175, b) A 7050 et c) A 2214 anodisé puis colmaté dans les différents milieux d'étude

➤ Indépendamment de l'alliage, on observe des résistances de couche poreuse supérieures à  $10^5 \Omega$  pour les traitements contenant des acides carboxyliques avec ou sans triéthanolamine, alors que pour les autres colmatages la résistance des pores est inférieure de 1 à 2 décade(s). Ces résistances sont donc semblables à celle précédemment observées en milieu non agressif.

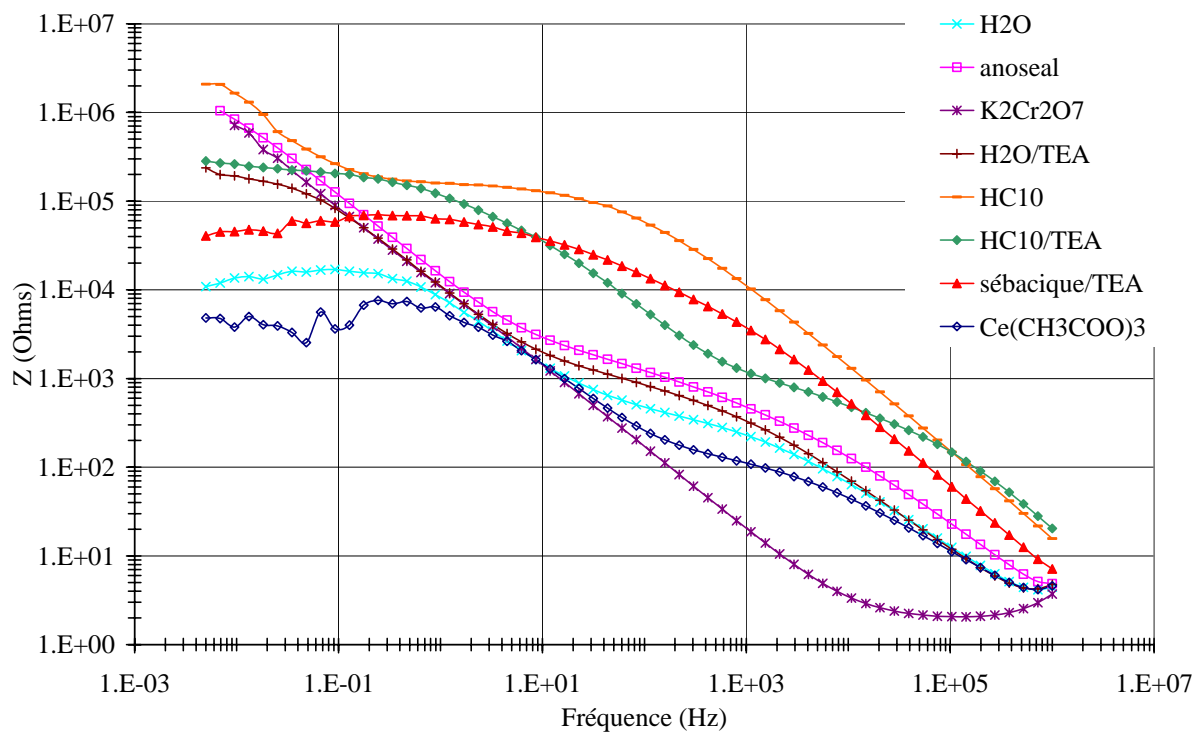
Les figures V.3.a, b, et c présentent les diagrammes de Bode respectivement pour les alliages 7175, 7050 et 2214 après 24 heures d'immersion dans NaCl 35 g/L. La figure V.4 et le tableau V.2 regroupent l'évolution des paramètres d'impédance, à savoir les résistances de couche barrière ( $R_b$ ) et de couche poreuse ( $R_p$ ), en fonction du temps d'immersion en milieu agressif NaCl 35g/L.



a)



b)



c)

Fig. V.3 : Diagrammes de Bode à potentiel libre obtenus après immersion pendant 25 heures, en milieu NaCl 35g/L, pour a) A 7175, b) A 7050 et c) A 2214 anodisé puis colmaté dans les différents milieux d'étude (après l'étape 2 du cycle électrochimique)

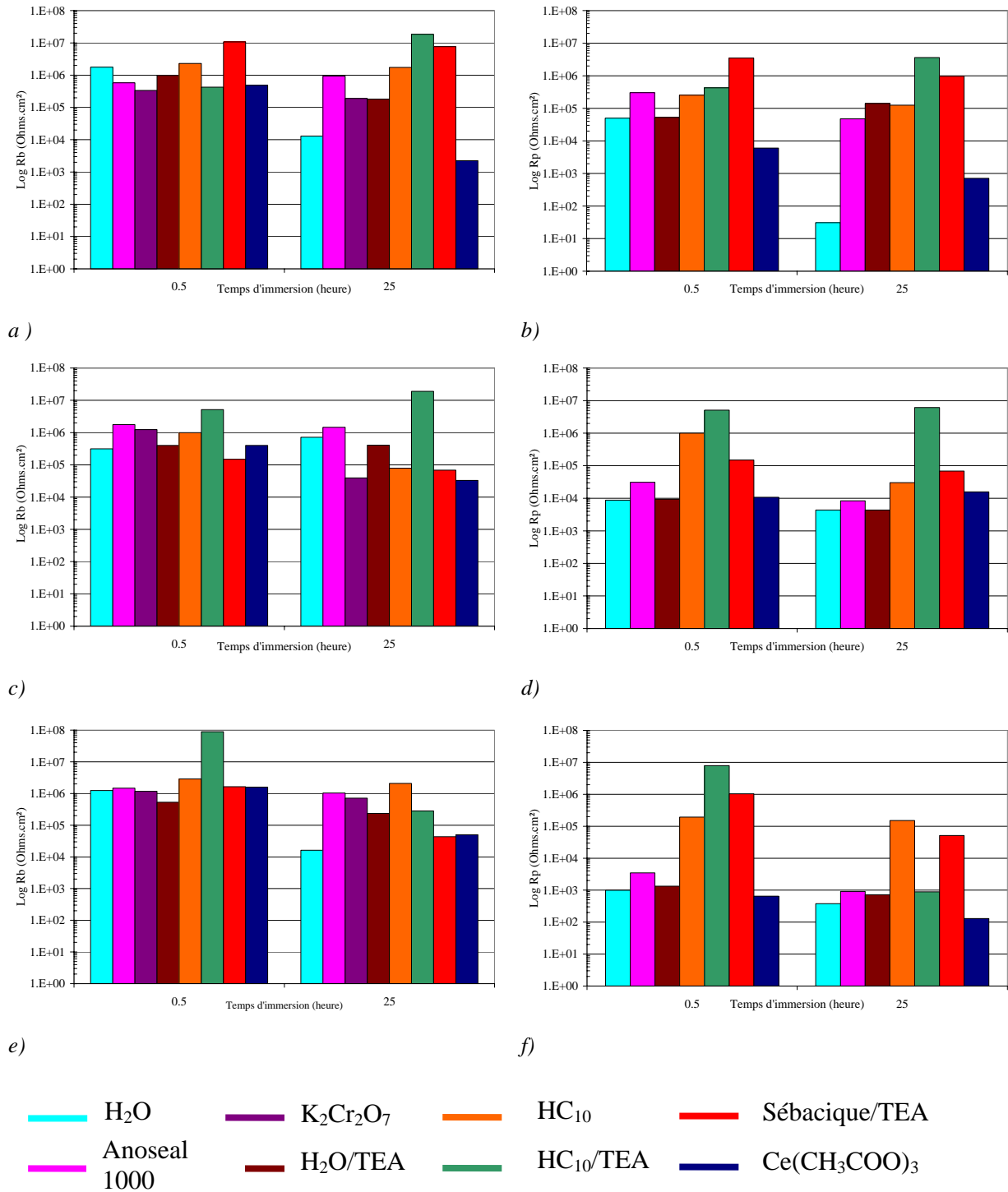


Fig. V.4 : Evolution des paramètres d'impédance de la partie barrière (a, c et e) de la partie poreuse Rp (b, d et f) en fonction du temps d'immersion dans NaCl 35 g/L, pour a et b) A 7175, c et d) A 7050 et e et f) A 2214 anodisé puis colmaté dans les différents milieux d'étude

	H <sub>2</sub> O		Anoseal 1000		K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		H <sub>2</sub> O /TEA		HC <sub>10</sub>		HC <sub>10</sub> /TEA		Sébacique /TEA		Ac <sub>3</sub> Ce	
	Rb	Rp	Rb	Rp	Rb	Rp	Rb	Rp	Rb	Rp	Rb	Rp	Rb	Rp	Rb	Rp
7175	-2	-2	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	-2	-1
7050	-0,5	-1	0	0	-1	0	0	0	-2	-2	0	0	-1	-2	-1	-0,5
2214	-2	-0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	-1	-0,5	0	-2	-1

Tableau V.2 : Evolution moyenne en nombre de décades de la résistance de couche barrière (Rb) et résistance de couche poreuse (Rp) après 25 heures d'immersion en milieu NaCl 35g/L

➤ Après 25 heures d'immersion en milieu agressif, les spectres d'impédance ont peu évolué pour la majorité des traitements étudiés. C'est le cas pour les traitements à l'Anoseal 1000, au bichromate de potassium, à l'eau avec ajout de triéthanolamine.

➤ Pour les traitements à l'eau et à l'acétate de cérium, une chute significative des résistances de Rb et Rp est observée. Cette diminution est de l'ordre de 1 à 2 décades indépendamment de l'alliage étudié. La diminution de la résistance Rb peut être liée à une réduction de l'homogénéité de la couche barrière due à l'attaque par les ions chlorures mais peut être également liée à des phénomènes de corrosion à l'interface substrat / oxyde.

➤ On peut également observer sur la figure V.4.a, c et e que d'une manière générale la résistance Rb est relativement homogène en fonction de l'alliage et du traitement de colmatage, et de l'ordre de  $10^5 - 10^6 \Omega$ . Théoriquement les résistances Rb sont plus élevées pour les oxydes possédant des couches barrières épaisses. D'après certaines études, l'épaisseur de la couche barrière augmentant au fur et à mesure du colmatage, la résistance à la pénétration devient plus importante et les valeurs de Rb plus élevées après colmatage [HOA]. Toutefois si l'étape dite de colmatage permet une augmentation de la résistance Rb il semblerait d'après les résultats précédemment cités qu'il n'y ait pas d'influence du type de solution de colmatage et des éléments d'alliage.

➤ Les résistances des couches poreuses Rp sont sensiblement plus faibles que celles des couches barrières. Une couche compacte est en effet plus résistante à la pénétration de l'électrolyte qu'une couche contenant des pores plus ou moins colmatés [MOU, HO].

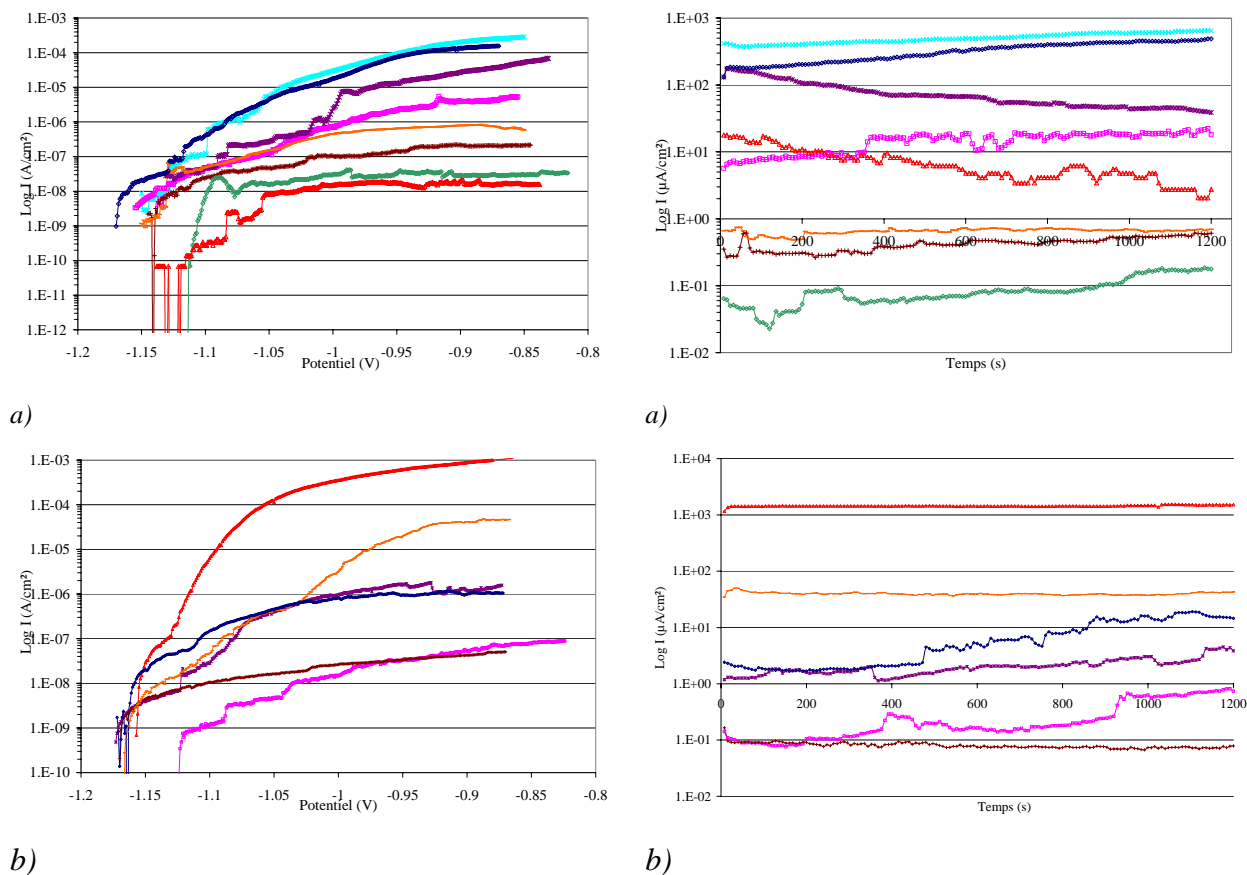
Les résistances Rp augmentent sensiblement pour les colmatages à base d'acides carboxyliques. Cette observation peut être liée à la diminution de porosité mais également à l'augmentation des épaisseurs des couches poreuses.

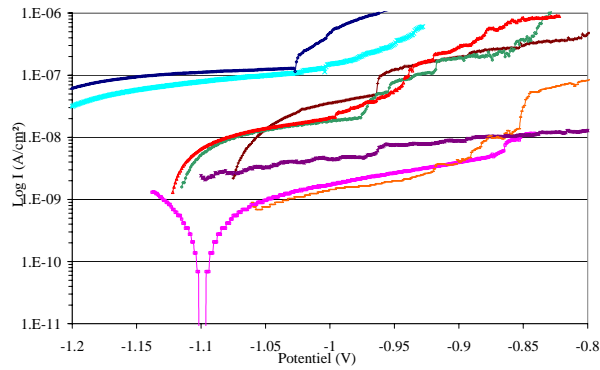
D'une manière générale les résistances de couche poreuse sont plus élevées pour les alliages de la série 7000 que pour ceux de la série 2000.

V.1.3 Evaluation de la sensibilité à la piqûration anodique

Les techniques de voltammétrie et chronoampérométrie ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique à potentiel imposé vont nous permettre d'évaluer la sensibilité à la piqûration anodique. Après avoir mesuré les spectres d'impédance dans des conditions corrosion à potentiel libre, une exploration en potentiel est effectuée. Un balayage linéaire de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  est réalisé depuis le potentiel libre  $E_i$ , vers le domaine anodique jusqu'à atteindre environ  $-0,85 \text{ V}$  par rapport à l'électrode au sulfate mercureux. Les figures V.5.a, b et c présentent les courbes  $\text{Log } I = f(E)$  pour les films d'oxyde anodique colmaté dans les différents milieux d'étude pour les alliages des séries 2000 et 7000. Les courbes  $i=f(t)$  pour ces mêmes couches sont présentées à la suite sur les figures V.6.a, b et c.

Pour A 2214, les valeurs des potentiels de piqûres  $E_p$  et des courants de piqûres  $I_p$ , ainsi que les différences  $\Delta E = E_p - E_i$ , sont relevées dans le tableau V.3. Pour les alliages des séries 7000, les potentiels de piqûration ne sont pas toujours discernables, parfois les couches n'ont d'ailleurs même pas subi de phénomène de piqûration d'après des observations visuelles. Pour ces alliages nous ne comparerons donc que les valeurs de courant.

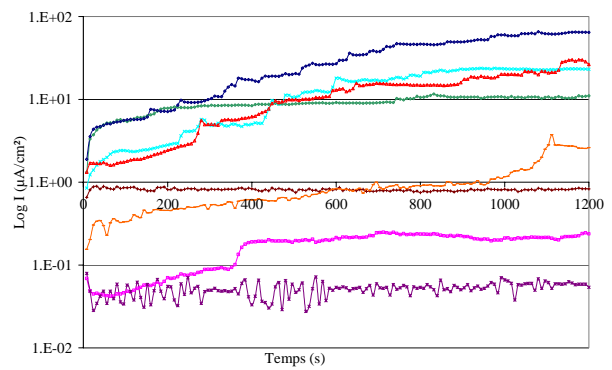




c)



Fig. V.5 : Voltammétrie de -1,15 à -0,85 V en milieu NaCl 35 g/L, pour a) A 7175, b) A 7050 et c) A 2214 anodisé puis colmaté dans les différents milieux d'étude



c)

Fig. V.6 : Chronoampérométrie à -0,85 V en milieu NaCl 35 g/L, pour a) A 7175, b) A 7050 et c) A 2214, anodisés puis colmatés dans les différents milieux d'étude

2214	OAS	H <sub>2</sub> O	Anoseal 1000	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O /TEA	HC <sub>10</sub>	HC <sub>10</sub> /TEA	Sébacique /TEA	Ce(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>
<b>Ep</b>	-1,08	-1,00	-0,87	Aucune piqûration	-0,96	-0,92	-0,98	-1,00	-1,03
<b>ΔE</b>	12	224	264	-	111	140	139	126	212
<b>Ip</b>	0,12	1,13	51,00	-	4,82	1,37	2,06	2,12	0,11

Tableau V.3 : Valeurs des Ep (en V/ électrode Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et Ip (10<sup>-8</sup>A/cm<sup>2</sup>) et ΔE (en mV) pour les couches sur A 2214 colmatées dans les différents milieux d'étude

➤ Pour A 7175 et au potentiel de -0,85 V, on peut observer sur les figures V.5.a et V.6.a des courants très faibles, de l'ordre de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup> pour tous les traitements de colmatage à base d'acides carboxyliques ainsi que pour le traitement à l'eau avec ajout de triéthanolamine. On peut supposer à la vue de ces courants que les éprouvettes concernées n'ont pas subi de piqûration. A l'opposé nous observons des courants anodiques relativement élevés (10<sup>-3</sup> à 10<sup>-4</sup> A/cm<sup>2</sup>) pour les traitements à l'acétate de cérium, à l'eau et même au bichromate de potassium qui est reconnu pour conférer une excellente protection contre la corrosion. Mais la figure V.6.a révèle, pour les traitements de colmatage à l'acide sébacique avec ajout de TEA et au bichromate de potassium, une diminution du courant anodique au



cours de l'étape de voltammétrie. Pour ce dernier traitement, l'effet inhibiteur des ions chromates peut expliquer cette diminution du courant anodique pendant l'étape de polarisation.

➤ Pour A 7050, les courants les plus faibles sont observés pour les traitements à l'Anoseal 1000, au bichromate de potassium, à l'acétate de cérium et à l'eau avec ajout de TEA alors que les courants les plus élevés sont rencontrés pour les colmatages à base d'acide carboxyliques. Ces résultats sont à l'opposé de ceux obtenus sur A 7175, alors que la composition chimique de ces deux alliages est très proche. D'autre part, nous n'observons pas de diminution du courant anodique, comme sur l'alliage 7175, avec le temps de polarisation pour les traitements au bichromate de potassium et à l'acide sébacique.

➤ Pour A 2214, les courants observés sont plus faibles que ceux des alliages de la série 7000. D'après le tableau V.3, nous observons un meilleur comportement vis-à-vis de la corrosion sur A 2214 colmaté à l'Anoseal 1000 et A 2214 colmaté au bichromate de potassium.

A la suite de ces mesures, nous avons réalisé une mesure d'impédance à un potentiel imposé de -0,85 V par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux. Les figures V.7.a, b et c présentent les diagrammes d'impédance à  $E = -0,85\text{V}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  en milieu NaCl 35 g/L pour les alliages 7175, 7050 et 2214 respectivement.

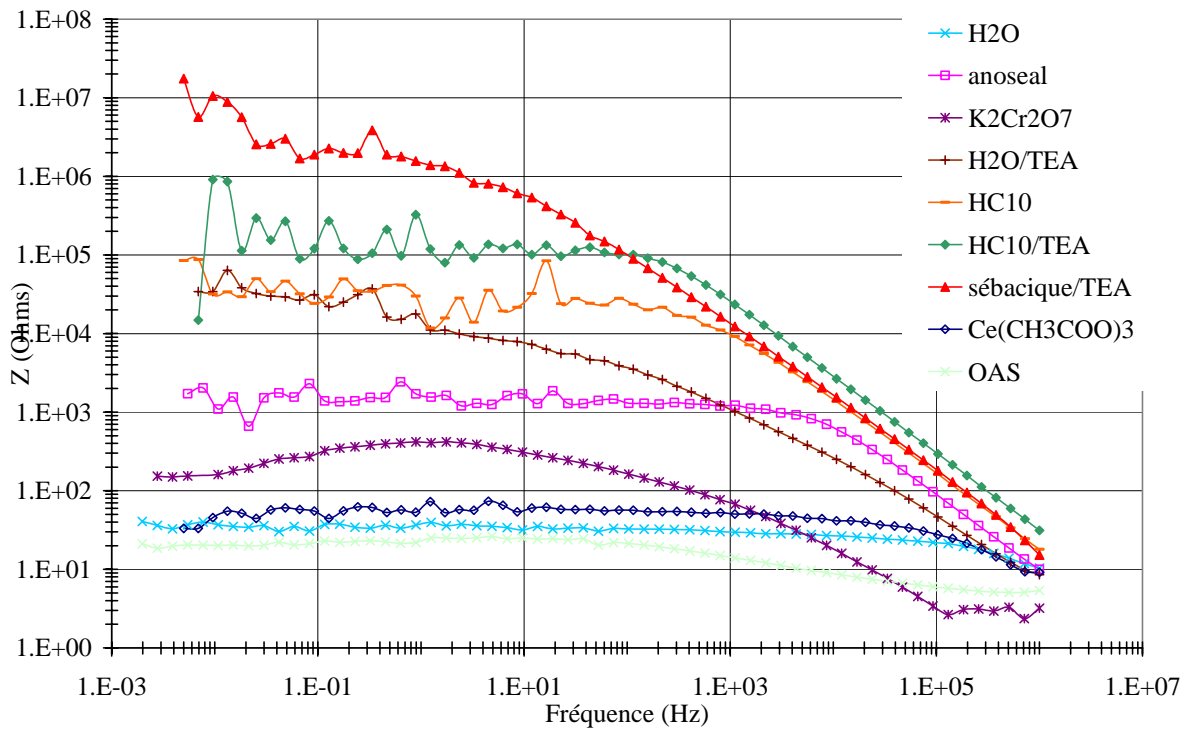
➤ Les résultats obtenus en impédance viennent confirmer ceux observés en électrochimie classique.

➤ Les spectres d'impédance ne mettent plus en évidence qu'une seule résistance.

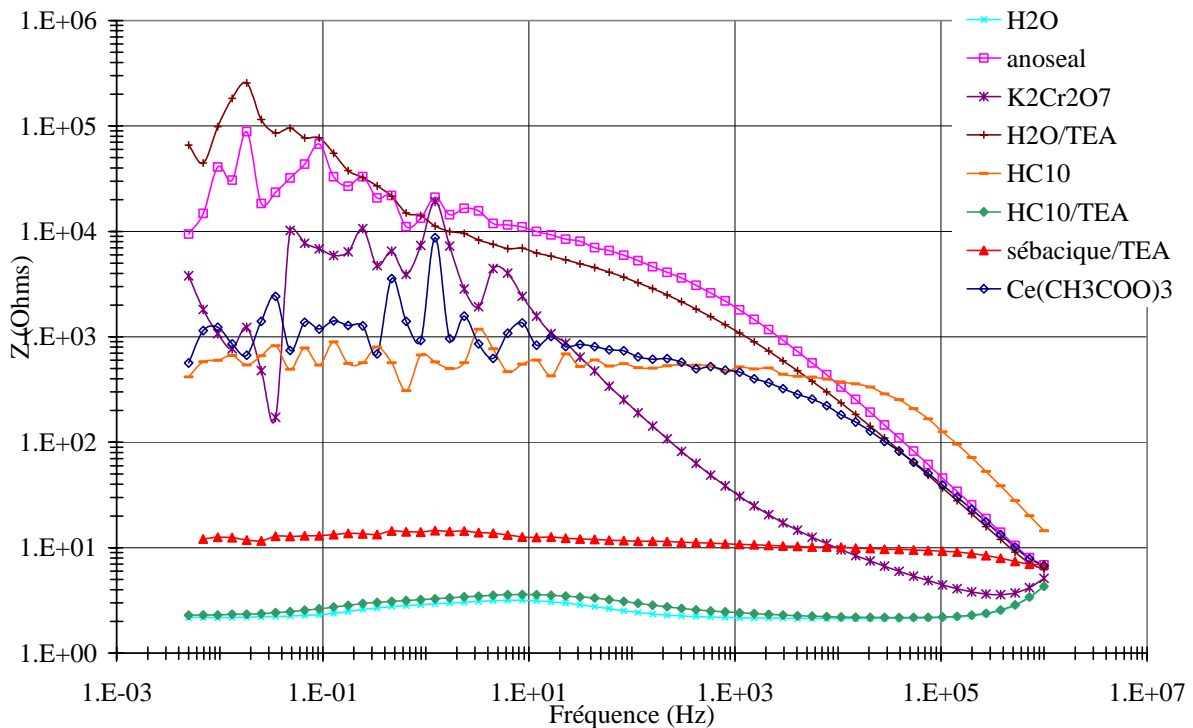
Pour A 7175, nous avons visualisé l'état de surface des éprouvettes après cette étape d'impédance à potentiel imposé. Nous avons pu constater que si :

- La résistance est supérieure à  $10^3 \Omega$ , les éprouvettes ne présentent pas de piqûres visibles à l'œil nu,
- Si la résistance est comprise entre  $10^2$  et  $10^3 \Omega$ , les éprouvettes ont de 5 à 15 piqûres,
- Et enfin, si la résistance est inférieure à  $10^2 \Omega$ , les éprouvettes sont totalement piqûrées.

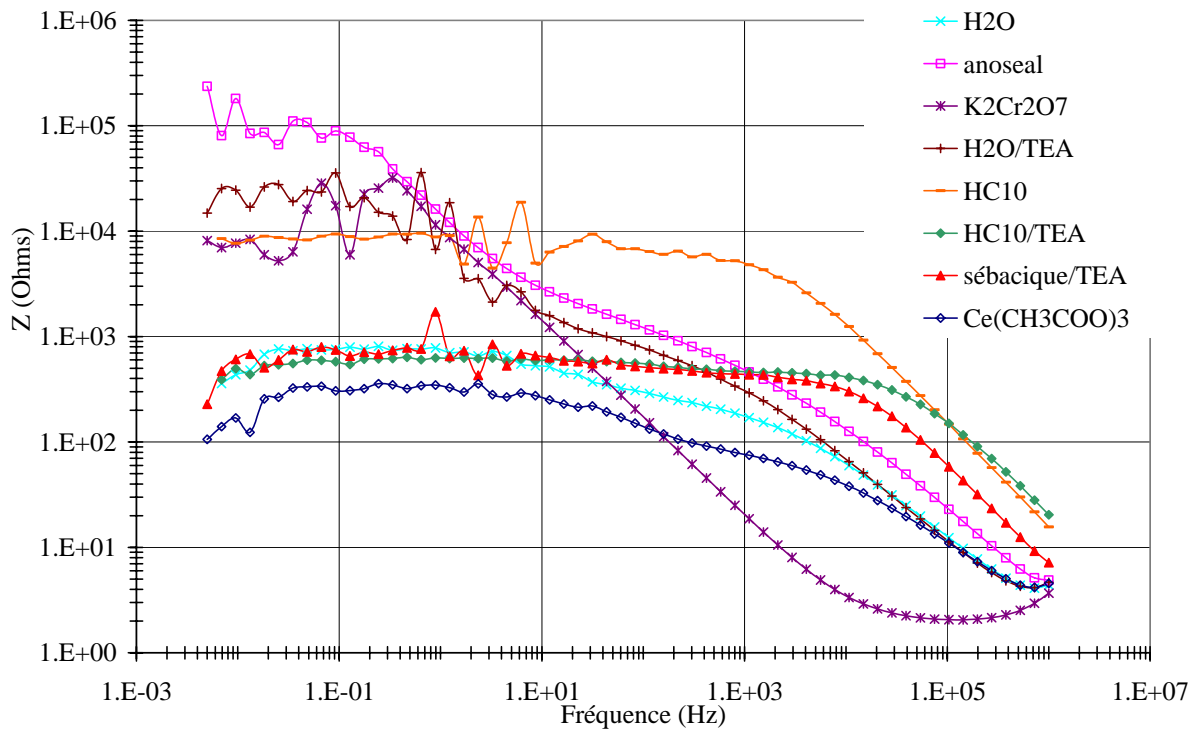
Après cette étape de piqûration anodique, les éprouvettes traitées à l'acide sébacique /TEA, à HC<sub>10</sub> / TEA, à HC<sub>10</sub>, à H<sub>2</sub>O / TEA et à l'Anoseal 1000 sur A 7175, ne présentent pas de piqûres alors que les plaques traitées à l'eau ou à l'acétate de cérium sont complètement piqûrées.



a)



b)

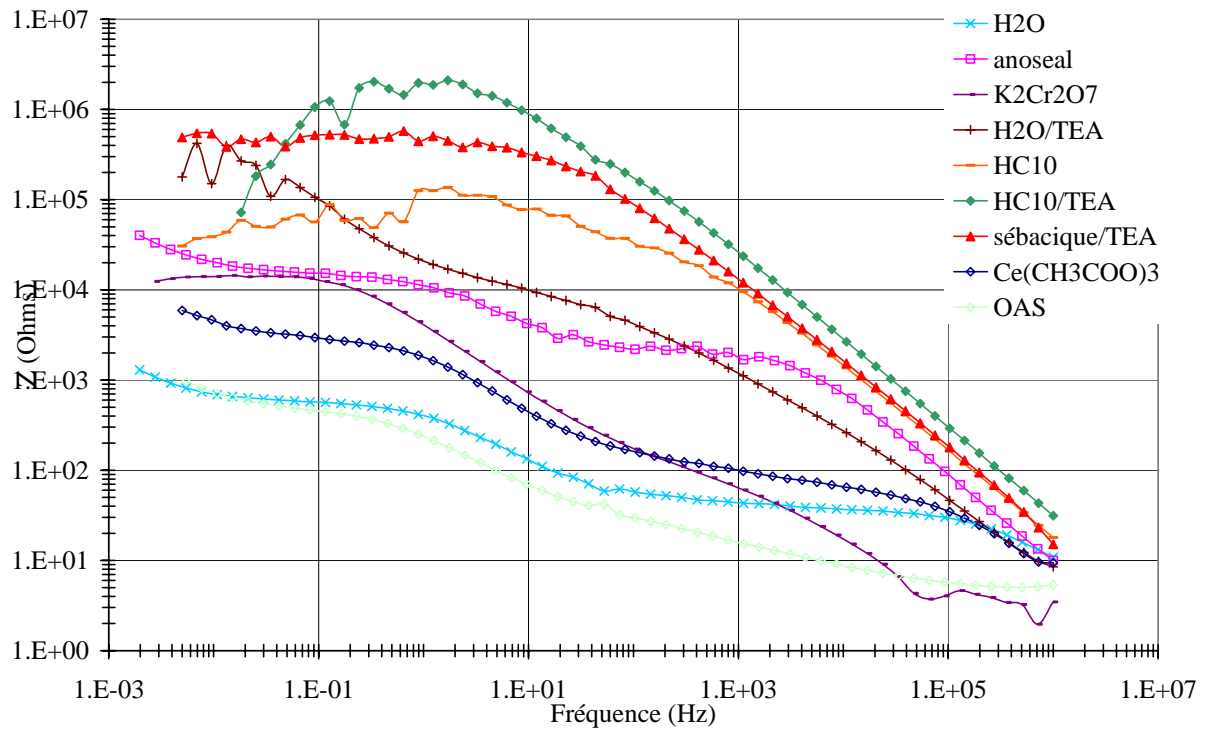


c)

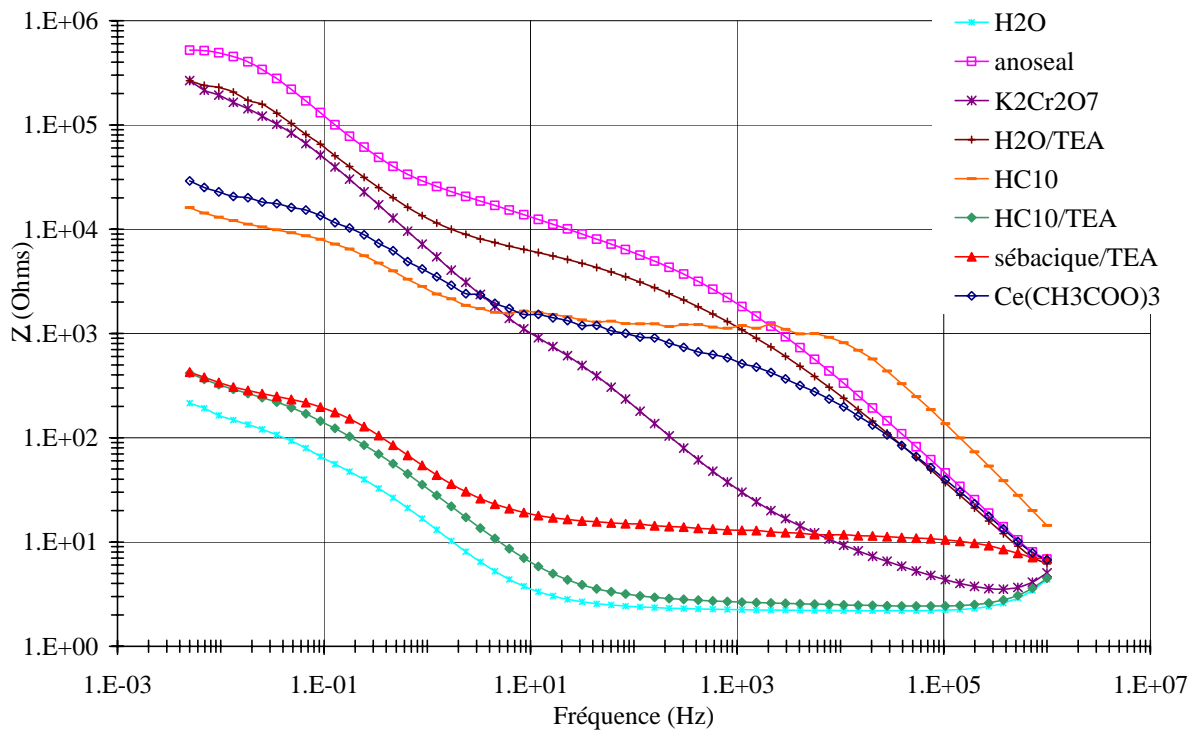
Fig. V.7 : Diagrammes de Bode au potentiel imposé de  $-0,85$  V, en milieu NaCl 35g/L, pour a) A 7175, b) A 7050 et c) A 2214, anodisés puis colmatés dans les différents milieux d'étude (après l'étape 5 du cycle électrochimique)

➤ Pour A 7050 et A 2214, les traitements à l'Anoseal 1000, au bichromate de potassium, à  $H_2O/TEA$  et  $HC_{10}$  apparaissent donc comme ceux permettant la plus grande résistance à la piqûration anodique.

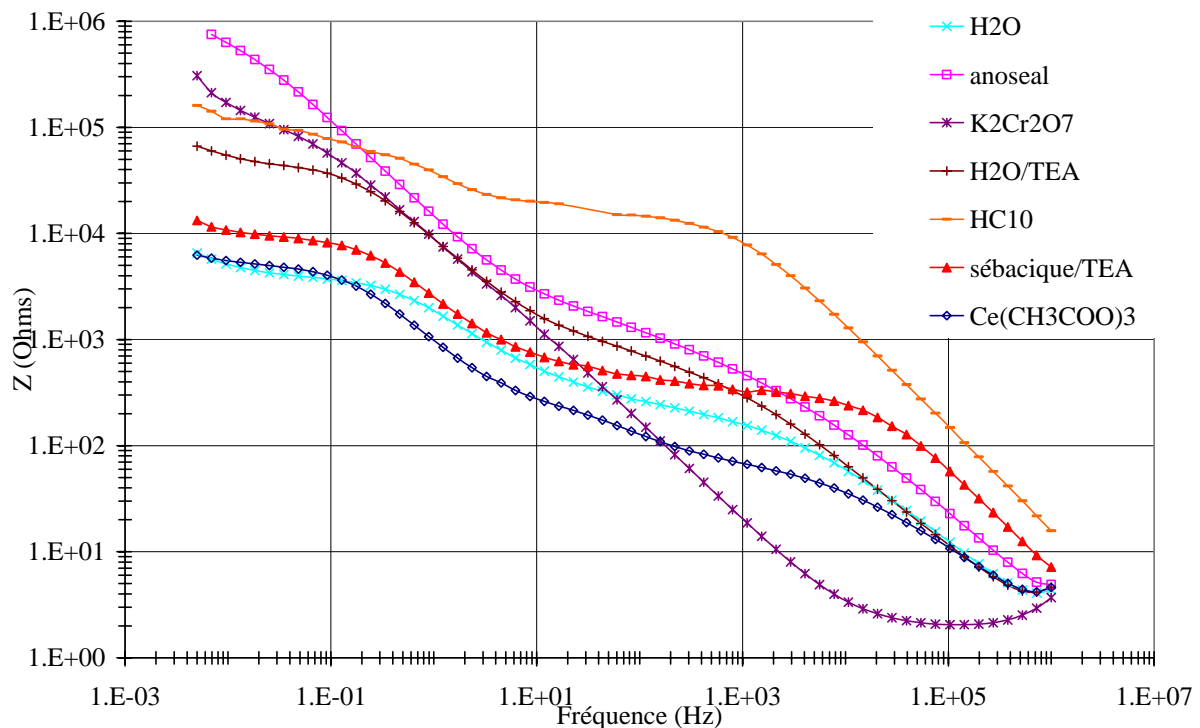
Après une restabilisation du potentiel pendant 15 minutes (Cf. annexe 7), un nouveau spectre d'impédance est effectué afin de juger d'une éventuelle repassivation des couches. Les figures V.8.a, b et c présentent les diagrammes de Bode dans NaCl 35 g/L pour les alliages 7175, 7050 et 2214 respectivement.



a)



b)



c)

Fig. V.8 : Diagrammes de Bode à potentiel libre obtenus en milieu NaCl 35g/L, pour a) A 7175, b) A 7050 et c) A 2214, anodisés puis colmatés dans les différents milieux d'étude (après l'étape 7 du cycle électrochimique)

- Les spectres d'impédance pour une solution de colmatage ne sont pas reproductibles d'un alliage à l'autre.
- Quel que soit l'alliage, les valeurs des résistances  $R_p$  sont plus faibles que celles des résistances  $R_b$ . En effet, une couche contenant des pores même colmatés reste moins résistante à la pénétration de l'électrolyte qu'une couche compacte.
- D'une manière générale, les résistances de pores obtenues sont plus élevées sur A 7175 que sur A 7050 et A 2214. Une meilleure tenue à la corrosion doit donc être observée sur cet alliage.

## v.2 Tests de corrosion au brouillard salin

Des tests au brouillard salin neutre ont été réalisés suivant les conditions décrites au chapitre II. Les tests sont validés lorsque les éprouvettes ne présentent pas la moindre piqûre après 500 heures de pulvérisation de chlorure de sodium 5% à 35°C.

Traitement de colmatage	A 7175	A 7050	A 2214
H <sub>2</sub> O	Piqûres >10	2 piqûres	Piqûres >10
Anoseal 1000	Piqûres >5	<b>Aucune piqûre</b>	amorce
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<b>Aucune piqûre</b>	<b>Aucune piqûre</b>	<b>Aucune piqûre</b>
H <sub>2</sub> O/TEA	5 > piqûres >10	<b>Aucune piqûre</b>	Piqûres >10
HC <sub>10</sub>	Piqûres >10	Piqûres >10	Piqûres >10
HC <sub>10</sub> /TEA	<b>Aucune piqûre</b>	Piqûres >10	Piqûres >10
Sébacique/TEA	<b>Aucune piqûre</b>	Piqûres >10	Piqûres >10
Ce(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	<b>Aucune piqûre</b>	5 piqûres	<b>Aucune piqûre</b>

Tableau V.4 : Résultats du brouillard salin après 500 h de pulvérisation de NaCl 5% 35°C, pour les 3 alliages colmatés dans différentes solutions

- D'une manière générale, les résultats des essais au brouillard salin obtenus sur A 7175 et A 7050 sont très différents, ce qui corrobore ce que nous avons observé en électrochimie.
- Les éprouvettes colmatées au bichromate de potassium ne présentent pas de piqûres après 500 heures de brouillard salin indépendamment de l'alliage utilisé.
- L'addition de triéthanolamine augmente sensiblement la tenue à la corrosion des couches colmatées sur A 7175 et A 7050 mais ne semble pas avoir d'influence sur celles obtenues sur l'alliage 2214.
- Les traitements de colmatage à base d'acides carboxyliques avec ajout de triéthanolamine conduisent à des performances en corrosion intéressantes sur A 7175 ; elles sont proches de celles observées pour les couches colmatées au bichromate de potassium.
- Par contre l'addition de ces acides avec ou sans ajout de TEA n'améliore pas la résistance à la corrosion pour les alliages 7050 et 2214.
- Le traitement de colmatage à l'acétate de cérium permet d'améliorer significativement la tenue vis-à-vis de la corrosion sur les 3 alliages étudiés. Toutefois le test de corrosion en brouillard salin n'est validé que si les éprouvettes résistent à 500 heures de traitement sans piqûres. Pour les alliages 7050 et 2214, le test n'est donc pas totalement concluant. Des essais complémentaires ont ainsi été réalisés afin d'améliorer la tenue à la corrosion de ces couches

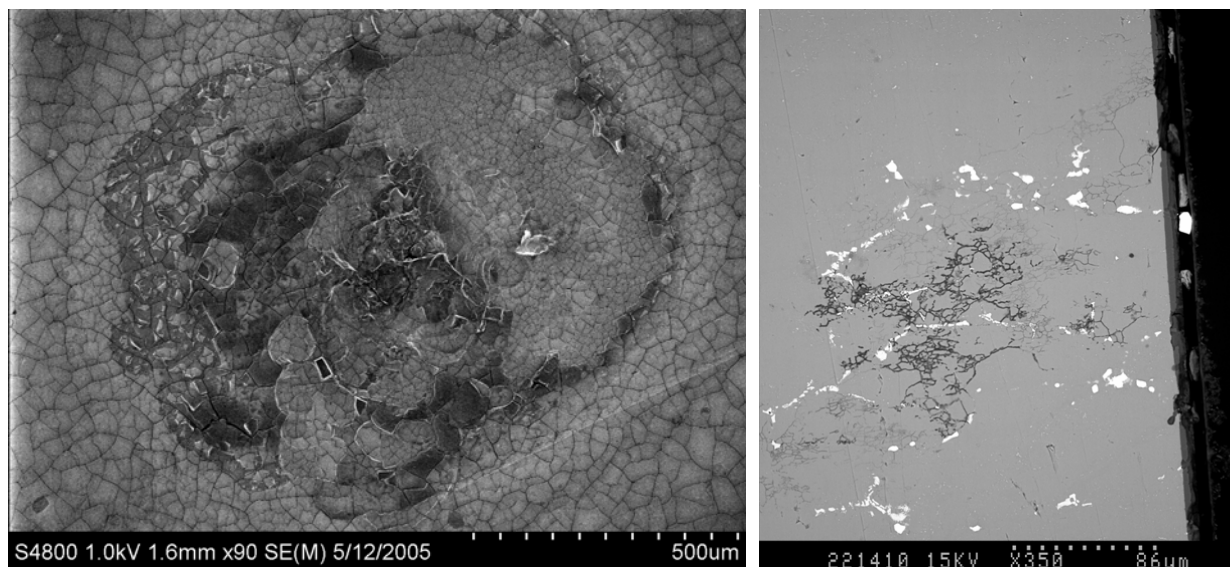
colmatées à base d'acétate de cérium. L'objectif de 0 piqûre après 500 heures de brouillard salin a été atteint dans les conditions suivantes:

- ✓ A 2214 : OAS avec ajout de benzotriazole (BZT) à raison de 5 g/L suivi d'un colmatage classique à l'acétate de cérium. Le benzotriazole a été utilisé pour son effet sur l'inhibition du cuivre. L'ajout de BZT dans le bain anodique pour l'anodisation des alliages de la série 7000 n'a pas permis d'augmenter la tenue à la corrosion en brouillard salin.
- ✓ A 7050 : OAS standard suivi d'un « double colmatage » acétate de cérium – HC<sub>10</sub>/TEA (avec un temps d'immersion de 15 minutes dans chacune des solutions de colmatage)

Les autres essais en brouillard salin avec ajout de BZT et les doubles colmatages réalisés en vue d'améliorer la tenue à la corrosion sont présentés en annexe 8.

### V.3 Analyse des piqûres

Une analyse des piqûres formées après brouillard salin est réalisée. Les morphologies de surface et en coupe, des piqûres formées sur des couches anodiques sont présentées sur les figures V.9.a et b.



a)

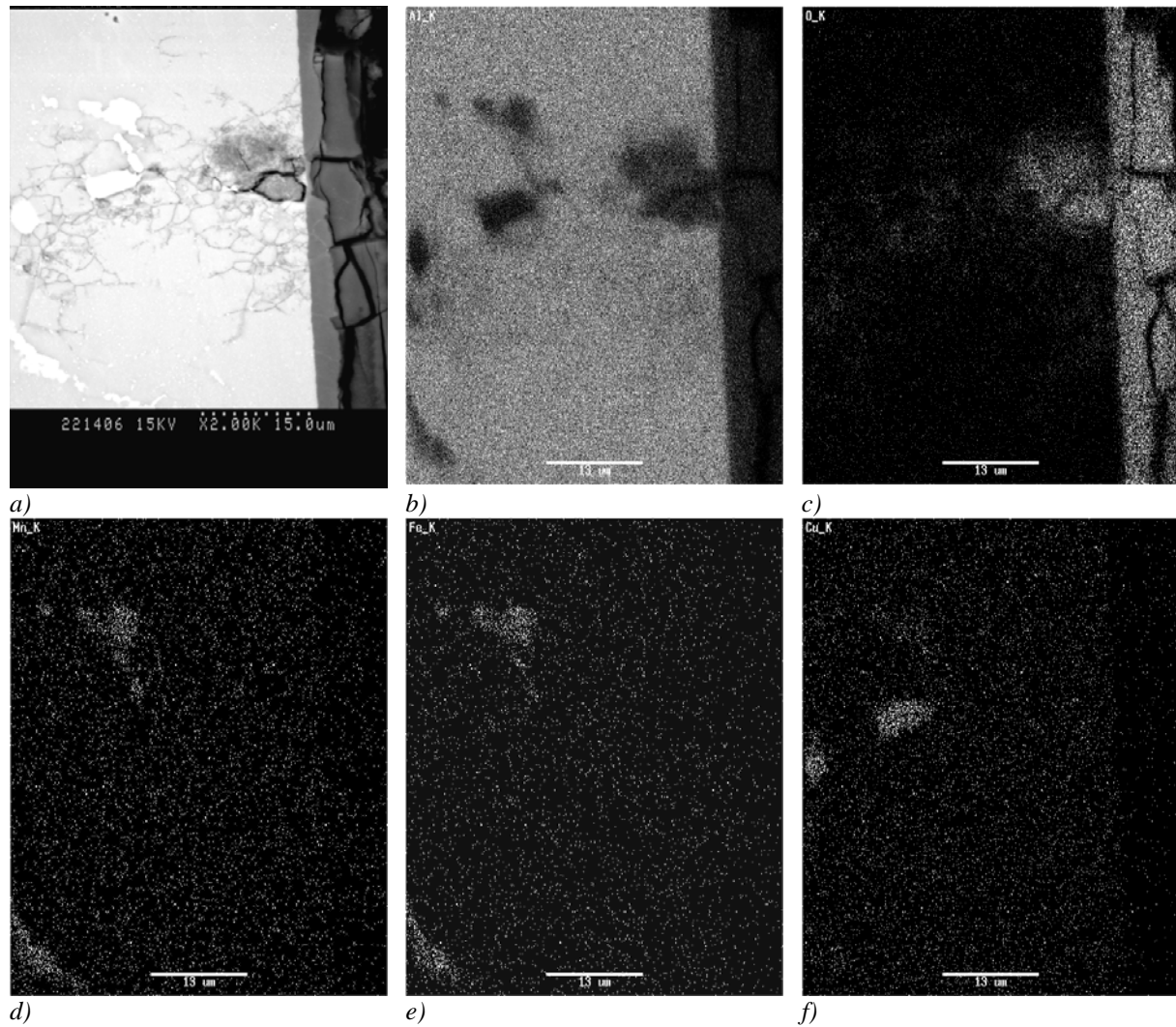
b)

Fig. V.9 : Photographies MEB d'une piqûre formée sur une couche anodique a) en surface et b) en coupe

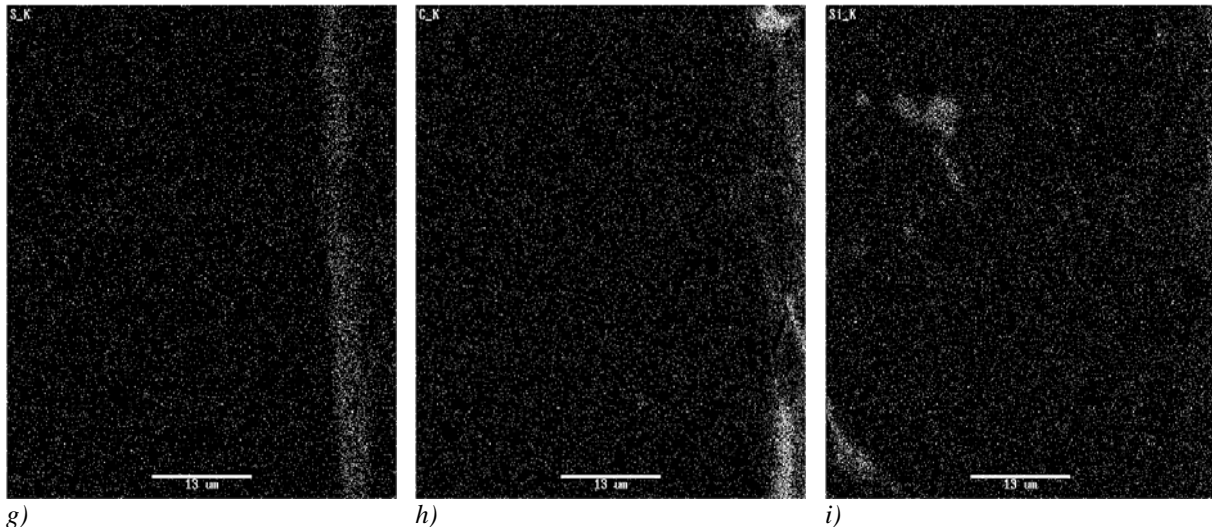
➤ La micrographie V.9.b montre que les piqûres se propagent sur plusieurs centaines de micromètres à travers l'alliage.

➤ Nous avons pu observer que les piqûres se formaient principalement, ou tout de moins se propageaient plus rapidement, aux endroits où les phases intermétalliques sont concentrées.

Des images X réalisées sur une piqûre d'une couche anodique sulfurique sur A 2214 sont présentées sur la figure V.10. Elles permettent de suivre les profils des éléments aluminium, oxygène, soufre (issus de l'anodisation), manganèse, fer, cuivre, silicium (issus de l'alliage), carbone (issu de la résine d'enrobage).







g) h) i)  
 Fig. V.10 : Images X réalisées au MEB a) en vue générale, b) de l'aluminium, c) de l'oxygène, d) du manganèse, e) du fer, f) du cuivre, g) du soufre, h) du carbone et i) du silicium

- Nous pouvons observer sur la figure V.10.c, une oxydation de l'aluminium au contact de la piqûre.
- Comme le montre la figure V.10.g, le soufre est toujours présent dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde.
- Nous retrouvons 2 types de précipités d'après les images X d, e, f et i correspondant respectivement au manganèse, au fer, au cuivre et au silicium : le premier de type Al-Fe-Cu-Mn-Si et le second correspond à la phase  $Al_2Cu$ .

#### V.4 Essais de fissuration à chaud

En service, plus précisément lors du freinage, les pièces constituant les jantes de roue d'avion, peuvent subir des températures élevées. Il peut donc en résulter une fissuration de la couche anodique, puis une perte d'adhérence de la peinture et un risque de corrosion galvanique à la suite de projection de particules de carbone (issues des freins) en fond de fissures. Afin d'évaluer ces risques de fissuration, nous avons fait subir un traitement thermique de 1 heure à 120°C aux couches anodiques colmatées sur A 7050.

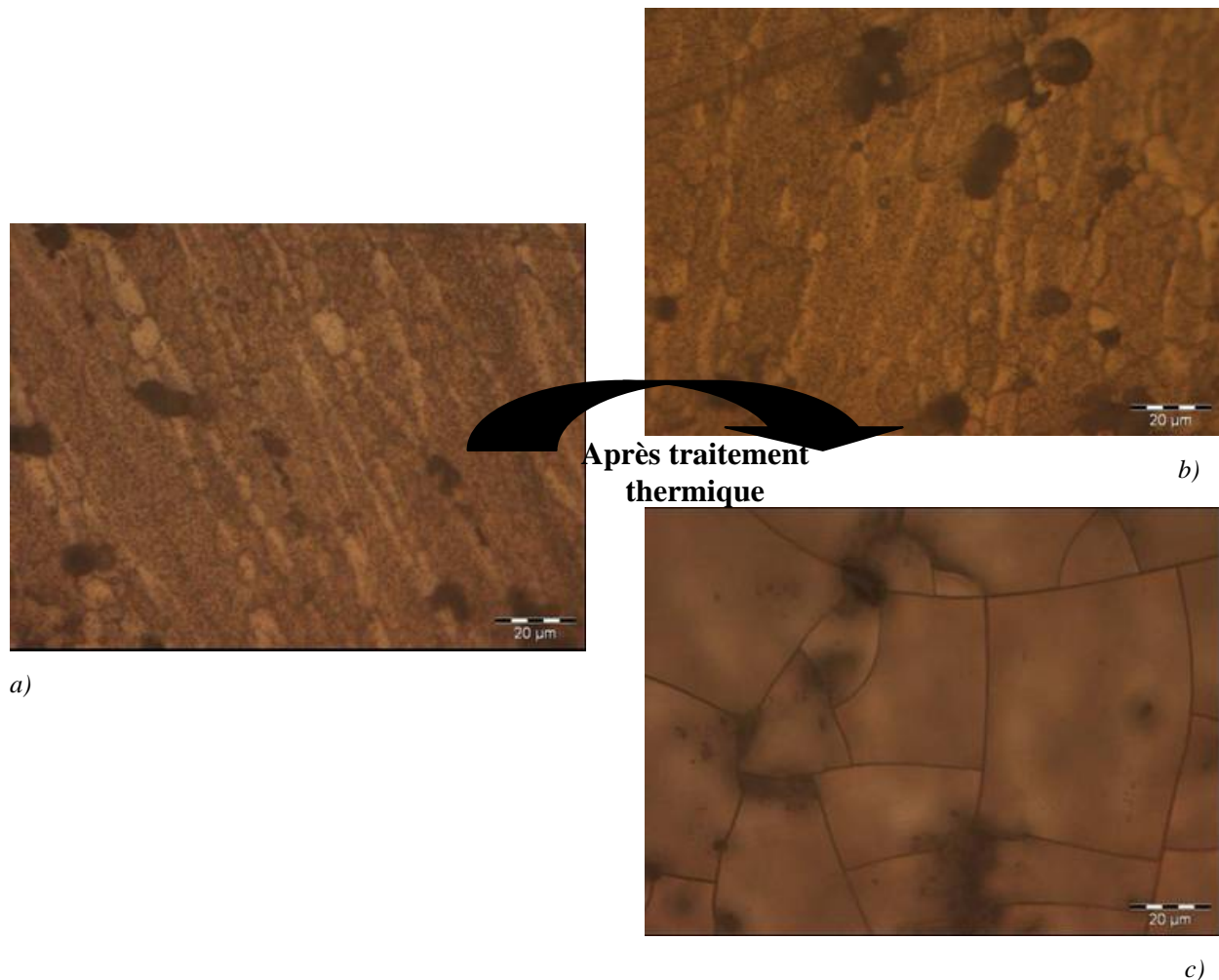


Fig. V.11: Observation par microscopie optique de couches anodiques colmatées sur A 7050 a) avant traitement thermique et b et c) après traitement thermique de 1 heure à 120°C

La figure V.11 montre l'évolution en surface des couches anodiques colmatées après traitement thermique. Nous pouvons observer 2 cas de figure :

- La couche d'oxyde ne semble pas être modifiée après traitement thermique (figure V.11.b). C'est le cas des couches obtenues par un traitement de colmatage au bichromate de potassium et à base d'acide carboxylique avec ou sans triéthanolamine.
- La couche est fissurée. C'est le cas pour les autres traitements étudiés c'est-à-dire pour les couches colmatées à l'eau avec ou sans ajout de triéthanolamine, à l'Anoseal 1000 et à l'acétate de cérium. Ces couches semblent donc contenir plus d'eau que celles formées avec des acides carboxyliques ou du bichromate de potassium et présentent donc plus de risques de fissuration en service et seront donc par conséquent plus sensibles à la corrosion galvanique.

➤ Des essais sur les alliages 7175 et 2214 ont abouti aux mêmes conclusions. Les éléments d'alliage n'ont aucune influence sur la composition des couches d'oxydes anodiques colmatées et par conséquent sur la fissuration en service.

## Discussion – Conclusions

Ce chapitre nous a permis d'étudier la tenue à la corrosion des couches anodiques élaborées, sur les alliages des séries 7000 et 2000, en présence de différents traitements de colmatage. Plusieurs techniques électrochimiques suivies d'essais au brouillard salin ont été employées pour tester, en milieu chlorure, les performances en corrosion des couches d'oxyde colmatées. Les cycle électrochimique employé a pour objectif d'évaluer sur une courte durée (environ 2 journées) la tenue à la corrosion en circuit ouvert (au potentiel libre), la sensibilité au phénomène de piqûration anodique et les possibilité de repassivation. Les trois meilleurs colmatages sont notés dans le tableau ci-après suivant la technique utilisée. Pour classer les traitements en fonction des mesures d'impédance, nous avons considéré que le meilleur comportement est une couche colmatée présentant une impédance élevée entre 1 Hz et  $10^{-3}$  Hz. Concernant les mesures de courbes intensité-potentiel, un courant de passivation très faible sur un large domaine de potentiel est le critère pour construire ce tableau.

Colmatage	H <sub>2</sub> O	Anoseal	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O/TEA	HC <sub>10</sub>	HC <sub>10</sub> /TEA	Seb/TEA	Ce
<b>1000</b>								
<b>A7175</b>								
EIS à 30 min.					3	1	2	
EIS à 24 h					3	2	1	
Piquration : i=f(E)					3	2	1	
Piquration : EIS à -0.85 V					3	2	1	
Repassivation (EIS)					3	1	2	
Test BS			1			2	2	1
<b>A7050</b>								
EIS à 30 min.					3	1	2	
EIS à 24 h					3	1	2	
Piquration : i=f(E)		1		2	3			
Piquration : EIS à -0.85 V		1	3	2				
Repassivation (EIS)		1	3	2				
Test BS		2	2	1				
<b>A2214</b>								
EIS à 30 min.					3	1	2	
EIS à 24 h		3			1	2		
Piquration : i=f(E)		1	2		3			
Piquration : EIS à -0.85 V		1		3	2			

Repasivation (EIS)	1	3	2
Test BS	2	1	3

A la lecture de ce tableau, plusieurs remarques peuvent être faites :

- Globalement, le comportement en corrosion du système alliage d'aluminium/couche anodisée colmatée est imposé par la nature de l'alliage, bien que les compositions et les morphologies des couches anodiques soient similaires (cas des alliages 7175 et 7050).
- Malgré une impédance globale très élevée des couches après certains traitements de colmatage à base de carboxylates par exemple, les systèmes A7050 ou A2214/couche montrent une résistance très faible à la piqûration.
- Dans le cas où une impédance élevée de la couche n'est pas suffisante pour apporter la résistance à la piqûration (cas des alliages 7050 et 2214), la présence d'inhibiteur oxydant vis-à-vis de l'aluminium comme le chrome VI ou les sels de nickel (Anoseal 1000) est nécessaire pour résister au test de piqûration anodique.

Des analyses métallographiques d'échantillons piqûrés ont pu confirmer que la présence de piqûres est presque exclusivement associée à la présence d'intermétalliques en surface ou à l'interface métal/oxyde.

Ces mesures électrochimiques révèlent ainsi deux effets des traitements dits de colmatage sur le comportement en corrosion :

- Le « colmatant » provoque une augmentation de l'impédance de l'oxyde, soit un blocage de sa réactivité, vis-à-vis des ions chlorures par exemple. Ce premier effet provoque une augmentation de la résistance à la corrosion si et seulement si les défauts microscopiques dans la couche provoqués en partie par la présence d'intermétalliques sont mineurs. C'est le cas des couches sur l'alliage A1050 et cela semble être le cas également pour l'alliage 7175.
- La couche anodique sert de réservoir pour stocker le colmatant qui est également un inhibiteur de corrosion. C'est clairement l'effet du colmatage au CrVI. Les sels de nickel semblent également obéir à ce deuxième effet. Bien que prometteur d'après la littérature en raison des propriétés inhibitrices des ions CeIII, les colmatages aux sels de cérium montrent un mauvais comportement lors des mesures électrochimiques en milieu immergé. Par contre, la résistance au test de brouillard salin est très intéressante sur l'alliage 2214 et excellente sur l'alliage 7175. Une des explications possibles est la

faible pénétration du cérium dans les pores qui reste localisé en surface de l'oxyde lors du colmatage. En effet cette fine couche en surface de l'oxyde semble ne pas constituer un réservoir suffisant lorsque l'échantillon est testé en milieu immergé.

D'un point de vue applicatif, un des objectifs de cette thèse était d'apporter une solution de remplacement au traitement de colmatage utilisé actuellement chez Messier-Bugatti. Même si nous n'avons pas apporté une solution de colmatage unique pour tous les alliages, plusieurs solutions de remplacement sont apparues comme très prometteuses :

- A 7175 : anodisation sulfurique « classique » suivi d'un colmatage à l'acétate de cérium à 5 mM pendant 30 minutes
- A 7050 : anodisation sulfurique classique suivi d'un double colmatage à l'acétate de cérium pendant 15 minutes puis d'un colmatage l'acide décanoïque avec de triéthanolamine également pendant 15 minutes
- A 2214 : anodisation sulfurique avec ajout de 5 g/L de benzotriazole suivi d'un colmatage à l'acétate de cérium 5 mM pendant 30 minutes

## Références bibliographiques

- HOA** T.P. Hoar, G.C. Wood, *Sealing of porous anodic oxide films on aluminium*, *Electrochimica acta* 7 (1962), 333-53
- MOU** V. Moutarlier, *Contribution au remplacement du chrome hexavalent dans les procédés d'anodisation: électrolytes d'acide sulfurique contenant des inhibiteurs de corrosion*, Thèse de l'UFR des sciences et techniques de l'université de Franche-Comté (2003)
- OH** H.J. Oh, *Impedance characteristics of oxide layers on aluminium*, *Bull. Korean Chemical Society* 20 (1999), 1340-1344

## **Conclusions générales et perspectives**

L'industrie aéronautique est aujourd'hui confrontée à de nouveaux défis. Poussée par des contraintes environnementales et humaines, elle est amenée à développer de nouveaux procédés et ce dans un contexte économique exigeant. C'est dans ce cadre que s'inscrit le remplacement du colmatage à l'Anoseal 1000. Les travaux menés durant ces années de thèse ont donc porté sur la mise au point et la caractérisation de nouveaux procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé ainsi que sur l'évaluation de la résistance à la corrosion de ces couches d'anodisation formées en milieu sulfurique, puis « colmatées » dans différents milieux d'étude.

Pour mieux comprendre le comportement en corrosion des couches d'OAS colmatées, élaborées sur les alliages des séries 7000 et 2000, nous avons étudié l'influence de la microstructure de ces couches d'oxyde vis-à-vis de leur comportement en corrosion. Nous avons donc, dans un premier temps, caractérisé les couches d'anodisation du point de vue de leur morphologie et de leur composition. Les observations réalisées au microscope électronique à balayage ont révélé une structure complètement désordonnée avec des pores non orientés pour les couches développées sur les alliages des séries 2000. A l'opposé, la couche d'anodisation formée sur les alliages des séries 7000 semble beaucoup plus homogène avec une structure de couche quasiment colonnaire et proche de celle observée sur de l'aluminium pur anodisé. La nature des particules intermétalliques grossières présentes dans les alliages mais surtout le taux de cuivre dans l'alliage sont des paramètres susceptibles d'expliquer cette différence de structure des couches. Par ailleurs, l'analyse chimique des couches d'anodisation a montré qu'il y a incorporation d'ions sulfates dans la couche avec une teneur qui est relativement importante. De plus, la corrélation des différentes analyses chimiques montre que la couche anodisée est composée d'alumine de type gamma amorphe contenant des ions sulfates. Cette alumine est recouverte en surface d'une couche hydratée sans doute proche d'un oxyhydroxyde d'aluminium de type boehmite contenant également des ions sulfates.

Nous avons ensuite regardé les modifications de morphologie et de composition des couches anodiques après l'étape de colmatage. En terme de morphologie, après colmatage, les



pores sont quasiment inchangés ou une fine couche bouche superficiellement la couche poreuse.

L'étude de la composition chimique a montré que la couche d'oxyde après « colmatage » est toujours composée d'un mélange d'alumine et d'oxyhydroxyde d'aluminium contenant moins d'ions sulfate que dans la couche anodique. Enfin, l'analyse chimique a révélé un enrichissement plus ou moins profond en éléments ou composés du bain de colmatage dans la couche d'oxyde. Le mécanisme de colmatage par hydratation conduisant au bouchage des nanoporosités de la couche d'oxyde, classiquement évoqué dans la littérature, est sans doute beaucoup trop simple pour expliquer les phénomènes observés.

Des mesures de diffusion de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  dans la couche et la caractérisation des groupements de surface par potentiel zéta ont montré que toutes les porosités sont rapidement mouillées par l'eau de « colmatage », mais que la diffusion des ions ou composés « colmatant » dépend en grande partie des charges de surface de l'oxyde, en raison de la taille nanométrique des pores. Les charges de surface de cet oxyde sont majoritairement de type  $\text{S-OH}_2^+$ , ce qui limite la pénétration de cations par un phénomène d'exclusion dit de Donnan. La diffusion dans la couche en espèces « colmatantes » conduit dans la majorité des cas à la sortie des ions sulfates soit par un mécanisme d'échange dans la couche de Stern ou un phénomène d'hydrolyse de paires d'ions  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}, \text{SO}_4^{2-}$ .

D'un point de vue électrochimique, ce mécanisme n'aboutit pas dans tous les cas à une augmentation de l'impédance électrochimique de la couche, susceptible d'expliquer une augmentation de la résistance à la corrosion.

Même si ce mécanisme permet d'expliquer le comportement des couches anodisées lors du procédé dit de « colmatage », il ne permet pas de prévoir le pouvoir protecteur de ces couches vis-à-vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium sous-jacent. En effet, le rôle du composé « colmatant » adsorbé dans les nanoporosités ou fixé dans une couche superficielle reste à définir en fonction de l'alliage et des défauts présents dans les couches à l'échelle microscopique et non nanoscopiques.

L'étude électrochimique en condition de corrosion a permis de définir deux rôles possibles pour le composé « colmatant » :

- Le colmatant tout en pénétrant plus ou partiellement dans la couche provoque la formation d'une couche superficielle bouchant en surface les nanoporosités. Ce processus engendre généralement une augmentation importante de l'impédance de la couche, et est très efficace si la couche ne présente pas trop de trous ou défauts à

l'échelle microscopique. En effet la couche surfacique est en général trop fine pour permettre de recouvrir ce type de défauts.

- Le composé a un caractère inhibiteur fort vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium. Les nanoporosités de la couche anodisée vont alors servir de réservoir d'inhibiteur pour permettre de cicatrifier les débuts de piqûre dans les défauts de la couche.

Suivant les alliages, il convient de noter que des traitements de colmatage encourageants ont été mis au point pouvant constituer des solutions de substitution au traitement d'anodisation / colmatage utilisé actuellement chez Messier-Bugatti.

Au-delà des résultats applicables industriellement, ce projet a permis de mettre en évidence l'importance des défauts à l'échelle microscopique dans le comportement en corrosion des couches anodisées nanoporeuses. Malgré les nombreux traitements d'anodisation existants, l'amélioration de ces procédés devra passer par l'identification et la maîtrise des défauts dans ces couches, souvent engendrés par la présence de phases intermétalliques, nécessaires pour assurer les propriétés mécaniques de ces alliages. Pour cela, l'étude chimique et électrochimique du comportement de ces phases intermétalliques est nécessaire pour définir la meilleure stratégie à adopter lors du traitement d'anodisation.

En ce qui concerne les procédés dits de colmatage, la recherche de nouvelles solutions de « colmatage » devra prendre en compte ce phénomène d'exclusion inhérent aux structures nanoporeuses pour faire pénétrer de futur colmatant. Ainsi, le traitement à base de sels de CeIII semble très encourageant et prometteur, si il est possible d'écranter suffisamment les charges de ce cation pour permettre de le faire pénétrer dans les porosités. L'association d'un « colmatant inhibiteur » et d'un « colmatant bloquant » est aussi une voie intéressante, comme le montre l'essai d'association sels de cérium et carboxylates sur l'alliage 7050.

# Annexe 1

## Calcul du taux de porosité d'une couche anodique

### ✓ Calcul porosité d'une couche d'anodisation

#### ➤ Données (cas de A 1050)

Diamètre du pore	$d = 10 \text{ nm}$
Epaisseur du mur	$m = 25 \text{ nm}$
Epaisseur de la couche	$e = 7 \mu\text{m}$

#### ➤ Calcul du volume ouvert par $\text{cm}^2$

$$\text{Volume d'un pore} \quad V = \frac{4}{6} \pi \left( d \times 10^{-7} \right)^3 + \pi \times \left( d \times 10^{-7} \right)^2 \times (e \times 10^{-4}) = 5,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$$

$$\text{Volume libre par } \text{cm}^2 \quad I = \sqrt{3} \times (d + m) \times 10^{-7} = 6,06 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

$$V_{\text{libre}} = 2 \times V (I \times (d + m) \times 10^{-7}) = 5,18 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$$

### ✓ Calcul de la surface développée

$$\text{Surface d'un pore} \quad S_{\text{pore}} = d \times 1.10^{-9} \times \pi \times e \times 1.10^{-6} = 2,20 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$$

Surface d'un hexagone régulier de côté  $d+m$

$$S_{\text{hexagone}} = 6 \times \sqrt{\frac{1}{4}} \times (d \times 1.10^{-7} + m \times 1.10^{-7})^2 = 3,18 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$$

$$\text{Densité de pores par } \text{cm}^2 \quad d_{\text{pores}} = \frac{3}{S_{\text{hexagone}}} = 9,43 \cdot 10^{10} \text{ pores} / \text{cm}^2$$

$$\text{Surface développée} \quad S_{\text{dev}} = \frac{d_{\text{pores}} \times S_{\text{pore}}}{1.10^3} = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{cm}^2$$

### ✓ Calcul du pourcentage de porosité

Volume de  $1 \text{ cm}^2$  de couche remplie à 100%

$$V_{100\%} = e \times 10^{-4} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$$

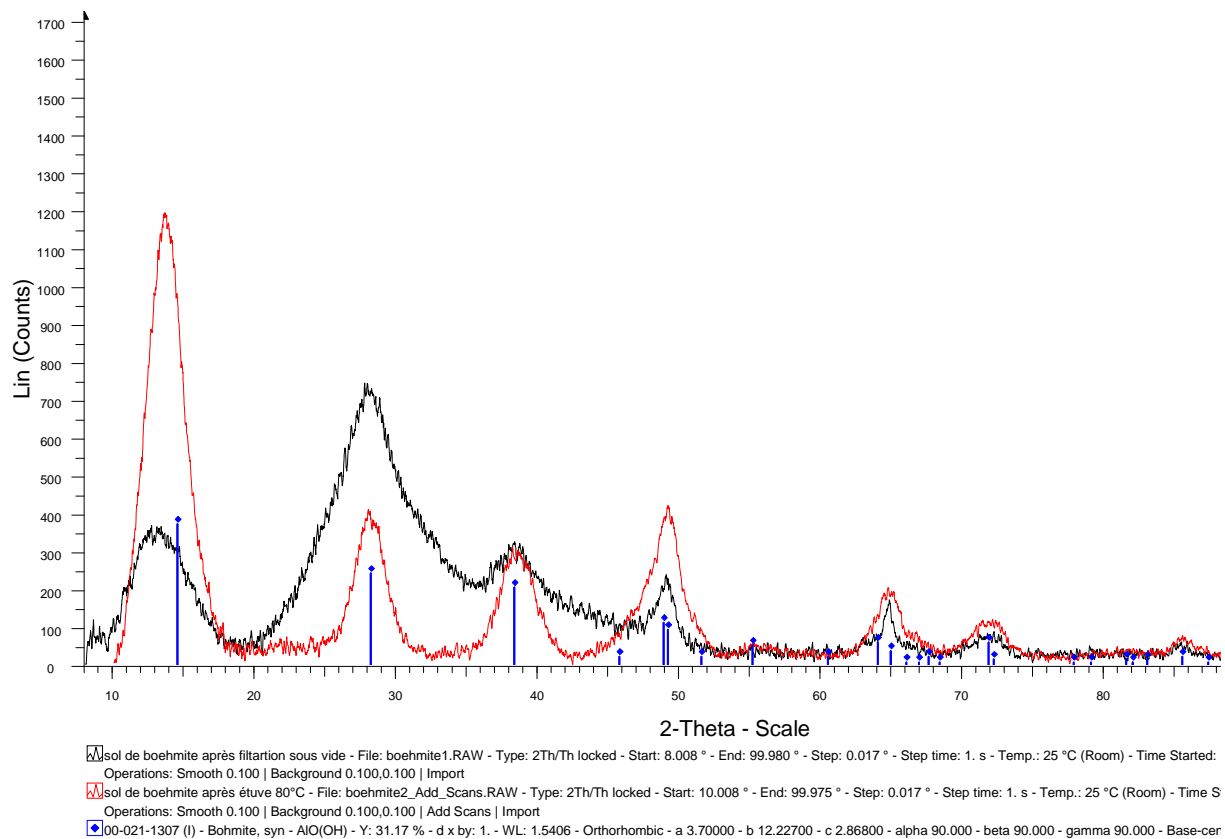
Volume rempli

$$V_{\text{oxyde}} = V_{100\%} - V_{\text{libre}} = 6,48 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$$

$$\% \text{ porosité} = \frac{V_{\text{libre}}}{V_{100\%}} \times 100 = 7,40$$

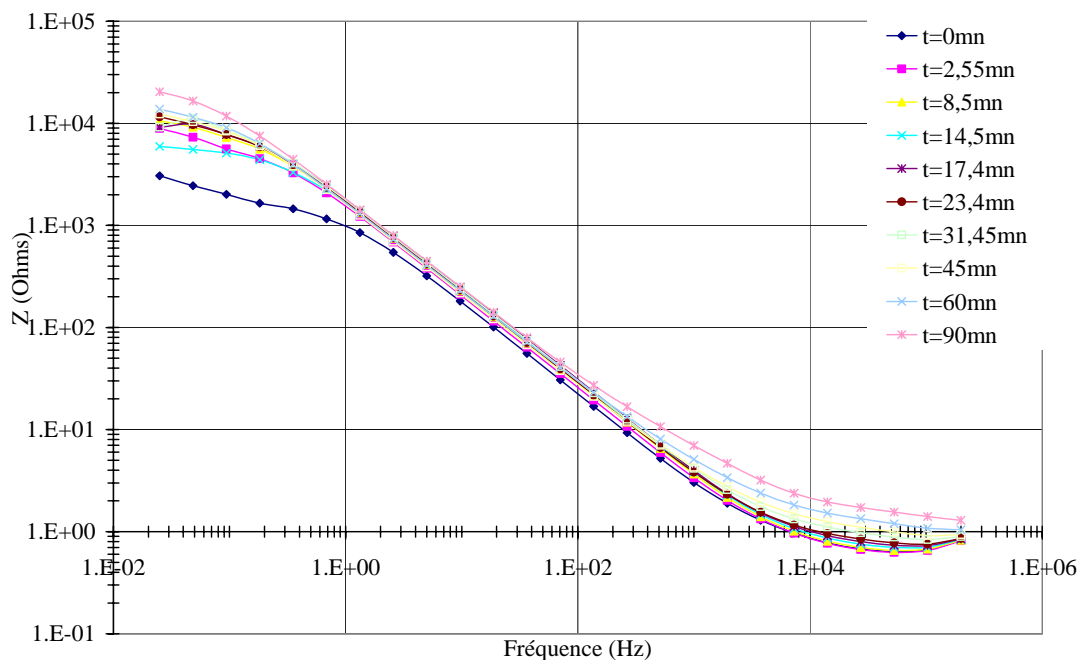
## Annexe 2

### Diffractogramme de la boehmite synthétisée suivant la méthode de Yoldas

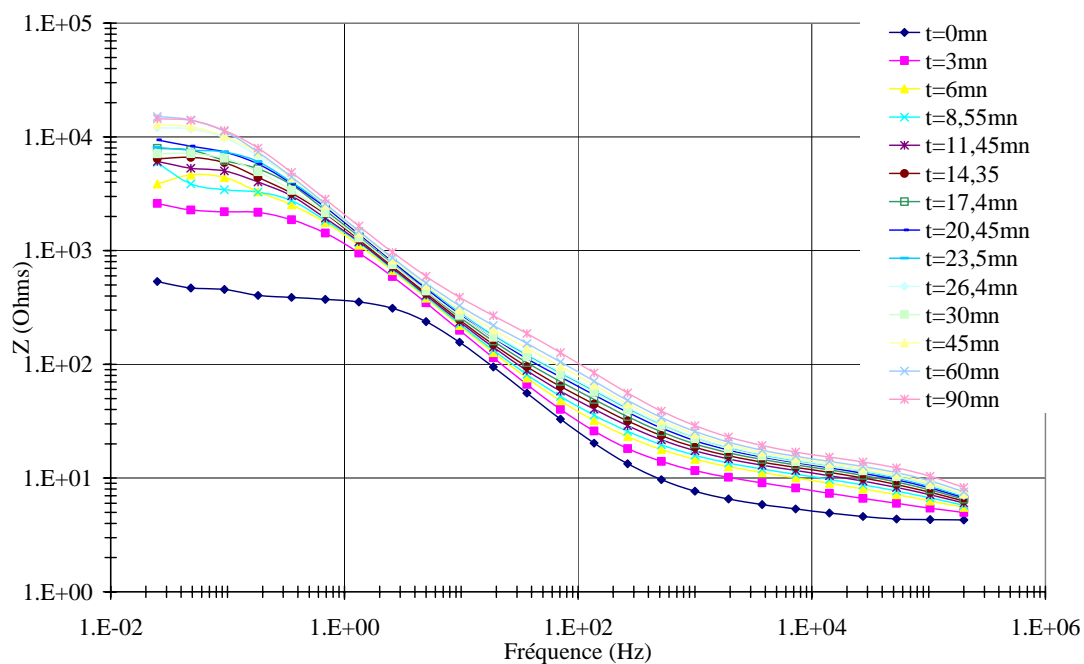


## Annexe 3

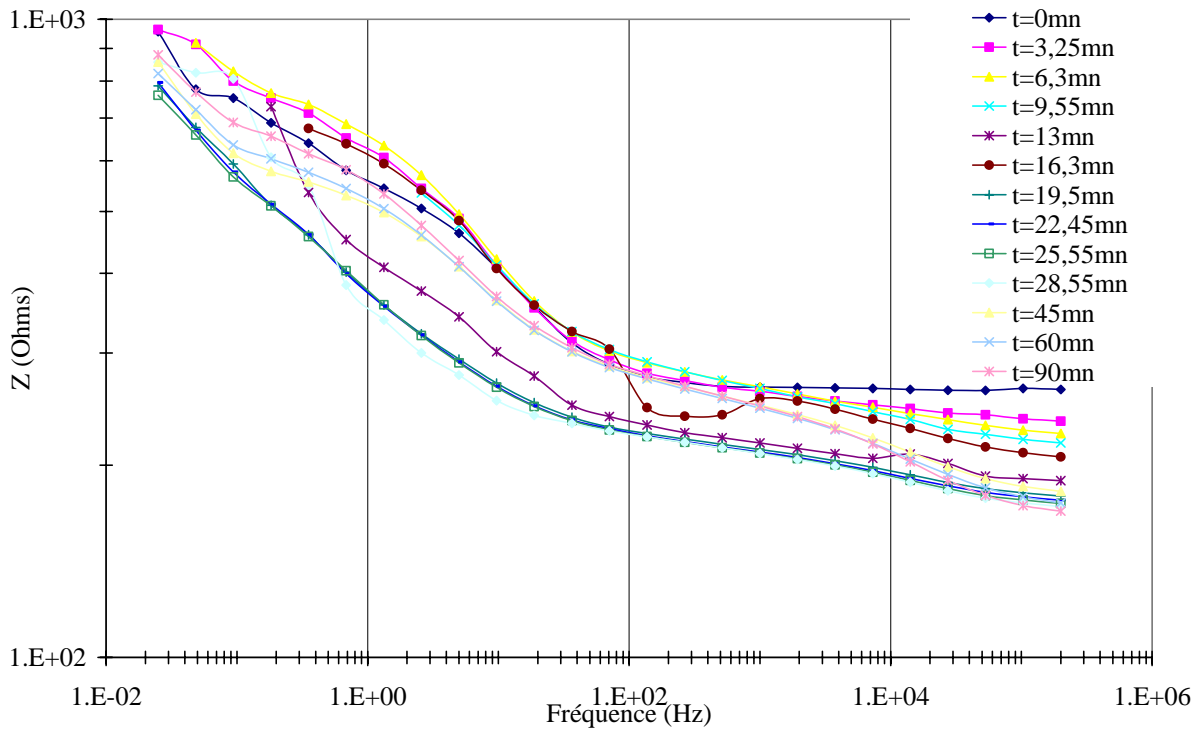
### Évolution de l'impédance au cours du colmatage



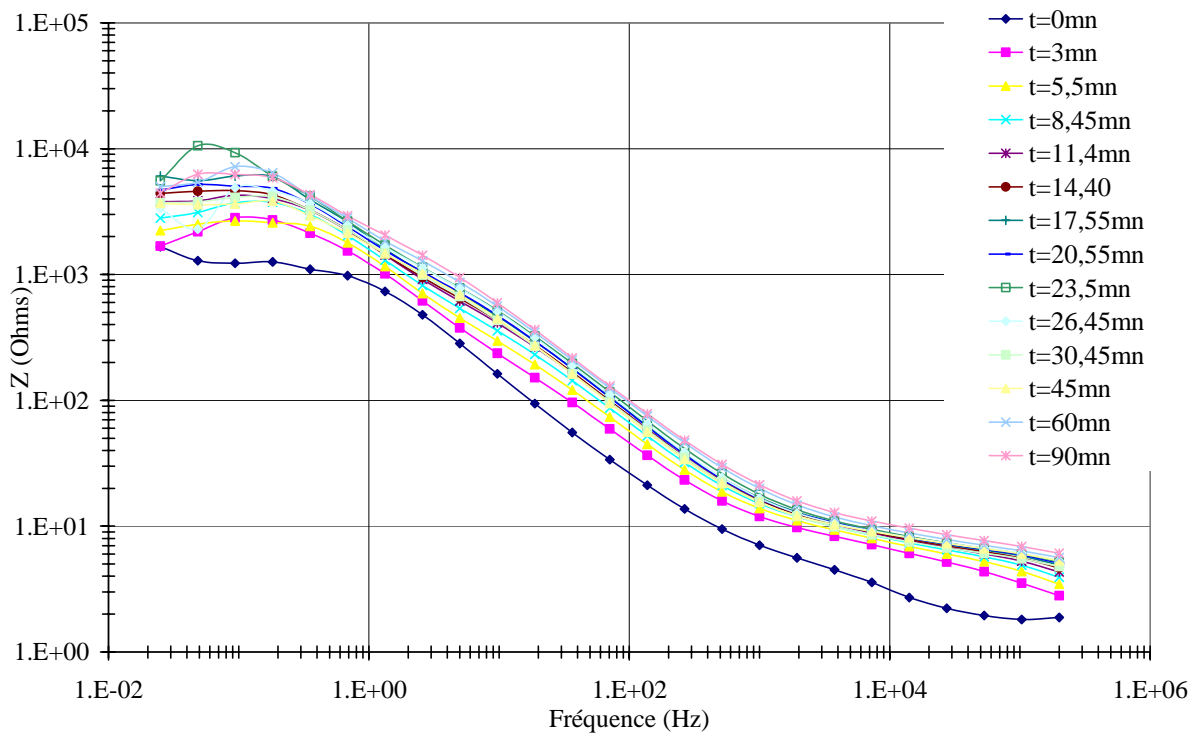
*Evolution de la résistance de la couche poreuse en fonction du temps de colmatage dans le bichromate de potassium sur A 7175 anodisé (conditions standards)*



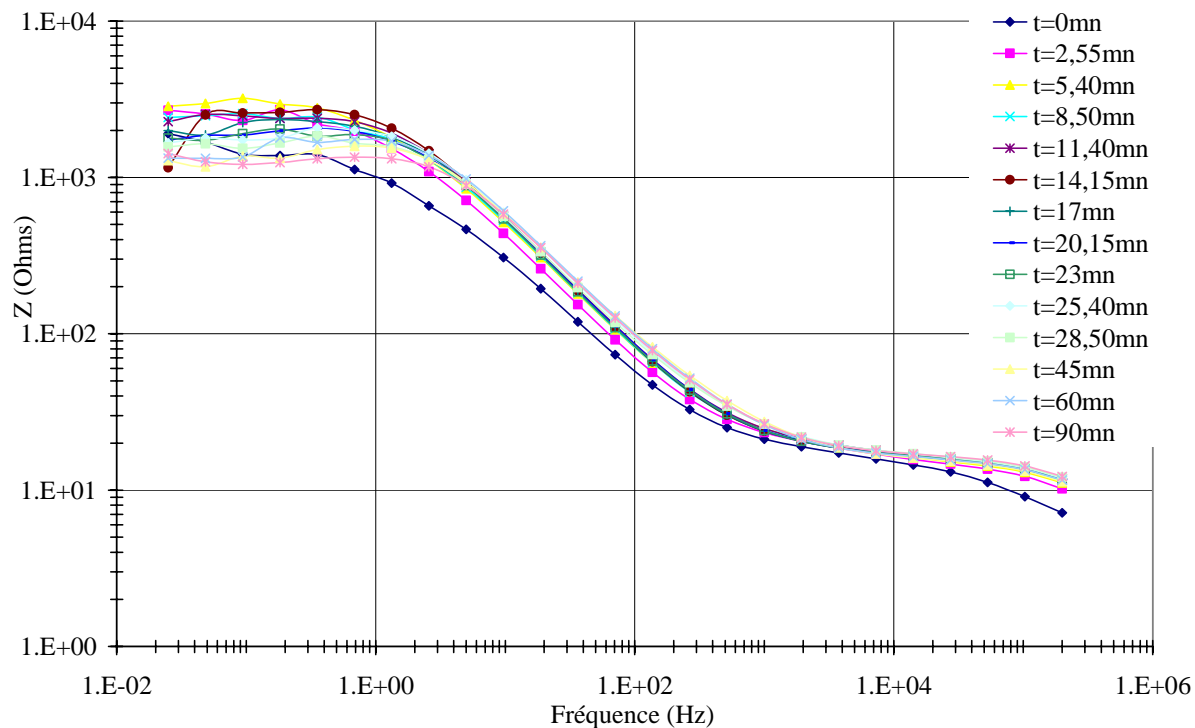
*Evolution de la résistance de la couche poreuse en fonction du temps de colmatage dans de l'Anoseal 1000 sur A 7175 anodisé (conditions standards)*



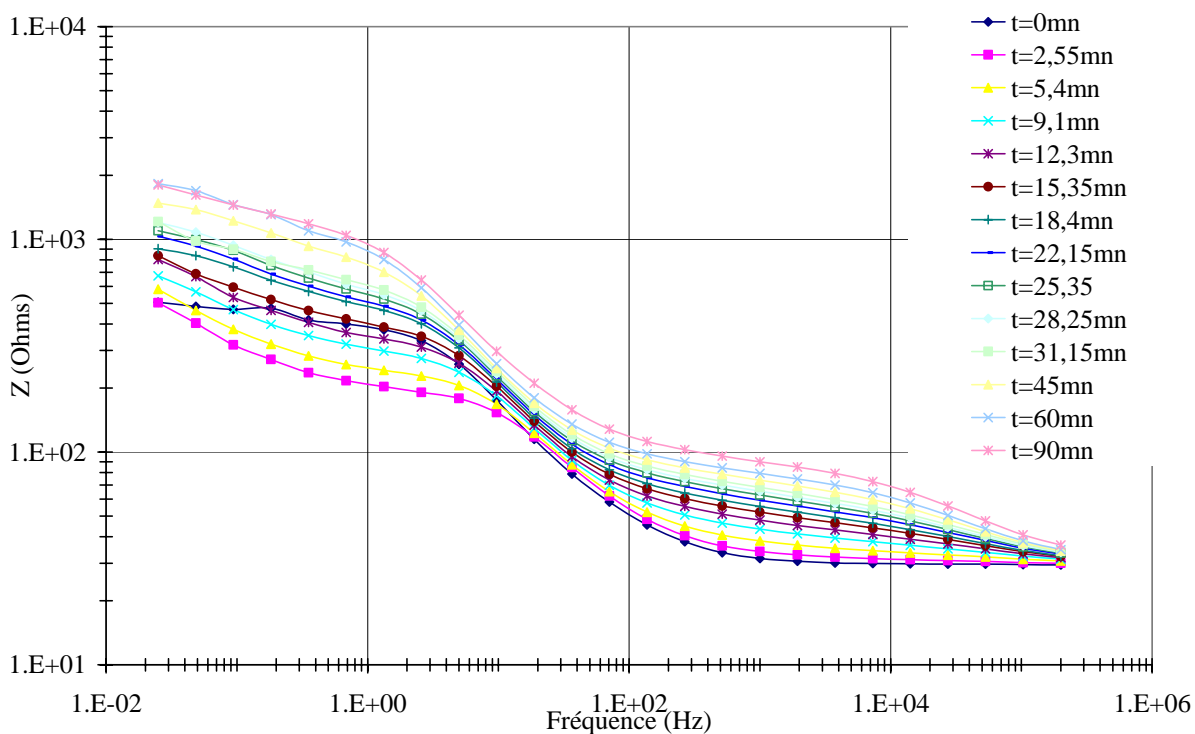
Evolution de la résistance de la couche poreuse en fonction du temps de colmatage dans de l'eau/TEA sur A 7175 anodisé (conditions standards)



Evolution de la résistance de la couche poreuse en fonction du temps de colmatage dans NaC<sub>10</sub> sur A 7175 anodisé (conditions standards)



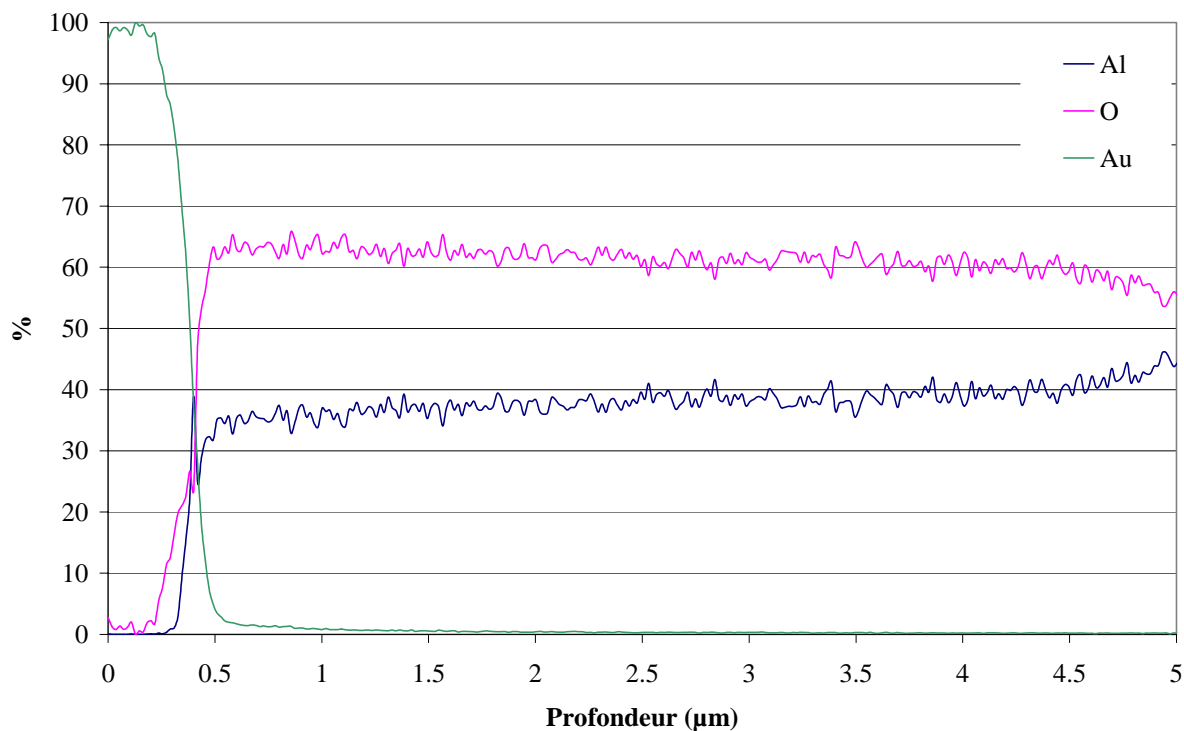
Evolution de la résistance de la couche poreuse en fonction du temps de colmatage dans  $HC_{10}/TEA$  sur A 7175 anodisé (conditions standards)



Evolution de la résistance de la couche poreuse en fonction du temps de colmatage dans l'acétate de cérium sur A 7175 anodisé (conditions standards)

## Annexe 4

### Validation de la méthode par SIMS



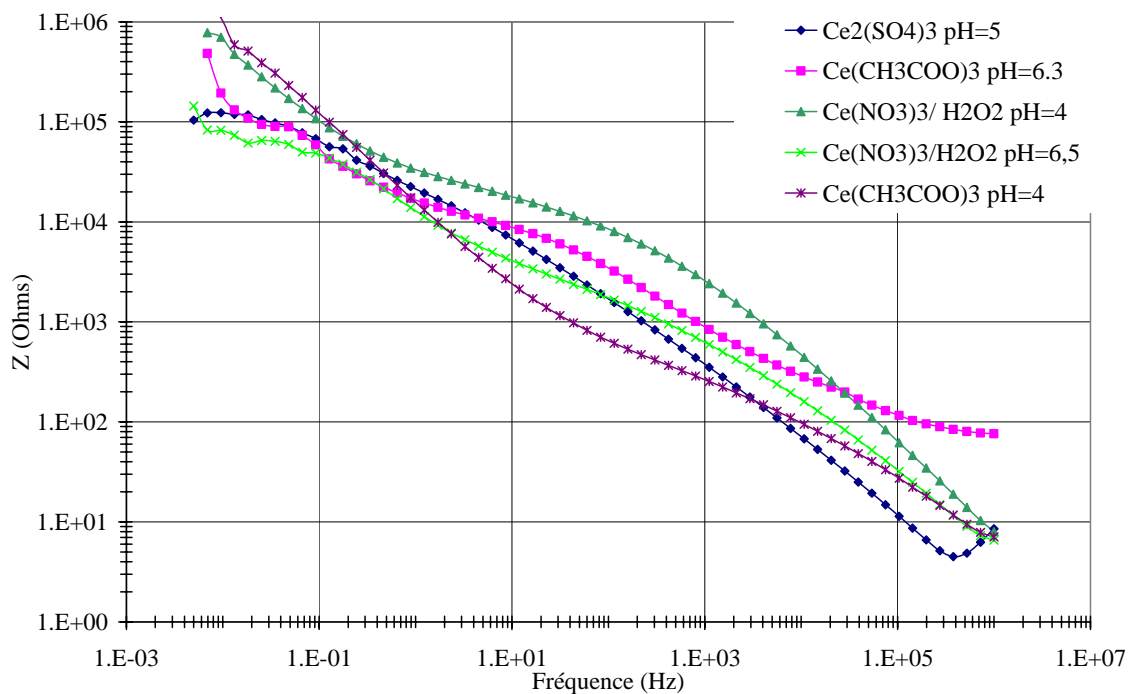
*Evaluation de la profondeur de pénétration des éléments oxygène, aluminium et or sur A 7175 anodisé et colmaté à l'eau puis métallisé à l'or*

Nous pouvons observer sur la figure ci-dessus que l'or déposé sur A 7175 anodisé puis colmaté à l'eau n'a pas été poussé dans les pores par bombardement ionique lors de l'analyse par SIMS.

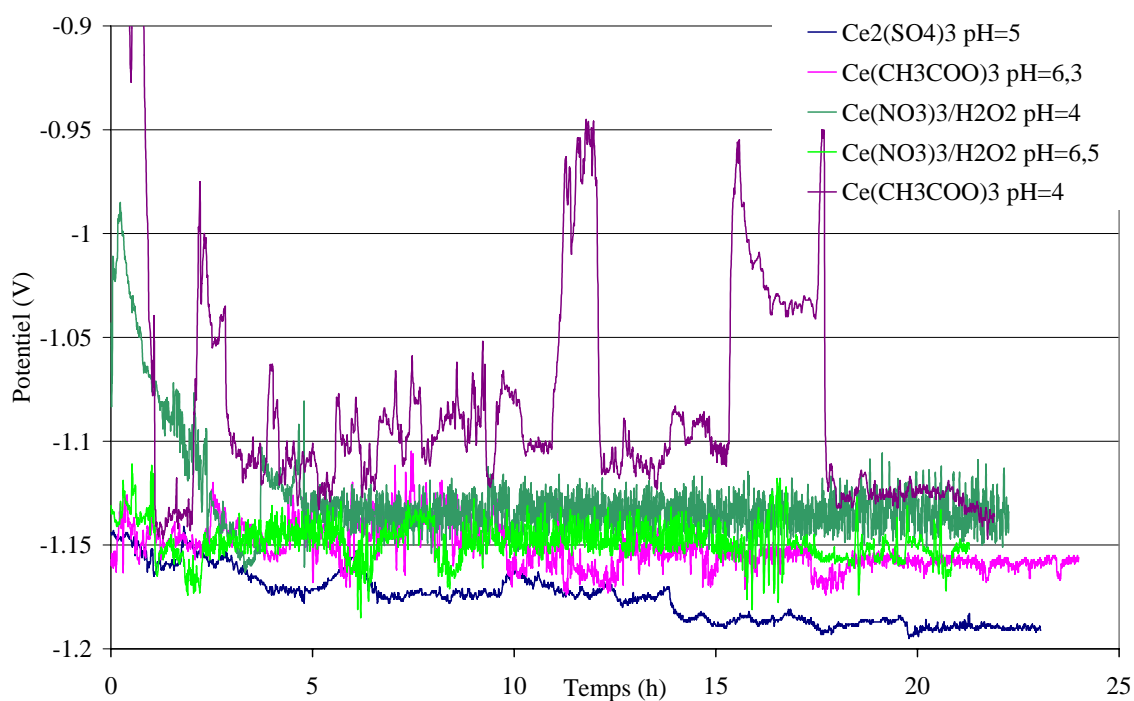


## Annexe 5

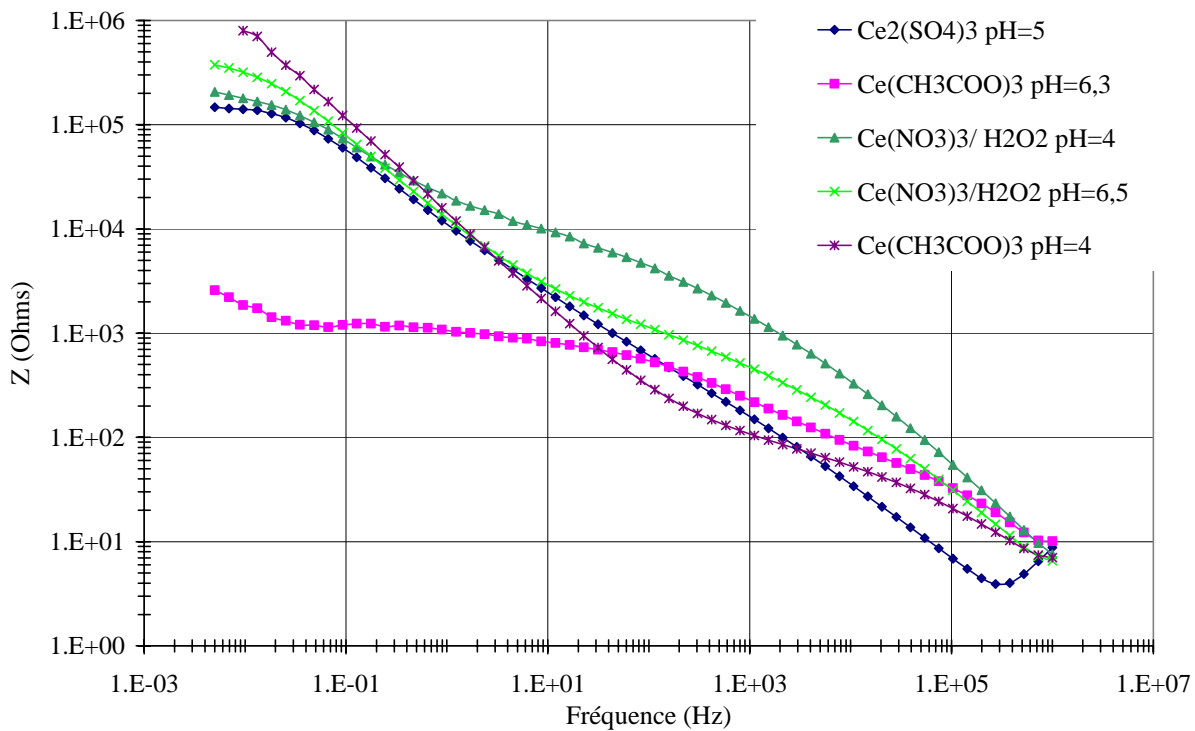
### Spectres d'impédance de A 7175 colmaté à base de cérium



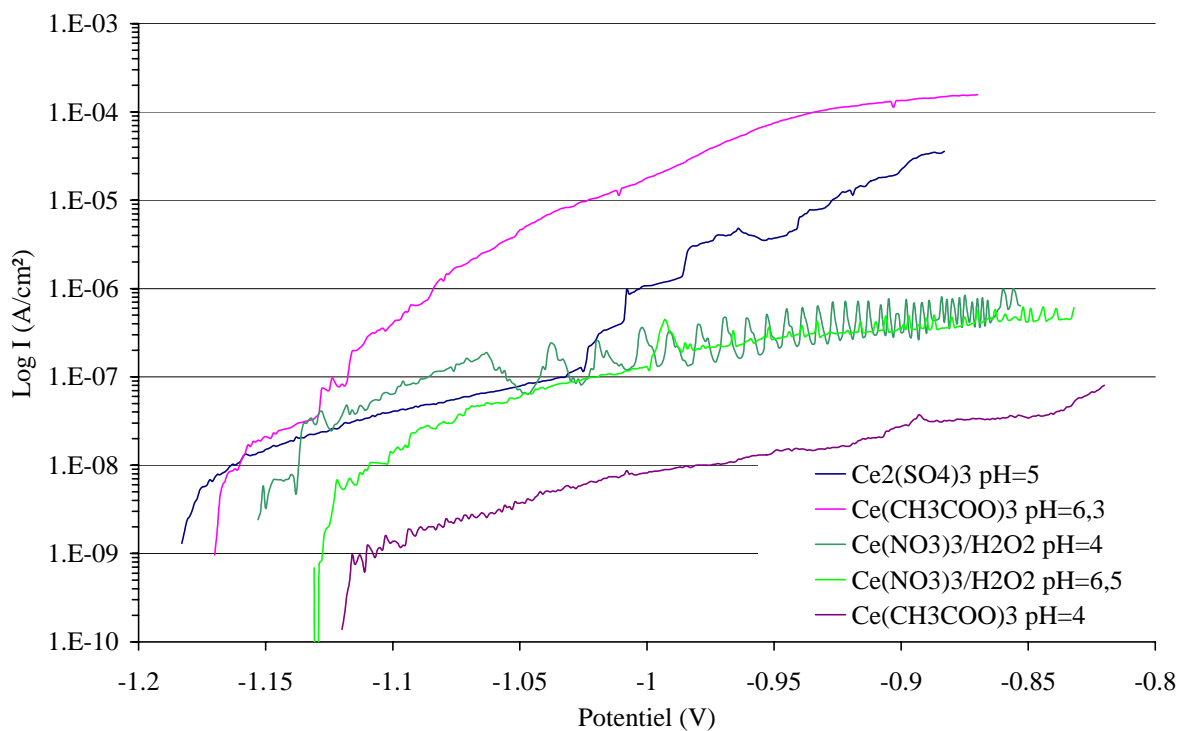
Diagrammes de Bode obtenus après immersion pendant 30 minutes, en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents sels de cérium



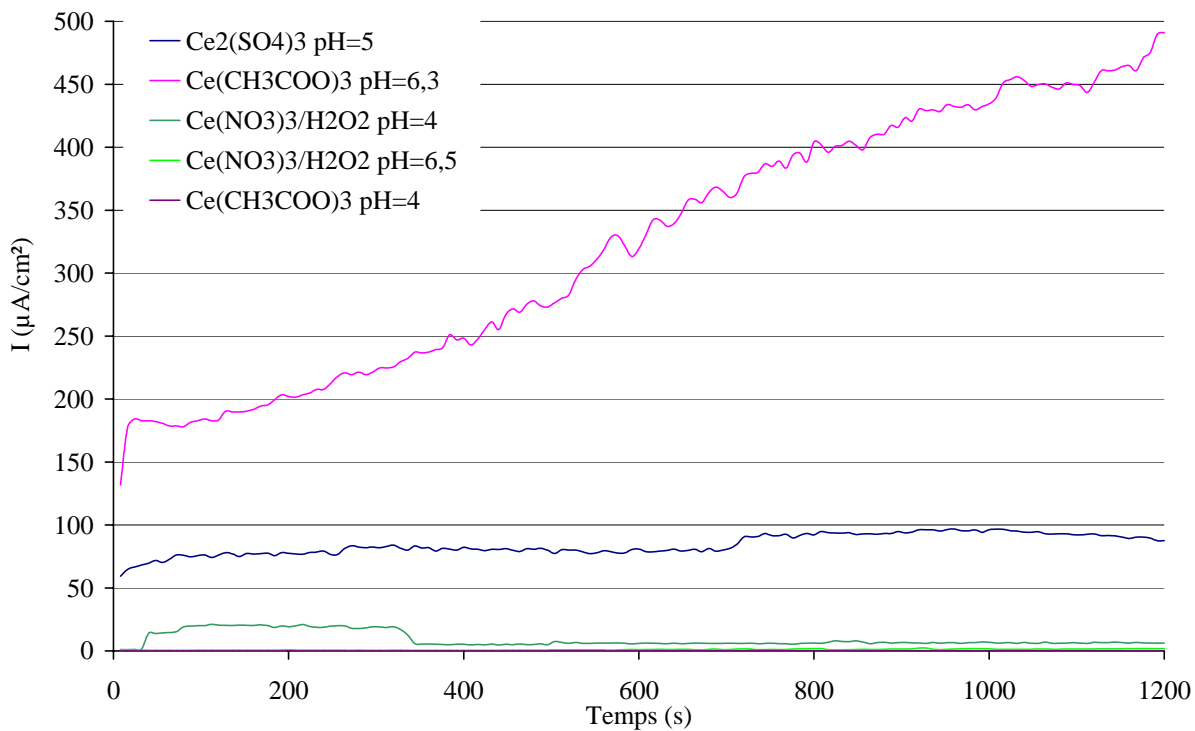
Suivi de potentiel pendant 24 heures, en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents sels de cérium



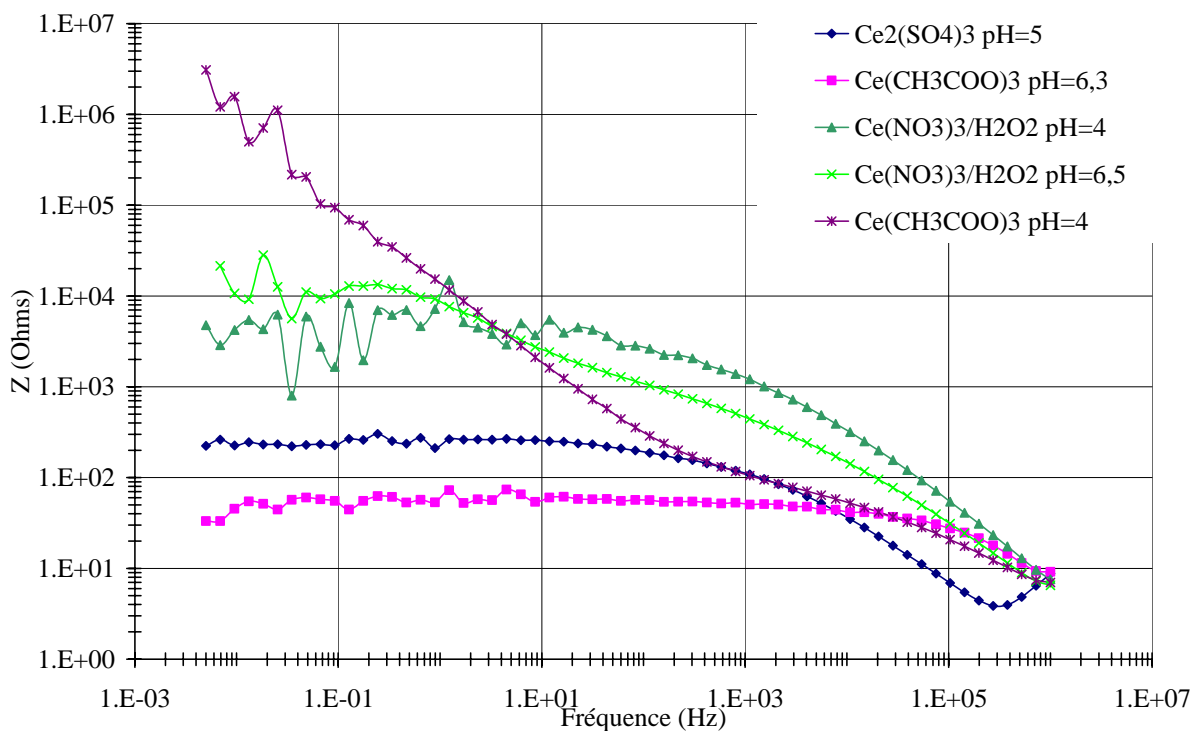
Diagrammes de Bode à potentiel libre obtenus après immersion pendant 24 heures, en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents sels de cérium (après l'étape 2 du cycle électrochimique)



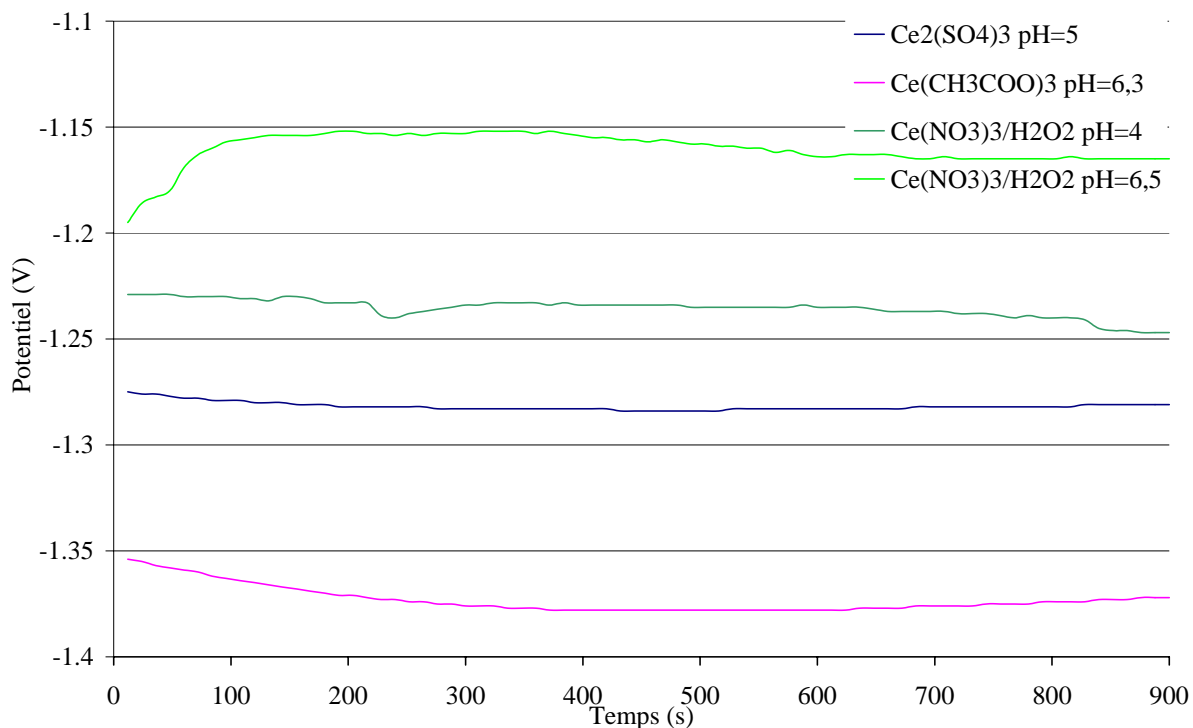
Voltammétrie de -1,15 à -0,85 V en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents sels de cérium (après l'étape 3 du cycle électrochimique)



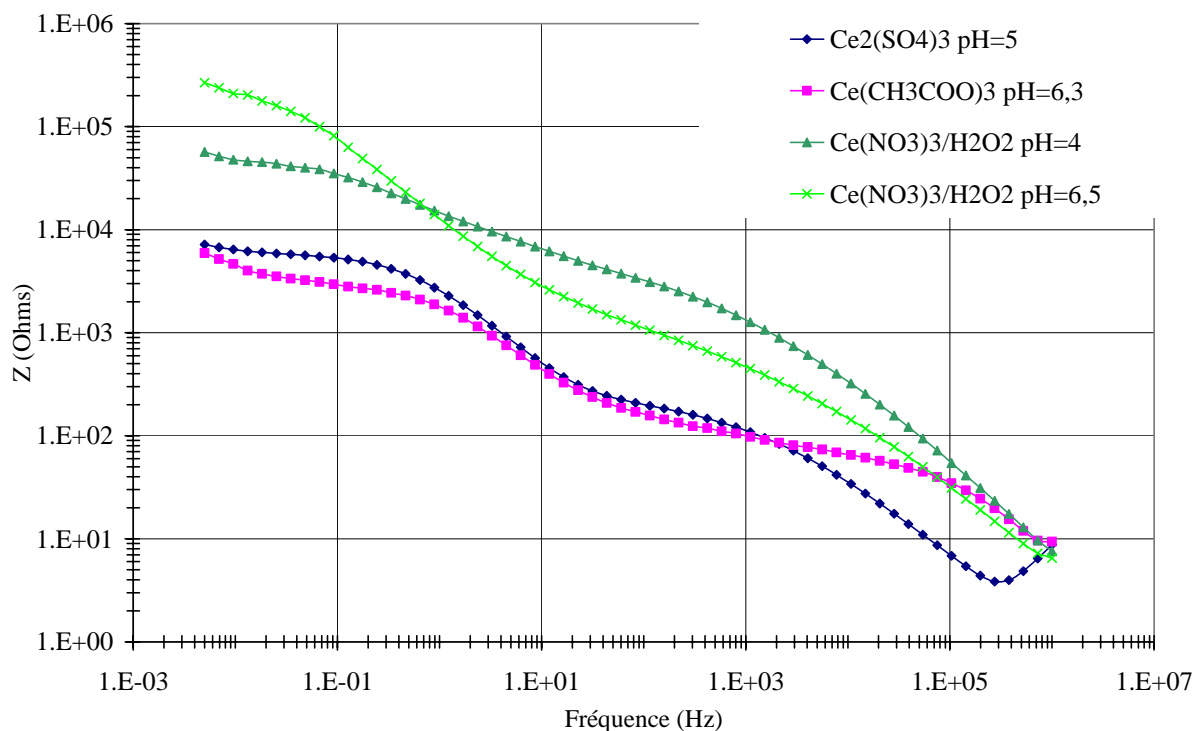
*Chronoampérométrie à -0,85 V pour les anodiques élaborées en milieu sulfurique pour A 7175 colmatés par différents sels de cérium (après l'étape 4 du cycle électrochimique)*



*Diagrammes de Bode à potentiel imposé de -0,85 V en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents sels de cérium (après l'étape 5 du cycle électrochimique)*



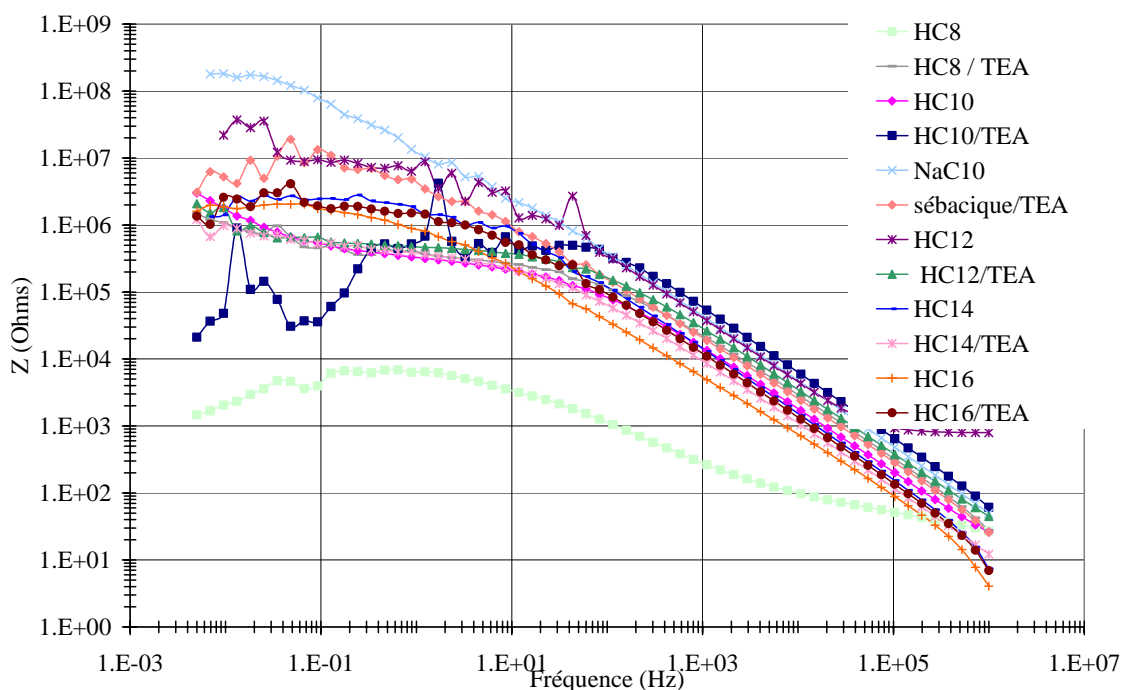
Suivi potentiel pendant 15 minutes en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents sels de cérium (après l'étape 6 du cycle électrochimique)



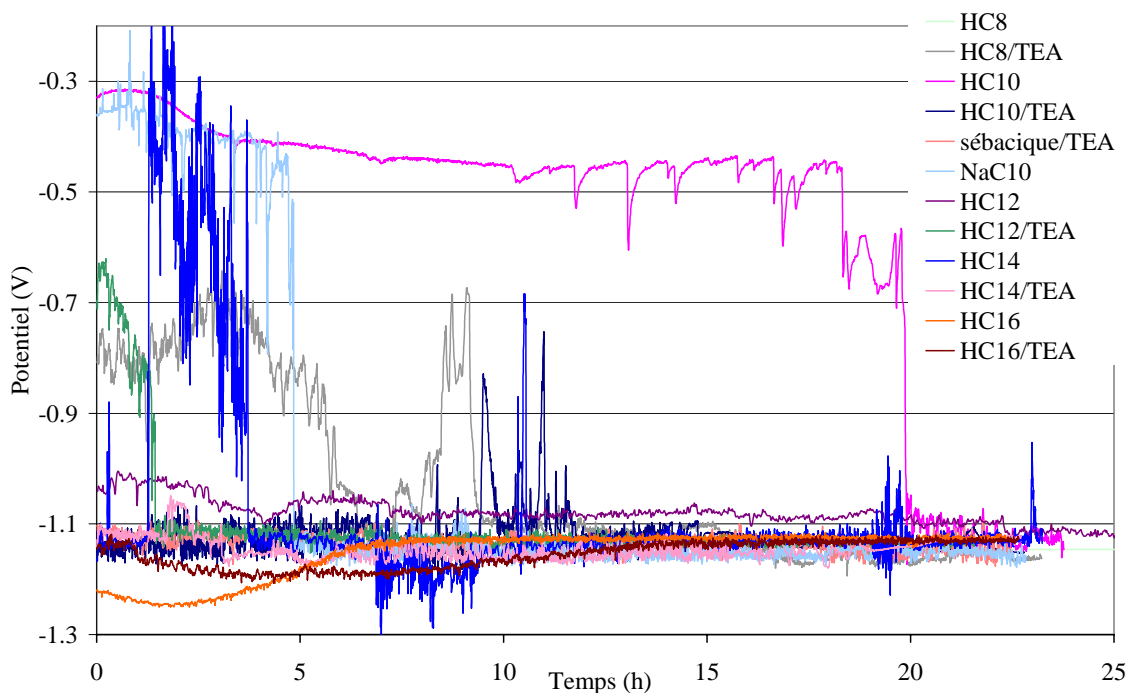
Diagrammes de Bode à potentiel libre obtenus en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents sels de cérium (après l'étape 7 du cycle électrochimique)

## Annexe 6

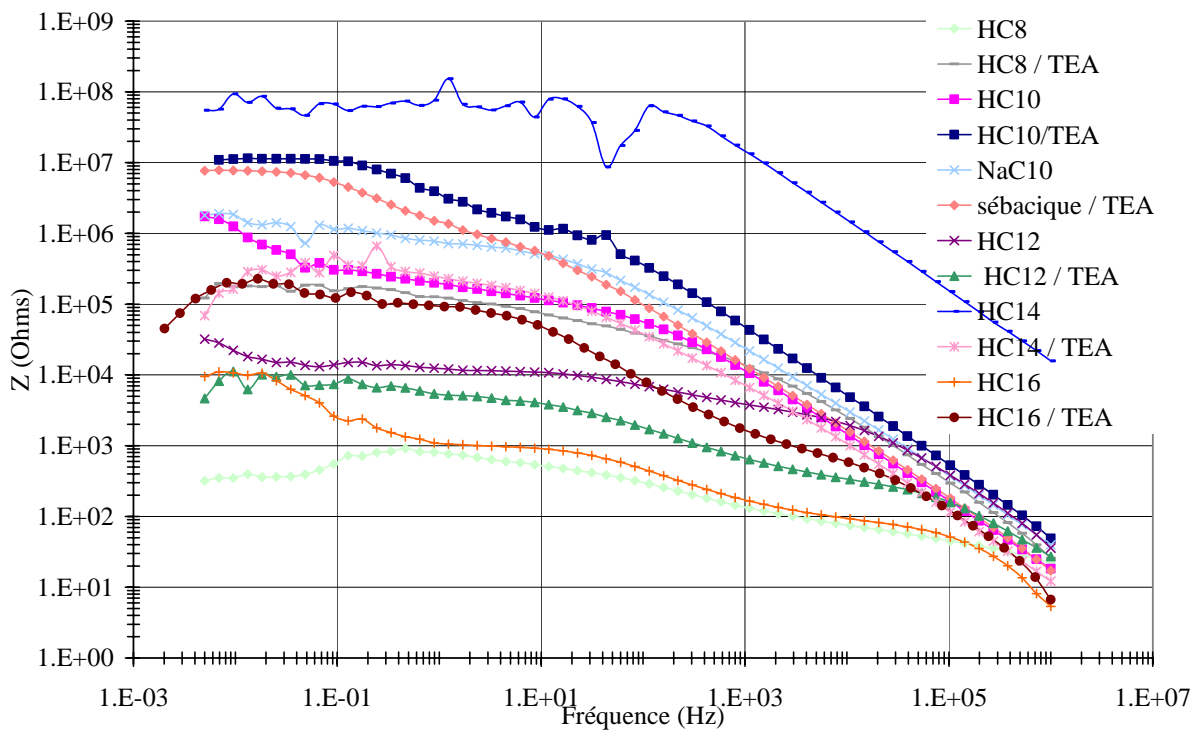
### Spectres d'impédance de A 7175 colmaté à base d'acides carboxyliques



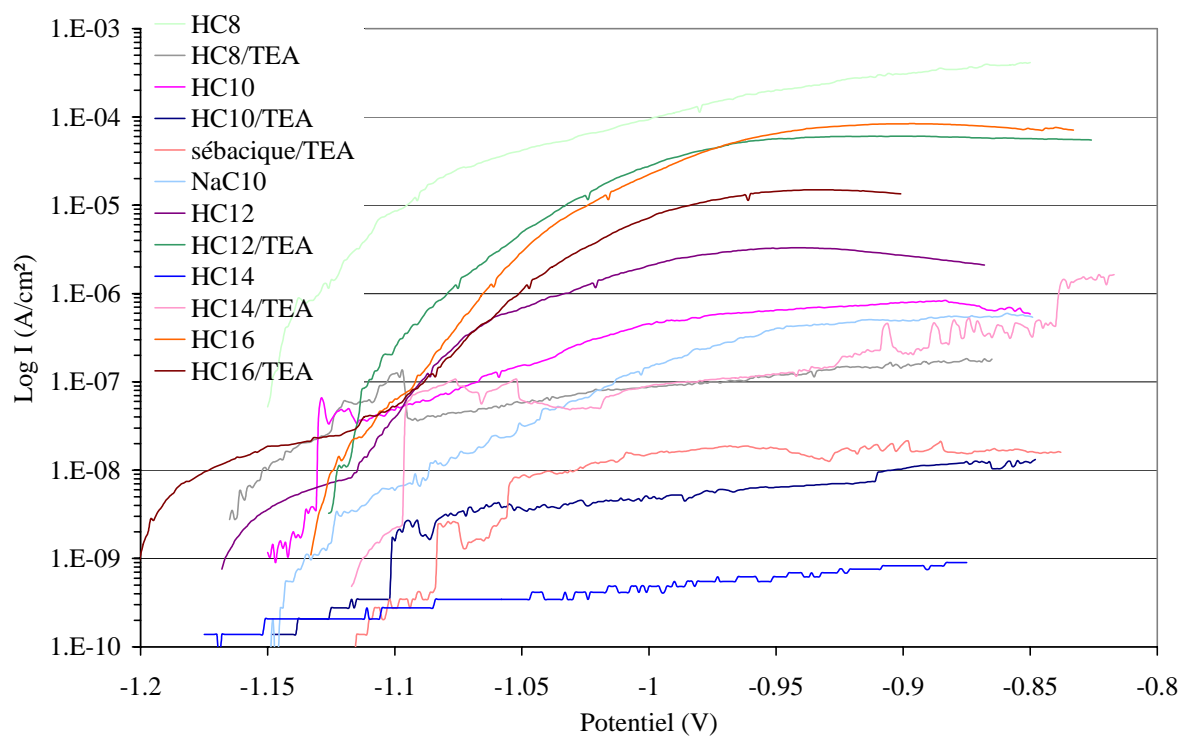
Diagrammes de Bode obtenus après immersion pendant 30 minutes, en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents dérivés carboxyliques



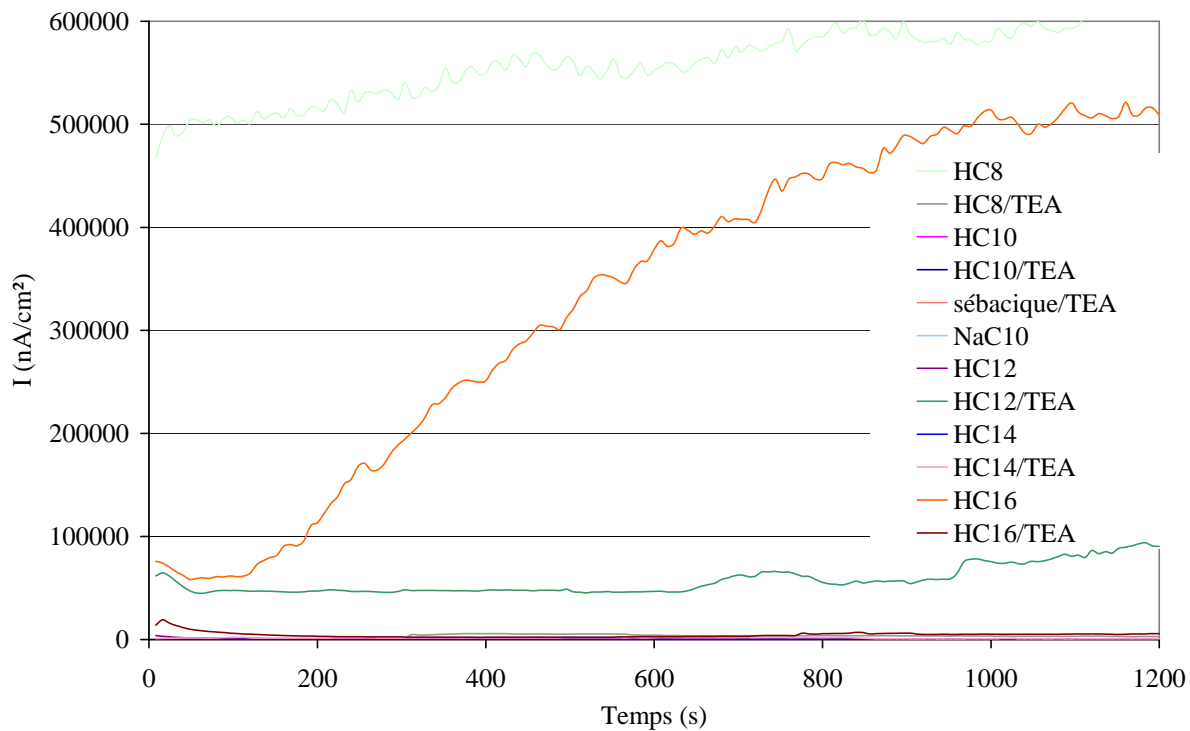
Suivi de potentiel pendant 24 heures, en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents dérivés carboxyliques



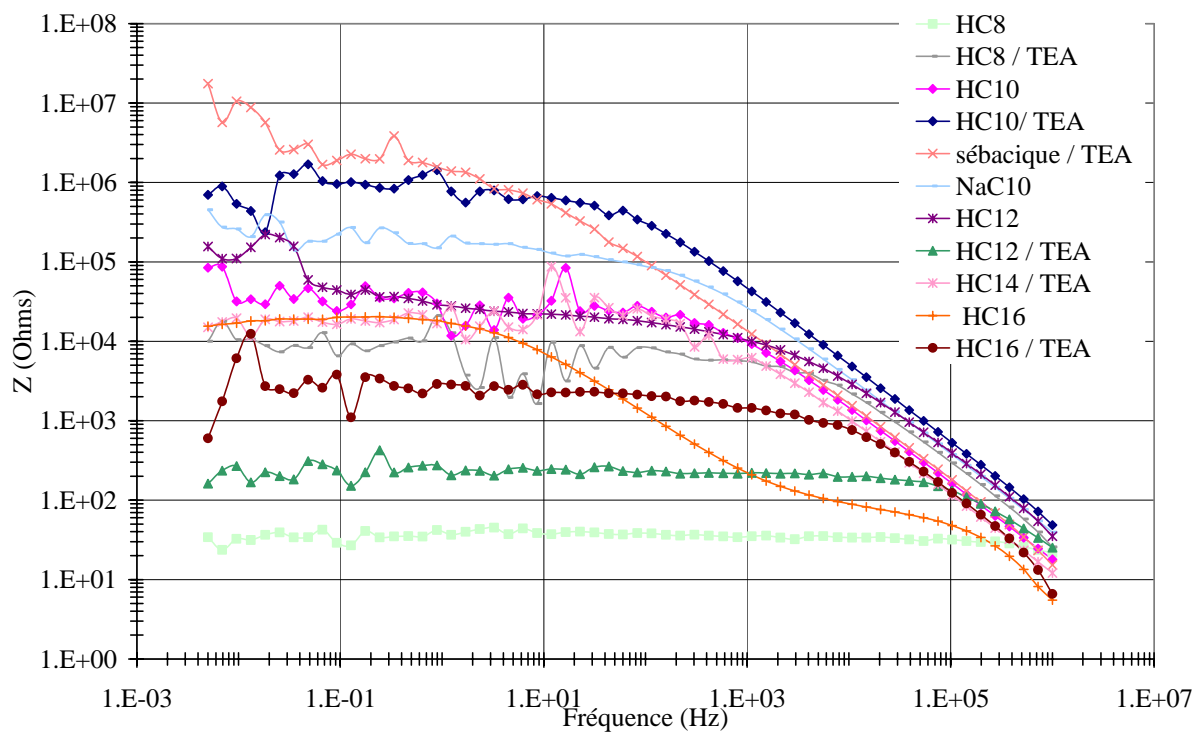
Diagrammes de Bode à potentiel libre obtenus après immersion pendant 24 heures, en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents dérivés carboxyliques (après l'étape 2 du cycle électrochimique)



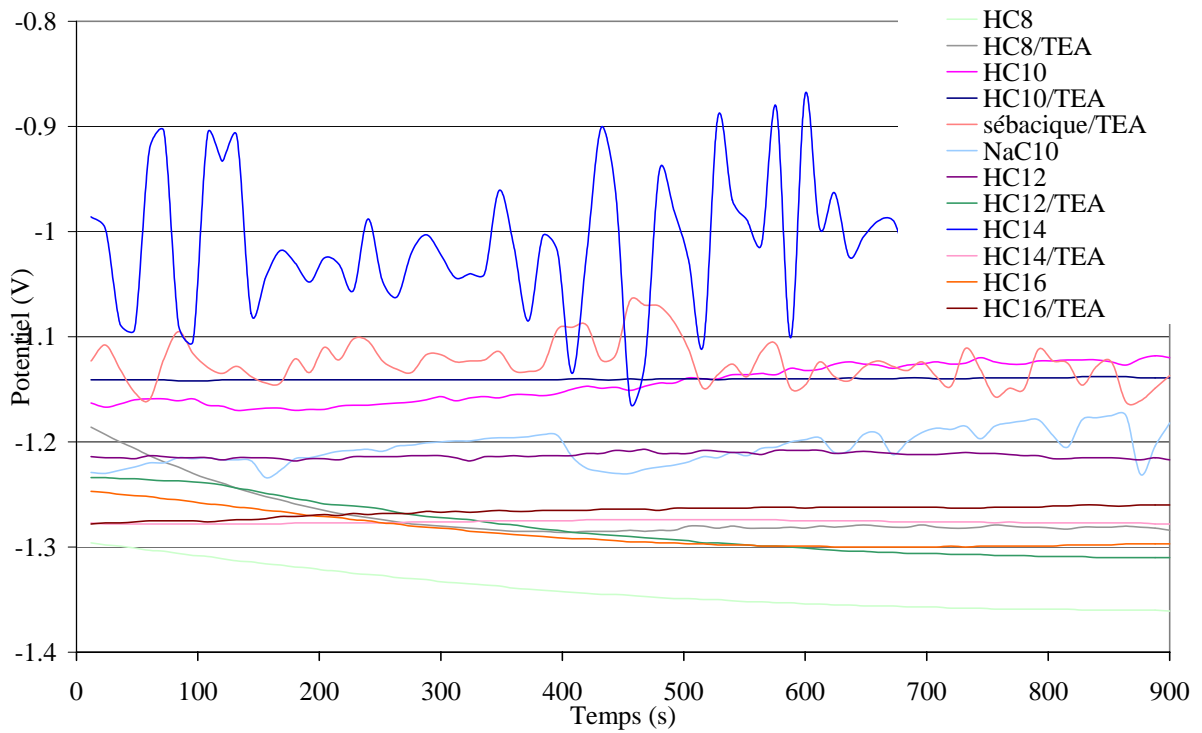
Voltammétrie de -1,15 à -0,85 V en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents dérivés carboxyliques (après l'étape 3 du cycle électrochimique)



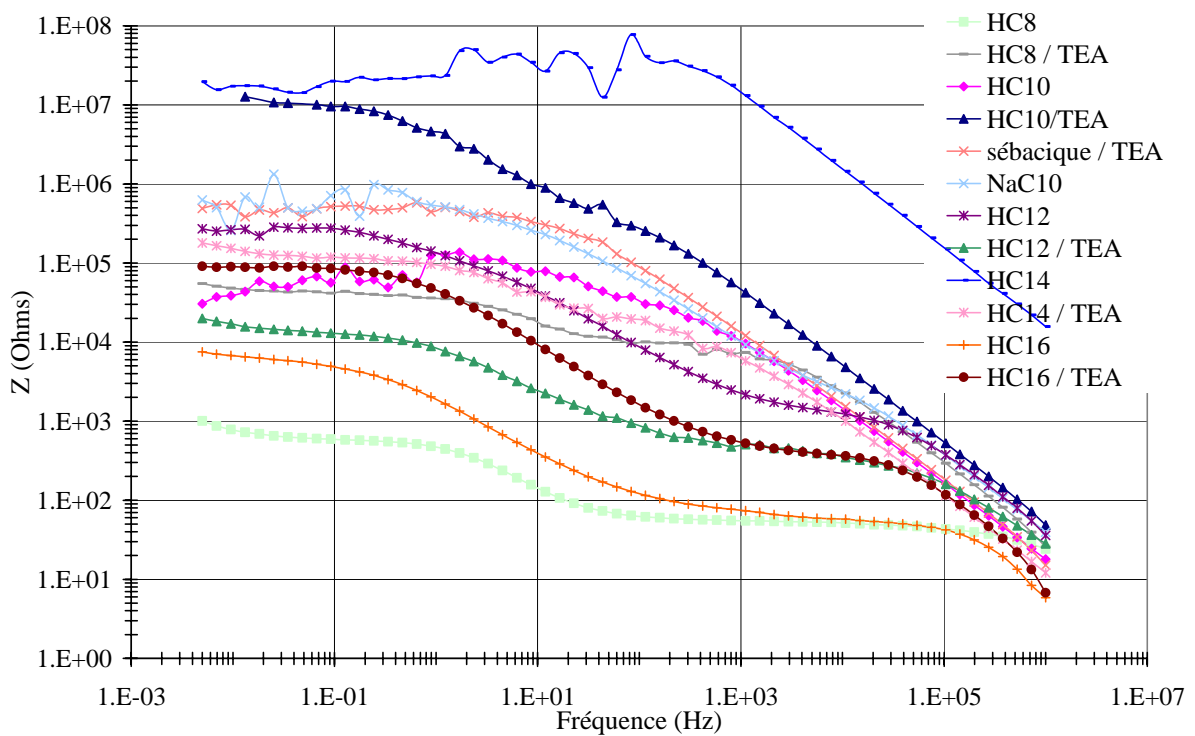
*Chronoampérométrie à -0,85 V pour les anodiques élaborées en milieu sulfurique pour A 7175 colmatés par différents dérivés carboxyliques (après l'étape 4 du cycle électrochimique)*



*Diagrammes de Bode à potentiel imposé de -0,85 V en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents dérivés carboxyliques (après l'étape 5 du cycle électrochimique)*



*Suivi potentiel pendant 15 minutes en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents dérivés carboxyliques (après l'étape 6 du cycle électrochimique)*

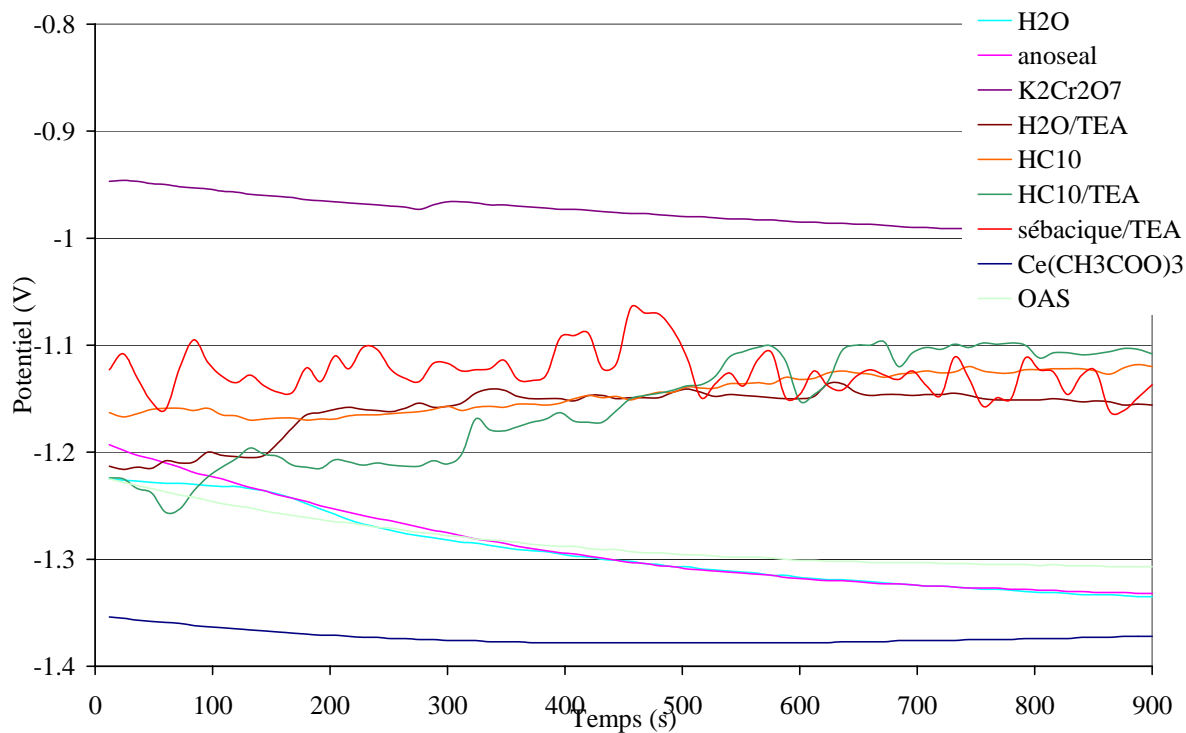


*Diagrammes de Bode à potentiel libre obtenus en milieu NaCl 35 g/L pour A 7175 colmatés par différents dérivés carboxyliques (après l'étape 7 du cycle électrochimique)*

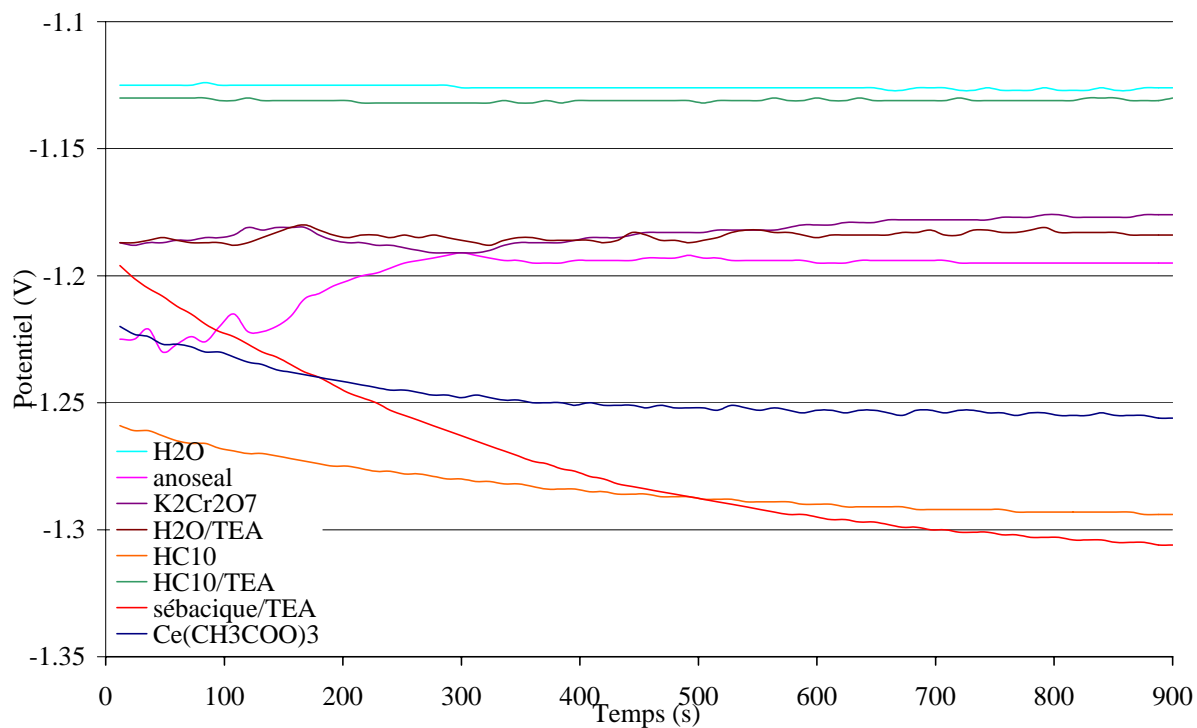


# Annexe 7

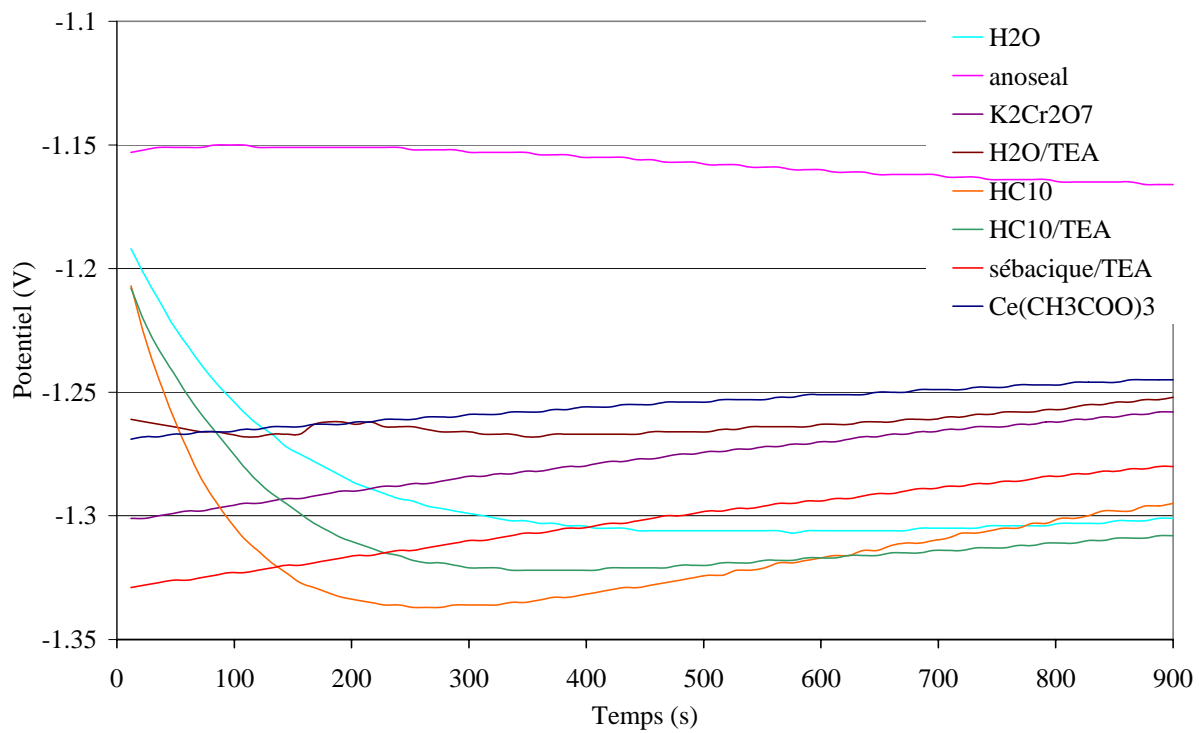
## Suivi potentiel après polarisation anodique



a)



b)



c)

*Suivi du potentiel pendant 15 minutes en milieu NaCl 35g/L, pour a) A 7175, b) A 7050 et c) A 2214, anodisés puis colmatés dans les différents milieux d'étude*

## Annexe 8

### Brouillard salin

Traitement d'anodisation	Traitement de colmatage	A 7175	A 7050	A 2214
OAS standard	5 g/L BZT	Piqûres >10 Piqûres >10	Piqûres >10 Piqûres >10	1 piqûre 1 piqûre
OAS standard	Ce(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> suivi HC <sub>10</sub> /TEA (15mn/15mn)	Piqûres >10 Piqûres >10	RAS 1 piqûre	Piqûres >10 Piqûres >10
OAS standard	HC <sub>10</sub> /TEA suivi Ce(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> (15mn/15mn)	Piqûres >10 Piqûres >10	Piqûres >10 Piqûres >10	Piqûres >10 Piqûres >10
OAS + 5g/L BZT	Ce(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	RAS RAS	5>piqûres>10 5>piqûres>10	RAS RAS
OAS + 5g/L BZT	HC <sub>10</sub> /TEA	RAS RAS	5>piqûres>10 5>piqûres>10	Piqûres >10 Piqûres >10

*Résultats du brouillard salin après 500 h de pulvérisation de NaCl à 5% sous 35°C, pour les différentes couches anodiques colmatées*

## Résumé

Afin de rechercher des alternatives au traitement à base de sels de nickel, la caractérisation de nouveaux traitements de colmatage et leurs résistances à la corrosion sur les alliages d'aluminium anodisé ont été réalisées. L'étude morphologique des couches anodiques a montré que les pores n'étaient pas bouchés après l'étape de colmatage. Seule une couche superficielle est observée pour certains traitements de colmatage. La couche d'oxyde anodique colmatée ou non est composée d'alumine et d'oxyhydroxyde d'aluminium avec incorporation d'ions sulfates. La teneur de ces ions est moins importante dans la couche d'oxyde après colmatage. En effet, pendant ce traitement a lieu un mécanisme de diffusion dans la couche des espèces « colmatantes » qui conduit à la sortie des ions sulfates. La protection contre la corrosion du composé « colmatant », adsorbé dans les nanoporosités ou fixé dans une couche superficielle, reste très dépendante de l'alliage et des défauts présents dans les couches à l'échelle microscopique après l'étape d'anodisation.

**Mots clés :** anodisation, colmatage, alliage d'aluminium, carboxylate

## Abstract

In order to replace nickel-based sealing process, the characterization of new treatments of sealing and their corrosion resistances on anodic aluminum alloys were carried out. The morphological study showed that the pores were not stopped after the stage of sealing. Only a surface layer is observed for certain treatments of sealing. The anodic oxide coating sealed or not is made up of alumina and aluminum oxyhydroxide with incorporation of ions sulphates. The content of these ions is less important in the oxide coating after sealing during this treatment one observes the diffusion in the layer of the "sealing" species which leads to the exit of the ions sulphates. The anticorrosion properties of the "sealing" compound adsorbed in the nanoporosities or fixed in a surface layer remains very dependent on alloys and the defects present in the layers at the microscopic scale after the anodization.

**Keywords:** anodization, sealing, aluminium alloys, carboxylate