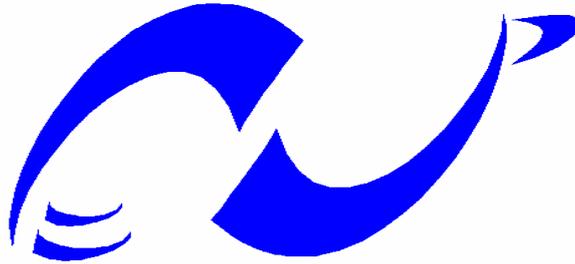


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Métallurgie

Thème :

**REALISATION ET CARACTERISATION DE
L'ANODISATION DURE EN MILIEU
SULFURIQUE D'ALLIAGES D'ALUMINIUM**

Proposé et dirigé par :

Mr. M. LARIBI

Réalisé par :

Mr. A. YAKOUB

2006 /2007

Dédicaces

Ce travail est dédié :

- *A la mémoire de mon père,*
- *A ma mère,*
- *A mes frères : Fayçal, Hmi et toute sa famille,*
- *A mes sœurs,*
- *A toutes les familles Yakoub et Barkat,*
- *A tous mes amis et surtout : Farouk, Hicham, Kamel, Djou, Elhadi et Hakim,*
- *A Louanes, Lameri, Hakou, Réda, Samir, Ammar, Salah, Smail et Amine,*
- *A Fifa, Imène, Mouni et Ml,*
- *A tous mes collègues et surtout : Salah, Redouane, Bilal, Hamza et Hicham,*
- *A toute l'équipe BARBO : YAYA, WASA, LINK, RED, Djaafar et Chaabane*
- *A tous ceux qui me sont chers,*
- *A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

A. YAKOUB

Remerciements

Qu'il me soit permis de remercier et d'exprimer ma profonde gratitude en premier lieu à Mr. M. LARIBI mon promoteur, pour m'avoir confié un travail aussi intéressant et pour ses conseils, ses encouragements et son suivi attentif.

Que monsieur le président du jury, trouve ici mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury et que les membres du jury trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie aussi, mon cher frère Hmi pour son aide précieuse durant la réalisation de ce mémoire.

Je tiens également à remercier vivement : Mr DAMRI, Mr Oualam du CSC, Mr DJEGHLAL, Mr A.ZAYED du département de Génie Chimique, Mr HELLAL ainsi que Salah et Ali, pour leur aide.

Cette liste de remerciements n'est pas exhaustive, que tous ceux avec lesquels j'ai interagi lors de ce travail, sans toutefois les avoir cité ci-dessus, sachent que leur contribution à la réalisation de ce mémoire a été grandement appréciée.

A. YAKOUB.

Résumé

Dans cette étude, nous avons réalisé et caractérisé l'anodisation dure en milieu sulfurique des trois alliages d'aluminium : l'A-U4G (2024 T3), l'A-G3 (5454 O) et l'aluminium non allié (1100 O).

Nous avons essayé de réaliser cette anodisation pour obtenir les meilleures propriétés possibles, en faisant varier la composition du bain d'anodisation, la durée et la densité de courant appliqué.

Mots clés : anodisation, aluminium, oxyde d'aluminium, oxydation anodique, corrosion de l'aluminium, conversion électrolytique.

ملخص

في إطار هذا العمل ، قمنا بانجاز و استخلاص خصائص العملية الانودية الصلبة في وسط كبريتي لثلاثة خلائط من الالمنيوم : (O 1100) , AG3 (5454 O) , AU4G (2024 T3) و الالمنيوم غير الممزوج (O 1100)

و قد انجزنا هذه العملية للحصول على اجود الخصائص الممكنة ، و ذلك بتغيير تركيبة الخلية الكلفانية ، مدة و كثافة التيار الكهربائي المطبق.

كلمات مفتاحية : العملية الانودية، الالمنيوم ، اوكسيد الالمنيوم ، الاكسدة الانودية ، تآكل الالمنيوم ، التحويل

Abstract

In this work , we have realized and characterized the hard anodization in sulfuric medium of three aluminum alloys : AU4G(2024 T3) , AG3 (5454 T3) and **not alloyed aluminum (1100 O)**.

We have tried to realize this operation to obtain the best possible proprieties by changing the composition of anodization bath ; the time and the density of applied electric current.

Key words: anodization , aluminum , aluminum oxide, anodic oxidation , aluminum corrosion , electrolytic conversion.

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur l'aluminium et ses alliages

I.1. Introduction	3
I.2. Caractéristiques de l'aluminium et de ses alliages	3
I.2.1. La légèreté	4
I.2.2. La conductivité thermique	4
I.2.3. La conductivité électrique	4
I.2.4. La tenue a la corrosion	4
I.2.5. L'aptitude aux traitements de surface	5
I.2.6. La diversité des alliages d'aluminium	6
I.2.7. La diversité des demi-produits	6
I.2.8. La facilité de mise en œuvre	6
I.2.9. Le recyclage	6
I.3. Les alliages d'aluminium	7
I.4. Caractéristiques de la surface des alliages d'aluminium	8
I.4.1. Notion d'oxyde naturel	8
I.4.2. Surface issue de la transformation du métal	9
I.4.3. L'aluminium métal passif	10

Chapitre II : Anodisation de l'aluminium et ses alliages

II.1. Introduction	11
--------------------------	----

A- Les traitements d'anodisation des alliages d'aluminium11

II.2. Historique	11
II.3. Principe de l'anodisation.....	12
II.4. Préparation de surface pour un traitement d'anodisation	13
II.4.1. Le polissage.....	13
II.4.2. Dégraissage.....	14
II.4.2.1. Dégraissage aux solvants.....	14
II.4.2.2. Dégraissage en milieu aqueux.....	14
II.4.2.2.1. Dégraissage en milieu alcalin	14
II.4.2.2.2. Dégraissage en milieu acide	15

II.4.3. Décapage	15
II.4.3.1. Décapage en bains basiques.....	15
II.4.3.2. décapage en bains acides.....	16
II.5. Mécanisme de formation et structure de la couche d'oxyde.....	16
II.5.1. Edification des couches barrières.....	16
II.5.2. Edification des couches poreuses.....	17
II.6. Principaux procédés d'anodisation et leurs applications.....	18
II.6.1. L'anodisation sulfurique.....	18
II.6.1.1.L'anodisation de décoration.....	19
II.6.1.2.L'anodisation de protection.....	20
II.6.1.3.Autres applications de l'anodisation sulfurique.....	21
II.6.1.4.Commentaires.....	21
II.6.2. L'anodisation chromique.....	22
II.6.3. L'anodisation phosphorique.....	23
II.6.4. Anodisation autocolorée.....	23
II.7.Nouveaux développements de l'anodisation.....	23

B- L'anodisation dure.....24

II.8.Définition de l'anodisation dure.....	24
II.9.Principe de l'anodisation dure.....	24
II.10.Différents procédés de l'anodisation dure.....	25
II.11.Paramètres d'anodisation.....	27
II.12.Influence des additions au milieu sulfurique.....	29
II.13.Les traitements consécutifs à l'anodisation.....	31
II.13.1. La coloration.....	31
II.13.2. Le colmatage.....	32
II.14.Propriétés et contrôles des surfaces anodisées.....	32
II.14.1.Épaisseur des couches d'oxyde.....	32
II.14.2.Porosités des couches d'oxyde.....	33
II.14.3.Adhérence.....	33
II.14.4.Aspect.....	33
II.14.5.Dureté.....	34
II.14.6.Propriétés thermiques.....	34
II.14.7.Propriétés électriques.....	34

Partie expérimentale

Chapitre III : Procédure expérimentale

III.1.Choix des alliages.....	35
III.2.Compositions chimiques des alliages.....	35

III.3. Préparation des échantillons.....	36
III.4. Le polissage.....	37
III.5. Description du procédé expérimental.....	37
III.5.1. Pré-dégraissage	37
III.5.2. Dégraissage	38
III.5.3. Décapage.....	38
III.5.4. Neutralisation	38
III.5.5. L'anodisation dure	39
III.6. Mise au point du dispositif d'anodisation.....	39
III.6.1. Le générateur.....	40
III.6.2. Les bacs.....	40
III.6.3. L'agitateur.....	40
III.6.4. Les électrodes	41
III.7. Procédure d'anodisation.....	41
III.7.1. Influence de la composition du bain	42
III.7.2. Influence de la durée.....	42
III.7.3. Influence de la densité de courant.....	42
III.8. Essais et contrôles.....	43
III.8.1 Etude métallographique	43
III.8.2. Essai de micro-dureté.....	43

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction	45
IV.2. Etude de l'anodisation dure de l'A-G3.....	45
IV.2.1. Influence de la concentration en acide sulfurique.....	45
IV.2.1.1. Essai n°1.1 : Anodisation dans un bain d'acide sulfurique à 15%.....	45
IV.2.1.2. Essai n°1.2 : Anodisation dans un bain d'acide sulfurique à 20%.....	47
IV.2.1.3. Essai n°1.3 : Anodisation dans un bain d'acide sulfurique à 25%.....	48
IV.2.1.4. Essai n°1.4 : bain d'acide sulfurique à 20% + 10g/l d'acide oxalique.....	49
IV.2.1.5. Essai n°1.5 : Bain d'acide sulfurique à 20% + 20g/l d'acide oxalique.....	51
IV.2.1.6. Interprétation des résultats obtenus	51
IV.2.2. Etude de l'influence de la durée d'anodisation.....	53
IV.2.2.1. Essai n°1.6 : Anodisation pendant 20 minutes.....	53
IV.2.2.2. Essai n°1.7 : Anodisation durant 30 minutes.....	53
IV.2.2.3. Essai n°1.8 : Anodisation durant 40 minutes.....	54
IV.2.2.4. Interprétation des résultats obtenus	54
IV.2.3. Etude de l'influence de la densité de courant.....	55
IV.2.3.1. Essai n° 9 : Densité de courant entre 1,6 et 3 A/dm ²	55
IV.2.3.2. Essai n° 1.10 : Densité de courant entre 2,6 et 4,6 A/dm ²	55
IV.2.3.3. Essai n° 1.11 : Densité de courant entre 4 et 12 A/dm ²	56
IV.2.3.4. Interprétation des résultats obtenus	56
IV.2.4. Conclusion	57
IV.2. Etude de l'anodisation dure de l'A-U4G.....	57

IV.2.1. Essais et résultats.....	57
IV.2.1.1. Essai n°2.1 : Anodisation dans un bain d'acide sulfurique à 15%.....	57
IV.2.1.2. Récapitulatif des résultats des autres essais.....	58
IV.2.2. Interprétation des résultats obtenus	61
IV.2.3. Conclusion	62
IV.3. Etude de l'anodisation de l'aluminium non allié.....	62
IV.3.1. Essais et résultats.....	62
IV.3.2. Interprétation des résultats obtenus	64
IV.3.3. Conclusion	64
IV.4. Etude comparative	65
Conclusion générale	66
Références bibliographiques.....	68

INTRODUCTION GENERALE

Si l'on remplit une cuve avec de l'eau rendue conductrice par addition d'une petite quantité d'acide, de base ou de sel, et si, dans cet électrolyte, on dispose d'une cathode (pôle négatif), inattaquable (nickel ou plomb) et d'une anode en aluminium, on observe un dégagement d'hydrogène à la cathode et pas de dégagement à l'anode.

On constate, d'autre part, que l'anode en aluminium s'est recouverte d'un film d'alumine. L'oxygène provenant de la dissociation électrolytique de l'eau a donc été utilisé pour oxyder l'aluminium de l'anode ; d'où l'expression « oxydation anodique » autrefois utilisée, maintenant remplacée par le terme « anodisation ».

Dès 1857, Buff découvre que l'aluminium forme un oxyde lorsqu'il est placé comme anode dans une cellule d'électrolyse. En 1911, De Saint-Martin propose les principes de base de l'anodisation sulfurique [1]. Par la suite, de nombreux perfectionnements des procédés de traitement anodique voient le jour, mettant à profit l'importante diversité offerte dans ce domaine ; la modification des électrolytes, des conditions opératoires et des alliages traités permettent d'obtenir des propriétés de surface très variées.

En effet, si l'aluminium et ses alliages sont aujourd'hui largement utilisés pour leurs propriétés intrinsèques (légèreté, bonne tenue à la corrosion, conductibilité thermique ou électrique...), il convient de souligner que les traitements d'anodisation permettent d'y ajouter, en fonction des applications visées, des propriétés très spécifiques :

- renforcement important de la tenue à la corrosion ;
- amélioration de la dureté et de la résistance à l'abrasion ;
- diminution du coefficient de frottement ;
- isolation thermique ;
- isolation électrique ;
- possibilité de coloration ;
- base d'accrochage avant revêtement organique ou dépôt galvanique, etc.

C'est la raison pour laquelle les procédés d'anodisation sont aujourd'hui très répandus dans l'industrie pour des applications très diverses allant du transport au bâtiment, en passant par les loisirs, la décoration, les pièces mécaniques, les articles culinaires...

Dans le présent travail, nous avons étudié le comportement à l'anodisation dure en milieux sulfuriques de l'aluminium non allié et deux de ses alliages les plus importants, l'A-G3 et l'A-U4G. L'étude a porté sur l'influence des principaux paramètres tels que : la composition du bain, l'intensité de courant, la tension appliquée et la durée de l'anodisation.

Ce mémoire est présenté sous forme de deux parties principales à savoir :

1. Une partie bibliographique dans laquelle on trouvera l'essentiel sur l'aluminium et ses alliages, les divers procédés d'anodisation et des données plus théoriques que pratiques sur l'anodisation dure.
2. Une partie expérimentale dans laquelle nous exposons la méthodologie de recherche suivie des résultats obtenus et de leurs interprétations.

Ces différentes parties sont regroupées dans quatre (04) chapitres, suivis d'une conclusion générale qui synthétisera les principales idées auxquelles nous avons abouti ainsi que des perspectives.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'ALUMINIUM ET

SES ALLIAGES

I.1. Introduction

L'élément aluminium a été découvert en 1825. C'est l'élément métallique le plus présent à la surface de la terre. En tonnage, la production d'aluminium ne représente que 2 % environ de celle des aciers. Cependant, ce métal (et ses alliages) arrive en seconde position lorsque l'on parle de l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable. Les conductivités électrique (**62 %** de celle du cuivre) et thermique de ce matériau sont élevées. De plus, sa masse volumique de **2,7 g.cm⁻³** en fait un matériau léger et de ce fait très intéressant, notamment pour des applications dans le secteur de l'aéronautique.

I.2. Caractéristiques de l'aluminium et de ses alliages

Avec **25 millions de tonnes** de consommation mondiale annuelle, l'aluminium occupe la première place de la métallurgie des métaux non ferreux. La production d'aluminium primaire connaît une croissance régulière depuis 1950 [2].

Le développement des applications de l'aluminium et de ses alliages, la croissance régulière et soutenue de la consommation s'expliquent par plusieurs propriétés qui sont autant d'atouts décisifs dans le choix des utilisateurs, en particulier dans les transports, le bâtiment, l'industrie électrique et l'emballage. Ce sont :

- la légèreté,
- la conductivité thermique,
- la conductivité électrique,
- l'aptitude aux traitements de surface,
- la tenue à la corrosion,
- la diversité des alliages d'aluminium,
- la diversité des demi-produits,
- la fonctionnalité des demi-produits filés et moulés,
- la facilité de mise en œuvre,
- le recyclage

I.2.1. La légèreté

Les découvreurs de l'aluminium avaient été impressionnés par la faible densité de ce métal : « L'aluminium est de beaucoup plus léger qu'aucun des métaux usuels, et la sensation qu'on éprouve en maniant un lingot de ce métal cause toujours un vif étonnement, même quand on est prévenu de cette particularité [2] ».

C'est le premier des atouts de l'aluminium auquel on pense spontanément, au point qu'on a très longtemps utilisé l'expression « alliages légers » pour désigner ce qu'on appelle maintenant les alliages d'aluminium. L'aluminium est le plus léger de tous les métaux usuels, sa masse volumique est de **2 700 kg•m⁻³**, soit presque trois fois moindre que celle des aciers. La masse volumique des alliages d'aluminium est comprise entre **2600** et **2800kg•m⁻³**.

I.2.2. La conductivité thermique

L'aluminium non allié a une excellente conductivité thermique, de l'ordre de 60 % de celle du cuivre, le plus performant des métaux usuels. La conductivité thermique des alliages d'aluminium dépend de leur composition et de leur état métallurgique. Cette propriété a été à l'origine du remplacement dès la fin du XIX^{ème} siècle du cuivre étamé dans la fabrication des ustensiles de cuisine domestiques et collectifs en alliage d'aluminium.

I.2.3. La conductivité électrique

La conductivité électrique de l'aluminium est de l'ordre des deux tiers de celle du cuivre qu'il a remplacé dans beaucoup d'applications électriques. Les câbles électriques aériens en aluminium ou en alliage d'aluminium de type « Almelec », commercialisés en France depuis 1927 [2], sont employés partout dans le monde. L'aluminium, sous forme de barres, de tubes, est également très utilisé dans les postes de connexion des réseaux aériens haute et moyenne tension.

L'aluminium est utilisé dans les câbles téléphoniques, souterrains et sous-marins, dans la réalisation des postes blindés isolés sous hexafluorure de soufre (SF₆), pour la protection contre les champs électriques ou magnétiques.

I.2.4. La tenue a la corrosion

L'aluminium et les alliages des familles 1000, 3000, 5000, 6000 et 8000 ont une bonne tenue à la corrosion atmosphérique, en milieu marin, urbain et industriel.

Cette très bonne tenue à la corrosion explique tout autant que la légèreté, le développement de beaucoup d'applications de l'aluminium. Elle a plusieurs conséquences importantes pour les utilisateurs :

- la durée de vie des équipements, du matériel, peut être très longue. Il n'est pas rare de trouver en service des toitures (dont celle d'une église de Rome), des bardages, des équipements de bateaux, qui ont plusieurs décennies de service. C'est aussi vrai dans le transport et dans bien d'autres applications;

- l'entretien est très réduit, même si le matériel n'est pas protégé (ni peint, ni anodisé). Quand il est peint, la réfection des peintures est moins fréquente et moins urgente parce que le métal sous-jacent résiste en général bien à la corrosion. Le fait d'avoir du matériel en aluminium ne dispense pas de l'entretien, en particulier dans le bâtiment.

- l'aspect du matériel est mieux conservé du fait de la très bonne tenue à la corrosion.

C'est maintenant un argument de vente, en particulier dans les applications où les utilisateurs souhaitent conserver, à moindres frais, un aspect correct à leurs équipements.

I.2.5. L'aptitude aux traitements de surface

Les traitements de surface sur l'aluminium ont plusieurs objectifs parmi lesquels :

- la protection de certains alliages, quand leur résistance à la corrosion « naturelle » est jugée insuffisante, comme c'est souvent le cas pour les alliages au cuivre des familles 2000,
- la pérennité de l'aspect en évitant la corrosion par piqûres ou le noircissement,
- la modification des propriétés de surface comme la dureté superficielle,
- la décoration du métal.

L'industrialisation de plusieurs types de traitements de surface dont l'anodisation et le laquage ont contribué au développement des applications de l'aluminium dans le bâtiment en garantissant une pérennité d'aspect remarquable et en offrant une large palette de coloris.

I.2.6. La diversité des alliages d'aluminium

Appartenant à huit familles, les alliages d'aluminium sont très nombreux et variés quant à leurs compositions, à leurs propriétés et à leurs usages.

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer des alliages de plus en plus performants, bien adaptés aux utilisations envisagées, aux techniques classiques ou spécialisées de mise en œuvre.

I.2.7. La diversité des demi-produits

Les modes de transformation des alliages d'aluminium : laminage, filage, et le moulage offrent aux bureaux d'études et aux constructeurs, une très large palette de demi-produits.

- *moulés* : en sable pour les petites séries de pièces, en coquille pour les grandes séries ;
- *laminés* : tôles et bandes, tôles relief (encore appelées tôles damier ou tôles plancher).
- *filés* : profilés creux ou pleins, standard ou personnalisés. Il est en effet possible de réaliser à un coût raisonnable des outillages (filière) pour créer des profilés adaptés à un usage spécifique ;
- *matricés et forgés*.

I.2.8. La facilité de mise en œuvre

Sous réserve d'observer certaines règles spécifiques aux alliages d'aluminium, leur mise en œuvre s'inscrit dans les pratiques habituelles de mise en forme, de chaudronnage, d'emboutissage et de pliage.

Il n'est pas nécessaire d'utiliser, dans la plupart des cas, des outils spécifiques. En revanche, il est recommandé d'affecter, autant que faire se peut, un atelier au travail des alliages d'aluminium, séparé de celui des aciers et surtout de celui des alliages cuivreux.

Comme les autres métaux usuels, les alliages d'aluminium se prêtent bien aux techniques d'assemblage telles que : le soudage, le boulonnage, le rivetage, le collage et le brasage [2].

I.2.9. Le recyclage

L'aluminium est un des métaux dont le recyclage est le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. Les refusions de l'aluminium ne représentent que **5%** de l'énergie nécessaire à l'élaboration du métal à partir du minerai.

L'expérience de plusieurs dizaines d'années de récupération des « vieux métaux » montre que les déchets d'aluminium ont toujours une valeur marchande supérieure à celle de la ferraille.

Aujourd'hui, en France, la récupération des déchets touche au moins **70 %** du gisement potentiel. Le taux de recyclage de l'aluminium, en fin d'usage, est de **- 85 %** dans le bâtiment et l'équipement du territoire, **- 80 %** dans le transport, **- 70 %** dans les applications mécaniques et électriques, **- 65 %** dans l'équipement ménager.

L'autre fait significatif est la part croissante, depuis 20 ans, du métal recyclé dans la consommation ; elle est de l'ordre de **30 %** de la production de métal primaire.

I.3. Les alliages d'aluminium

Les différents alliages à base d'aluminium sont désignés par un nombre de quatre chiffres et sont classés en 8 séries en fonction des éléments d'alliages principaux :

- La série 1000 pour l'aluminium pur,
- La série 2000 pour les alliages Aluminium-Cuivre,
- La série 3000 pour les alliages Aluminium-Manganèse,
- La série 4000 pour les alliages Aluminium-Silicium,
- La série 5000 pour les alliages Aluminium-Magnésium,
- La série 6000 pour les alliages Aluminium-Magnésium-Silicium,
- La série 7000 pour les alliages Aluminium-Zinc,
- La série 8000 pour les autres alliages.

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. Selon la classe d'alliages envisagée, différentes méthodes d'amélioration des propriétés mécaniques peuvent être adoptées [3].

Suivant le mode de transformation des alliages, on distingue :

- *les alliages de moulage* : qui sont utilisés en fonderie pour la fabrication de pièces obtenues par la coulée du métal liquide dans des moules en sable, c'est la coulée en sable, ou des moules en acier ou en fonte, c'est la coulée en coquille. Par ce procédé, on élabore des pièces aux formes plus ou moins complexe : poignées de portes, blocs moteurs, etc .

Les alliages de moulage continus d'être désignés sous forme alphanumérique suivant

la norme AFNOR NF A 02-004, dont lesquelles les lettres qui suivent A correspondent aux éléments d'addition [4]:

- U pour le cuivre
 - M pour le manganèse
 - S pour le soufre
 - G pour le magnésium
 - Z pour le zinc
- *les alliages de corroyage* : qui sont coulés en fonderie sous forme de plaques ou de billettes et ensuite transformés en demi-produits : tôles, profilés, ... par laminage ou par filage, les demi-produits ainsi obtenus sont ensuite utilisés dans la construction mécanique où ils sont assemblés par soudage, rivetage, vissage, ..., dans le bâtiment, dans l'électricité, etc...

Certains alliages possèdent des caractéristiques mécaniques qui répondent très bien aux besoins du domaine aéronautique, comme par exemple l'alliage 2024 utilisé dans les structures des avions et le revêtement de leur fuselage [3].

Les alliages aluminium-magnésium présentent les meilleures performances du point de vue résistance à la corrosion marine et atmosphérique [4].

I.4. Caractéristiques de la surface des alliages d'aluminium

La surface de l'aluminium et ses alliages est recouverte d'une mince pellicule d'oxyde, qui constitue en soi une protection naturelle du métal contre l'action des agents atmosphériques ; cette couche d' Al_2O_3 naturelle a une épaisseur, plus ou moins régulière, de l'ordre de $0,01 \mu$ sur métal fraîchement décapé ; elle peut atteindre $0,2$ à $0,4 \mu$ sur métal ayant séjourné dans un four de recuit [5]. La valeur protectrice de la couche d'oxyde naturelle peut être mise en défaut et n'empêche pas toujours la formation de piqûres.

I.4.1. Notion d'oxyde naturel

L'aluminium, au contact de l'atmosphère, se recouvre instantanément d'une couche d'oxyde mince, dont la partie externe est plus ou moins hydratée, suivant les conditions de température et d'humidité relative lors de sa formation. Cette couche, atteignant généralement **2 à 4 nm**, joue un rôle important dans le bon comportement du métal vis-à-vis de la tenue à la corrosion, du fait de son renouvellement spontané. Il convient toutefois de nuancer cette vision « idéale » de la protection du métal par son oxyde car, dans la réalité industrielle, de nombreux facteurs vont modifier la structure d'extrême surface de l'aluminium. Dans la

grande majorité des cas, on fait appel à des alliages d'aluminium, dans lesquels sont introduits des éléments d'addition. On retrouvera ces derniers dans la couche d'oxyde naturelle, à des concentrations parfois très différentes de celles à cœur du métal [1].

D'une manière générale, certains éléments, tels le magnésium, vont avoir tendance à renforcer le caractère protecteur de la couche, alors que d'autres, par exemple le cuivre, vont dégrader cette propriété [6].

I.4.2. Surface issue de la transformation du métal

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

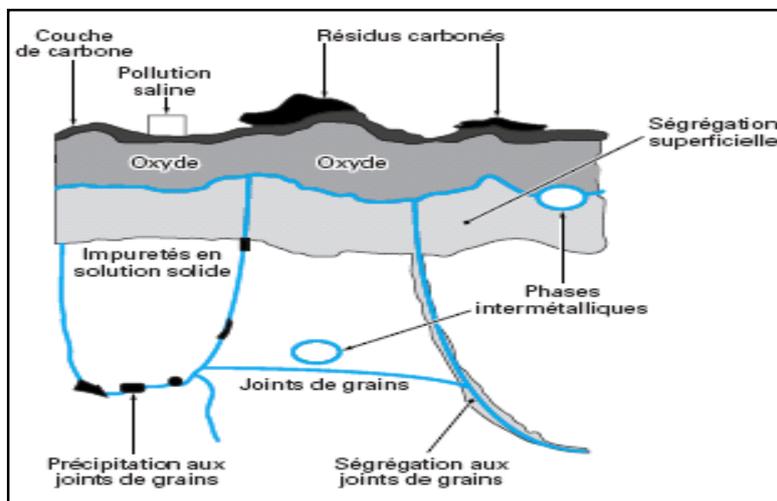
Par ailleurs, l'aluminium peut subir un certain nombre de traitements thermiques qui, outre le renforcement de l'oxyde naturel, vont entraîner la ségrégation de certains éléments vers la surface du métal. C'est en particulier le cas du magnésium [7].

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

Il faut par conséquent se représenter la surface brute du métal non pas en deux, mais en trois dimensions (**Fig.1**), pour comprendre toute l'importance des préparations de surface (dégraissage, décapage), dont le rôle est multiple :

- éliminer les contaminations superficielles, organiques et salines ;
- éliminer les oxydes qui seront gênants vis-à-vis des opérations de finition ;
- se rapprocher en surface, si nécessaire, de la concentration à cœur du métal.

Fig.1 : Représentation schématique de la surface de l'aluminium [1]



I.4. 3. L'aluminium métal passif

Le potentiel de l'aluminium dans la plupart des milieux aqueux à **25 °C** est de l'ordre de **- 0,5 V** par rapport à l'électrode à hydrogène alors que le potentiel standard est de **-1,66V**. Cette différence très importante entre les deux potentiels est due à la présence à la surface du métal d'un film d'oxyde **Al₂O₃** qui se forme spontanément dès que l'aluminium entre en contact avec un oxydant oxygène, eau. La présence de ce film continu d'alumine rend le métal *passif* en ce sens qu'il isole le métal du milieu corrosif. Ce film d'oxyde forme un écran, une « barrière » entre le métal et le milieu, c'est lui qui « contrôle » les échanges entre le métal et le milieu dans lequel est placé [4].

- la couche « barrière » en contact direct avec le métal. Elle est très compacte et son épaisseur qui ne dépasse jamais **25 Å** dépend de la température à laquelle elle a été formée. Elle est le résultat direct de la réaction instantanée de l'aluminium avec l'oxygène.

- la couche la plus extérieure qui se forme par réaction de la précédente avec le milieu environnant. Plus particulièrement l'humidité de l'air. Elle est constituée de boehmite ou de bayérite. On épaisseur. Sa structure, ses propriétés dépendent des conditions dans lesquelles elle s'est développée : durée, nature et température du milieu.

CHAPITRE II

ANODISATION DE L'ALUMINIUM ET

SES ALLIAGES

II.1. Introduction

La surface de l'aluminium et ses alliages est recouverte d'une mince pellicule d'oxyde, qui constitue en soi une protection naturelle du métal contre l'action des agents atmosphériques ; cette couche d' Al_2O_3 naturelle a une épaisseur, plus ou moins régulière, de l'ordre de $0,01 \mu$ sur métal fraîchement décapé ; elle peut atteindre $0,2$ à $0,4 \mu$ sur métal ayant séjourné dans un four de recuit.

On peut obtenir des pellicules d'oxyde artificielles beaucoup plus épaisses et de caractéristiques différentes de celles de la couche naturelle, plus protectrices, par des procédés chimiques ou électrolytiques.

Dans le premier cas, ce sont les traitements de conversion qui donnent des couches de l'ordre de 1 à 2μ . Dans le deuxième cas, ce sont les procédés *d'anodisation*, qui permettent d'édifier des couches dont l'épaisseur peut, à volonté, être de quelques μ à 25μ , dans les traitements de décoration ou de protection, voire 100μ et plus dans certains procédés de durcissement superficiel [5].

A- Les traitements d'anodisation des alliages d'aluminium

II.2. Historique

Découverte par BUFF en 1857, l'aptitude de l'aluminium à se recouvrir d'oxyde dans une cellule d'électrolyse, où il est placé à l'anode, a été exploitée et précisée par les études du Français DE SAINT-MARTIN qui, en 1911, donnait les principes de base de l'oxydation électrolytique en milieu sulfurique.

Par la suite, de nombreux brevets de perfectionnement ont été pris dans divers pays, différant les uns des autres par la nature du milieu électrolytique, les paramètres d'exécution et les techniques post-opératoires de coloration et de colmatage.

C'est ainsi qu'en 1923, BENGOUGH et STUART, en Grande-Bretagne, développent *l'anodisation en milieu chromique* en vue de la protection des éléments en alliage aluminium-cuivre d'avions et hydravions. Peu après, les Japonais SETOH et MIYATA mettent au point *l'anodisation en milieu oxalique*, en vue de résoudre un problème d'isolement électrique. Ces procédés ont été développés et améliorés, notamment par KÜTTNER en Allemagne, sous le nom « Eloxal » [5].

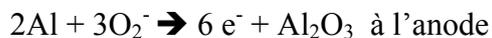
Enfin, *l'anodisation en milieu sulfurique*, mise au point de façon Industrielle par

GAVER et O'BRIEN, s'est révélée la plus apte aux traitements décoratifs (et en même temps protectifs) et a donné lieu à un développement considérable.

II.3. Principe de l'anodisation

L'électrolyse en milieu aqueux et sous courant continu produit normalement un dégagement gazeux aux deux électrodes (hydrogène à la cathode, oxygène à l'anode). En revanche, si l'on utilise de l'aluminium comme anode, aucun dégagement gazeux n'est observé sur celle-ci, alors que l'hydrogène est toujours visible à la cathode [1].

En première approximation, on peut décrire ce phénomène comme étant une combinaison entre l'aluminium dissous et l'oxygène naissant, selon la réaction :



Cependant, cette description ne peut être que partielle car elle ne suffit pas à expliquer les différences fondamentales de comportement que l'on observe en modifiant l'électrolyte et les conditions opératoires. En particulier, selon l'action dissolvante du milieu, on obtiendra des couches anodiques à **caractère barrière** ou à **caractère poreux**.

La nature de l'électrolyte joue un rôle capital sur les phénomènes qui se développent à la surface anodique [5].

On peut caractériser deux types de réactions anodiques, comportant des variantes.

1) Dans les électrolytes n'ayant *pas d'action de dissolution sur la couche d'oxyde*, il se forme un film très adhérent et non conducteur. La croissance du film s'effectue jusqu'à ce que sa résistance empêche le courant d'atteindre l'anode. On forme alors une couche dite « *couche barrière* ». Exemple : les solutions d'acides borique, tartrique, de leurs sels, du carbonate de sodium.

2) Dans les électrolytes *ayant une action de dissolution* sur la couche d'oxyde, si le métal est lui-même dissous et si les produits de la réaction sont solubles dans l'électrolyte, il ne se forme pas de couche d'oxyde [5].

Si les produits de réaction sont faiblement solubles, il peut se produire un film sans adhérence. *Exemple* : les solutions pouvant donner lieu à un électro-polissage.

Si les produits de réaction sont faiblement solubles, il peut y avoir formation d'un film de forte adhérence, dont la croissance est accompagnée d'une dissolution donnant une *couche poreuse*. Exemple: les solutions d'acides sulfurique, oxalique, chromique et phosphorique.

II.4. Préparation de surface pour un traitement d'anodisation

L'anodisation, comme tout procédé de finition, requiert un certain nombre d'opérations préliminaires :

- pour rendre la surface propice au traitement ;
- pour conférer au métal un aspect décoratif (brillant ou mat).

II.4.1. Le polissage

Les demi-produits corroyés, tôles et profilés, ainsi que les pièces coulées et ébarbées, possèdent déjà, avec leur peau de laminage ou de fonderie, un aspect satisfaisant pour beaucoup d'applications. Toutefois, cet aspect peut être profondément modifié et amélioré par l'application de divers traitements mécaniques, tels que *polissage*, *sablage* et *satinage*.

Les traitements mécaniques des surfaces d'aluminium ou alliages d'aluminium n'offrent pas de particularités marquées par rapport à ceux des autres métaux. La plupart des méthodes industrielles peuvent être appliquées aux pièces en alliage d'aluminium sans modifications profondes.

Le polissage est le procédé de finition mécanique le plus employé dans l'industrie, soit qu'il confère aux pièces leur aspect brillant final, soit qu'il intervienne comme traitement préparatoire à toute pièce devant subir un traitement ultérieur de finition (anodisation, brillantage, chromage, etc..).

Le polissage mécanique comprend trois phases :

- le dégrossissage ou « *bufflage* »,
- le polissage proprement dit, ou « *tamponnage* »,
- la finition, ou « *avivage* ».

La progression des opérations va du travail le plus grossier au travail le plus fin.

Les différentes phases de bufflage, de tamponnage et d'avivage sont, le plus souvent, des opérations manuelles.

II.4.2. Dégraissage

Le dégraissage est une opération incontournable dans toute gamme de traitement de surface, l'anodisation n'échappant pas à la règle. De sa bonne exécution dépend en effet la réussite du traitement final.

En ce qui concerne l'aluminium et ses alliages, deux types de dégraissage sont principalement rencontrés.

II.4.2.1. Dégraissage aux solvants

Industriellement, les solvants à base d'hydrocarbures (whitespirit, kérosène, ...) ainsi que les alcools et cétones sont rarement employés du fait de leur inflammabilité.

En revanche, les solvants chlorés ou chlorofluorés sont plus fréquemment utilisés car ils sont ininflammables. Le dégraissage peut s'effectuer manuellement, au trempé ou en phase vapeur. Néanmoins ces dégraissants sont à utiliser avec précaution en raison des problèmes de toxicité et d'environnement que certains d'entre eux peuvent induire, la législation devenant de plus en plus sévère à cet égard [26].

II.4.2.2. Dégraissage en milieu aqueux

Il utilise des molécules tensioactives pour éliminer le film gras et le maintenir en solution [27]. Pour simplifier, on peut classer les principales familles de dégraissant comme suit.

II.4.2.2.1. Dégraissage en milieu alcalin

Les solutions fortement alcalines (pH supérieur à 11) ont une action décapante sur le métal, que l'on inhibe généralement par des additifs tels que le silicate de sodium, le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)... Les lessives moins basiques (pH inférieur à 10), donc moins agressives, peuvent ne pas contenir ces inhibiteurs. La plupart des solutions sont à base de soude ou de potasse, de carbonate et bicarbonate de sodium, d'ortho ou pyrophosphate de sodium. En plus des composés tensioactifs, ces lessives contiennent également des agents complexant dont l'action est de minimiser l'effet néfaste de la dureté de l'eau [1].

II.4.2.2.2. Dégraissage en milieu acide

Les bains sont souvent à base d'acide phosphorique ou d'acide sulfurique. Lorsque l'on souhaite augmenter le pouvoir décapant du bain, des dérivés fluorés peuvent être ajoutés. De nombreuses combinaisons sont possibles entre différents produits acides (sulfurique, phosphorique, nitrique, fluorhydrique, etc.).

D'une façon générale, le choix du dégraissant doit tenir compte de l'alliage traité, de l'état de surface de la pièce à dégraisser et de l'application finale. L'opération de dégraissage n'est en effet pas neutre vis-à-vis du métal :

- elle exige un rinçage rigoureux des pièces qui, en sortie du bain de dégraissage, sont recouvertes d'une pellicule de tensioactifs [1];
- certains composés peuvent subsister en surface et nuire aux opérations ultérieures (certaines lessives fortement silicatées peuvent par exemple gêner l'anodisation).

II.4.3. Décapage

Bien que certains bains de dégraissage aient également une action décapante sur l'aluminium, il est fréquemment nécessaire d'enlever une quantité significative de métal, pour éliminer les oxydes superficiels et se rapprocher de la concentration à cœur de l'alliage.

II.4.3.1. Décapage en bains basiques

Le plus courant est le bain de soude à **3 à 10 %** dans l'eau à **40-70 °C**. Il est nécessaire que le bain soit chaud pour avoir un décapage régulier.

La soude attaque fortement l'aluminium, suivant la réaction :



Le dégagement d'hydrogène fait effervescence autour des pièces décapées, chasse les matières grasses, poussières, dépôt, etc... Il se forme en même temps un brouillard basique, qui doit être aspiré et éliminé de l'atelier, La durée du décapage est de **1 à 3 mn**, mais il arrive qu'avant anodisation le décapage soit effectué beaucoup plus longtemps, pour obtenir un aspect identique entre différents panneaux.

II.4.3.2. décapage en bains acides

Le bain le plus connu est le *bain sulfochromique*. La cuve est en plomb pur pour l'industrie chimique.

Sur métal dégraissé, la durée de décapage la meilleure semble être **20 mn** à **60-70 °C**. C'est à partir de cette durée que la résistance au pelage de certaines colles est la meilleure. L'augmentation d'adhérence ou de tenue de peinture devient négligeable pour des décapages plus longs. Ensuite, on rince à l'eau.

II.5. Mécanisme de formation et structure de la couche d'oxyde

II.5.1. Edification des couches barrières

Si l'on oxyde une pièce en aluminium dans un électrolyte n'ayant pas d'action dissolvante sur la couche d'alumine, on constate que l'intensité de courant, pour une tension d'électrolyse déterminée, décroît très rapidement pour devenir pratiquement nulle (courbe 1 Fig.2). Si l'on inverse le sens du courant, l'intensité reprend sa valeur initiale élevée et reste constante. La cellule d'alumine ainsi formée fonctionne comme un redresseur de courant.

Il s'est donc formé, dès les premiers instants, une couche d'alumine continue, compacte, qui a arrêté le passage du courant et qu'on désigne parfois, pour cette raison, par « couche de contact » ou « couche diélectrique », ou « couche active ».

L'épaisseur de ce film représente la distance qu'un ion métallique peut atteindre au travers de son propre oxyde, sous l'influence d'un potentiel donné.

Si un très faible courant subsiste après édification de la couche barrière, il semble que cela soit dû aux impuretés métalliques du métal ou de l'alliage, ou à des fissures dans la couche barrière.

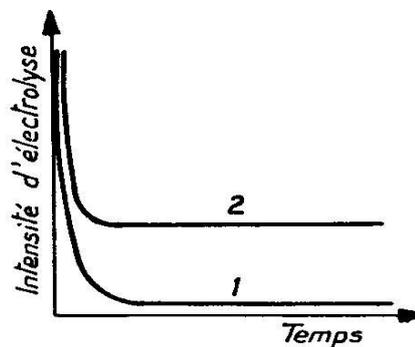


Fig.2 : Courbes de l'intensité en fonction du temps d'électrolyse [5]

II.5.2. Edification des couches poreuses

Si l'on oxyde une pièce en aluminium dans une solution ayant une action dissolvante sur la couche d'alumine, on constate que l'intensité de courant, pour une tension déterminée, diminue très vite, comme précédemment, mais se stabilise ensuite à un niveau plus élevé (courbe 2 : **Fig. 2**) (par exemple dans une solution d'acide sulfurique à **180 g/l**, température **20 °C**, cette valeur sera de **1,5 A/dm²**, sous **14 V**) [5].

Les hypothèses formulées par EDWARDS, KELLER, HUNTER et ROBINSON sont alors les suivantes :

Dès les premières secondes de l'électrolyse, il se forme une véritable couche barrière, dont l'épaisseur tend vers la valeur limite de **14 Å/V** [5].

L'oxyde formé à ce stade consiste en une alumine anhydre, soit amorphe, soit dans l'état γ (Al_2O_3), et il a été dernièrement avancé que cette couche est constituée par un amoncellement de cellules hexagonales juxtaposées dont le centre serait, plus précisément, de l'alumine amorphe peu résistante aux acides, tandis que la périphérie serait formée d'alumine γ cristalline, très résistante aux acides. Il apparaît alors, à la surface de la couche barrière, une multitude de points d'attaque correspondant à l'effet de dissolution du film par l'électrolyte s'exerçant au centre des cellules d'alumine et constituant l'amorce des pores.

Chaque point d'attaque peut être considéré comme une source de courant, à partir de laquelle va se développer un champ de potentiel; les ions se présentant à l'interface oxyde-électrolyte donnent de l'oxygène naissant, qui transforme en oxyde la portion de sphère de métal correspondante ; simultanément, l'action de dissolution de l'électrolyte continue à se manifester à la base du pore, tendant à diminuer l'épaisseur de la couche barrière qui le prolonge ; le pore s'approfondit, les ions y pénètrent préférentiellement ; ils l'échauffent et tendent à favoriser la dissolution, provoquant ainsi un front d'avancement hémisphérique de la cellule (**Fig. 3**), qui se développe donc de l'extérieur vers l'intérieur du métal, à partir du fond des pores.

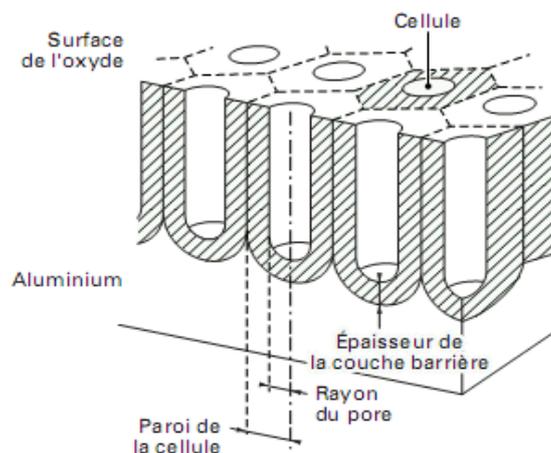
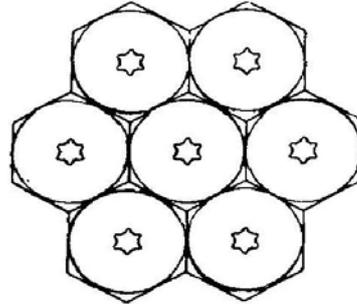


Fig.3 : Représentation schématique d'une couche poreuse [1]

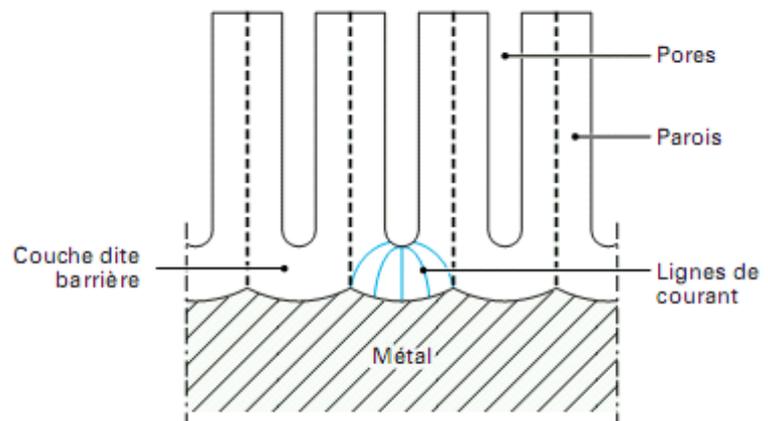
Le développement, dans le plan de la surface, s'effectue selon des cercles dont le centre est le pore. Le développement des cellules voisines donne lieu à des figures de cercles tangents, qui se transforment petit à petit en hexagones, par oxydation des sections de triangles curvilignes compris entre les points de tangence, ce qui implique la transformation de la section des pores par dissolution en étoiles, dont les six branches sont dirigées vers les sommets de l'hexagone (**Fig. 4**).

Fig.4 : Coupe schématique d'un faisceau de cellules hexagonales [5]



On obtient ainsi un faisceau de prismes hexagonaux jointifs, percés en leur centre de pores à section étoilée ; l'extrémité des prismes, à l'interface métal-oxyde, est en forme de calotte sphérique et il subsiste, entre le métal et le fond des pores, une couche barrière (**Fig.5**) [5].

Fig.5: Coupe schématique de la structure poreuse d'une couche d'oxyde [1]



II.6. Principaux procédés d'anodisation et leurs applications

II.6.1. L'anodisation sulfurique

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

- le faible coût de l'électrolyte ;
- le large domaine d'utilisation du procédé ;

- la maîtrise aisée des paramètres de traitement.

Ceci ne doit pas faire oublier que dans chaque domaine considéré, les conditions opératoires sont précisément définies. Selon la fonction recherchée, on classe l'anodisation sulfurique en trois grandes catégories :

- l'anodisation de décoration;
- l'anodisation de protection;
- l'anodisation dure.

II.6.1.1. L'anodisation de décoration

L'oxydation anodique de décoration doit pouvoir permettre d'utiliser la porosité de l'oxyde pour éventuellement colorer le métal, mais aussi de pérenniser l'aspect obtenu (résistance à la rayure, tenue à la corrosion en environnement peu agressif...). On en trouve les principales applications dans le mobilier, la décoration intérieure, les articles pour cosmétique (bouchons sur flacons de parfum, tubes de mascara ou de rouge à lèvres...), les articles fantaisie (stylos, briquets), la décoration automobile, etc

Les couches, d'épaisseur comprise entre **5** et **10 μm** , sont élaborées en règle générale sur du métal qui aura subi un traitement décoratif préalable (brillantage ou satinage).

En ce qui concerne l'application optique, la couche anodique a pour objectif de protéger l'aluminium tout en préservant au maximum les propriétés de réflectivité obtenues auparavant par un brillantage chimique ou électrolytique. Pour cette raison, les épaisseurs sont limitées à quelques micromètres.

À noter que cette application, tout comme pour certains produits de décoration, nécessite des alliages spécifiquement développés et transformés (laminage brillant) pour optimiser leur aptitude aux procédés de brillantage et d'anodisation (transparence de la couche).

Dans ces deux domaines, l'oxydation anodique peut être pratiquée en statique, en faisant passer la pièce de cuve en cuve, ou en dynamique, la bande aluminium étant traitée au défilé dans les différentes étapes successives. Dans ce dernier cas, le métal est destiné à être mis en forme après anodisation, ce qui réserve son utilisation à des produits où la déformation est peu sévère [1].

II.6.1.2. L'anodisation de protection

Le domaine privilégié de l'anodisation de protection est l'architecture (menuiserie métallique en alliage de la série 6000 ou bardage de façade en alliage 5000). Cependant, plus généralement, ce traitement reste valable, moyennant un choix d'alliage approprié, dès que l'on souhaite conserver l'aspect de la pièce traitée et surtout lui conférer une résistance à la corrosion dans des milieux plus ou moins agressifs.

Les conditions d'obtention des couches de qualité « architecture » sont très précises et font l'objet d'un label de qualité [8] lorsque l'anodisation est rigoureusement effectuée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration en acide sulfurique : **200 ± 20 g/L**.
- Densité de courant : **1,5 ± 0,2 A/dm²**.
- Température de l'électrolyte : **20 ± 1,5 °C** (la température doit être homogène dans la cuve).
- Teneur en aluminium dissous : maximum **20 g/L**, de préférence régulé entre **5** et **15g/L**.

Dans ces conditions, la vitesse moyenne d'élaboration de la couche est d'environ **0,45 µm/min**.

Précisons que ces recommandations concernent également la technologie utilisée (contacts électriques, montages, régulation de tension, électrodes...), les procédures de colmatage ainsi que la nature et la fréquence des contrôles qu'il convient d'effectuer.

Les épaisseurs visées sont fonction de l'utilisation des pièces et peuvent varier d'un pays à l'autre.

Exemple : en France, les épaisseurs vont de **15 µm** à **20 µm**.

Il est important de noter que l'épaisseur d'oxyde est une condition nécessaire mais non suffisante pour garantir aux couches traitées une bonne tenue à la corrosion. Il est en effet indispensable d'effectuer les préparations de surface, les opérations de rinçage et le colmatage de manière rigoureuse.

Tout comme pour l'anodisation de décoration, le traitement destiné à la protection se pratique parfois au défilé, avec cependant la nécessité d'adapter les conditions d'anodisation (densité de courant plus élevée) pour obtenir une productivité satisfaisante.

Par ailleurs, il est nécessaire de prendre garde aux phénomènes de microfissuration des couches épaisses, dus à l'enroulement du métal sur des rouleaux à trop faible rayon de courbure. Ce défaut sera rédhibitoire ou non en fonction du milieu auquel le métal anodisé sera exposé [9].

II.6.1.3. Autres applications de l'anodisation sulfurique

En dehors des fonctions de décoration ou de protection obtenue par anodisation sulfurique, d'autres propriétés des couches peuvent être utilisées.

- L'aptitude à l'adhérence des revêtements organiques

C'est le cas notamment de l'anodisation sulfurique utilisée dans le bâtiment au Japon en préparation avant vernissage. Ce dernier remplace le colmatage en phase aqueuse tel qu'il est pratiqué en France [10], avec un aspect final qui peut être brillant, mat, ou coloré [11]. Pour cette application l'épaisseur de l'oxyde est d'environ **10 μm** .

Il faut cependant préciser que les couches élaborées en milieu sulfurique sont sensibles à l'hydratation qui est nuisible à l'adhérence des revêtements organiques. Ceci impose un contrôle rigoureux des conditions de stockage et une minimisation du temps avant enduction du métal anodisé.

- Les propriétés d'isolation électrique

On en trouve par exemple l'utilisation sur le fil employé dans les bobinages pour transformateurs [12], l'anodisation ayant pour avantage de résister à de plus hautes températures que les vernis.

On rencontre également des applications sur les tambours de photocopieuses, l'oxyde agissant comme isolant entre l'aluminium et la couche organique photosensible [13].

II.6.1.4. Commentaires

Que l'on ait affaire aux alliages de corroyages ou aux alliages de moulage, deux points importants sont à signaler :

- lorsque l'anodisation est effectuée à tension constante, les densités de courant, donc les vitesses d'élaboration, sont variables d'une nuance à l'autre;
- à densité de courant fixée, c'est la tension d'anodisation qui pourra différer.

Enfin, il faut souligner que la composition du métal n'est qu'un facteur parmi d'autres influençant son aptitude à l'anodisation sulfurique. L'aluminium subit en particulier des transformations et traitements thermiques qui sont à même de modifier sa structure (taille et orientation des grains, nature et répartition des composés intermétalliques...) et donc sa réponse à l'oxydation anodique. Il est d'ailleurs fréquent que la gamme de transformation des alliages soit optimisée à cet effet.

Inversement, à composition identique, des variations même minimales dans les conditions de transformation peuvent conduire à des modifications d'aspect du métal anodisé.

II.6.2. L'anodisation chromique

L'acide chromique fut l'un des premiers électrolytes testés en anodisation, le procédé Bengough-Stuart datant de 1923. L'anodisation chromique a connu un développement parallèle à l'anodisation sulfurique car les couches obtenues, tout en permettant la protection contre la corrosion du métal, possèdent des caractéristiques spécifiques :

- elles sont d'épaisseur moindre que les couches sulfuriques, ce qui minimise les problèmes de tolérance sur les cotes ;
- elles ont une moindre incidence sur les caractéristiques mécaniques des pièces traitées;
- elles ont un meilleur coefficient de frottement, mais une moins bonne résistance à l'abrasion.

Par ailleurs, l'anodisation chromique permet l'accrochage de revêtements organiques (peintures, colles).

Dans ses principales applications industrielles, le bain contient entre **30 et 50 g/L** d'anhydride chromique (**CrO₃**) et travaille à des températures plus élevées que l'anodisation sulfurique, typiquement **40 à 50 °C**.

Les couches obtenues sont de faible épaisseur (**2 à 7 µm** suivant les alliages et les applications), et présentent une structure plus ramifiée et plus poreuse que les couches sulfuriques.

II.6.3. L'anodisation phosphorique

L'emploi d'acide phosphorique en tant qu'électrolyte d'anodisation conduit, en raison de son pouvoir de dissolution élevé, à la formation de couches minces et très poreuses.

Les applications industrielles de ce procédé, donc les conditions d'élaboration de l'oxyde peuvent varier sensiblement, sont les suivantes.

- L'une des premières applications proposée pour l'anodisation phosphorique consistait à préparer la surface de l'aluminium avant dépôt galvanique [14], mais, à ce jour, aucun développement industriel significatif n'est à signaler. En effet le coût important de cette opération et des investissements correspondants rendent cette technique peu compétitive face à des traitements purement chimiques (procédé d'immersion au zincate par exemple).

- L'un des domaines majeurs de l'anodisation phosphorique est l'**aéronautique**, principalement aux États-Unis. Ce traitement, breveté par Boeing, 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 [15].

II.6.4. Anodisation autocolorée

L'utilisation de l'aluminium dans le domaine architectural a contribué au développement de nombreux procédés destinés à le colorer de façon durable. La caractéristique principale de l'anodisation autocolorée est l'utilisation comme électrolyte d'acides organiques, souvent en combinaison, éventuellement additionnés d'acide sulfurique. Le domaine est vaste car de nombreux procédés ont été développés et brevetés par différentes sociétés [1]. En raison des conditions opératoires particulières, notamment vis-à-vis de la tension d'élaboration, les couches obtenues, quoique poreuses, sont plus compactes qu'en anodisation sulfurique.

II.7. Nouveaux développements de l'anodisation

Bien que les procédés d'anodisation existent depuis près de 80ans et soient largement utilisés, ils continuent de faire l'objet de développements qui visent :

➤ A éliminer les éléments susceptibles d'avoir un impact sur l'environnement. C'est le cas de l'anodisation chromique dont l'utilisation n'est pas interdite mais tend à être limitée

par les constructeurs. Plusieurs procédés ont été développés pour répondre aux exigences aéronautiques [16] :

- Anodisation en milieu alcalin qui présente l'avantage de ne pas altérer le comportement en fatigue des substrats et de réduire fortement le coût des installations.

- Anodisation dans un mélange acide sulfurique / acide phosphorique.

- Anodisation dans un mélange acide sulfurique / acide borique.

- A améliorer les propriétés des couches pour étendre leur utilisation. L'oxydation par micro-arcs connaît un développement significatif ces dernières années du fait d'une grande dureté et d'une augmentation importante de la résistance à l'usure [17].

- A augmenter la vitesse de formation des couches. L'utilisation de hautes densités de courants permet d'accroître la vitesse d'anodisation en bain sulfurique, mais au détriment des propriétés et en particulier de la dureté de la couche du fait d'une incorporation excessive d'anions. Pour éviter cet effet néfaste il est souvent nécessaire d'ajouter d'autres composants (comme l'acide oxalique). Toutefois, afin de ne pas complexifier la composition des bains il est maintenant possible d'utiliser des courants pulsés de forme complexe [18].

B-L'anodisation dure

II.8. Définition de l'anodisation dure

L'anodisation dure est un cas particulier de l'anodisation sulfurique car, dans la grande majorité des cas, l'acide sulfurique est utilisé comme électrolyte de base, en combinaison ou non avec d'autres produits. Ce qui caractérise en premier lieu ce traitement, c'est la faible température du bain (généralement -5 à 0 °C) qui autorise l'emploi de densités de courant plus élevées (typiquement 3 A/dm²).

II.9. Principe de l'anodisation dure

La faible température de l'électrolyte minimise la dissolution de l'oxyde, ce qui permet d'atteindre des épaisseurs plus importantes qu'en anodisation conventionnelle, à savoir de **25** à **100 μm** ;

La dissolution des précipités est également diminuée, d'où leur incorporation plus importante dans l'oxyde ; ce dernier présente par conséquent une coloration plus marquée que pour l'anodisation pratiquée à **20 °C** ;

La porosité de l'oxyde est plus faible car la tension d'élaboration (qui, à densité de courant constante, augmente au cours du processus) a une incidence directe sur la morphologie de la couche. Il en résulte, pour les couches ainsi formées, une augmentation de la dureté et de la résistance à l'abrasion, cette dernière étant parfois supérieure au chromage dur ou à l'acier carbonitruré [19]. Notons que l'on ne peut augmenter indéfiniment la tension pour des raisons technologiques (capacité du redresseur) ou sous peine de provoquer la brûlure de la couche.

Les procédés d'anodisation dure sont nombreux, utilisant l'acide sulfurique à diverses concentrations avec ou sans additifs (amélioration de la dureté, traitements des alliages au cuivre, etc.). Par ailleurs, quelques traitements sont effectués à l'aide de formes de courant variées : la superposition de courant alternatif et continu, ou l'emploi de courants pulsés [20] permettent d'accélérer le processus, tout comme l'utilisation judicieuse de l'agitation forcée qui autorise, dans certaines applications, l'augmentation considérable des densités de courant [21].

Sur la plupart des alliages, l'anodisation s'accompagne d'un gonflement de l'oxyde qui se traduit par une surépaisseur par rapport à la cote initiale (que l'on estime à 30 % de l'épaisseur totale de l'oxyde). Ce phénomène est particulièrement visible en anodisation dure, compte tenu des épaisseurs visées, et doit être pris en compte lorsque les tolérances dimensionnelles des pièces sont serrées. Il est parfois nécessaire de rectifier la couche après anodisation.

II.10. Différents procédés de l'anodisation dure

Le **tableau 1** [22] ci-après présente quelques procédés industriels d'anodisation dure et leurs principales caractéristiques.

Tableau 1 : Procédés d'anodisation dure à base d'acide sulfurique [22]

Électrolyte	Domaine de température °C	Forme de courant	Domaine de tension(V)	Domaine de courant (A/dm ²)	Caractéristiques générales
H2SO4 0,5 à 2,5 % (en volume)	- 10 à - 5	Continu et / ou alternatif	20 à 100	2 à 10	Couche rugueuse
H2SO4 10 ± 2 % (en volume)	0 à 5	Continu et / ou alternatif	15 à 70	1,5 à 3	Ne convient pas pour les alliages au Cu
H2SO4 15 ± 1 % (en volume) + solution saturée en CO2	0 à 5	Continu et / ou alternatif	15 à 80	1,5 à 3,6	Ne convient pas pour les alliages au Cu
H2SO4 20 ± 2 % (en volume)	0 à 10	Continu et / ou alternatif	15 à 120	1,5 à 4,8	convient pour les alliages au Cu
H2SO4 7 à 20 % (en volume) + 10 à 20 g/L d'acide oxalique ou d'acide glyoxylique	- 5 à 10	Continu et / ou alternatif	20 à 100	1,5 à 3,6	Couches plus dures
H2SO4 10 à 20 % (en volume)+ 10 à 50 mL/L « Sanfran », contenant de l'acide mellitique	- 5 à 0	Continu et / ou alternatif	15 à 70	1,5 à 4,8	Convient pour les alliages au Cu
H2SO4 10 à 20 % (en volume) + 2,5 à 10 % (en volume) glycérol et/ou de triéthanolamine	0 à 10	Continu et / ou alternatif	20 à 100	1,5 à 3,6	Très lisse
H2SO4 10 à 20 % (en volume) + 5 à 50 mL/L HNO3	- 10 à - 5	Continu et / ou alternatif	20 à 120	1,5 à 4,8	Croissance rapide de l'oxyde Convient pour les alliages au Cu

Les applications industrielles de ces procédés sont nombreuses. En particulier, on met à profit les caractéristiques suivantes :

- la résistance à l'abrasion, l'aptitude au frottement : pistons de frein automobile, pièces de boîte automatique, corps de vérins, corps de pompe, guide-fil, ustensiles culinaires, glissières de rack pour équipement électronique, pales de turbine, bords d'attaque de pales d'hélicoptères... ;

- la résistance électrique : enroulement électrique, corps de disjoncteur, pièces de moteur électrique, équipements radar, rhéostats, contacteurs... ;

- l'isolation thermique : têtes de pistons (**Fig.6**), tuyères de fusée, boucliers thermiques...



Fig.6 : Tête de piston traité par anodisation dure [1]

II.11. Paramètres d'anodisation

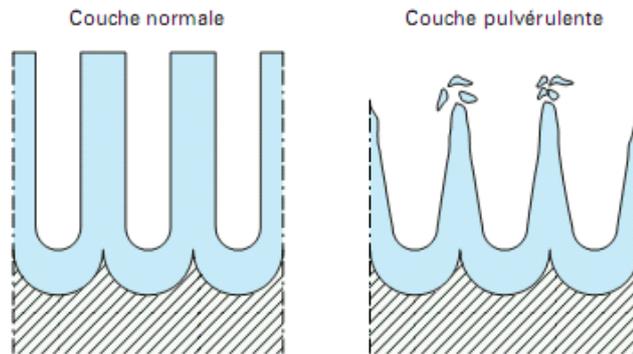
L'influence des paramètres d'anodisation peut être considérable sur les propriétés finales des couches, il est par conséquent important d'en comprendre les principaux effets.

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

La température du bain joue un rôle fondamental sur la structure de l'oxyde. La réaction chimique de dissolution variant de façon exponentielle avec la température, une augmentation de cette dernière conduit à une attaque importante de la couche en surface, voire au

phénomène de « pulvérulence », poudre blanche à la surface de l'oxyde traduisant une fragilisation importante de l'oxyde (**Fig.7**). Dans le domaine de concentration cité précédemment, il ne faut pas dépasser **10°C**.

Fig.7 : Phénomène de pulvérulence [1]



La densité de courant, qui conditionne la vitesse d'élaboration de la couche, ne peut pas être augmentée indéfiniment. En effet, l'effet Joule qui en résulte au fond des pores, lieu de passage du courant, conduit à une élévation locale de la température, d'où dissolution accélérée de l'oxyde. À 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 (la répartition des lignes de courant étant totalement déséquilibrée en raison de la présence simultanée d'une surface résistive et d'une surface conductrice).

L'agitation du bain doit assurer une bonne homogénéité de la concentration en acide et de la température, sous peine de voir apparaître les défauts précédemment cités.

Plusieurs variantes de l'anodisation dure sont également à mentionner.

L'anodisation sous courant alternatif : il est possible d'anodiser l'aluminium en milieu sulfurique sous courant alternatif (**50 Hz**). Bien que l'efficacité globale soit inférieure à l'anodisation sous courant continu (l'anodisation n'intervient que pendant la moitié du cycle), les propriétés des couches sont différentes. Une étude comparative exhaustive [23] a permis d'en dresser la liste, dans laquelle on peut citer plus particulièrement :

- la plus grande transparence des films élaborés sous courant alternatif, qui dépend des alliages traités, mais qui est plus imputable à l'épaisseur moindre de l'oxyde qu'à ses caractéristiques intrinsèques ;

- la meilleure aptitude à la coloration chimique, quoiqu'une anodisation en courant continu sous faible tension produise les mêmes effets ;

- la porosité des couches, légèrement plus élevée sous courant alternatif ;
- la couleur jaunâtre de l'oxyde, qui diminue au colmatage mais s'intensifie si du cuivre ou du fer sont présents dans le bain ;
- la moindre résistance à l'abrasion et à la corrosion par rapport à des couches de même épaisseur élaborées sous courant continu et supérieures à **6 μm** . Cette différence a tendance à s'atténuer si l'anodisation en courant alternatif est effectuée à température plus élevée et à densité de courant plus faible.

Par ailleurs, il est possible d'augmenter significativement l'épaisseur des couches par ajout d'agents oxydants (sulfate ferrique par exemple) ou de colorer l'oxyde en incorporant dans le bain certains cations métalliques [24].

L'anodisation sous courant pulsé : sous cette appellation sont regroupées différentes formes de signaux (combinaison de courant continu avec du courant alternatif mono ou triphasé, courant alternatif partiellement redressé, signaux pulsés rectangulaires avec temps mort, etc.).

II.12. Influence des additions au milieu sulfurique

➤ *L'électrolyte sulfurique-acétique* (généralement **20 % SO_4H_2 + 10 % CH_3COOH**) procure une vitesse de dissolution plus faible que le milieu sulfurique pur. Il autorise une *anodisation* à température plus élevée (**25 à 30 °C**).

➤ *L'électrolyte sulfurique-glycérine* : une addition de **5 à 10 %** de glycérine industrielle permet d'anodiser dans des conditions satisfaisantes jusqu'à **25 °C**. Les couches obtenues possèdent un lustre particulier très séduisant. On utilise ce milieu pour l'anodisation de pièces moulées décoratives (quincaillerie de bâtiment).

➤ *L'électrolyte sulfurique-chromique*, où l'addition de **3 à 5 %** d'acide chromique augmente le taux de dissolution du bain, permet l'édification de couches souples, mais moins transparentes qu'en milieu sulfurique.

➤ *L'électrolyte sulfurique-oxalique* mérite une attention particulière. Il existe de nombreuses solutions possibles. On peut, par exemple, utiliser la formule courante

Acide sulfurique **120 g/l** + Acide oxalique cristallisé **60 g/l**.

Mais il est loisible de varier la composition de sorte que, par exemple, la somme des poids d'acide soit toujours de **180 g/l**. Il permet d'oxyder à une température plus élevée (**25 à 30 °C**) sous une densité normale de **1,5 A/dm²**, tout en donnant des couches de porosité sensiblement analogue à celle du bain sulfurique pur. *SACCHI* estime qu'une addition de **15 g/l** d'acide oxalique à un bain sulfurique à **20 %** autorise une élévation de température de **4 °C** et une baisse de tension de **2 V** [5]. Les films édifiés sont légèrement opalescents.

Cet électrolyte permet d'oxyder à une densité de courant très élevée (**5 à 7 A/dm²**) sous **20 à 22 V** à **25-26 °C**, pour obtenir des couches notablement plus dures que dans les techniques habituelles d'anodisation sulfurique. Ces couches sont toutefois moins dures que dans les procédés d'anodisation dure proprement dits, mais sont susceptibles de nombreuses applications.

Ces couches deviennent toutefois difficiles, sinon impossibles, à colorer et à colmater. Les bains sulfurique-oxalique doivent être contrôlés très régulièrement, car la teneur en acide oxalique, qui est critique, tend rapidement à diminuer avec la surface traitée.

➤ *L'addition, à l'acide sulfurique, de divers acides organiques* agit dans le même sens que l'addition d'acide oxalique. La plupart de ces acides, utilisés seuls, donneraient des couches barrières nécessitant de fortes tensions d'alimentation pour continuer la formation du film. Additionnés à l'acide sulfurique en proportions variables, ils tendent à donner des couches poreuses dures, susceptibles d'être colorées et de caractéristiques intéressantes au point de vue de la résistance au frottement à l'usure et aux intempéries.

Il existe ainsi une multitude de procédés, ayant fait l'objet de brevets, qui proposent l'emploi d'acides formique, citrique, tartrique, glycolique, mellitique, malique, lactique, salicylique...

Des couches notablement plus dures que les couches classiques (et en particulier plus dures que celles qui sont réalisées (en milieu sulfurique-oxalique) peuvent être réalisées en milieu sulfurique pur, à condition que le taux de dissolution soit réduit à une valeur extrêmement faible, tout juste suffisante pour permettre le passage des ions dans les pores, qui deviennent de très fins canaux. On obtient ce résultat en anodisant à une très basse température (**0 °C**) dans un milieu électrolytique à **10-15 % SO₄H₂** sous une forte densité de courant (**3 A/dm²**). La tension, qui est au départ de **20 V**, peut atteindre **80 à 100 V** selon

la nature de l'alliage. Une très forte agitation est nécessaire, avec un refroidissement efficace. On peut ainsi édifier des couches très épaisses à la vitesse de **50 μ /h**. Il ne semble pas qu'on ait dépassé pratiquement des épaisseurs de **100 μ m**.

La dureté de ces couches est comparable à celle du chrome dur ; leur résistance à l'abrasion et au frottement est considérable. Leur emploi dans les pièces mécaniques se répand de plus en plus. Compte tenu de ce qu'il s'agit, en général, de pièces aux tolérances dimensionnelles serrées, il faut tenir compte, dans l'usinage, du *gonflement des cotes*, qui atteint 50 % de l'épaisseur effective de la couche [5].

Les couches dures paient leur dureté par un manque de souplesse, qui limite leur emploi à des applications ne subissant pas de chocs thermiques importants, car le film craquèle sous l'effet des dilatations sévères. Ces couches ne sont pas susceptibles d'être colmatées à l'eau bouillante pour les mêmes raisons. Elles peuvent, par contre, être imprégnées de corps gras ou de lubrifiant [5].

II.13. Les traitements consécutifs à l'anodisation

II.13.1. La coloration

Les couches anodiques, de par leur porosité, sont susceptibles d'absorber des colorants qui leur confèrent des aspects décoratifs remarquables. Il est indispensable, pour cela que l'oxyde soit de bonne qualité, c'est-à-dire :

- que sa porosité et son épaisseur permettent l'absorption des colorants (une couche trop mince ne sera pas propice aux nuances foncées) ;
- que sa structure soit régulière, donc que les conditions d'anodisation soient rigoureuses (agitation du bain, température...) faute de quoi les teintes ne seront pas uniformes;

Deux familles de colorants chimiques sont utilisées.

- Les **colorants organiques**, dont il existe une multitude de variétés, permettent d'obtenir des teintes très diverses. L'opération s'effectue en général par immersion, mais il est également possible, pour certains produits, de colorer l'aluminium manuellement au chiffon.

- Les **colorants minéraux** sont en général des oxydes métalliques qui précipitent dans les pores de la couche anodique et possèdent un comportement plus stable que les colorants organiques.

II.13.2. Le colmatage

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

En revanche, l'obturation des pores obtenus lors du processus d'anodisation est indispensable pour garantir au métal traité de bonnes propriétés de tenue à la corrosion et permettre, le cas échéant, l'emprisonnement des colorants.

Le colmatage doit par conséquent être effectué avec rigueur, car si l'opération est imparfaite, elle remet en cause la qualité finale de la couche anodique.

Le principe consiste à transformer l'alumine Al_2O_3 formée lors de l'anodisation en alumine monohydratée, opération qui s'accompagne d'un gonflement de la couche et par conséquent de la fermeture des pores (**Fig8**).

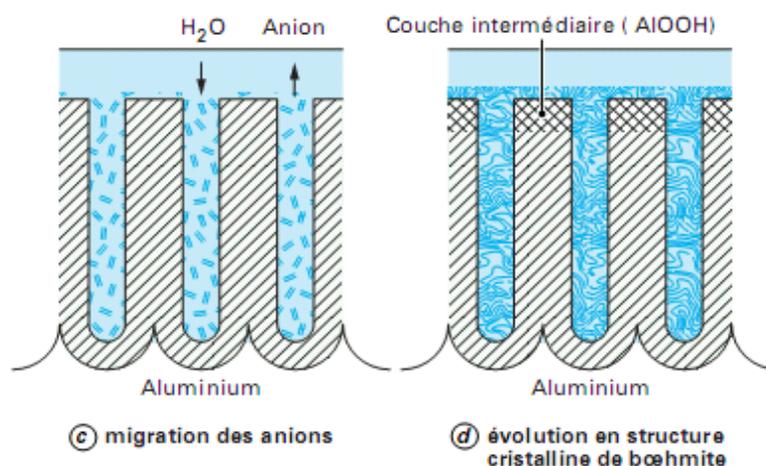


Fig.8 : mécanisme de colmatage [1]

II.14. Propriétés et contrôles des surfaces anodisées

II.14.1. Épaisseur des couches d'oxyde

On a vu que l'épaisseur ne reste proportionnelle à la durée de l'anodisation que dans une limite de temps étroite, en relation avec la nature du métal et les vitesses respectives d'oxydation et de dissolution. Il y a donc une limitation pratique de cette épaisseur, que

l'on pourra accorder avec le but recherché.

L'anodisation en bain chromique donne des couches de **4 à 6 μ** au maximum, caractérisées par un excellent pouvoir protecteur ne nécessitant pas une épaisseur plus grande (qui serait difficile à atteindre).

Les couches dures sont beaucoup plus épaisses. On les réalise couramment en bain sulfurique froid jusqu'à **50 à 80 μm** . Il ne semble pas qu'il y ait intérêt à viser bien au-delà, car le gain sur la dureté n'est pas proportionnel à l'épaisseur.

II.14.2. Porosités des couches d'oxyde

La porosité est un élément important des couches d'oxyde, car elle affecte la résistance à l'abrasion et la résistance chimique, de même qu'elle conditionne la facilité de coloration et l'efficacité du colmatage.

Le taux de recouvrement est la valeur qui caractérise le mieux la porosité d'une couche d'oxyde. Ce terme, proposé par MASON et FOWLE, représente le poids du revêtement divisé par le poids du métal transformé.

II.14.3. Adhérence

Les films d'oxyde, contrairement aux dépôts électrolytiques, ne posent aucun problème pratique d'adhérence. Ils font corps avec le métal et, s'ils sont susceptibles de craqueler ou de s'écailler, ils ne se détachent pas du métal support. Le seul cas où l'on puisse observer des films qui se détachent du métal est celui où l'on aurait laissé longuement la pièce dans l'électrolyte sans courant après son anodisation [5].

II.14.4. Aspect

L'aspect dépend de la nature du métal et du procédé utilisé, ainsi que de la préparation initiale de l'objet à anodiser. Si la seule préparation indispensable à l'anodisation est un dégraissage soigné, il est loisible d'utiliser les procédés de décapage pour obtenir des aspects mats, ou les procédés de polissage mécanique et brillantage chimique ou électrolytique, pour obtenir des aspects brillants [5].

L'édification de la couche d'oxyde modifie cet aspect initial qui, de ce fait, ne peut être exigé que sur quelques nuances d'aluminium ou d'alliages selon les épaisseurs requises.

II.14.5. Dureté

La dureté d'une couche anodique s'évalue sur coupe transversale et sous faible charge, typiquement 15 g. En effet, toute mesure par indentation perpendiculaire sera inexacte car fortement dépendante du comportement de l'alliage d'aluminium sous-jacent. Par ailleurs, la pointe diamant pyramidale traditionnelle nécessite des couches épaisses (supérieures à 20 μm) et n'est pas assez fine pour déceler des différences de dureté entre la surface de la couche et le voisinage de l'interface métal/oxyde. On utilisera de préférence le diamant Knoop, de forme mieux adaptée.

La dureté varie en sens inverse de la porosité et tous les facteurs d'opérations, qui seront réglés pour diminuer le nombre et la dimension des pores, contribueront à donner des couches dures [5]. Les couches peuvent atteindre une dureté de **500 HV** pour certains procédés d'anodisation dure [1].

II.14.6. Propriétés thermiques

- La température de fusion de l'alumine anhydre est de **2050 °C**.
- La conductibilité thermique de la couche est de 10 à 30 fois plus faible que celle de l'aluminium.

II.14.7. Propriétés électriques

Une couche anodique est un **isolant** tout à fait comparable aux matériaux traditionnels.

Exemple : à **20 °C**, la résistance spécifique d'une couche anodique de **50 μm** est de l'ordre de **$4 \times 10^{15} \Omega/\text{cm}$** , contre **$3 \times 10^{14} \Omega/\text{cm}$** pour la porcelaine ou **$5 \times 10^{11} \Omega/\text{cm}$** à **$5 \times 10^{13} \Omega/\text{cm}$** pour le verre.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

PROCEDURE EXPERIMENTALE

L'objectif principal de ce travail est de réaliser et caractériser l'anodisation dure en milieu sulfurique de deux alliages d'aluminium : l'A-G3 selon AFNOR, (5454 O) selon l'ASTM et l'A-U4G (2024 T3), et de la comparer à celle de l'aluminium non allié (1100 O). La caractérisation est réalisée par l'observation au microscope des couches anodisées dans les différentes conditions pour la détermination de leurs épaisseurs ainsi que leurs duretés par l'essai de microdureté.

On signale que tout le travail a été réalisé au niveau du département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique, mise a part l'observation microscopique, qui a été réalisée au Centre de Soudage et de Contrôle (CSC).

III.1. Choix des alliages

Dans notre recherche et afin de donner un meilleur aperçu sur l'anodisation dure des alliages d'aluminium, nous avons pris un alliage de chacune des familles 1000, 2000 et 5000.

Le choix de l'A-G3 et de l'A-U4G repose sur la disponibilité des tôles des deux alliages, leur bonne aptitude à l'anodisation ainsi que sur leur importance primordiale et leur présence marquée à l'échelle industrielle. Les propriétés particulières des deux alliages sont citées dans le **tableau 2** ci-après illustrent encore plus ce choix.

Appellation	Produits usuels	Etat d'utilisation	Principales applications
AG3	Tôles, profils, tubes	Recuit, écroui	Industrie chimique et alimentaire, réservoirs sous pression, construction navale, carrosserie automobile, quincaillerie, matériel roulant.
AU4G	Tôles, profils, tubes, fils ronds, méplats	Trempé muri	Aviation, automobile, charpente très sollicitée, robinetterie, horlogerie, pièces forgées, visserie.

L'anodisation dure de l'aluminium pur (1100 O) étudiée aussi dans notre présent travail, est choisie à titre comparatif.

III.2. Compositions chimiques des alliages

L'analyse chimique des échantillons a donné les compositions moyennes indiquées dans les **tableaux 3, 4 et 5**.

- L'A-U4G (2024 T3) se trouve à l'état T3, c'est-à-dire écroui muri [28],

- L'A-G3 (5454 O) et l'aluminium (1100 O) pur se trouvent à l'état recuit (O).

Tableau3 : Composition chimique de l'alliage AU4G (2024 T3)						
Eléments	Al	Cu	Mg	Mn	Zn	Autres
Teneurs%	93.21	4.1	1.98	0.78	0.008	0.078

Tableau4 : Composition chimique de l'alliage A-G3 (5454 O)								
Eléments	Al	Cu	Mg	Mn	Zn	Fe	Si	Autres
Teneurs%	95.99	0.08	2.93	0.48	0.019	0.26	0.22	0.021

Tableau5 : Composition chimique de l'aluminium pur								
Eléments	Al	Cu	Mn	Ca	Zn	Fe	Si	Autres
Teneurs%	99.00	0.008	0.01	0.0014	0.008	0.77	0.11	0.0926

III.3. Préparation des échantillons

Les échantillons anodisés sont des tôles minces rectangulaires de **1µm** d'épaisseur, leurs dimensions sont données par la figure ci-après (**Fig.9**). Les échantillons ont été percés aux centres des extrémités pour qu'ils puissent être reliés par des fils électriques.

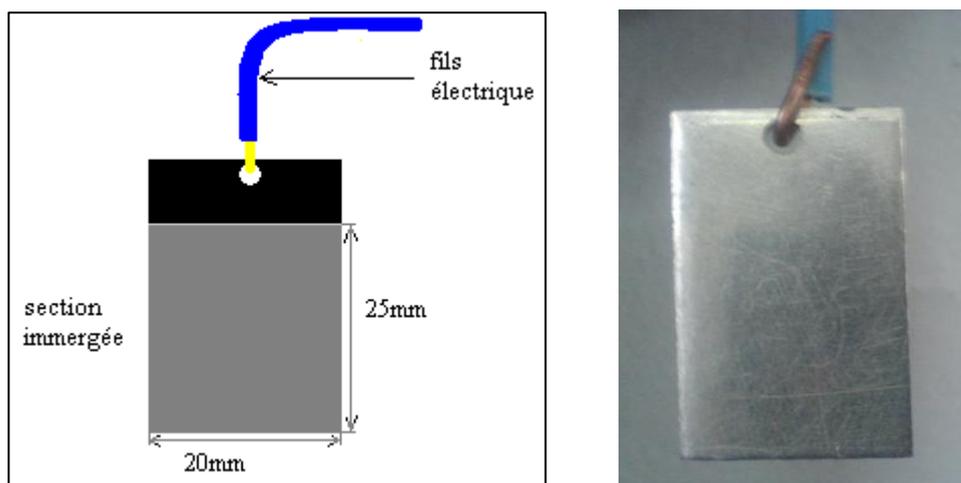


Fig.9: Description des échantillons

III.4. Le polissage

Pour notre cas, nous étions obligés de faire appel au polissage dans deux cas :

- **Préparation des échantillons à l'anodisation** : nous avons utilisé une polisseuse à papier émeri. Le polissage s'est effectué en deux étapes :
 - polissage grossier avec du papier émeri **400** puis **600**,
 - polissage fin avec du papier émeri **1000** puis **1200**,
- **Préparation des échantillons à l'observation microscopique** : Pour une observation de qualité, les échantillons sont polis jusqu'à l'état d'un miroir. Pour cela nous avons effectué le polissage en deux étapes :
 - En utilisant une polisseuse à papier émeri, nous avons effectué un polissage grossier avec du papier émeri **600** et un polissage fin avec du papier émeri **1000**.
 - En utilisant la polisseuse a papier feutre,

Le polissage dans les deux cas est effectué sous lubrification à l'eau courante.

III.5. Description du procédé expérimental

On ne parle pas ici d'un procédé d'anodisation tout seul, mais de toute une chaîne d'anodisation telle qu'elle est décrite dans le **schéma.1** ci-après. L'enchaînement choisi est analogue aux enchaînements classiques dans une gamme d'anodisation.

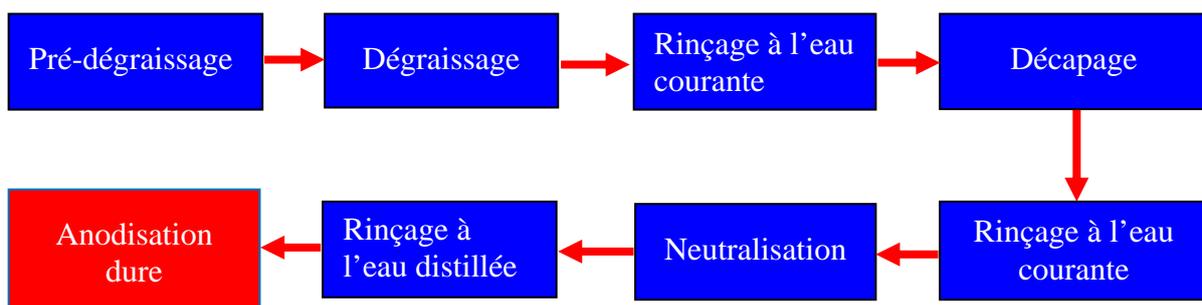


Schéma.1 : représentation schématique de la chaîne d'anodisation

III.5.1. Pré-dégraissage

Le pré-dégraissage consiste à éliminer la couche graisse libre en excès, facilement mise en solution par un solvant. On utilise généralement des solvants chlorés.

Dans notre travail nous avons effectué un pré-dégraissage par immersion dans une solution de trichloréthylène à température ambiante, avec agitation manuelle durant quelques secondes (**30 à 40** secondes).

III.5.2. Dégraissage

Le dégraissage est effectué par immersion dans l'acétone technique à température ambiante durant quelques secondes.

Les deux opérations précédentes sont suivies d'un excellent rinçage à l'eau courante.

III.5.3. Décapage

Le décapage consiste à éliminer les oxydes qui se trouvent en surface. Il peut se faire par immersion ou par enduction de pâte, soit en milieu acide, soit en milieu alcalin, suivant le métal à traiter. La formule du bain doit correspondre au métal ou alliage à décaper ; il y a intérêt à utiliser un inhibiteur avec les bains de décapage acides, pour limiter l'action aux endroits oxydés, ainsi que la décharge des ions hydrogène, facteurs de fragilisation.

Dans notre cas nous avons utilisé une solution concentrée de **NaOH 10M** équivalent à **400 g/l**. Pour cela nous avons pesé **100 g** de pastille de **NaOH** et nous les avons versé progressivement dans **250ml** d'eau distillée.

La balance utilisée pour la pesée est un appareil électronique à affichage digital. Sa capacité de pesée maximale est de **80 g** et sa précision est de $\pm 0,001g$. Le même appareil a été utilisé pour peser l'acide oxalique qui intervient aussi dans notre recherche.

Après décapage l'A-G3 et l'aluminium non allié ont un aspect blanchis, tandis que l'A-U4G a un aspect noirci qui disparaîtra après neutralisation.

III.5.4. Neutralisation

Les échantillons sont rincés à l'eau courante, puis subissent une immersion neutralisante, absolument nécessaire pour éliminer toute trace de soude de la surface, et sont de nouveau rincés cette fois ci à l'eau distillée. La solution utilisée est en acide nitrique à une concentration de **10%**, préparée à partir d'un acide nitrique commercial à **68%**.

III.5.5. L'anodisation dure

L'anodisation dure s'effectue dans plusieurs bains à base d'acide sulfurique. En raison de son faible cout et les résultats satisfaisants que donne, l'anodisation en milieu sulfurique, est aujourd'hui le procédé le plus répondu.

Dans notre travail, nous allons étudier les caractéristiques des trois alliages d'aluminium anodisés dans plusieurs bains à base d'acide sulfurique et dans des différentes conditions que nous détaillerons par la suite.

La préparation des solutions s'effectue par dilution de l'acide sulfurique concentré (98%) en ajoutons de l'eau distillée a des proportions bien déterminées afin d'obtenir la concentration voulue.

Pour certaines solutions on ajoutera des quantités bien précises d'acide oxalique qui se trouve en poudre.

Un bon rinçage à l'eau distillée est effectué après anodisation afin d'éliminer ce qui reste d'acide sulfurique sur la surface.

III.6. Mise au point du dispositif d'anodisation

L'anodisation se fait par électrolyse, ce qui nécessite la préparation d'un bain acide a base d'acide sulfurique et le montage d'un circuit électrique qui se compose d'un générateur de tension, d'une anode et d'une cathode. L'agitation paramètre qui ne doit pas être négligé est effectuée par un agitateur mécanique. La figure ci-après (Fig.10) est une photo faite par un appareil numérique et modifié afin d'expliquer mieux le montage.

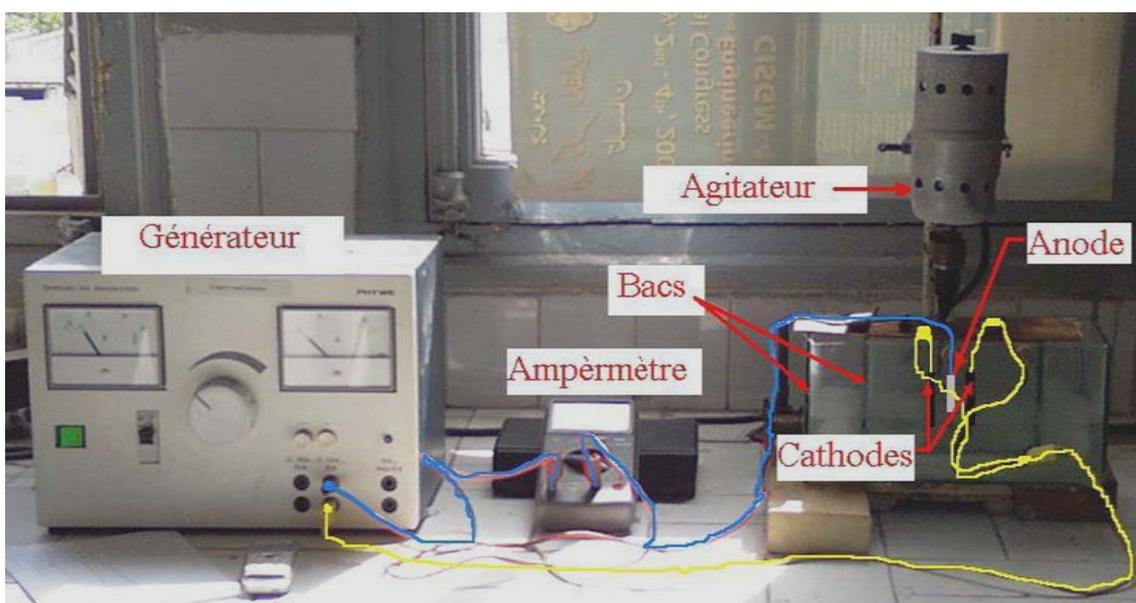


Fig.10 : Dispositif expérimental

III.6.1. Le générateur

Le générateur est alimenté par une tension de **220V**, il donne des tensions contrôlées à courant alternatif comprises entre **0** et **38V**. Le générateur est aussi un redresseur de courant ce qui nous permet d'obtenir des intensités de courant continu qui dépendront de la tension appliquée qui sera réglée à la valeur voulue.

Le générateur est équipé d'un voltmètre et d'un ampèremètre, il se trouve que ce dernier ne donne pas la précision nécessaire, et pour cela nous avons ajouté au montage un ampèremètre de grande précision qui nous donnera l'intensité de courant circulant dans notre circuit.

III.6.2. Les bacs

Les bacs sont en verre, l'un d'eux est placé à l'intérieur de l'autre. Ils étaient conçus spécialement pour ces expériences, le bac intérieur a une hauteur de 10cm, une largeur de 10cm et 15cm de longueur. Le bac extérieur a une hauteur de 15cm, une largeur de 15cm et 25cm de longueur. Le vide séparant les deux bacs contient de l'eau glacée pour maintenir la température proche de 0 °C. Les deux bacs sont montrés par la figure ci-après (**Fig.11**).

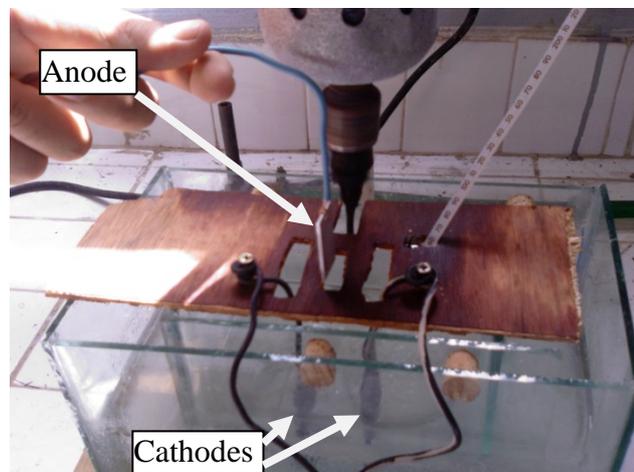


Fig.11 : Disposition des bacs d'anodisation

III.6.3. L'agitateur

Les réactions du bain sont exothermiques, elles provoquent des élévations locales de la température au voisinage immédiat de l'anode. L'agitation du bain doit assurer une bonne homogénéité de la concentration en acide et de la température.

L'agitateur mécanique utilisé dans notre travail tourne à plusieurs vitesses et c'est à l'utilisateur de choisir la vitesse qui lui semblera meilleure.

III.6.4. Les électrodes

Les échantillons à anodiser constituent l'anode, comme l'indique l'appellation.

Les cathodes choisies sont en plomb commercial, façonnées d'une manière qu'elles soit semblables aux anodes. Le choix de deux cathodes est fait pour avoir une meilleure répartition des lignes de courant sur les deux surfaces de l'échantillon.

III.7. Procédure d'anodisation

Notre but principal de cette anodisation est d'obtenir des couches d'oxydes à haute dureté, ces couches doivent avoir des épaisseurs régulières et aussi grandes que possible. Les échantillons doivent aussi avoir un bon aspect de surface.

Pour cela nous sommes dans l'obligation de faire plusieurs essais, dans plusieurs conditions et de varier les différents paramètres tel que : température du bain, composition du bain, le temps d'anodisation et l'intensité du courant utilisé.

L'anodisation dure nécessite des températures très basses, l'influence de ce paramètre est très grande à cause de son intervention dans le processus d'anodisation et plusieurs études ont porté sur ce sujet.

Dans notre étude nous avons réalisé l'anodisation dure à une température comprise entre **2 et 8°C**. Pour cela, notre travail consiste à étudier l'influence de trois paramètres : **la durée, la composition du bain et l'intensité de courant**.

La température du bain est maintenue très basse grâce à la présence de glace dans le grand bac dans lequel est déposé le bac contenant la solution d'anodisation (voir fig.III.1). Dans ces conditions, la température est maintenue à un niveau très bas pour un temps suffisant pour qu'elle ne dépasse pas **8 °C** à la fin de l'opération d'anodisation.

Durant le processus d'anodisation, l'agitateur mécanique est mis en marche avec une vitesse régulière. La tension de départ appliquée dépendra de l'alliage à anodiser, elle sera variée en fonction de la densité de courant qui est donnée par l'ampèremètre. La température du bain est surveillée à l'aide du thermomètre placé dans la solution.

III.7.1. Influence de la composition du bain

Pour étudier l'influence de la concentration en acide sulfurique, on a réalisé l'anodisation des trois alliages dans les bains suivants :

Bain n° 1 : acide sulfurique à **15%**.

Bain n° 2 : acide sulfurique à **20%**.

Bain n° 3 : acide sulfurique à **25%**.

Bain n° 4 : acide sulfurique à **20%** + **10 g/l** d'acide oxalique.

Bain n° 5 : acide sulfurique à **20%** + **20 g/l** d'acide oxalique.

III.7.2. Influence de la durée

Vu les résultats obtenus lors des premiers essais, nous avons choisi la composition du bain n°5, et on a réalisé l'anodisation des trois alliages pendant trois durées différentes : **20**, **30** et **40** minutes.

III.7.3. Influence de la densité de courant

On se basant sur les résultats des expériences précédentes, on a fixé la durée d'anodisation à **30** minutes, et toujours avec la composition du bain n° 5 on réalise l'anodisation des trois alliages, cette fois ci on appliquera des densités de courants différentes :

Domaine n° 1 : l'intensité de courant varie entre **0,16 A** et **0,30 A**, donc la densité de courant est entre **1,6** et **3 A/dm²**.

Domaine n° 2 : l'intensité de courant varie entre **0,4 A** et **1,20 A**, donc la densité de courant est entre **4** et **12 A/dm²**.

Domaine n° 3 : l'intensité de courant varie entre **0,26 A** et **0,46 A**, donc la densité de courant est entre **2,6** et **4,6 A/dm²**.

III.8. Essais et contrôles

Afin de faciliter la manipulation lors des études métallographique et de microdureté, nous avons procédé à l'enrobage des échantillons. Dans notre cas, nous avons utilisé l'enrobage à froid. Il s'effectue dans des moules en plastique dans lesquels est placé l'échantillon au dessus duquel on verse la résine visqueuse. Après solidification l'échantillon est retiré du moule pour passer au polissage.

III.8.1 Etude métallographique

L'observation microscopique des couches anodiques est réalisée au centre de soudage et de contrôle (CSC). Le microscope optique utilisé est de type : Zeiss doté d'une caméra CCD avec utilisation d'un logiciel ATLAS de traitement d'images (**Fig.12**).



Fig.12 : Microscope optique Zeiss

III.8.2. Essai de micro-dureté

L'essai de micro-dureté est réalisé au niveau du département de métallurgie à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP).

Le micro-duromètre utilisé est de marque SHIMATZU HMV-M3 (**Fig.13**). L'HMV-M3 utilise le principe de l'empreinte de dureté.

Un choix judicieux de la charge et du temps d'appui permet de mesurer la dureté VICKERS par la mesure de la moyenne des diagonales, à l'aide de la formule suivante :

$$HV = 1,8544 \cdot 10^3 \cdot \frac{F}{d^2}$$

d (μm) est la moyenne des diagonales

F est la force appliquée en KiloNewton.



Fig.13 : Micro-duromètre SHIMATZU HMV-M3

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction

L'anodisation dure des alliages d'aluminium est le traitement électrolytique qui consiste à réaliser des couches superficielles d'oxydes. Ce traitement de surface repose principalement sur la conjugaison des paramètres suivants :

- la température du bain ;
- la nature du bain d'anodisation ;
- la durée d'anodisation ;
- la densité de courant appliquée pour la réalisation de cette anodisation.

Il est judicieux de rappeler que le présent travail consiste à réaliser et à caractériser l'anodisation dure de 3 types d'alliages d'aluminium. Bien entendu, on étudiera l'influence des principaux paramètres suscités à savoir : le bain d'anodisation, sa durée et l'intensité de courant appliqué pour la réalisation de cette anodisation. Pour cela, nous avons effectué plusieurs essais en faisant varier ces paramètres pour les trois alliages et comparé les résultats obtenus pour chaque alliage puis par rapport aux autres.

L'étude des différentes couches obtenues sera réalisée par une analyse métallographique permettant de mesurer l'épaisseur et une détermination de la micro-dureté.

IV.2. Etude de l'anodisation dure de l'A-G3

Il s'agit de réaliser l'anodisation dure pour cet alliage sous l'influence des paramètres suscités et de présenter les résultats de la caractérisation.

IV.2.1. Influence de la concentration en acide sulfurique

Pour étudier l'influence de la concentration du bain sur l'anodisation dure de l'A-G3, nous avons effectué l'anodisation dans plusieurs bains.

IV.2.1.1. Essai n°1.1 : Anodisation dans un bain d'acide sulfurique à 15%

Après avoir subi un prétraitement convenable de la surface (**voir § III.4**), l'échantillon est placé comme anode dans un bain en acide sulfurique dilué à **15%**.

Le **tableau 6** ci-après nous donne la variation des différents paramètres au cours de l'anodisation.

Tableau 6 : Variation des différents paramètres au cours de l'anodisation												
Temps (mn)	0	1	2	5	10	13	13	15	20	25	27	30
Intensité (A)	0.80	0.70	0.65	0.51	0.34	0.30	0.70	0.58	0.40	0.33	0.31	0.30
Tension (V)	15	15	15	15	15	15	17	17	17	17	17	17
Température (°C)	5.5	5.5	5.5	5.5	5	5	5	5	5.5	5.5	5.5	6

La courbe représentant la variation de l'intensité de courant en fonction du temps au cours de l'anodisation est donnée par la figure ci-après (**Fig.1.1**).

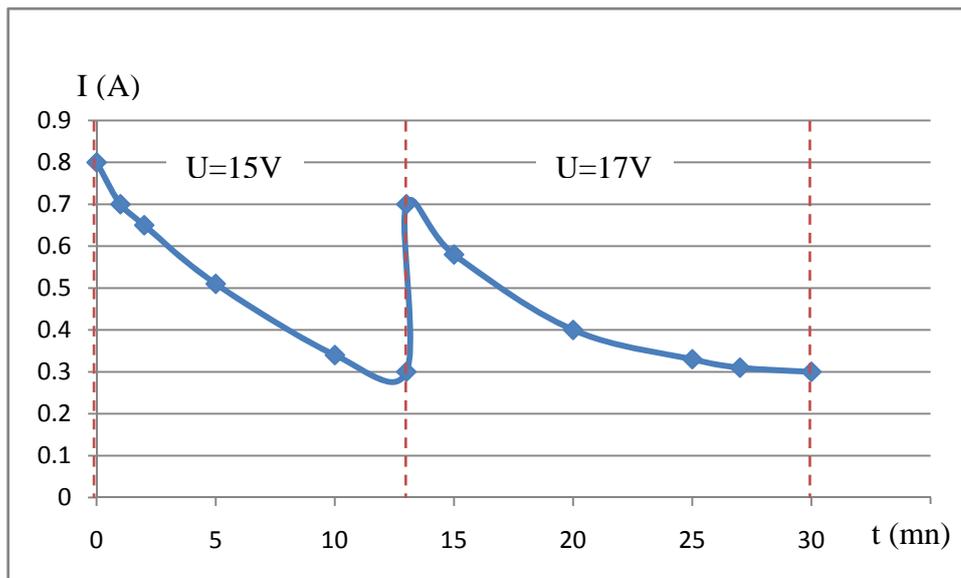


Fig.1.1 : Variation de l'intensité de courant (I) en fonction du temps à l'essai n°1

Ainsi, on obtient une couche d'oxyde d'aluminium ayant une épaisseur qui varie entre **40 et 50 μm** . On remarque que la couche comprend plusieurs défauts tels comme l'absence d'oxyde d'aluminium dans quelques endroits (défauts1) et la variation de la concentration en oxyde d'une zone à l'autre (défauts2) (**Fig.1.2**).

L'essai de micro-dureté donne les valeurs suivantes :

- La dureté de la couche varie entre **231,8 et 296 HV** ;
- La dureté du métal de base a une valeur moyenne de **98,38 HV** ;

- La dureté superficielle avant anodisation est de **70,75 HV** ;
- La dureté superficielle après anodisation varie de **328,5 à 373 HV**.

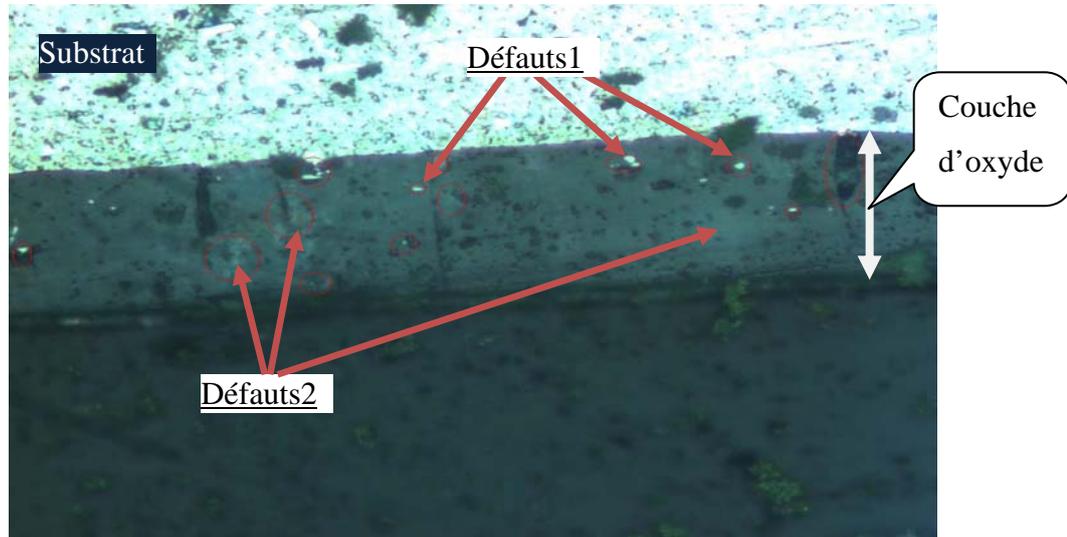


Fig.1.2: Couche obtenue en bain d'acide sulfurique à 15% (GX500)

L'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue est considérée faible vue la bonne aptitude de l'A-G3 à l'anodisation. Par contre, on remarque que le front d'anodisation et la surface externe semblent réguliers, ainsi on constate que le bain manque d'agressivité et cela nous ramène à l'essai n°2.

IV.2.1.2. Essai n°1.2 : Anodisation dans un bain d'acide sulfurique à 20%

En suivant la même procédure que celle du premier essai on réalise l'anodisation dans un bain en acide sulfurique dilué à **20%**. Les autres paramètres étant les mêmes que ceux de l'essai n°1.1.

L'évolution des paramètres du bain au cours de l'anodisation est identique à celle de l'essai précédent avec une légère élévation de l'intensité de courant, vu la même tension appliquée.

La couche d'oxyde d'aluminium formée a une épaisseur qui varie entre 50 et 80 μm , la couche comprend plusieurs défauts tels que : absence d'oxyde d'aluminium, variation de la concentration en oxyde d'une zone à l'autre (**Fig.1.3**).

L'essai de micro-dureté donne les valeurs suivantes :

- La dureté de la couche varie entre **274,3** et **328,5 HV** ;
- La dureté du métal de base a une valeur moyenne de **89,43 HV** ;
- La dureté superficielle après anodisation varie de **347** à **385,9 HV**.

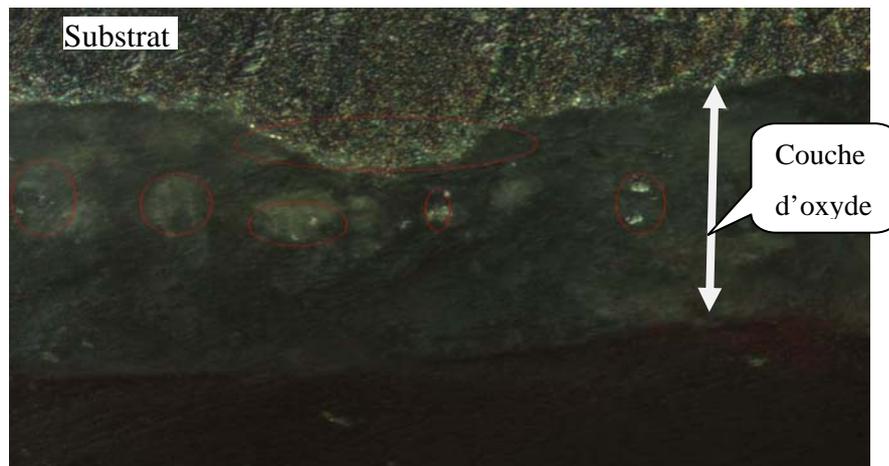


Fig.1.3: Couche obtenue en bain d'acide sulfurique à 20% (GX500)

L'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue est de l'ordre de **60 μm** . On remarque que le front d'anodisation et la surface externe sont irréguliers. Cette porosité est naturelle, mais ça n'explique pas la différence de l'épaisseur d'un endroit à l'autre ce qui nous ramène à l'essai n°3.

IV.2.1.3. Essai n°1.3 : Anodisation dans un bain d'acide sulfurique à 25%

En suivant la même procédure que celle du premier essai on réalise l'anodisation dans un bain en acide sulfurique dilué à **25%**. L'évolution des paramètres du bain est identique à celle de l'essai n° 2 avec une légère élévation de l'intensité de courant.

La couche d'oxyde d'aluminium formée a une épaisseur qui varie entre **40 et 45 μm** . La couche obtenue ne comprend pas beaucoup de défauts comparée aux essais précédents mais on a toujours : absence d'oxyde d'aluminium dans quelques endroits, la variation de la concentration en oxyde d'une zone à l'autre n'est pas remarquable (**Fig.1.4**).

L'essai de micro-dureté donne les valeurs suivantes :

- La dureté de la couche est de l'ordre de **296 HV** ;
- La dureté du métal de base a une valeur moyenne de **106,5 HV** ;
- La dureté superficielle après anodisation est d'environ **373 HV**.



Fig.1.4: Couche obtenue en bain d'acide sulfurique à 25% (GX500)

L'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue est considérée moyenne vue la bonne aptitude de l'A-G3 à l'anodisation. Par contre, on remarque que le front d'anodisation et la surface externe sont irréguliers, cette porosité est naturelle.

Les duretés obtenues sont considérées faibles et elles sont loin des objectifs recherchés ce qui nous ramène à l'essai n°1.4.

IV.2.1.4. Essai n°1.4 : bain d'acide sulfurique à 20% + 10g/l d'acide oxalique

En suivant la même procédure que celle du premier essai, on réalise l'anodisation dans un bain en acide sulfurique dilué à 20% auquel on ajoute 10g/l d'acide oxalique.

L'évolution des paramètres du bain diffère de celle des essais précédents. En effet ; on a une élévation remarquable de l'intensité de courant et qui diminue rapidement au cours du temps, ce qui nous oblige à augmenter la tension pour maintenir l'intensité de courant assez élevée pour assurer l'anodisation (**Fig.1.5**). Pour sa part, la température du bain augmente rapidement (**0,5 °/mn**) jusqu'à ce qu'elle atteigne **7°C** avant qu'elle se remet à se stabiliser.

La couche d'oxyde d'aluminium formée est d'une épaisseur qui varie entre **60** et **100 µm**. la couche obtenue ne comprend pas beaucoup de défauts comparée aux essais précédents mais on a toujours : absence d'oxyde d'aluminium dans quelques endroits, la variation de la concentration en oxyde d'une zone à l'autre n'est pas remarquable (**Fig.1.6**).

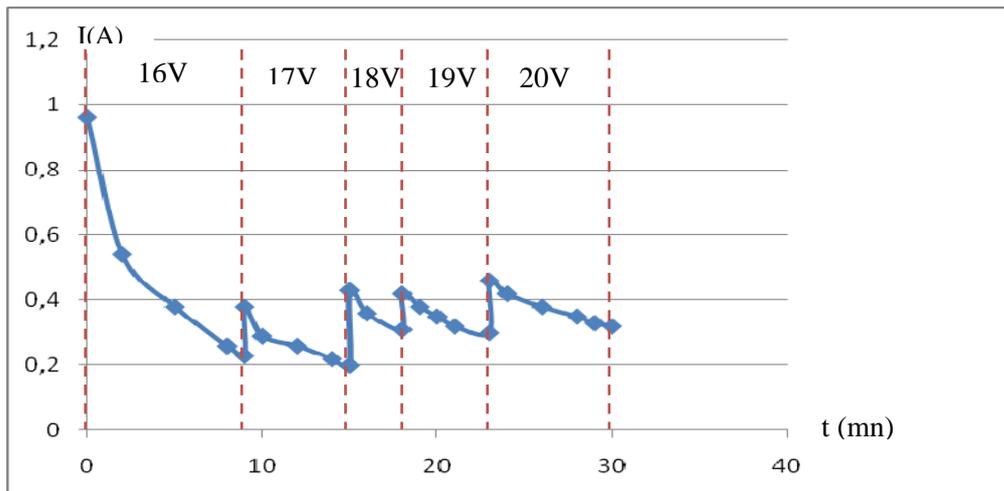


Fig.1.5 : Variation de l'intensité de courant (I) en fonction du temps à l'essai n°4

L'essai de micro-dureté donne les valeurs suivantes :

- La dureté de la couche est de l'ordre de **328,5 HV** ;
- La dureté du métal de base a une valeur moyenne de **89,43 HV** ;
- La dureté superficielle après anodisation est d'environ **420 HV**.

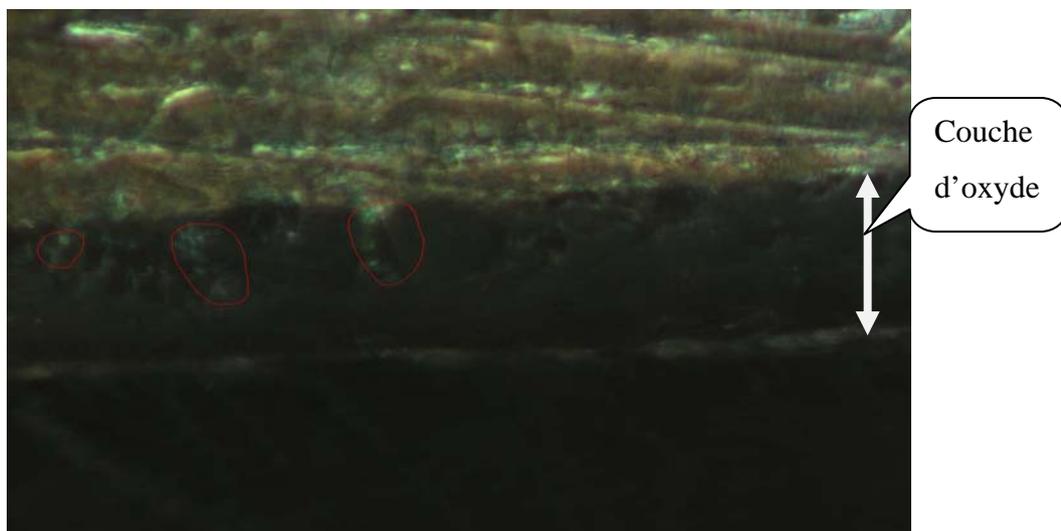


Fig.1.6: Couche obtenue en bain d'acide sulfurique à 20% +10g/l d'acide oxalique(GX500)

L'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue est considérée très bonne dans quelques endroits. Le front d'anodisation et la surface externe sont irréguliers, c'est la porosité de l'oxyde d'aluminium.

La dureté de la couche obtenue est de l'ordre de **320 HV**.

IV.2.1.5. Essai n°1.5 : Bain d'acide sulfurique à 20% + 20g/l d'acide oxalique

En suivant la même procédure que celle du premier essai, on réalise l'anodisation dans un bain en acide sulfurique dilué à **20%** auquel on ajoute **20g/l** d'acide oxalique.

L'évolution des paramètres du bain est identique à celle de l'essai n°1.4.

La couche d'oxyde d'aluminium formée est d'une épaisseur de **85 µm** uniformément répartie sur toute la surface de l'échantillon. La couche obtenue ne comprend pas beaucoup de défauts comparée aux essais précédents. Les défauts existants comme l'absence d'oxyde d'aluminium dans quelques endroits sont répartis sur toute la couche d'oxyde. La concentration en oxyde de la couche semble très régulière (**Fig.1.7**).

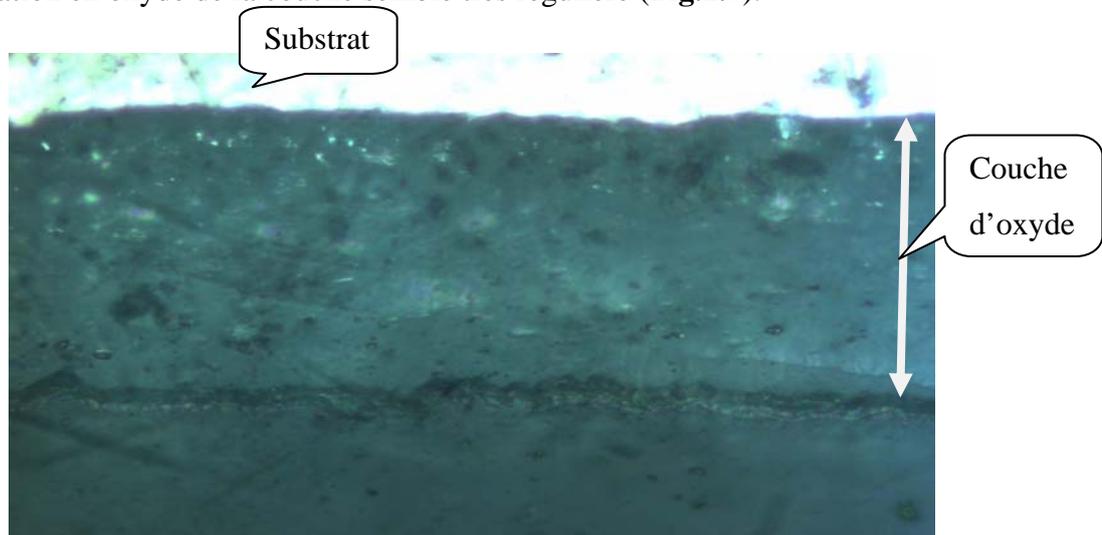


Fig.1.7: Couche obtenue en bain d'acide sulfurique à 20% +20g/l d'acide oxalique(GX500)

L'essai de micro-dureté donne les valeurs suivantes :

- La dureté de la couche est de l'ordre de **441 HV** ;
- La dureté du métal de base a une valeur moyenne de **87,78 HV** ;
- La dureté superficielle après anodisation est de plus de **600 HV**. Cette valeur est approximative. sa valeur réelle n'a pas pu être déterminée avec exactitude à cause de non visibilité de l'empreinte du pénétrateur lorsqu'on utilise une petite charge, et la déformation locale de la couche lorsqu'on utilise une grande charge.

IV.2.1.6. Interprétation des résultats obtenus

Ce qu'on constate des essais précédents est que l'anodisation de l'A-G3 donne les meilleurs résultats avec la composition utilisée lors de l'essai n°1.5.

L'agressivité du bain qui contient de l'acide sulfurique à **20%**, a permis un équilibre entre la dissolution de l'aluminium et la formation de l'oxyde d'aluminium selon la réaction :



L'ajout d'une quantité adéquate d'acide oxalique qui stabilise la dissolution du métal, a permis d'augmenter l'épaisseur de la couche qui est uniforme le long de la surface anodisée, ici on a eu un équilibre dissolution-oxydation parfait. En effet, cet équilibre est remarquable lorsqu'on observe l'évolution des paramètres d'anodisation après l'ajout de l'acide oxalique.

SACCHI estime qu'une addition de **15 g/l** d'acide oxalique à un bain sulfurique à 20 % autorise une élévation de température de 4 °C et une baisse de tension de **2 V** [5]. Cela est confirmé par notre recherche vue les résultats obtenus lorsqu'on a utilisé le bain n°1.5.

En dehors de l'équilibre dissolution- oxydation, deux cas sont possibles :

- La vitesse d'oxydation est la plus grande. dans ce cas la couche barrière se crée et empêchera par la suite la pénétration de l'oxygène et l'anodisation s'arrête.

- La vitesse de dissolution du métal est la plus grande. c'est le décapage électrolytique, la couche d'oxyde n'aura pas lieu.

Les couches obtenues sont d'une grande dureté (**Fig.1.8**). La différence de dureté d'un essai à l'autre est due essentiellement à la différence de concentration en oxyde d'aluminium.

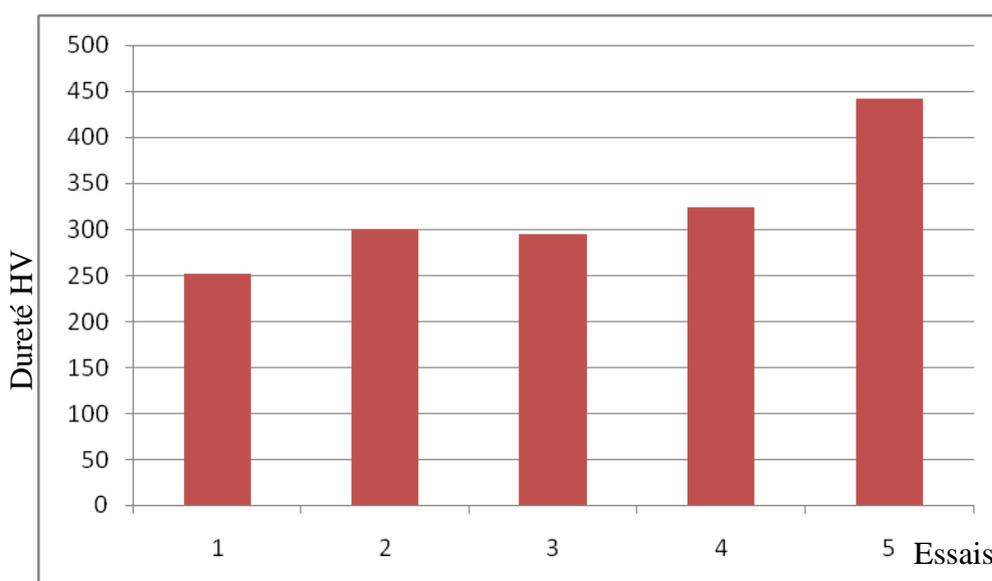


Fig.1.8 : Variation de la dureté de l'A-G3 dans les différents bains

IV.2.2. Etude de l'influence de la durée d'anodisation

Les résultats obtenus ont montré que le bain n°1.5, a permis de réaliser le meilleur compromis (Dureté, qualité de couche et son épaisseur). Pour cela, ce bain a été choisi pour réaliser l'anodisation dure de l'alliage A-G3 pendant trois durées différentes, à savoir : **20**, **30** et **40** minutes.

IV.2.2.1. Essai n°1.6 : Anodisation pendant 20 minutes

L'anodisation est réalisée dans un bain en acide sulfurique dilué à **20%** auquel on ajoute **20g/l** d'acide oxalique. Cela signifie que les mêmes conditions que celles de l'essai n°1.5 sont adoptées, sauf que la durée est réduite à **20** minutes.

La couche d'oxyde d'aluminium formée est d'une épaisseur variant entre **25** et **35 μm** , la couche obtenue comprend beaucoup de défauts comparée à l'essai précédent. La concentration en oxyde est irrégulièrement répartie (**Fig.1.9**).

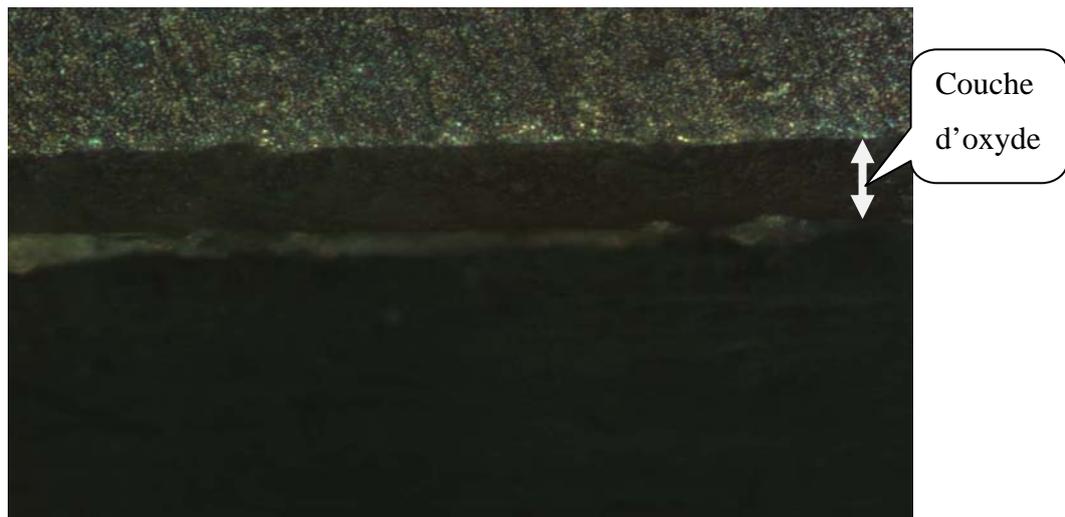


Fig.1.9: Couche obtenue durant 20 mn (GX500)

La dureté de la couche obtenue est de l'ordre de **270 HV**.

IV.2.2.2. Essai n°1.7 : Anodisation durant 30 minutes

L'expérience est déjà faite lors de l'essai n°1.5, on se contentera des résultats obtenus lors de cet essai.

IV.2.2.3. Essai n°1.8 : Anodisation durant 40 minutes

Les mêmes conditions que celles de l'essai n°1.5 sont adoptées, sauf que la durée est prolongée à **40 minutes**.

La couche d'oxyde d'aluminium formée est d'une épaisseur variant entre **40 et 55 μm** . La concentration en oxyde est régulière, mais on remarque une sorte d'érosion dans quelques endroits à la surface de l'échantillon (**fig.1.10**). Ce phénomène est appelé pulvérulence (voir §II.9).

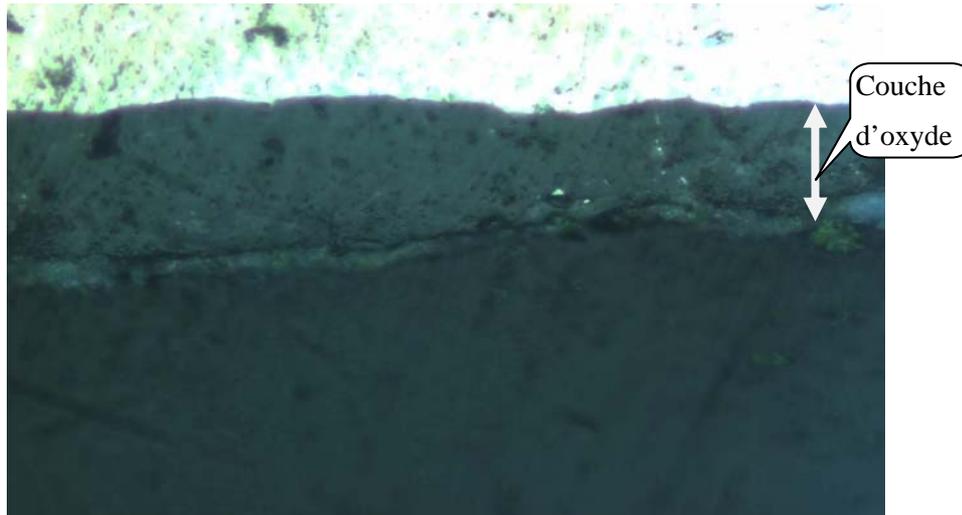


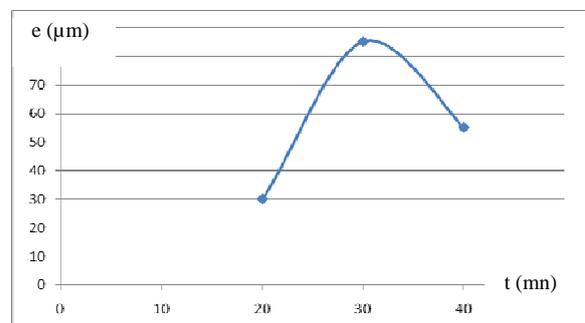
Fig.1.10: Couche obtenue durant 40mn (GX500)

La dureté de la couche obtenue est de l'ordre de **328 HV**.

IV.2.2.4. Interprétation des résultats obtenus

Lorsqu'on a augmenté la durée d'anodisation de **20 à 30 minutes**, la couche est devenue plus épaisse. Mais au bout de **40 minutes** de traitement, la couche a perdu considérablement de son épaisseur (**Fig.1.11**).

Fig.1.11: Variation de l'épaisseur (e) de la couche en fonction de la durée d'anodisation



Il est évident que, plus le traitement est long, plus la couche d'oxyde est épaisse ; mais, en même temps, la dissolution tend à devenir plus active. Les conducteurs que sont les pores s'allongent, deviennent plus résistants et augmentent la température de la couche. Ainsi, la

vitesse de dissolution tend à s'accroître [5]. A partir d'une certaine durée, la dissolution l'emporte sur l'oxydation et la couche d'oxyde perd de son épaisseur.

IV.2.3. Etude de l'influence de la densité de courant

On se basant sur les résultats des expériences précédentes, on a fixé la durée d'anodisation à 30 minutes, et toujours avec la composition lors de l'essai n°1.5 on réalise l'anodisation de l'AG3, cette fois ci on appliquera des densités de courants différentes :

IV.2.3.1. Essai n° 9 : Densité de courant entre 1,6 et 3 A/dm²

Les mêmes conditions que celles de l'essai n°1.4 sont adoptées. La tension appliquée est diminuée de sorte à avoir des densités de courants comprises entre 1,6 et 3 A/dm².

La couche d'oxyde d'aluminium formée est d'une épaisseur variant entre 35 et 45 µm, la couche obtenue ne comprend pas beaucoup de défauts. Par contre, la concentration en oxyde est très faible (Fig.1.12).

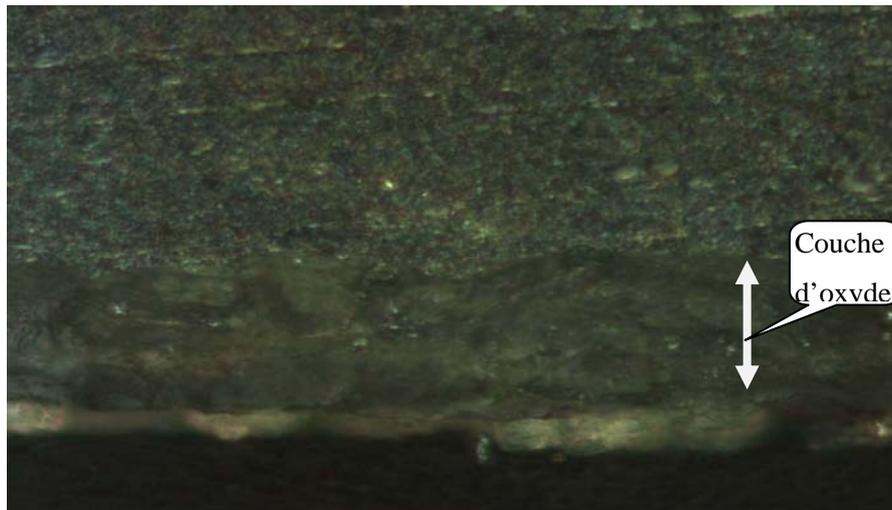


Fig.1.12: Couche obtenue pour des densités de courants comprises entre 1,6 et 3A/dm² (GX500)

Les duretés sont nettement faibles par rapport à celle obtenues lors des essais précédents.

IV.2.3.2. Essai n° 1.10 : Densité de courant entre 2,6 et 4,6 A/dm²

L'expérience est déjà faite lors de l'essai n°1.5, on se contente des résultats obtenus lors de cet essai.

IV.2.3.3. Essai n° 1.11 : Densité de courant entre 4 et 12 A/dm²

Les mêmes conditions que celles de l'essai n°4 sont adoptées. La tension appliquée est augmentée de sorte à avoir des densités de courants comprises entre 4 et 12 A/dm².

La couche d'oxyde d'aluminium formée est d'une épaisseur variant entre 60 et 120 μm, la couche obtenue comprend beaucoup de défaut : Fissures, brulures et mauvaise répartition de l'oxyde (**Fig.1.13**).

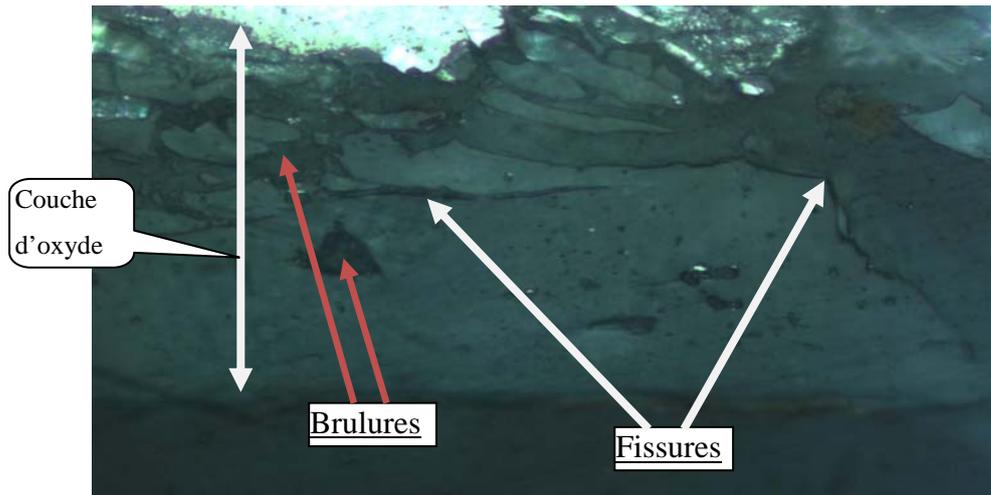


Fig.1.13: Couche obtenue pour des densités de courants comprises entre 4 et 12A/dm² (GX500)

Les duretés sont plus élevées comparées à celle obtenues lors de l'essai précédent.

IV.2.3.4. Interprétation des résultats obtenus

La vitesse d'oxydation est proportionnelle à la densité de courant [5]. C'est le principe sur lequel repose le phénomène d'anodisation. Cependant, les pores sont de véritables conducteurs électriques, puisque les ions, pour exercer leur action, doivent être conduits jusqu'à la couche barrière. A ce titre, ils ont une résistance fixée par leurs dimensions et la résistivité de l'électrolyte dont ils sont remplis. Plus le courant est important, plus les pertes par effet Joule sont importantes. Ainsi, la couche devient très fragile ce qui provoque des fissures (**Fig.1.13**). L'aspect de la surface a eu des modifications notables. En effet c'est l'effet Joule qui a provoqué des brulures à la surface anodisée. Par contre, l'utilisation de densités de courant moyenne donne des résultats très satisfaisants en ce qui concerne l'épaisseur de la couche et l'aspect de la surface.

Le Magnésium tend quant à lui, à former des oxydes avec l'aluminium dissous, qui ont un effet fragilisant sur la couche d'ouche.

IV.2.4. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que l'A-G3, a une grande aptitude à l'anodisation dure en milieu sulfurique, avec addition d'une quantité adéquate d'acide oxalique. En effet, l'anodisation dure de l'A-G3 a permis d'obtenir des couches d'oxyde de **100 μm** d'épaisseur, ayant un très bon aspect de surface et des duretés très importantes (**600 HV**).

L'obtention de ces propriétés est conditionnée par l'utilisation des paramètres suivants :

- ❖ bain d'anodisation constitué de l'acide sulfurique à **20%** auquel on ajoute **20g/l** d'acide oxalique ;
- ❖ la température du bain ne doit pas dépasser les **10°C** ;
- ❖ la durée d'anodisation est de l'ordre de **30** minutes ;
- ❖ la densité de courant doit être entre **2,6** et **4,6 A/dm²**.

IV.2. Etude de l'anodisation dure de l'A-U4G

La même procédure suivie avec l'A-G3 est maintenue pour caractériser l'anodisation dure en milieu sulfurique de l'A-U4G.

IV.2.1. Essais et résultats

IV.2.1.1. Essai n°2.1 : Anodisation dans un bain d'acide sulfurique à 15%

La courbe représentant la variation de l'intensité de courant en fonction du temps au cours de l'anodisation est donnée par la figure ci-après (**Fig.2.1**).

Ainsi on obtient une couche d'oxyde d'aluminium ayant une épaisseur qui varie entre **30** et **40 μm** , la couche est petite mais elle ne comprend pas beaucoup de défauts, la concentration en oxyde semble régulière (**Fig.2.2**).

L'essai de micro-dureté donne les valeurs suivantes :

- La dureté de la couche : **243,8 HV** ;
- La dureté superficielle après anodisation **231 HV**.

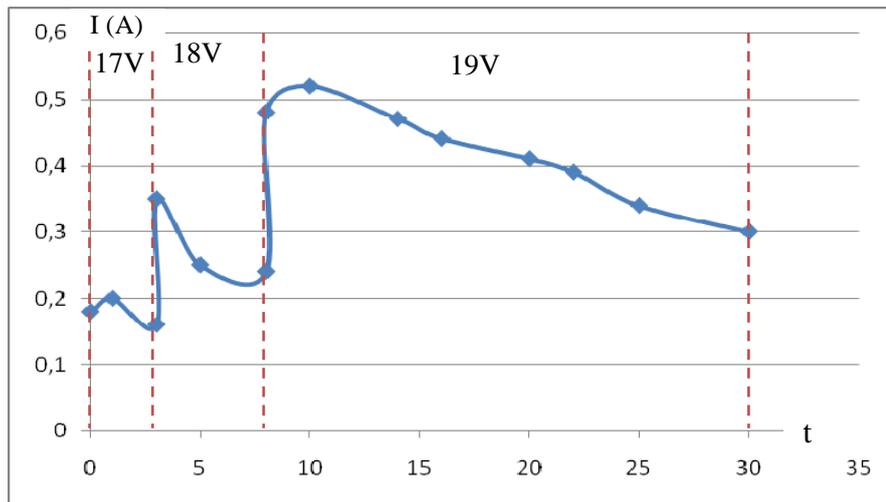


Fig.2.1 : Variation de l'intensité de courant (I) en fonction du temps à l'essai n°2.1



Fig.2.2: Couche obtenue en bain d'acide sulfurique à 15% (GX500)

IV.2.1.2. Récapitulatif des résultats des autres essais

Le tableau nous résume les différents essais pour la caractérisation de l'anodisation dure ainsi que les épaisseurs des couches obtenues, et leurs duretés.

Les essais 2.2, 2.3, 2.4 et 2.5 sont réalisés durant 30 minutes et la densité de courant appliqué est de **2,6 à 4,6 A/dm²**.

Les couches obtenues diffèrent dans les épaisseurs (**Tableau 7**), mais dans la plupart des cas elles sont homogènes et les surfaces ont un bon aspect. Les figures : (**Fig.2.3**) (**Fig.2.4**) (**Fig.2.5**) (**Fig.2.6**) (**Fig.2.7**) (**Fig.2.8**) (**Fig.2.9**) et (**Fig.2.10**) illustrent mieux ce que donne l'anodisation dure de l'A-U4G.

Tableau 7: Essais de caractérisation de l'anodisation dure en milieu sulfurique de l'A-U4G

Essai	Conditions de l'anodisation	Etat de la couche obtenue	Epaisseur de la couche d'oxyde	Micro-dureté de la couche	Dureté superficielle
2.2	Bain d'acide sulfurique 20%	Mauvais état (Fig.2.3)	30 à 40 μm	274 HV	231 HV
2.3	Bain d'acide sulfurique 25%	Bon état (Fig.2.4)	30 à 35 μm	231,8 HV	228,3 HV
2.4	Bain d'acide sulfurique 20%+ 10 g/l d'acide oxalique	Très bon état (Fig.2.5)	60 μm	274,3 HV	248 HV
2.5	Bain d'acide sulfurique 20% + 20 g/l d'acide oxalique	Bon état (Fig.2.6)	45 à 50 μm	228,3 HV	186,9 HV
2.6	Essai n°2.4 durant 20 minutes	Bon état (Fig.2.7)	25 μm	231,8 HV	189,7 HV
2.7	Essai n°2.4	Identique à 2.4	Identique à 2.4	Identique à 2.4	Identique à 2.4
2.8	Essai n°2.4 durant 40 minutes	Bon état (Fig.2.8)	30 à 40 μm	231,8 HV	197,6 HV
2.9	Essai n°2.4 avec I entre 1,6 et 3 A/dm ²	Bon état (Fig.2.9)	30 à 35 μm	270,9 HV	234,5 HV
2.10	Essai n°2.4	Identique à 2.4	Identique à 2.4	Identique à 2.4	Identique à 2.4
2.11	Essai n°2.4 avec I entre 4 et 12 A/dm ²	Mauvais état (Fig.2.10)	50 à 60 μm	248 HV	231HV

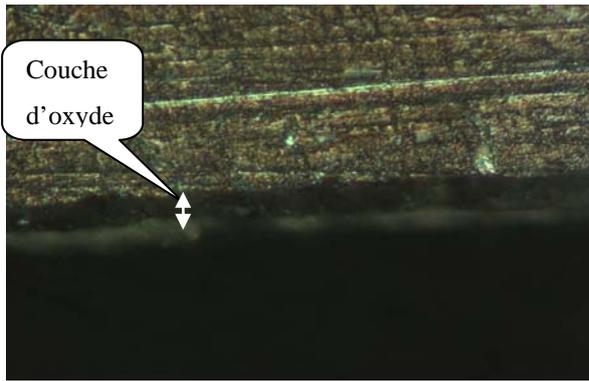


Fig.2.3: Couche obtenue à l'essai 2.2 (GX500)

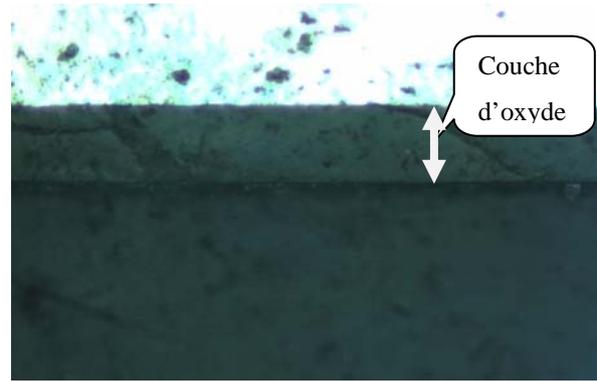


Fig.2.4: Couche obtenue à l'essai 2.3 (GX500)

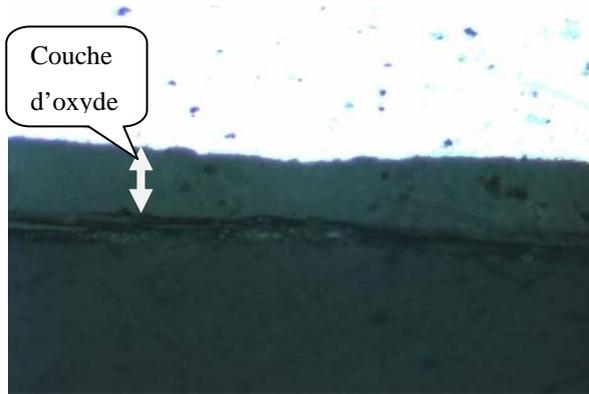


Fig.2.5: Couche obtenue à l'essai 2.4 (GX500)

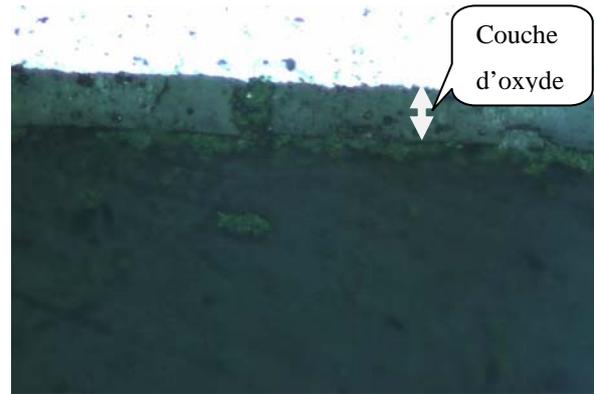


Fig.2.6: Couche obtenue à l'essai 2.5(GX500)



Fig.2.7 : Couche obtenue à l'essai 2.6 (GX500)

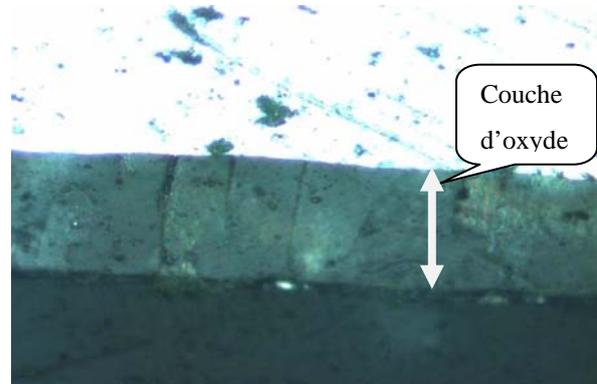


Fig.2.8 : couche obtenue à l'essai 2.8 (GX500)

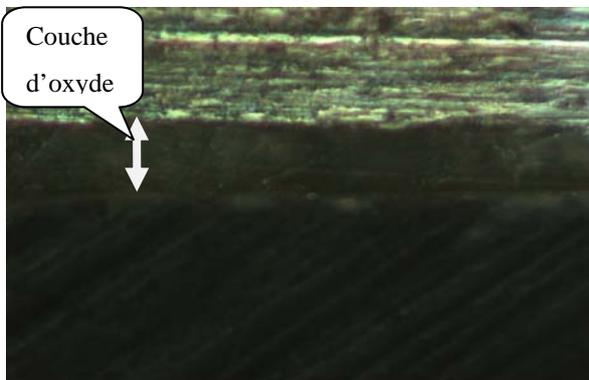


Fig.2.9: Couche obtenue à l'essai 2.9 (GX500)

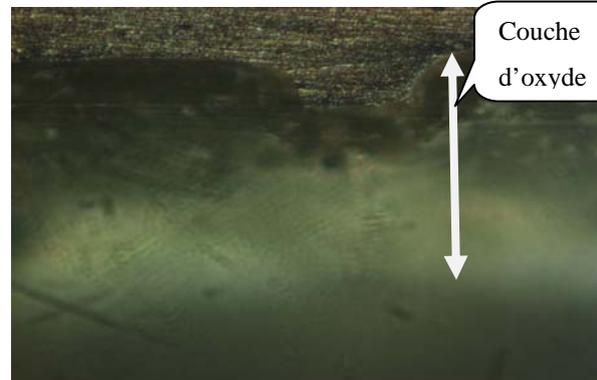


Fig.2.10: Couche obtenue à l'essai 2.11(GX500)

IV.2.2. Interprétation des résultats obtenus

Dés les premiers essais on constate que l'anodisation de l'A-U4G, donne dans les différents bains des résultats très proches, du point de vue structure, épaisseur des couches et duretés. On effet, l'état structurale dans lequel se trouve l'A-U4G qui a subit une déformation plastique dont l'effet durcissant est considérable, lui a permis une meilleure résistance a la dissolution causée par la mise sous tension en présence d'un milieu agressif, qui es l'acide sulfurique. On remarque que la concentration de ce dernier, n'a pas influé sur les propriétés des couches obtenues même avec une grande concentration.

L'ajout d'acide oxalique à faible quantité 10g/l au bain a donné une stabilité au système ce qui a permis d'obtenir une couche d'une grande épaisseur (**Tableau 7**) et ayant un bon état de surface (**Fig.2.5**).

Les essais de dureté sur la couche d'oxyde obtenue donnent aussi des résultats voisins (**Tableau 7**), l'A-U4G possédait déjà avant anodisation des duretés très élevées qui sont dues au durcissement structural de l'alliage. L'anodisation a permis l'élévation de ces duretés dans tous les essais (**Fig.2.11**).

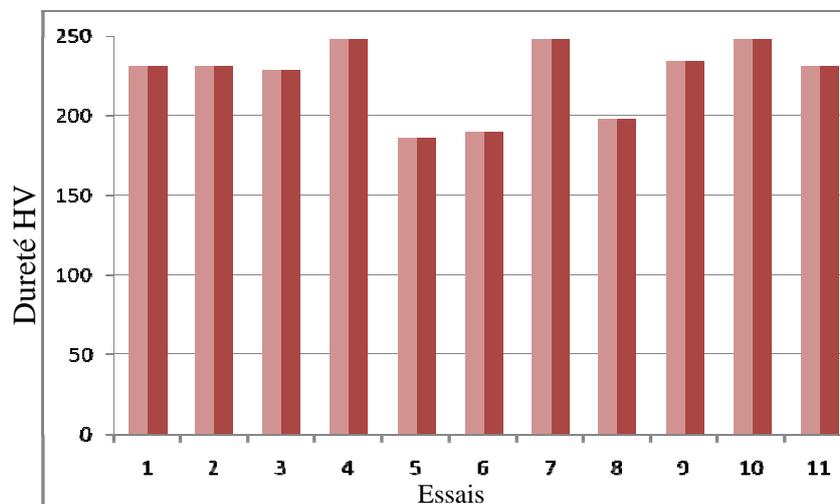


Fig.2.11 : Variation de la dureté de l'A-U4G dans les différents essais

En d'hors des propriétés citées précédemment, l'A-U4G donne un très bon aspect de surface avec une couleur argentée très brillant, due a la précipitation des oxyde de cuivre.

IV.2.3. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que l'A-U4G, n'a pas une grande aptitude à l'anodisation dure en milieu sulfurique comparé à l'A-G3. Cela s'explique par la présence du cuivre dans l'alliage en grande proportion (**4%** en masse), qui tend à se dissoudre. Cependant on a pu obtenir des couches d'oxyde de **60 µm** d'épaisseur, ayant un très bon aspect de surface et des duretés importantes (**260 HV**).

L'obtention de ces propriétés est conditionnée par l'utilisation des paramètres suivants :

- ❖ bain d'anodisation constitué de l'acide sulfurique à **20%** auquel on ajoute **20g/l** d'acide oxalique ;
- ❖ la température du bain ne doit pas dépasser les **10°C** ;
- ❖ la durée d'anodisation est de l'ordre de **30** minutes ;
- ❖ la densité de courant doit être entre **2,6** et **4,6 A/dm²**.

IV.3. Etude de l'anodisation de l'aluminium non allié

Les conditions communes lors de l'anodisation de l'A-G3 et l'A-U4G sont la durée d'anodisation et le domaine de courant utilisé. Pour cela, nous avons fixé ces deux paramètres et nous avons procédé à l'anodisation de l'aluminium pur dans des bains différents.

Les paramètres d'anodisation dans tous les essais ne varient presque pas au cours de l'anodisation.

IV.3.1. Essais et résultats

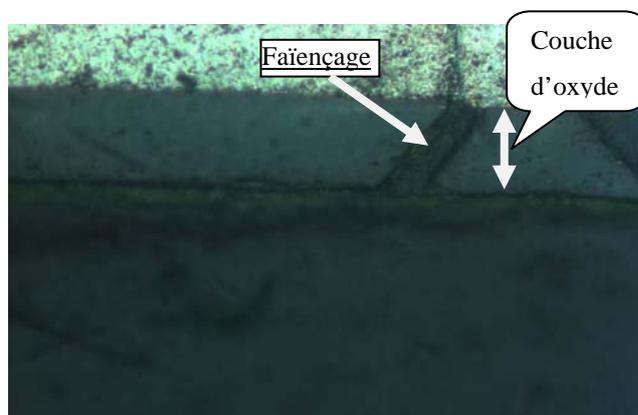
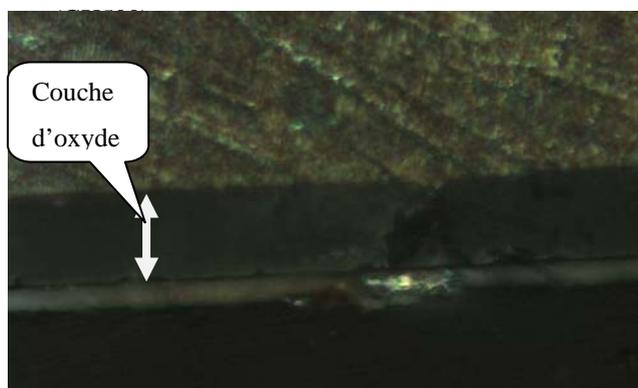
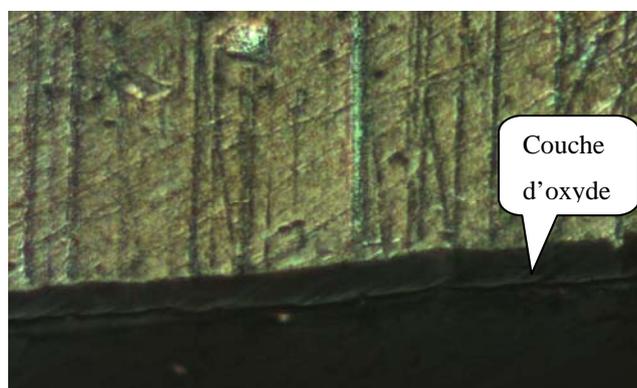
Le **tableau 8** ci-après nous donne les propriétés des couches obtenues dans les différents bains d'anodisation.

Les couches obtenues sont régulières mais d'épaisseurs différentes d'un bain à l'autre, comme les montre les figures ci-après.

On souligne ici que l'anodisation dans un bain d'acide sulfurique à **15%** n'a pas donné de couche d'oxyde.

Tableau 8: essais de caractérisation d'anodisation dure en milieu sulfurique de l'aluminium pur

Essai	Conditions de l'anodisation	Etat de la couche obtenue	Epaisseur de la couche d'oxyde	Micro-dureté de la couche	Dureté superficielle
3.1	Bain d'acide sulfurique 20%	Mauvais état (Fig.3.1)	25 à 30 μm	208,3 HV	247 HV
3.2	Bain d'acide sulfurique 25%	Bon état (Fig.3.2)	35 à 45 μm	320 HV	347,7 HV
3.3	Bain d'acide sulfurique 20%+ 10 g/l d'acide oxalique	bon état (Fig.3.3)	45 à 50 μm	228 HV	373 HV
3.4	Bain d'acide sulfurique 20%+ 20 g/l d'acide oxalique	Mauvais état (Fig.3.4)	10 à 15 μm	186,9 HV	231 HV

**Fig.3.1 :** couche obtenue à l'essai 3.1 (GX500).**Fig.3.2 :** couche obtenue à l'essai 3.2**Fig.3.3 :** couche obtenue à l'essai 3.3 (GX500).**Fig.3.4 :** couche obtenue à l'essai 3.4(GX500).

IV.3.2. Interprétation des résultats obtenus

L'anodisation de l'aluminium pur donne dans les différents bains des résultats très proches, du point de vue structure et duretés des couches mes des épaisseurs tout à fait différentes. On effet, l'absence des impuretés en grandes proportions, lui a permis une meilleure résistance a la dissolution causée par un milieu agressif. Cela explique les bons résultats obtenus lors de l'essai 3.2 en bain d'acide sulfurique à **25%** (**Fig.3.2**). L'ajout d'acide oxalique à faible quantité 10g/l au bain a donné une stabilité au système ce qui a diminué l'épaisseur de la couche (**Fig.3.3**).

Les essais de dureté sur la couche d'oxyde obtenue donnent aussi des résultats voisins (**Tableau 8**), L'anodisation durant **30** minutes dans un bain d'acide sulfurique à **25%** avec des densités de courant entre **2,6** et **4,6 A/dm²**, a permis d'augmenter la dureté superficielle à une valeur qui correspond à huit (**08**) fois la dureté avant anodisation comme le montre la figure ci-après (**Fig.3.5**).

Le bain noté **1** sur l'histogramme correspond a l'aluminium non anodisé.

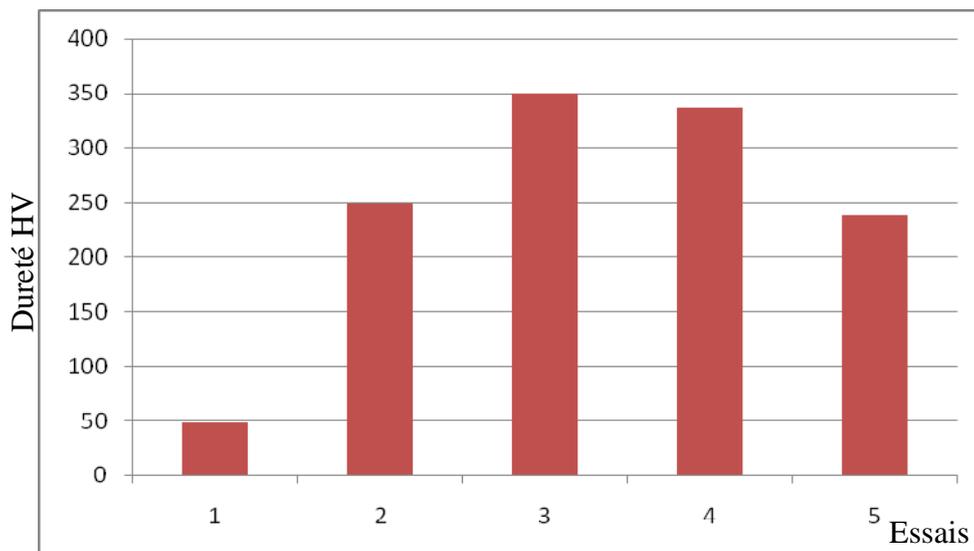


Fig.3.5 : Variation de la dureté de l'aluminium non allié dans les différents essais

IV.3.3. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que l'aluminium pur, a une grande aptitude à l'anodisation dure en milieu sulfurique, sans avoir besoin d'ajouter l'acide oxalique.

En effet, on a pu obtenir des couches d'oxyde de **60 µm** d'épaisseur, ayant un très bon aspect de surface et des duretés très importantes (**370 HV**).

L'obtention de ces propriétés est conditionnée par l'utilisation des paramètres suivants :

- ❖ bain d'anodisation constitué de l'acide sulfurique à **25%** ;
- ❖ la température du bain ne doit pas dépasser les **10°C** ;
- ❖ la durée d'anodisation est de l'ordre de **30 minutes** ;
- ❖ la densité de courant doit être comprise entre **2,6 et 4,6 A/dm²**.

IV.4. Etude comparative

A la fin de ces études, nous avons constaté que, les trois alliages d'aluminium, (2024), (5454) et (1100) ont de bonnes aptitudes à l'anodisation dure en milieu sulfurique. Cependant, chaque alliage possède son meilleur bain d'anodisation mais les conditions opératoires de température, de durée d'anodisation et de densité de courant sont les mêmes.

Pour tous les alliages, les couches d'oxyde obtenues sont d'une épaisseur très importante. Ses couches ont affecté aux alliages anodisés de grandes duretés qui diffèrent d'un alliage à l'autre. Les meilleurs résultats obtenus pour chacun des alliages anodisés ainsi que les conditions opératoires d'anodisation sont montrés dans **le tableau 9** ci-après.

Propriété alliage	Bain	Densité de courant	Durée d'anodisation	Epaisseur de la couche	Dureté superficielle
A-G3	H ₂ SO ₄ à 20% + 20 g/l de C ₂ H ₂ O ₄	De 2,6 à 4,6 A/dm ²	30 mn	85 μm	600 HV
A-U4G	H ₂ SO ₄ à 20% + 10 g/l de C ₂ H ₂ O ₄	De 2,6 à 4,6 A/dm ²	30 mn	60 μm	250 HV
Al pur	H ₂ SO ₄ à 25%	De 2,6 à 4,6 A/dm ²	30 mn	50 μm	370 HV

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé et caractérisé l'anodisation dure en milieu sulfurique de trois alliages d'aluminium : l'A-G3 (5454 O), l'A-U4G (2024 T3) et l'aluminium non allié (1100 O). La composition chimique des trois alliages est celle couramment utilisée par les industriels. Ce traitement d'anodisation dure est fait en faisant varier les différents paramètres pour chaque alliage afin d'obtenir les meilleures propriétés possibles.

A la lumière des résultats obtenus et de leurs interprétations, on peut conclure que:

- La concentration du bain en acide sulfurique, influe considérablement sur les propriétés de la couche d'oxyde formée ;
- L'ajout d'une quantité adéquate d'acide oxalique permet d'obtenir des couches d'oxyde de haute qualité pour l'A-G3 et l'A-U4G. L'effet de l'acide oxalique est inverse dans le cas de l'aluminium non allié ;
- La densité de courant utilisé pour l'anodisation a une grande influence sur les propriétés des couches anodisées pour les trois alliages étudiés. L'utilisation de grandes intensités de courant a un effet néfaste sur la structure et la dureté des couches d'oxyde ;
- La durée d'anodisation influe également sur l'épaisseur et la dureté de la couche d'oxyde.

Finalement, on constate que les plus grandes épaisseurs, les meilleures duretés et les meilleurs aspects des couches d'oxyde, sont obtenues pour les trois alliages, lorsqu'on utilise des densités de courant entre **2,6** et **4,6 A/dm²** pendant une durée de **30** minutes. La composition du bain d'anodisation est différente d'un alliage à un autre:

- ❖ L'A-G3 donne les meilleurs résultats lorsqu'il est anodisé dans un bain d'acide sulfurique à **20%** auquel on ajoute **20 g/l** d'acide oxalique ;
- ❖ Pour l'A-U4G, les meilleurs résultats sont obtenus avec une concentration en acide sulfurique de **20%**, à laquelle on ajoute **10 g/l** d'acide oxalique ;
- ❖ L'aluminium donne le meilleur résultat avec une concentration en acide sulfurique de **25%**.

Le travail d'anodisation dure réalisé dans le cadre de ce projet de fin d'études étant très important, il serait souhaitable de procéder à une caractérisation plus complète des couches d'oxydes obtenues par une étude de corrosion et d'usure dans des milieux appropriés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **J.S. SAFRANY**, « Anodisation de l'aluminium et de ses alliages », M1630, Techniques de l'ingénieur.
- [2] **C. VARGEL**, « Corrosion de l'aluminium ». DUNOD, (1999).
- [3] **J. IDRAC**, « Comportement électrochimique d'alliages modèles binaires aluminium-cuivre », thèse d'état soutenue le 14/10/2005, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [4] **C.VARGEL**, « Le comportement de l'aluminium et de ses alliages ». DUNOD, (1979).
- [5] **Les ingénieurs du groupe PECHENEY**, « L'aluminium, Tome2 : Mise en œuvre et utilisation de l'aluminium et de ses alliages». EYROLLES, (1964).
- [6] **K. WEFERS**, « aluminium », metall-verlag (1947) ;
- [7] **D.J. FIELD** et **E.P. BUTLER** et **SCAMANS** « 2nd International Conference. On environmental Degradation of Engineering Materials». p. 393. Institut Polytechnique de Virginie, 1981.
- [8] **EURAS/EWAA** et **QUALANOD**. « Directives concernant le label de qualité pour le film anodique sur l'aluminium corroyé destiné à l'architecture » (1992).
- [9] **A.J. DOWELL** « Coil anodizing ». Aluminium Industry, (1990).
- [10] **J. PATRIE**, « La technique japonaise de protection de l'aluminium destiné au bâtiment ». Revue de l'Aluminium, (février 1976).
- [11] **T. SATO** et **K. KAMINAGA**, « Surface finishing technologies of aluminium building materials». AESF SUR Baltimore, (1995).
- [12] **J.G. KLASSEN** « Manufacture and application of coils wound from anodised aluminium strip». Aluminium, (1978).
- [13] **T. SATO** et **M. SUZUKI**, « Discussion on Patents related to anodized aluminium in the electronics industry ». AESF SUR Cincinnati, (1999).

- [14] **R.C SPOONER** et **D.P. SERAPHIM** « Phosphoric acid anodizing of aluminium and its application to electroplating ». Trans IMF, (1954).
- [15] **L. KOZMA** et **I. OLEFJORD** « Basic processes of surface preparation and bond formation of adhesively joined aluminium». Materials Science and Technology, (1987).
- [16] **VIOLA**, « remplacement du chrome dans les procédés de traitement des alliages légers par conversion électrolytique », SURFAIR, 2000.
- [17] **BEAUVIR**, « le procédé Altim TD offre de nouvelles applications de l'aluminium : il transforme sa surface en céramique dure », Galvano-Organo, 2001.
- [18] **RASMUSSEN**, « High speed anodizing », SUR/FIN, 2001.
- [19] **J. McDONOUGH** et **C. SHAW** « Materials and Methods in ELT. 2nd Edition », Blackwell publishing, 1997.
- [20] **C. BRAULT** « Anodisation dure en courant non continu : Les courants pulsés en électrolyse ». Conférence au CETIM Senlis (1991).
- [21] **J.S SAFRANY** et **M. SANTARINI**, « Fast anodizing of aluminium piston heads », AESF SUR Baltimore, (1995).
- [22] **J.M. KAPE** « Hard anodizing processes, Hard Anodizing of Aluminium». Technicopy Books, (1987).
- [23] **F. SACCHI** et **G.PAOLINI**, « A study of AC anodizing of aluminium in sulphuric acid solutions ». 6th International Metal Finishing Conference, Londres, (1964).
- [24] **J.M KAPE** « Further developments in the ac anodizing of aluminium in sulphuric acid electrolytes ». Trans IMF, (1985).
- [25] **C. COLOMBINI** « The use of pulse rectifiers in anodizing and plating ». Metal Finishing, (mai 1992).
- [26] **M. BARNABE** « Les solvants de classe A3 : une alternative aux solvants chlorés pour le dégraissage des pièces mécaniques». Surfaces, (novembre 1998).

[27] M. WERY « Dégraissage ». M 1 450. Techniques de l'Ingénieur, (1998).

[28] R. DEVELAY, « données numériques sur les alliages d'aluminium », M445, Techniques de l'ingénieur, (1998).