

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POLITIQUE

Ministre de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Centre Recherche et Développement des Forces Aériennes

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Thème

Étude du procédé de colmatage de l'Aluminium anodisé en utilisant des nouvelles solutions de colmatage plus respectueuses de l'environnement

Présenter par : M. DAHMANI Ennadhira et Mme. SATTOUF Yamna

Sous la direction de M. DJEGHLAL Mohamed EL Amine Pr\ENP

Et M. SALHI Hichem MCB\CRD-FA

Présenté et soutenu publiquement le (11/07/2021)

Composition du Jury :

Président	M. K.ABADLI	MAA	ENP
Examineur	M. F.AIOUAZ	MCB	DRD-FN
Examineur	M. I.MERKHOUSA	Master	CRD-FA

ENP 2021

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POLITIQUE

Ministre de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Centre Recherche et Développement des Forces Aériennes

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Thème

Étude du procédé de colmatage de l'Aluminium anodisé en utilisant des nouvelles solutions de colmatage plus respectueuses de l'environnement

Présenter par : M. DAHMANI Ennadhira et Mme. SATTOUF Yamna

Sous la direction de M. DJEGHLAL Mohamed EL Amine Pr\ENP

Et M. SALHI Hichem MCB\CRD-FA

Présenté et soutenu publiquement le (11/07/2021)

Composition du Jury :

Président	M. K.ABADLI	MAA	ENP
Examineur	M. F.AIOUAZ	MCB	DRD-FN
Examineur	M. I.MERKHOUSA	Master	CRD-FA

ENP 2021

Dédicace DAHMANI Ennadhir

À mes chères parents, mon frère, mes sœurs, T-SLX SCQ, Farid, Bilel, Amdjed, Wassim, Sofiane, Anis et tous mes autres amis, merci d'avoir toujours cru en moi, merci pour votre amour, vos encouragements, votre soutien et votre présence tout au long de mes études, merci de m'avoir donné la chance de devenir celui que je suis aujourd'hui.

À toute ma famille, tous les étudiants de ma promotion et toutes les personnes que j'ai connu durant mon parcours.

À L'ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.

Dédicace SATTOUF Yamna

**À ma chère mère SOUKANE Saida la Femme forte et tendre qui a toujours cru en moi et grâce à qui je suis la femme que je suis aujourd'hui.
À mon père SATTOUF Samir un homme admirable au côté de qui j'ai énormément appris.
À mes frères Hichem et Diab qui ont toujours étaient mon plus grand exemple.**

À toute ma famille et mes amis qui m'ont soutenu et cru en moi durant mon parcours.

À Fadia , Widad , Fedoua ,Bushra, Fayçal, Moise ,Idir et François avec qui j'ai pu passer des moments de joie inoubliable.

À L'ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.

Remerciements

Tout d'abord, on remercie le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné l'occasion, la volonté et le courage, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés et accomplir le présent travail.

Ce mémoire n'aurait pas pu être réalisé sans la contribution de nombreuses personnes à qui on tient à exprimer toute notre reconnaissance par ces quelques lignes.

On adresse nos sincères remerciements, et notre profonde reconnaissance au Professeur DJEGHLAL et Dr. SALHJ, pour leur très grande implication dans l'orientation de ce mémoire, pour leurs conseils avisés, et surtout pour leur enthousiasme et encouragements incessants. Comme on tient à souligner leurs grandes qualités tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

On adresse notre sincère gratitude aux membres du jury : M. K.ABADIJ qui nous a fait l'honneur de présider le comité, M. F.AJOUAZ et J. MERKHOUFA pour avoir accepté d'examiner ce travail.

On souhaite adresser nos vifs remerciements et exprimer toute notre forte reconnaissance et notre sincère gratitude aux membres du laboratoire de corrosion et protection du Centre de recherche et développements aéronautiques et cela spécialement à Madame HADDAOUJ et pour avoir apporté une contribution active à l'encadrement de ce travail.

On aimerait remercier vivement le CRD-FA pour les moyens mis à notre disposition, à travers ses responsables.

On aimerait remercier tous nos enseignants, pour leurs gros efforts afin de nous assurer une formation de qualité.

Et tous ceux qui ont participé de loin ou de près à ce travail.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة سبائك الألومنيوم وعلى وجه الخصوص سبائك 2024. المعالجة السطحية الأكثر استعمالاً لهذه السبائك هي المعالجة الكهروكيميائية بأكسيد الكبريت وهي عبارة عن تحويل كهروكيميائي لسطح الركيزة مما يؤدي إلى ترسب أكثر أهمية ومقاومة وأكثر سمكاً من الطبقة المكونة بشكل طبيعي. يتبع هذا العلاج عموماً العملية المعروفة باسم "الانسداد" والتي تتمثل في تقوية هذه الطبقة من أكسيد الألومنيوم عن طريق ملء مساماتها. إن الهدف الرئيسي من هذا العمل هو إيجاد حل لاستبدال الكروم سداسي التكافؤ، وهو عنصر سرطاني للبشر، والذي يستخدم أثناء عملية الانسداد مع ERMAero. لهذا الغرض، قمنا بتطوير عملية انسداد جديدة تعتمد على كبريتات السيريوم والتي تعتبر أكثر صداقة للبيئة ولكنها تنتمي أيضاً إلى أملاح السيريوم، مثبطات واعدة جداً. الكلمات المفتاحية: سبائك الألومنيوم، سبائك 2024، المعالجة السطحية، المعالجة الكهروكيميائية بأكسيد الكبريت، الانسداد، الكروم سداسي التكافؤ، كبريتات السيريوم.

ABSTRACT

In the present work, we got interested in the case of **aluminum alloys** and more particularly in **the alloy 2024**.

The most commonly used **surface treatment** for these alloys is **sulfuric anodization** which is an electrochemical conversion of the substrate surface giving rise to a deposit that is more important, resistant and thicker than the naturally formed layer. This treatment is generally followed by the process known as « **Sealing** » which consists in reinforcing this layer of aluminium oxide by filling its porosities.

The main objective of this work was to find a solution to substitute **hexavalent chromium**, a carcinogenic element for humans, which is used during the **Sealing** process with ERMAero.

For this purpose, we have developed a new sealing process based on **cerium sulphate** which is more environmentally friendly but also belongs to the cerium salts, very promising inhibitors.

Key words: Aluminum alloys, Alloy 2024, Surface treatment, Sulfuric anodization, Sealing, Hexavalent chromium, Cerium sulfate.

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés au cas des **alliages d'aluminium** et plus particulièrement à **l'alliage 2024**.

Le traitement de surface le plus couramment employé pour ces alliages est **l'anodisation sulfurique** qui est une conversion électrochimique de la surface du substrat donnant naissance à un dépôt plus important, résistant et plus épais que la couche formée naturellement. Ce traitement est généralement suivi du procédé dit de « **Colmatage** » qui consiste à renforcer cette couche d'oxyde d'aluminium par remplissage de ses porosités.

Ce travail avait pour objectif essentiel, de trouver une solution pour substituer **le chrome hexavalent** un élément cancérigène pour l'homme qui est utilisé lors du procédé de **Colmatage** à l'ERMAéro.

Pour cela, nous avons développé un nouveau procédé de colmatage à base **de sulfate de cérium** qui est plus respectueux de l'environnement mais aussi qui fait partie des sels de cérium, des inhibiteurs très prometteur.

Mots clés : Alliages d'aluminium, l'alliage 2024, Traitement de surface, Anodisation sulfurique, Colmatage, Chrome hexavalent, Sulfate de Cérium.

Table des matières

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Symboles

INTRODUCTION GÉNÉRALE.	14
I CHAPITRE 1 L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES	16
I.1 Introduction.....	17
I.2 Caractéristique générale de l'aluminium	17
I.2.1 Légèreté.....	17
I.2.2 Conductivité électrique et thermique	17
I.2.3 Tenue à la corrosion	17
I.2.4 Aptitude aux traitements de surface	18
I.2.5 Diversité des alliages d'aluminium	18
I.2.6 Recyclage	19
I.3 Traitement thermique des alliages d'aluminium	19
I.3.1 Les alliages non thermodurcissables (pour les séries 1xxx, 3xxx et 5xxx)	19
I.3.2 Les alliages à durcissement structural (pour les séries 2xxx, 6xxx et 7xxx) ..	20
I.4 L'évolution de l'aluminium pour les besoins de l'aviation	20
I.5 Alliage d'aluminium 2024	21
I.6 L'influence du cuivre en l'élément d'alliage	22
I.7 Microstructure de l'alliage d'aluminium 2024	22
II CHAPITRE 2 CORROSION DE L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES.....	24
II.1 Introduction	25
II.2 Les réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium	25
II.3 Structure du film d'oxyde.....	26
II.4 Diagramme de Pour Baix E-pH De L'aluminium dans l'eau.....	27

II.5 Effet des chlorures sur l'aluminium	29
II.6 Les formes de corrosion de l'aluminium.....	29
II.6.1 La corrosion galvanique.....	29
II.6.2 La corrosion inter granulaire.....	30
II.6.3 Corrosion caverneuse.....	31
II.6.4 Corrosion filiforme	31
II.6.5 Corrosion sous contrainte	32
II.6.6 Corrosion uniforme.....	32
II.6.7 Corrosion feuilletant	32
II.6.8 La corrosion par piqûres	32
II.6.8.1 L'amorçage	33
II.6.8.2 La propagation	35
III CHAPITRE 3 ANODISATION ET COLMATAGE	38
III.1 Introduction	39
III.2 Principe d'anodisation.....	39
III.2.1 Anodisation de type barrière	41
III.2.2 Anodisation de type poreux.....	42
III.3 Principaux procédés d'anodisation	44
III.3.1 L'anodisation sulfurique.....	44
III.3.1.1 Paramètre d'anodisation sulfurique	44
III.3.1.2 Aptitude d'alliage de la série 2XXX à l'anodisation sulfurique.....	45
III.3.2 L'anodisation chromique.....	45
III.3.3 L'anodisation dure.....	45
III.3.4 L'anodisation barrière	45
III.3.5 L'anodisation en milieu oxalique	45
III.4 Principe de colmatage	46
III.4.1 Mécanisme du colmatage hydrothermal.....	46

III.4.2 Facteurs contrôlant la qualité du colmatage hydrothermal.....	47
III.4.2.1 Nature de la couche anodique	47
III.4.2.2 Qualité d'eau de colmatage.....	48
III.4.2.3 Paramètre expérimentaux.....	48
III.4.2.4 Les additifs (les inhibiteurs)	48
IV CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	52
IV.1 Introduction.....	53
IV.2 Composition chimique du matériau	53
IV.3 Échantillonnage.....	54
IV.4 Polissage	55
IV.5 Préparation de la surface	55
IV.5.1 Dégraissage	55
IV.5.2 Décapage	56
IV.5.3 Blanchiment	56
IV.6 Élaboration des couches anodiques	57
IV.6.1 Paramètres d'anodisation	58
IV.7 Colmatage des couches anodiques.....	58
IV.7.1 Paramètres de Colmatage	58
IV.7.2 Protocole de régulation du pH.....	59
IV.8 Méthode de caractérisation	60
IV.8.1 Méthode de caractérisation électrochimiques	60
IV.8.1.1 La cellule électrochimique.....	60
IV.8.1.2 Le suivi du potentiel d'abandon	60
IV.8.1.3 La voltapérométrie.....	61
IV.8.2 Méthode de caractérisation métallographique.....	61
IV.9 Étude de vieillissement	63

V CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	64
V.1 Introduction	65
V.2 Caractérisation électrochimique	65
V.2.1 Optimisation du procédé de colmatage à base de sulfate de Cérium	65
V.2.1.1 Optimisation de la concentration de sulfate de Cérium	65
V.2.1.2 Optimisation du temps de colmatage	68
V.2.1.3 Optimisation de la température de colmatage.....	72
V.2.2 Étude du vieillissement.....	76
V.2.2.1 Étude du vieillissement pour le sulfate de cérium	76
V.2.2.2 Étude du vieillissement pour le bichromate de potassium.....	78
V.2.2.3 Étude comparative.....	80
V.3 Caractérisation métallographique.....	81
V.3.1 Analyse de la couche anodique non colmatée	81
V.3.2 Analyse de la couche anodique colmatée à l'eau	82
V.3.3 Analyse de la couche anodique colmatée au bichromate de potassium	83
V.3.4 Analyse de la couche anodique colmatée au sulfate de cérium.....	84
CONCLUSION GÉNÉRALE	85
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	87

Liste des Figures

<i>Figure I.1 :Particules intermétalliques grossières dans l'alliage 2024 T351 – particules de type Al-Cu-Mg en noir, particules de type Al-Cu-Mn-Fe en gris [20].....</i>	<i>23</i>
<i>Figure II.1 : Le mécanisme de dissolution de l'aluminium précipitant Al(OH)₃ [11]</i>	<i>25</i>
<i>Figure II.2 : couche d'oxyde naturel.</i>	<i>26</i>
<i>Figure II.3: Diagramme E-pH pour l'aluminium. [15].....</i>	<i>28</i>
<i>Figure II.4: L'influence des éléments d'alliages sur le potentiel de dissolution des alliages d'aluminium. [16].....</i>	<i>28</i>
<i>Figure II.5: la corrosion galvanique dans un milieu NaCl. [11].....</i>	<i>30</i>
<i>Figure II.6: Microstructure des alliages à durcissement structural après traitement de vieillissement. [21].....</i>	<i>31</i>
<i>Figure II.7 : Corrosion caverneuse. [22].....</i>	<i>31</i>
<i>Figure II.8 : Corrosion uniforme. [22].....</i>	<i>32</i>
<i>Figure II.9 : Corrosion par piqûre. [22].....</i>	<i>33</i>
<i>Figure II.10 : Mécanisme général de la corrosion par piqûre en milieu chloruré neutre aéré. [21].....</i>	<i>34</i>
<i>Figure II.11 : Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium. [5] ...</i>	<i>35</i>
<i>Figure III.1 : Schéma d'un système de protection utilisé dans l'industrie aéronautique.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure III.2 : Anodisation de l'aluminium.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure III.3 : a) Réponse en tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constante.....</i>	<i>42</i>
<i>b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière. [35].....</i>	<i>42</i>
<i>Figure III.4 : Représentation schématique d'une couche d'anodisation de type poreux formée sur de l'aluminium pur. [29].....</i>	<i>43</i>
<i>Figure III.5 : Représentation schématique du mécanisme de colmatage. [42].....</i>	<i>47</i>
<i>Figure IV.1 : SPECTROLAB.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure IV.3 : Échantillons.</i>	<i>54</i>
<i>Figure IV.2 : Une plaque d'Al 2024 rectangulaire.</i>	<i>54</i>
<i>Figure IV.4 : Polisseuse.</i>	<i>55</i>
<i>Figure IV.5 : Schéma de préparation de la surface.</i>	<i>56</i>

<i>Figure IV.6 : Dispositif expérimental d'anodisation.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure IV.7 : Dispositif de colmatage.</i>	<i>58</i>
<i>Figure IV.8 :Dispositif de régulation du pH.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure IV.9 : Dispositif de la chaine électrochimique.</i>	<i>60</i>
<i>Figure IV.10 : Droites de Tafel.</i>	<i>61</i>
<i>Figure IV.11 : Dispositif de caractérisation métallographique.</i>	<i>62</i>
<i>Figure V.1 L'évolution du potentiel libre pendant 1 h d'immersion dans 35 g/l NaCl pour différentes concentrations de Ce(SO₄)₂,4H₂O.</i>	<i>66</i>
<i>Figure V.2 : Courbes de polarisation des échantillons anodisés et colmatés pour différentes concentrations de Ce(SO₄)₂,4H₂O dans 35 g/l NaCl.</i>	<i>67</i>
<i>Figure V.3 : Histogramme représentatif du tableau regroupant les densités de courant de corrosion en fonction de la concentration du Sulfate de Cérium.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure V.4 : L'évolution du potentiel libre pendant 1 h d'immersion dans 35 g/l NaCl pour différents temps de colmatage à base de Ce(SO₄)₂,4H₂O.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure V.5 : Courbes de polarisation des échantillons anodisés et colmatés pour différents temps de Ce(SO₄)₂,4H₂O dans 35 g/l NaCl.....</i>	<i>70</i>
<i>Figure V.6 : Histogramme représentatif du tableau regroupant les densités de courant de corrosion en fonction du temps de colmatage à base de Sulfate de Cérium.</i>	<i>70</i>
<i>Figure V.7 : Courbes de polarisation en fonction du potentiel libre dans 35 g/l NaCl pour 40 min,50min et 60min de colmatage à base de Ce(SO₄)₂,4H₂O.....</i>	<i>71</i>
<i>Figure V.8 : L'évolution du potentiel libre pendant 1 h d'immersion dans 35 g/l NaCl pour différentes températures de colmatage à base de Ce(SO₄)₂,4H₂O.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure V.9 : Courbes de polarisation des échantillons anodisés et colmatés pour différentes températures de colmatage à base de Ce(SO₄)₂,4H₂O.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure V.10 : Histogramme représentatif du tableau regroupant les densités de courant de corrosion en fonction de la température du colmatage à base de Sulfate de Cérium.</i>	<i>74</i>
<i>Figure V.11 : Courbes de polarisation en fonction du potentiel libre dans 35 g/l NaCl pour des températures 85°C et 98°C de colmatage à base de Ce(SO₄)₂,4H₂O.....</i>	<i>74</i>
<i>Figure V.12 : Courbes de polarisation en fonction de potentiel libre dans 35 g/l d'NaCl avec les paramètres optimisés de chaque inhibiteur.</i>	<i>75</i>
<i>Figure V.13 : Courbes de polarisation en fonction du potentiel d'abandon dans 35 g/l de NaCl pour différentes durées de vieillissement.</i>	<i>76</i>

<i>Figure V.14 : Courbes de polarisation en fonction du potentiel d'abandon dans 35 g/l de NaCl pour différentes durées de vieillissement.</i>	<i>78</i>
<i>Figure V.15 : L'évolution de Icorr de la couche anodisée et colmatée à base de sulfate de cérium en fonction du temps de vieillissement.</i>	<i>80</i>
<i>Figure V.16 : l'évolution de Icorr de la couche anodisée et colmatée à base de bichromate de potassium en fonction du temps de vieillissement.</i>	<i>80</i>
<i>Figure V.17 : Coupe transversale de la couche anodique de l'alliage d'aluminium 2024 non colmatée.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure V.18 : Coupe transversale de la couche anodique colmatée à l'eau.</i>	<i>82</i>
<i>Figure V.19 : Coupe transversale de la couche anodique de l'alliage d'aluminium 2024 colmatée au bichromate de potassium.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure V.20 : Coupe transversale de la couche anodique de l'alliage d'aluminium 2024 colmatée au sulfate de cérium.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure V.21 : Histogramme représentatif des tailles des couches anodisées et/ou colmatées pour chaque inhibiteur.</i>	<i>84</i>

Liste des Tableaux

<i>Tableau I.1 : Familles d'alliages d'aluminium selon l'élément d'alliage majoritaire</i>	19
<i>Tableau I.2 : les alliages les plus couramment utilisés selon l'industrie. [7]</i>	21
<i>Tableau I.3 : La composition chimique de l'alliage 2024.</i>	21
<i>Tableau I.4: les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium</i>	22
<i>Tableau II.1 : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées.</i>	37
<i>Tableau IV.1 : Composition chimique de l'alliage aluminium 2024 utilisé.</i>	54
<i>Tableau IV.2 : Composition chimique nominale de l'alliage aluminium 2024.</i>	54
<i>Tableau II.3 : Paramètres d'anodisation sulfurique.</i>	58
<i>Tableau III.4: Paramètres de colmatage.</i>	59
<i>Tableau V.1 : Densités de courant de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur sulfate de cérium.</i>	67
<i>Tableau V.2 : Densités de courant de corrosion en fonction du temps de colmatage.</i>	70
<i>Tableau V.3 : Densités de courant de corrosion en fonction de température de colmatage.</i>	74
<i>Tableau V.4 : Densités de courant de corrosion en fonction du temps de vieillissement.</i>	76
<i>Tableau V.5 : Densités de courant de corrosion en fonction du temps de vieillissement.</i>	78

Liste des Symboles

s	Seconde
min	Minute
h	Heure
g	Gramme
l	Litre
ml	Millilitre
Km	Kilomètre
dm	Décimètre
cm	Centimètre
mm	Millimètre
µm	Micromètre
M	Molaire
A	Ampère
mA	Milliampère
V	Volt
mV	Millivolt
°C	Degré Celsius
MPa	Méga Pascal
Rp	Limite conventionnelle de l'élasticité
Rm	Résistance à la traction
T4	Traitement de maturation
T6	Traitement de Revenu
AP	Aucune piqûration
NC	Non Colmatée

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les alliages d'aluminium des séries 2XXX occupent une place très importante dans l'industrie aéronautique, ces alliages sont utilisés dans la structure des ailes et fuselages des avions civils et militaires, Ils possèdent une faible masse volumique qui constitue un atout pour la réduction de masse des avions. En outre, ils présentent de hautes caractéristiques mécaniques ce qui permet leur utilisation en tant que matériaux de structure.

L'alliage d'Aluminium 2024 est néanmoins sensible, dans certains milieux, à différentes formes de corrosion localisées. Dans ce matériau, les particules intermétalliques sont souvent à l'origine de ces attaques de corrosion localisée qui sont en fait dues à des couplages galvaniques entre la matrice, les particules et la zone adjacente à ces particules.

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

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

L'anodisation est un traitement électrochimique qui permet d'augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde naturelle présente à la surface du substrat lui conférant ainsi des propriétés fonctionnelles intéressantes. La gamme d'anodisation utilisée actuellement par ERMAéro dans le traitement des pièces en alliage d'aluminium 2024 est une anodisation en milieu sulfurique de type poreux qui a un effet négatif sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

Le colmatage est un processus complémentaire à l'anodisation qui a pour but de colmater la couche anodique poreuse et renforcer sa résistance à la corrosion.

Notre étude a pour objectif de mettre au point et de caractériser un nouveau procédé de colmatage à base de sulfates de cérium de l'alliage d'aluminium 2024 anodisé, compatible de surcroît avec les nouvelles normes en matière d'environnement. Les directives européennes présentent que l'utilisation des composés à base de chrome hexavalent doit être réduite, voire supprimée dans un avenir très proche, car ceux-ci ont été reconnus cancérigènes pour l'Homme et toxiques pour l'environnement. De nombreux travaux ont été réalisés ces dernières années mais, aujourd'hui, la plupart des solutions de substitution ne présentent pas le même niveau de performances que les procédés à base de chrome hexavalent.

Parmi les inhibiteurs les plus prometteurs on a les sels de cérium : les nitrates de cérium, les acétates de cérium et **le sulfate de cérium** sur lequel se basera notre étude.

Pour ce faire, il a été nécessaire d'optimiser et de caractériser le procédé de colmatage à base de sulfates de cérium par différentes méthodes :

-La caractérisation électrochimique et le tracé des courbes de potentiel d'abandon et les courbes de polarisation qui nous permettront de connaître l'effet de cet inhibiteur.

-La caractérisation métallographique qui nous permettra de mesurer la taille de la couche anodique colmatée.

Ainsi, ce mémoire de thèse s'articule autour de cinq chapitres :

Les chapitres I, II, III présente une synthèse bibliographique permettant de faire un état de connaissances concernant les différents axes de notre thématique.

Chapitre I l'aluminium et ses alliages, les différentes caractéristiques de l'aluminium et plus précisément celle de l'alliage 2024.

Chapitre II la corrosion de l'aluminium, les différents types de corrosion et une recherche approfondie sur le mécanisme de corrosion par piqure.

Chapitre III anodisation et colmatage, où nous avons présenté les différents types d'anodisation et leur impact sur le colmatage, les différents types de colmatage et les paramètres influent ce procédé.

Chapitre IV méthodologie et techniques expérimentales, dans ce chapitre on a introduit les différents dispositifs et moyens expérimentaux que nous avons utilisés durant notre étude.

Chapitre V résultats et discussions, dans ce chapitre nous avons présenté et discuté les tracés des courbes de potentiel d'abandon et de polarisation et les mesures de la taille des couches anodisées et colmatées.

Une **conclusion générale** accompagnée des **perspectives** sont proposées, et finalisent l'ensemble de cette étude.

CHAPITRE 1
L'ALUMINIUM ET
SES ALLIAGES

I.1 Introduction

L'aluminium vient juste après le fer comme le métal le plus important du commerce. L'aluminium est également le troisième métal le plus abondant dans la croûte terrestre, presque deux fois plus abondant que le fer, le quatrième métal le plus abondant. L'aluminium pur a une résistance relativement faible. La densité de tous les alliages (99,65 à 99,99 %) est de l'ordre de 2,7 g/ml, soit le tiers de celle de l'acier. En plus du recyclage et des nouveaux procédés de fusion, l'aluminium a un coût relativement faible et ses alliages offrent un rapport résistance/poids élevé. Les sels d'aluminium ne nuisent pas à l'environnement ou aux écosystèmes et ne sont pas toxiques. L'aluminium et ses alliages sont non magnétiques et ont une conductivité électrique élevée, une conductivité thermique élevée, une réflectivité élevée et une action non catalytique. [1]

I.2 Caractéristique générale de l'aluminium

L'aluminium a été appelé « le métal magique » ou "The Wonder Métal". Cette place lui est dû pour la gamme très diversifiée des propriétés chimiques et mécaniques dont bénéficient le métal et ses alliages sous forme coulée ou forgée [2]:

I.2.1 Légèreté

L'aluminium est léger et de plus présente des caractéristiques mécaniques très élevées. Il constitue de ce fait 80% du poids des avions actuels. Il est très utilisé aussi dans les transports terrestres rapides TGV et maritimes, et de plus en plus dans l'automobile. Bien que, en tonnage, la production d'aluminium ne représente qu'un peu plus de 2% de celles des aciers, ce métal (et les alliages qui en dérivent) arrive en seconde position en ce qui concerne la production et l'utilisation des matériaux métalliques. L'expérience montre que l'allégement obtenu avec une structure en alliage d'aluminium peut atteindre 50% par rapport à une structure équivalente en acier ordinaire ou en acier inoxydable.

I.2.2 Conductivité électrique et thermique

L'aluminium offre une excellente conductivité électrique pour un poids inférieur à celui du cuivre. C'est pour cela qu'on le retrouve de plus en plus pour les lignes à haute tension. A l'instar du cuivre, l'aluminium, en plus d'une bonne conductivité électrique procure également un fort pouvoir caloporteur ce qui explique par exemple sa présence dans les dispositifs de refroidissements. [3]

I.2.3 Tenue à la corrosion

L'aluminium et ses alliages ont en général une bonne tenue à la corrosion atmosphérique, en milieu marin, urbain, industriel. L'aluminium est utilisé de façon courante

par les architectes, aussi bien dans les édifices publics que pour les habitations individuelles. Tout en offrant de nombreuses possibilités de formes et de traitements de la surface, les structures de bâtiment en aluminium demandent peu d'entretien et résistent bien dans le temps. Cette bonne tenue à la corrosion alliée à sa faible densité lui a permis un développement des applications de l'aluminium dans le bâtiment. Les utilisateurs disposent ainsi :

- d'une durée de vie des équipements accrue. Il n'est pas rare en effet de trouver intacts des toitures, des bardages, des équipements de ports de plaisance, des bateaux..., vieux de plusieurs décennies.

- d'un entretien facilité, même sans protection ad hoc (ni peint, ni anodisé).

- d'une esthétique pérenne. Les produits de corrosion de l'aluminium sont blancs et propices à l'enduction d'une peinture. [4]

I.2.4 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, [5]

- 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 par anodisation puis colmatage,

I.2.5 Diversité des alliages d'aluminium

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer une gamme étendue de nuances, bien adaptée aux utilisations envisagées.

Tellement nombreux, les alliages d'aluminium sont regroupés conformément à une nomenclature rigoureuse et complexe. Ainsi le métal pur non allié constitue la série 1000 et les autres séries dépendent de la nature de l'élément d'alliage principal (2000 pour le Cu, 3000 pour le Mn, 4000 pour le Si, 5000 pour le Mg, 6000 pour le Mg et le Si, 7000 pour le Zn). D'une famille à une autre les propriétés caractéristiques sont très variables : les alliages de la famille 5000 sont soudables résistants à la corrosion tandis que ceux de la famille 2000 ont des caractéristiques mécaniques plus élevées, mais sans possibilité de soudage par les procédés classiques, et avec une sensibilité marquée à la corrosion atmosphérique. [6]

Les alliages de la série 3000 (composant du radiateur de chauffage automobile) se caractérisent par :

- une résistance mécanique faible mais qui peut être augmentée par écrouissage, ou addition de magnésium,

- une bonne aptitude à la mise en forme, au soudage et au brasage, - une excellente résistance à la corrosion dans des conditions normales d'utilisation. [4]

Tableau I.1 : Familles d'alliages d'aluminium selon l'élément d'alliage majoritaire

Série	Éléments d'alliage principal
1XXX	Aucun (Al > 99 %)
2XXX	Cuivre
3XXX	Manganèse
4XXX	Silicium
5XXX	Magnésium
6XXX	Magnésium + Silicium
7XXX	Zinc + Magnésium
8XXX	Divers

I.2.6 Recyclage

L'aluminium est un des métaux dont le recyclage est le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. La refusions de l'aluminium ne représente 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 des ferrailles. [7]

I.3 Traitement thermique des alliages d'aluminium

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques de certain alliage d'aluminium ont procédé à un traitement thermique, on distingue deux catégories selon les familles d'alliages.

I.3.1 Les alliages non therm durcissables (pour les séries 1xxx, 3xxx et 5xxx)

Les alliages non traités thermiquement sont renforcés par le travail à froid. Le travail à froid se produit pendant les méthodes de laminage, filage ou pliage. C'est l'action de « travailler » le métal pour le rendre plus fort. Par exemple, lorsque l'aluminium est aplati, il devient plus fort puisque les grains sont déformés. Les éléments d'alliage comme le magnésium intensifient cet effet, ce qui entraîne une résistance encore plus élevée. [7]

I.3.2 Les alliages à durcissement structural (pour les séries 2xxx, 6xxx et 7xxx)

Afin d'améliorer la résistance mécanique de ces alliages, des traitements thermiques et/ou mécaniques sont effectués. Pour les alliages non trempant, l'écrouissage est le seul traitement permettant de les durcir. La déformation plastique s'accompagne de la formation de dislocations qui vont interagir entre elles et avec les interfaces (joints de grains par exemple). Pour les alliages à durcissement structural, une série de traitements thermomécaniques permet de faire précipiter des phases durcissantes. Ces phases vont perturber le mouvement des dislocations et ainsi permettre l'amélioration de propriétés mécaniques de l'alliage. [8]

I.4 L'évolution de l'aluminium pour les besoins de l'aviation

Les performances aéronautiques n'ont cessé d'augmenter après la Première guerre mondiale grâce notamment à l'intérêt de l'armée pour les avions. Leur rayon d'action s'agrandit ; en 1930 le Breguet XIX (le Point d'interrogation) est le premier avion à traverser l'Atlantique d'Est en Ouest. Les vitesses atteignant déjà 350km/h augmentent en 1936 jusque 450km/h avec le Messerschmitt 109 et le Heinkel 112. Il est alors nécessaire pour le domaine de l'aluminium de s'adapter et de fournir des alliages résistants, d'essayer de prévoir leur comportement et des caractéristiques auxquelles les ingénieurs aéronautiques puissent se fier. Par la suite, l'augmentation de la demande de matériaux pour la construction d'avions de guerre durant la Seconde Guerre mondiale a également incité le domaine de l'aluminium à trouver des solutions pour augmenter la cadence de production. [9]

Les Critère de choix de matériaux dans l'industrie aéronautique sont :

- La légèreté.
- Les caractéristiques mécaniques.
- Mise en forme.
- Usinage.
- Aptitude aux traitement de surface.
- Tenue à la corrosion.

Le tableau suivant montre les alliages les plus couramment utilisés selon l'industrie :

Tableau I.2 : les alliages les plus couramment utilisés selon l'industrie. [7]

Industries	Les alliages surtout utilisés
Ferroviaire	5XXX/6XXX 5052, 5083, 5086, 5059 5383, 5454, 6061, 6082
Terrestre	5XXX/6XXX 5052, 6061, 6063,6082
Maritime	5XXX/6XXX 5052, 5083, 5086,6061, 6063, 6071
Aéronautique	2XXX/7XXX 2024,2026, 7050, 7075
Ponts et passerelles	6XXX 6063
Bâtiments et construction	1XXX/3XXX/5XXX/6XXX 6063
Solaire	6XXX 6061, 6063, 6162
Éolienne	6XXX 6061,6063

I.5Alliage d'aluminium 2024

L'alliage d'aluminium 2024 est utilisé dans les structures d'ailes et de fuselages en raison des fortes contraintes auxquelles ces composants sont soumis lors de leurs utilisations. L'alliage 2024 T4 est également utilisé pour la réparation et la restauration en raison de sa finition brillante. C'est un matériau dont les principaux éléments d'alliage sont le cuivre et le magnésium. D'autres éléments sont également présents en faible quantité tels que le fer, le manganèse, le silicium ou le zinc. La composition chimique de l'alliage 2024 est présentée dans le **Tableau I.3**.

Tableau I.3 : La composition chimique de l'alliage 2024.

Élément	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr+Ti
2024	base	<0,5	<0,5	3,8-4,9	0,3-0,9	1,2-1,8	<0,1	<0,25	<0,2

I.6L'influence du cuivre en l'élément d'alliage

Le cuivre est utilisé comme principal élément d'alliage et permet d'augmenter les propriétés mécaniques de l'aluminium, en effet avec l'addition du cuivre on obtient les spécificités qui suivent [5] :

- Un alliage a durcissement structurale.
- Amélioration des caractéristiques mécanique.
- Diminution de la résistance à la corrosion.
- Diminution de la conductivité électrique.
- Facilité d'usinage.
- Amélioration de la tenue au fluage.
- Rend le soudage très difficile.
- Mise en forme possible sur état recuit ou sur trempe fraîche.
- Bonne aptitude aux traitements de surface.

Amélioration des caractéristiques mécaniques :

Comme on peut le voir dans le tableau suivant **tableau I.4** il y'a une amélioration minium de 50% pour la limite conventionnelle d'élasticité $R_{p0,2}(\text{MPa})$ entre l'aluminium pur et la série 2XXX de l'alliage d'aluminium, et plus de 60% d'augmentation de la résistance à la traction $R_m(\text{MPa})$.

Tableau I.4: les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium

Série	Élément d'alliage	Limite conventionnelle d'élasticité $R_{p0,2}(\text{MPa})$	Résistance à la traction $R_m(\text{MPa})$
1XXX	Aucun	40 - 150	90 - 190
2XXX	Cuivre	280 – 500	400 - 550

I.7Microstructure de l'alliage d'aluminium 2024

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

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

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

Généralement, les particules intermétalliques Al-Cu et Al-Cu-Mg correspondent aux composés intermétalliques Al_2Cu (phase θ) et Al_2CuMg (phase S), respectivement. C'est la précipitation de ces intermétalliques qui confère d'excellentes propriétés mécaniques aux alliages 2024. L'addition de silicium et de manganèse favorise la formation de composés quaternaires. Par dispersion, ces derniers améliorent les propriétés mécaniques de la matrice. Par contre, la présence de fer est souvent nuisible. La formation de $CuFeAl_7$ diminue la quantité de cuivre participant au durcissement structural. Cependant, si, en plus du fer, on ajoute du nickel, la formation du composé Al_9FeNi , confère à l'alliage une bonne tenue mécanique jusqu'à 230 °C. [10]

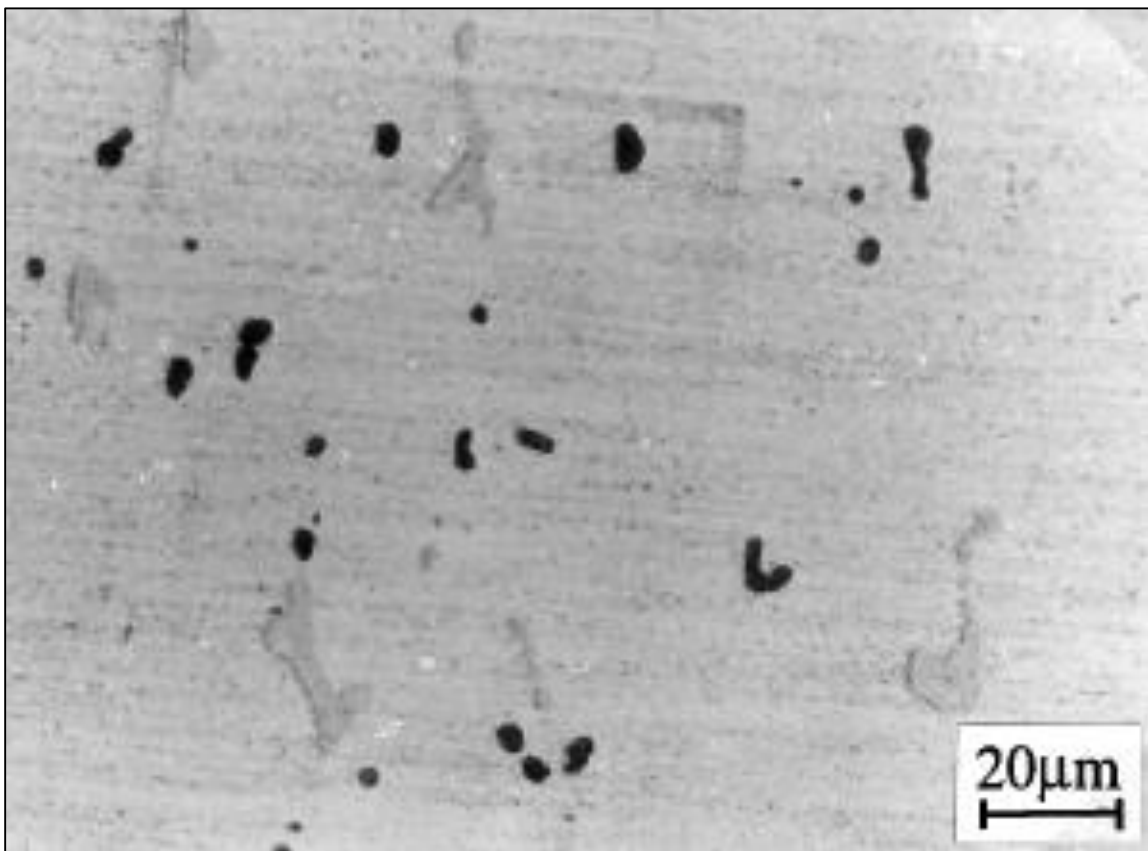


Figure I.1 : Particules intermétalliques grossières dans l'alliage 2024 T351 – particules de type Al-Cu-Mg en noir, particules de type Al-Cu-Mn-Fe en gris [20]

CHAPITRE 2

CORROSION DE

L'ALUMINIUM ET

SES ALLIAGES

II.1 Introduction

La corrosion est la dégradation d'un matériau en raison de son interaction avec l'environnement. La Corrosion peut avoir lieu sur n'importe quel matériau possible, qu'il s'agisse de métaux, de céramiques, de polymères ou de composites. Pour que la corrosion a lieu, sauf dans les polymères, il y'a quatre principaux éléments requis afin de composer une cellule de corrosion. Ces éléments fondamentaux sont (1) une anode, (2) une cathode, (3) un chemin électronique, et (4) un chemin ionique.

Dans ce chapitre nous allons étudier les réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium, son comportement électrochimique et les différentes formes de corrosion qui touche l'aluminium.

II.2 Les réactions électrochimiques de la corrosion de l'aluminium

La corrosion de l'aluminium est un processus électrochimique qui implique le transfert d'électrons. Les électrons sont transférés de l'anode, où se produit la dissolution de l'aluminium, à la cathode comme le montre la figure :

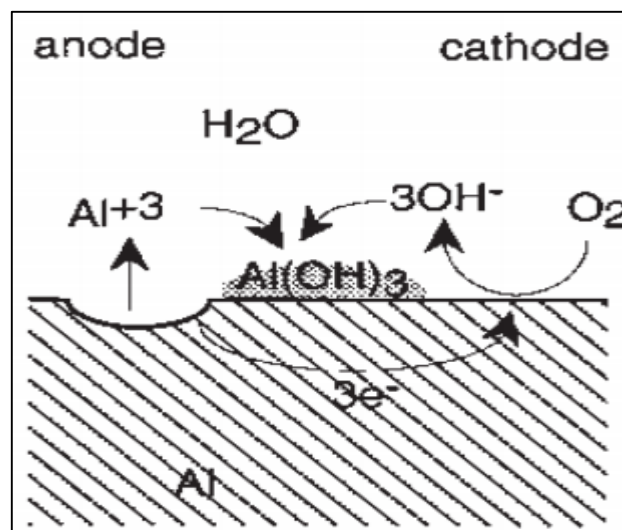
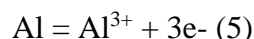
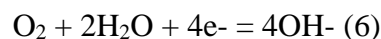


Figure II.1 : Le mécanisme de dissolution de l'aluminium précipitant $Al(OH)_3$ [11]

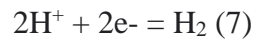
La réaction de dissolution anodique est montrée dans l'équation. (5) ci-dessous.



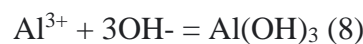
L'autre moitié est la réaction cathodique, qui consomme les électrons générés en raison de la dissolution anodique. Si l'oxygène est présent dans la solution, la réaction cathodique est représentée comme dans l'équation. (6).



Cette réaction provoque une augmentation du pH due à la production d'ions hydroxyle. On sait que la réduction de l'oxygène est rapide lorsqu'elle se produit sur des précipités de cuivre ou du fer et c'est pourquoi l'aluminium pur a une meilleure résistance à la corrosion que les alliages d'aluminium contenant la deuxième phase de particules. Dans les solutions désaérées, où l'oxygène est absent, la réaction cathodique dominante est la réduction de l'hydrogène comme indiqué dans l'équation. (7).



La réaction de dégagement d'hydrogène augmente également le pH. Une fois la dissolution effectuée, les produits ioniques réagissent pour former de l'hydroxyde d'aluminium gélatineux comme indiqué dans l'Eq. (8) et (9).



On le trouve à la surface de l'aluminium sous forme de poudre une fois séchée. Ainsi la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium conduit à l'acidification de la solution. [11]

II.3 Structure du film d'oxyde

La résistance à la corrosion de ces alliages est attribuée au fait qu'ils développent naturellement un oxyde film à leur surface dans des conditions atmosphériques normales [12] [13]. Le film d'oxyde est généralement de nature non uniforme, mince et non cohérente incolore est constitué de deux parties superposées dont l'épaisseur totale varie entre 4 et 10 nm

figure II.2 :

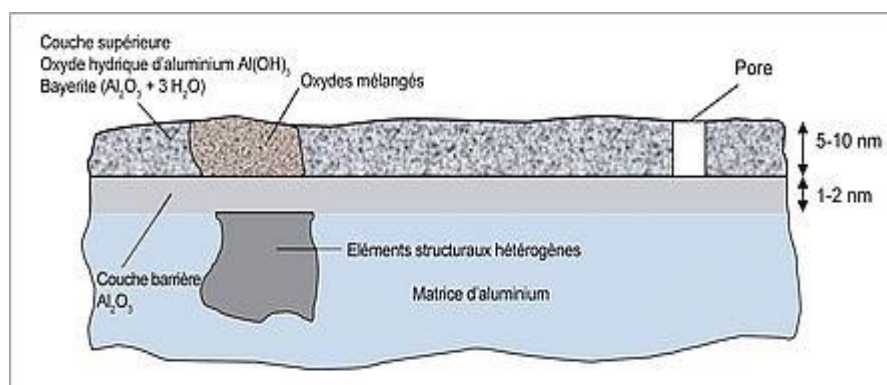


Figure II.2 : couche d'oxyde naturel.

La première est la couche barrière, compacte et amorphe, elle se forme dès que le métal entre en contact avec l'air ou un milieu oxydant, elle se forme très rapidement.

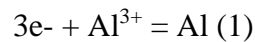
La seconde se place sur la première, elle se crée à partir de la couche barrière par des réactions avec le milieu extérieur, sa création prend plus de temps que la couche barrière elle peut atteindre des mois pour arriver à son épaisseur finale. [5]

II.4 Diagramme de Pour Baix E-pH De L'aluminium dans l'eau

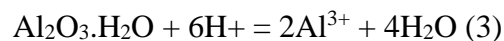
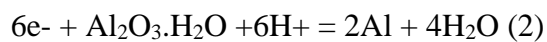
Le diagramme de Pour Baix pour le système aluminium-eau ne prend pas en compte la Possibilité de corrosion par piqûres qui est la forme la plus courante de corrosion de l'aluminium et ses alliages dans des environnements contenant des chlorures. La résistance générale à la corrosion de l'aluminium Peut être déterminé à l'aide d'un diagramme potentiel-pH dans lequel la réaction thermodynamique métal-eau sont représentés comme le montre la figure. Le diagramme montre essentiellement la thermodynamique des régions où le métal est sujet aux attaques de corrosion, les zones de passivité où la formation d'un Couche d'oxyde est possible, et des zones d'immunité où le métal est thermodynamiquement stable. [14]

Pour Alliages aluminium-cuivre, la corrosion par piqûres est la forme la plus courante de corrosion dans le chlorure moyen et se produit dans la zone passive, et ne peut donc pas être prédit à l'aide du diagramme potentiel-pH.

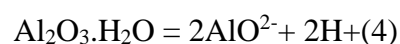
Certaines des principales réactions impliquées et pertinentes à la corrosion de l'aluminium dans l'eau de mer sont présentées Ci-dessous dans l'équation. (1-4).



L'aluminium pur dans l'eau de mer se trouve dans la région marquée comme « immune » sur le diagramme E-pH et n'est pas affecté par l'environnement d'eau de mer plus précisément NaCl vigoureux en dessous du potentiel de -1,8 V et d'un pH de 4.



L'oxydation de l'aluminium forme des espèces comme AlO^{2-} et Al^{3+} qui se trouvent dans la région marquée comme « Corrosion » du diagramme. Cela montre que ces espèces sont le résultat de divers phénomènes de corrosions se produisant à la surface de l'aluminium dans l'eau de mer. La formation d' AlO^{2-} se produit à un pH au-dessus de 9 tandis que la formation d' Al^{3+} se produit en dessous d'un pH de 4.



Malheureusement, les diagrammes E-pH n'ont pas beaucoup d'utilité pour prédire la corrosion de l'Al et de ses alliages, ce qui est souvent dû à des phénomènes de corrosion localisés.

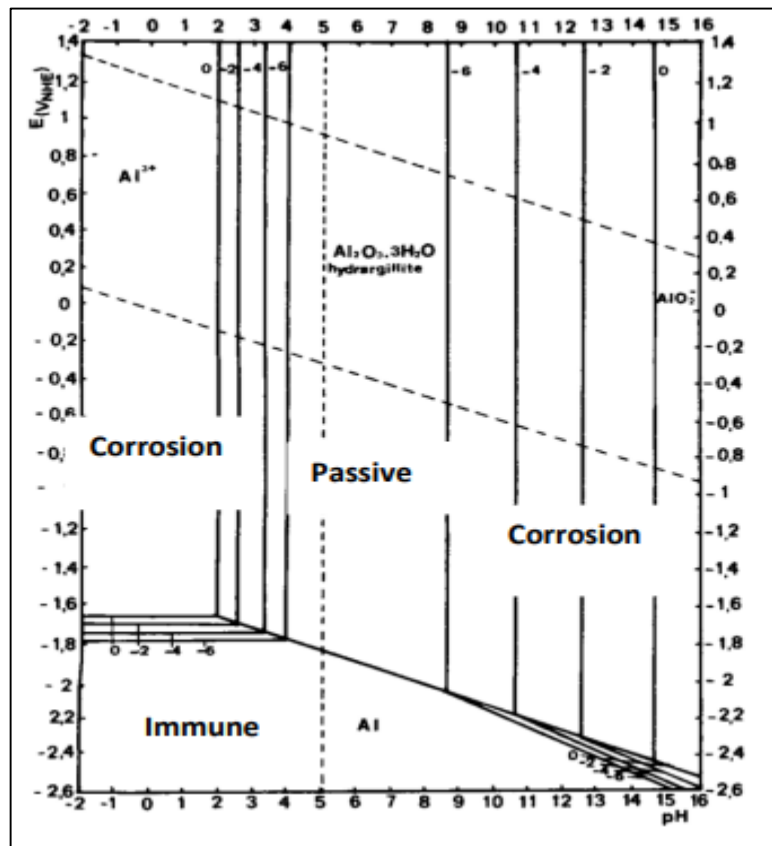


Figure II.3: Diagramme E-pH pour l'aluminium. [15]

Certain élément d'alliages renforce les propriétés protectrices de la couche d'oxyde et d'autres éléments tels que le cuivre en augmentant la conductivité électronique du film facilite les réactions avec le milieu extérieur et de ce fait diminue la résistance à la corrosion de cet alliage.

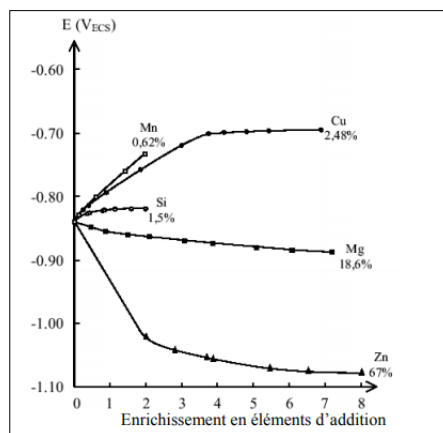
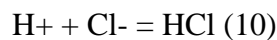


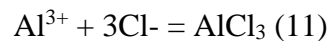
Figure II.4: L'influence des éléments d'alliages sur le potentiel de dissolution des alliages d'aluminium. [16]

II.5 Effet des chlorures sur l'aluminium

Les chlorures dissous dans l'eau peuvent entraîner une corrosion sévère de l'aluminium. Les chlorures augmentent la conductivité de la solution et ainsi aider à la dissolution de l'aluminium et de ses alliages. Les chlorures, étant plus petits que les ions hydroxyle, migrent plus rapidement et se combinent avec les ions aluminium dans la solution rendant la solution acide. Les noyaux chargés positivement attirent le négatif des ions de chlorure, qui augmentent l'acidité locale de l'électrolyte. La formation de l'acide chlorhydrique en raison de la migration du chlorure conduit à l'instabilité du film d'oxyde. La formation d'acide chlorhydrique est montrée dans l'éq. (10).



Ainsi, la corrosion par piqûres s'initie en raison de l'exposition de la surface de l'aluminium à environnement acide. L'aluminium se combine avec les chlorures dans les puits pour former du chlorure d'aluminium comme le montre l'éq. (11).



Les amas de chlorure se forment autour des cations aluminium et ceux-ci peuvent diffuser sur une courte distance puis réagir avec des ions hydroxyles ou de l'eau et précipiter sous forme d'hydroxyde d'aluminium comme indiqué dans l'éq. (12)



Par conséquent, ces ions chlorure sont libérés et ils retournent dans les fosses pour continuer la dissolution de l'aluminium. [17]

II.6 Les formes de corrosion de l'aluminium

Il existe plusieurs formes de corrosion de l'aluminium et la prédominance d'une forme de corrosion dans un métal sur une autre forme est dû à plusieurs facteurs s'accordant aux caractéristiques du métal lui-même ou bien du milieu ou condition d'emploi de celui-ci.

II.6.1 La corrosion galvanique

La corrosion galvanique est le type de corrosion le plus fréquent et le plus connu. Ce type de corrosion n'est cependant pas exclusif à l'aluminium et peut être présent, peu importe les métaux utilisés. Trois conditions doivent être réunies pour que la corrosion galvanique se forme. Premièrement, il doit y avoir deux métaux dont les potentiels de dissolution sont différents. Deuxièmement, les deux métaux doivent être en contact direct ou avoir un lien électrique entre eux. Finalement, les pièces doivent être dans une solution conductrice ; un électrolyte comme de l'eau de mer en est un bon exemple. Le potentiel de dissolution est un test standardisé qui permet de classer les métaux dans une échelle afin de comparer leur

aptitude à s'oxyder. Dans un test standardisé avec de l'eau de mer en mouvement et à 25 °C, l'électronégativité d'un aluminium 6061-T6 est de -740 mV tandis que celle d'un acier standard est de -610 mV. [18]

C'est-à-dire que lorsque toutes les conditions d'une corrosion galvanique sont présentes pour un assemblage impliquant un alliage d'aluminium 6061-T6 et un acier standard, l'aluminium s'oxydera. Afin d'éviter la corrosion galvanique, il suffit de rompre l'une des trois conditions. Il est possible de bloquer la corrosion galvanique en isolant l'une de l'autre, les deux pièces métalliques avec un élastomère ou en les isolant de l'électrolyte par un revêtement de surface, en utilisant deux pièces de même potentielle électrochimique ou en utilisant une anode sacrificielle. L'anode sacrificielle est une pièce dont l'électronégativité est très faible et qui sera oxydée avant les pièces que nous désirons protéger. [19]

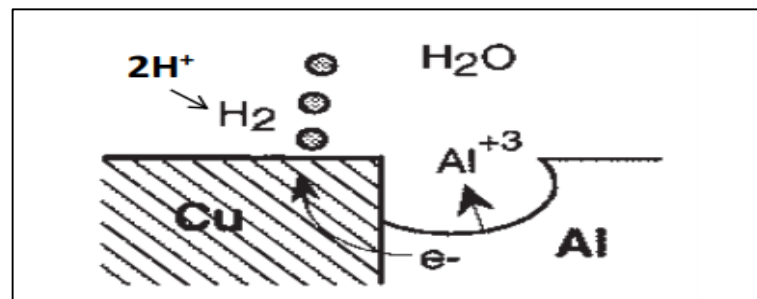


Figure II.5: la corrosion galvanique dans un milieu NaCl. [11]

II.6.2 La corrosion inter granulaire

La corrosion inter granulaire est une forme de corrosion localisée qui se propage selon les joints de grains du matériau. La profondeur de l'attaque peut être très importante et dégrader rapidement le cœur du matériau. Cela a pour conséquences de diminuer fortement les propriétés mécaniques du matériau et favoriser la croissance de fissures qui peuvent engendrer, dans le pire des cas, une rupture de la pièce en conditions de service. [20]

Ce type de corrosion survient principalement dans les alliages traités thermiquement et le plus souvent dans les séries 2000 et 7000. La corrosion inter granulaire survient lorsqu'il y a une différence de potentiel d'au moins 100 mV entre les joints de grain et les grains. Cette différence de potentiel survient lorsqu'il y a présence de précipité métallique aux joints de grain. Il est possible de minimiser la corrosion inter granulaire avec des traitements thermiques appropriés. [18]

Au voisinage du joint de grains, l'alliage présente trois zones différentes, comme le montre la Figure :

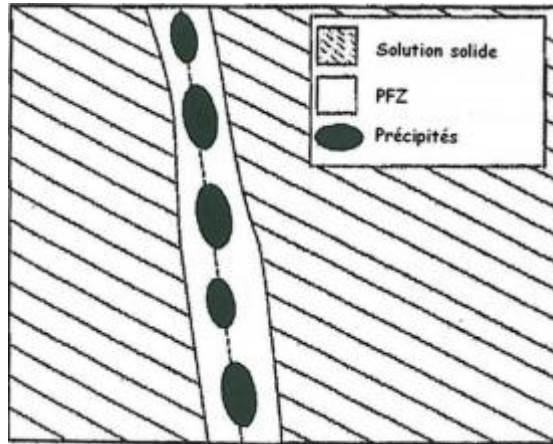


Figure II.6: Microstructure des alliages à durcissement structural après traitement de vieillissement. [21]

II.6.3 Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est localisée entre deux pièces assemblées. Cette corrosion survient lorsque de l'eau ou de l'humidité s'infiltré entre ces deux pièces et ne s'évacue pas suffisamment. Dans le cas de l'aluminium, la corrosion caverneuse ne se propage généralement pas en raison de la formation d'alumine qui obstrue les entrées d'eau et d'humidité. Cette corrosion est seulement perçue lorsque les pièces sont démontées. Pour éviter la corrosion caverneuse, il est recommandé de colmater les entrées avec un scellant et d'éviter les soudures discontinues. [19]

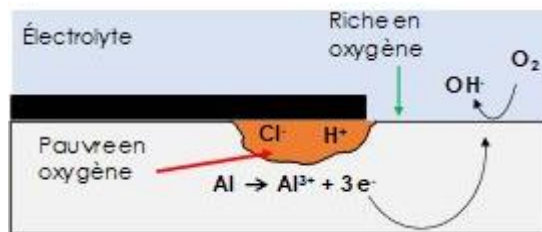


Figure II.7 : Corrosion caverneuse. [22]

II.6.4 Corrosion filiforme

La corrosion filiforme est spécifique aux pièces peintes. Cette corrosion survient lorsque la peinture est abimée et qu'un liquide corrosif, comme de l'eau de mer, s'infiltré entre l'aluminium et la peinture. Ce type de corrosion est principalement esthétique et l'attaque est superficielle. La corrosion se propage de quelques millimètres en filament sous la peinture. Lorsque la corrosion survient, l'oxydation prend de l'expansion et décolle la peinture. La corrosion filiforme apparaît sur les alliages d'aluminium à haute résistance mécanique comme les séries 3000, 5000 et 6000. Pour éviter cette corrosion, il est important de bien préparer et

de bien nettoyer les surfaces avant d'y appliquer la peinture. Il est aussi recommandé d'inspecter afin de s'assurer qu'elle a bien adhéré aux surfaces et aux arêtes vives. [5]

II.6.5 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte résulte de l'action combinée d'une contrainte (flexion, traction, résiduelle à la suite d'un traitement thermique), et d'un environnement corrosif. Chacun des paramètres pris isolément (contrainte ou milieu corrosif) n'aurait pas d'effets aussi importants. La propagation des fissures dues à la corrosion sous contrainte se fait toujours le long des joints de grains.

II.6.6 Corrosion uniforme

Ce type de corrosion est caractérisé par la formation de micro cratères, dont la dimension est de l'ordre du micromètre, ayant pour conséquence une perte d'épaisseur uniforme de la pièce, et ce, d'une façon continue dans le temps. Avec l'aluminium, ce type de corrosion est observé en présence de solutions fortement acides ou alcalines, ce qui fait en sorte que le film naturel d'oxyde se dissout plus rapidement qu'il ne se reforme. [5]

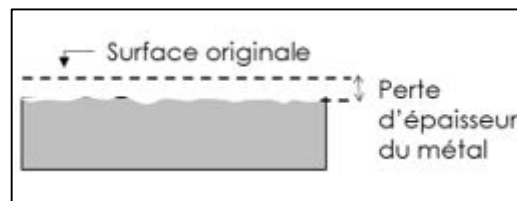


Figure II.8 : Corrosion uniforme. [22]

II.6.7 Corrosion feuilletant

Il s'agit d'une forme particulière de la corrosion inter granulaire qui se produit aux joints de grains qui ont été allongés par l'action du laminage ou du filage. Cette corrosion se propage dans des plans parallèles à la surface, entre lesquels subsistent des feuillettes d'aluminium non atteints. Les produits de corrosion formés se gonflent et repoussent les couches supérieures de métal, laissant ainsi paraître une délamination.

Les alliages d'aluminium contenant des éléments tels que le cuivre ou le groupe zinc-magnésium-cuivre sont les plus susceptibles à cette forme de corrosion. [23]

II.6.8 La corrosion par piqûres

Cette forme d'attaque se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste des mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage d'aluminium 2024 de la surface reste indemne. C'est l'un des modes de corrosion les plus critiques car l'aspect de surface n'est pas représentatif de la profondeur de la piqûre et donc de

l'endommagement réel de la structure. Ainsi, l'intégrité d'une structure peut être sévèrement affectée sans qu'une diminution sensible de poids ne soit remarquée. La sensibilité d'un alliage (ou métal) à la corrosion par piqûres peut être estimée à l'aide de différentes grandeurs notamment les potentiels de germination des piqûres (valeur critique du potentiel métal-solution à partir de laquelle les piqûres peuvent se développer) et le potentiel de repassivation (au-dessous duquel les piqûres ne peuvent pas se propager). Dans l'alliage 2024, la corrosion par piqûres est étroitement liée à la présence de particules intermétalliques grossières. [24]

Cette forme a deux grandeurs électrochimiques caractéristiques, potentiel de piqûration et potentiel de repassivation, sont souvent considérées. Ainsi, une piqûre ne peut se développer si le potentiel appliqué est inférieur au potentiel de piqûration. En revanche, une fois que cette dernière est amorcée, elle peut continuer à se développer même si le potentiel appliqué diminue du moment que celui-ci reste supérieur à un autre potentiel caractéristique : le potentiel de repassivation. Ce dernier, aussi appelé potentiel de protection, est dépendant du taux de piqûration du matériau ; typiquement, plus les piqûres présentes sont profondes, plus le potentiel de repassivation va être bas.

Le phénomène de corrosion par piqûres ne présente pas de déterminisme local car seule une partie des sites potentiellement attaquables par piqûres le sont en réalité. Il persiste toujours un caractère aléatoire à la localisation des piqûres en surface du matériau. La corrosion par piqûres se déroule en deux étapes : l'amorçage et la propagation qui sont illustrés dans la **figure II.9** :

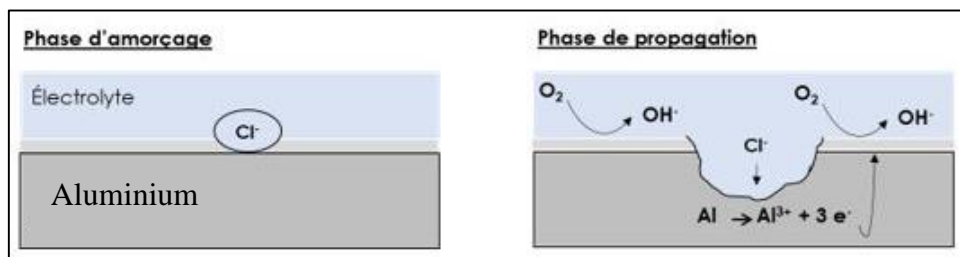


Figure II.9 : Corrosion par piqûre. [22]

II.6.8.1L'amorçage

L'amorçage d'une piqûre nécessite la rupture de la couche protectrice d'oxyde à la surface du matériau. Les milieux caractéristiques de ce type de corrosion sont les électrolytes contenant des ions chlorures. Quatre étapes peuvent être distinguées [25] :

- Adsorption des ions Cl⁻ dans les défauts de la couche d'oxyde.
- Réduction lente de l'oxygène.

Ces deux premières étapes d'amorçage forment un grand nombre ($\sim 10^6 / \text{cm}^2$) de micro-piqûres (0,1-1 micron). Dans les zones où le film s'est rompu, l'aluminium s'oxyde rapidement et mène à la formation d'un complexe chloruré AlCl_4 . La corrosion par piqûres ne peut se développer que dans des conditions bien définies notamment en ce qui concerne la concentration et le niveau d'agressivité des espèces présentes dans le milieu. Elle est souvent liée à des hétérogénéités locales de composition du film passif, composition directement liée à la nature du matériau sous-jacent (particules de secondes phase, blessures de surface...). Pour ce qui est de la corrosion par piqûres de l'aluminium. [24]

Les ions chlorures tendent à fragiliser le film passif entraînant une sensibilité accrue des alliages d'aluminium à la corrosion par piqûres y compris dans des domaines de potentiel où, initialement, ces derniers n'y étaient pas sensibles. Ce phénomène se traduit par un abaissement du potentiel de corrosion.

Les intermétalliques sont des sites préférentiels pour la germination des piqûres. L'adsorption d'ions Cl^- à la surface et l'absorption d'ions Cl^- sur la couche externe du film passif se produit sur des sites particuliers en raison d'hétérogénéités de surface **Figure II.10**. La sensibilité à la corrosion par piqûres, évaluée par des mesures de potentiel de corrosion par piqûres, dépend des propriétés électroniques du film passif. Ainsi, un film d'oxyde avec moins de défauts et une structure plus homogène est plus résistant à la corrosion par piqûres.

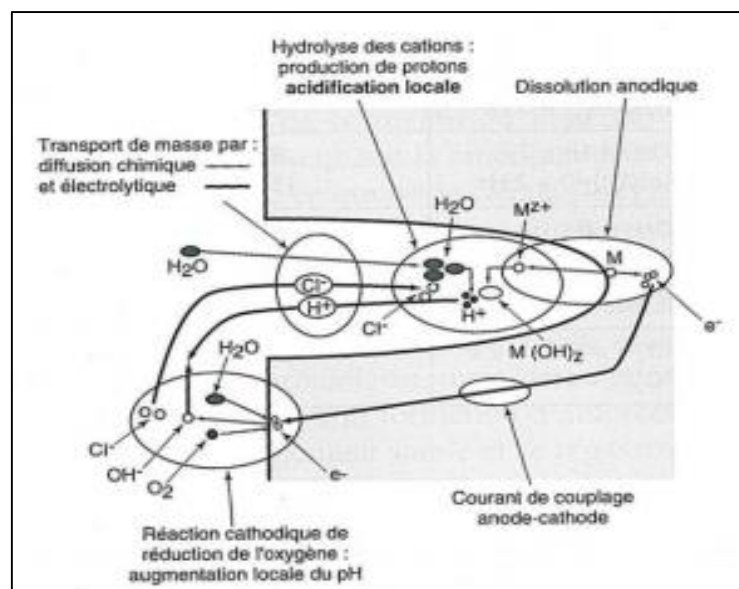


Figure II.10 : Mécanisme général de la corrosion par piqûre en milieu chloruré neutre aéré. [21]

II.6.8.2 La propagation

Elle ne peut avoir lieu que si la dissolution anodique est entretenue. Ainsi, seule une partie des piqûres initiées va se propager. En surface, la formation d'ion OH^- ou la consommation d'ions H^+ va modifier le pH localement vers des valeurs plus alcalines. En fond de piqûre, l'aluminium se dissout formant des ions Al^{3+} et ainsi crée un champ électrique qui draine les ions Cl^- vers le fond de la piqûre. Il y a alors création de chlorures d'aluminium qui, en s'hydrolysant, provoquent une acidification du fond de piqûre et induisent, de fait, l'auto propagation de la piqûre. Les ions Al^{3+} diffusent alors vers l'ouverture de la piqûre où le milieu est plus alcalin et précipitent sous forme d'hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui, poussés par des microbulles d'hydrogène issues de la réduction des ions H^+ , se déposent au niveau de l'ouverture de la piqûre. Ces phénomènes sont illustrés sur la **Figure II.11** :

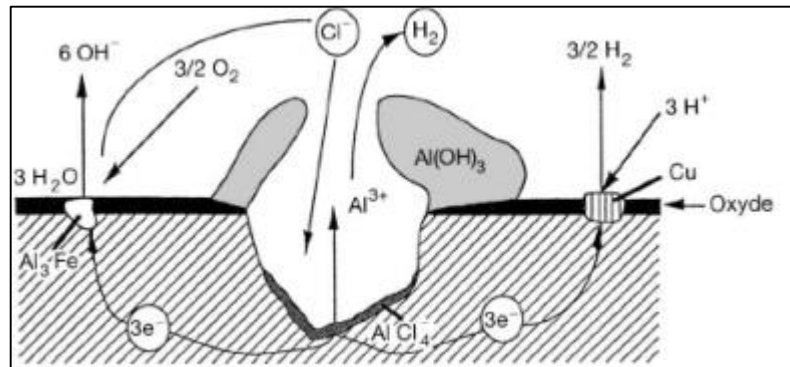


Figure II.11 : Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium. [5]

Une étude récente menée par Boag et ses collaborateurs, portant sur les conditions dans lesquelles les piqûres se stabilisent, met clairement en évidence le rôle des particules intermétalliques sur la sensibilité de l'alliage 2024 à la corrosion par piqûres. [26]

L'étude a été menée sur un alliage d'aluminium 2024-T3 dans un milieu NaCl 0,1 M. Selon les auteurs, après une période d'incubation de quelques minutes, la corrosion s'initie au niveau des particules intermétalliques se traduisant par un noircissement autour de ces dernières. Ensuite, de nombreuses microbulles de H_2 apparaissent sur toute la surface et transportent les produits de corrosion (d'un aspect blanc et gélatineux) formés loin des sites actifs. Leurs observations tendent à montrer que les zones les plus riches en ions chlorures lors des processus de corrosion correspondent à des zones de clusters de précipités, c'est-à-dire des zones où la densité de particules est supérieure à la densité moyenne dans le reste du matériau.

Une augmentation du taux de cuivre au niveau de la piqûre, comme attendu lors de l'attaque sélective du magnésium ou de l'aluminium conformément aux études précédemment citées, est observée. Mais les auteurs soulignent qu'un enrichissement en cuivre est aussi observé au niveau des particules AlCuFeMn autour de la piqûre montrant que ces particules jouent le rôle de cathode la plus active. La proximité de ces particules aux comportements électrochimiques différents (phase S et AlCuFeMn) suggère un phénomène de couplage, qui, selon les auteurs, serait à l'origine de la formation d'une piqûre stable qui pourra, ensuite, se propager. [26]

La vitesse de propagation est généralement contrôlée par le rapport des surfaces anodiques et cathodiques couplées entre elles. [27]

Ont également montré que la vitesse de propagation de la corrosion par piqûres dépend de la concentration en ions chlorures du milieu et qu'une concentration critique en chlorures peut être déterminée. A concentration en chlorure égale, la vitesse de propagation est plus importante pour l'alliage d'aluminium 2024 que pour l'aluminium pur ; cette différence a été imputée à la présence d'éléments d'alliages et de particules intermétalliques.

Dans l'alliage 2024, immergé en milieu contenant des ions sulfates et chlorures et polarisé à des potentiels de part et d'autre du potentiel de corrosion, deux types de piqûres peuvent être observés: 1) des piqûres formées à bas potentiel sur les particules intermétalliques et 2) des piqûres formées à haut potentiel dans la matrice avec coexistence de ces deux types de piqûres dans un certain domaine de potentiel (domaine de transition variant en fonction de la concentration en ions chlorures) . Au potentiel de corrosion, les particules intermétalliques sont des sites préférentiels pour la germination des piqûres qui se propagent, pour des longues durées d'immersion, dans la matrice. [21]

La présence de piqûres de corrosion est très influencée par le milieu, notamment par la présence dans la solution agressive d'ions chlorures Cl⁻. Ainsi, une augmentation de la concentration en ions chlorures se traduit par une augmentation de la densité et de la taille des piqûres développées à la surface et s'accompagne d'une diminution de la valeur du potentiel de corrosion et du potentiel de repassivation traduisant une sensibilité accrue à la corrosion par piqûres. D'autre part, Augustin rapporte qu'au potentiel de corrosion, l'addition d'ions sulfates dans des proportions importantes dans un électrolyte à base de chlorures ([ions sulfates] = [ions chlorures] = 0,5 M) induit, pour l'alliage 2024, une diminution de la sensibilité à la corrosion par piqûres. En revanche, lorsque l'alliage est polarisé à bas potentiel, un effet de synergie entre les ions sulfates et chlorures semble se produire induisant la formation de piqûres dans les zones riches en cuivre. [28]

Tableau II.1 : Classement des alliages d'aluminium en fonction de leur résistance à la corrosion. Formes de corrosion généralement observées.

Résistance à la corrosion

Série	Éléments d'alliage	Particules Intermétalliques ou secondes phases	Forme de corrosion généralement observées
5XXX	Mg	Al_3Mg_2, Al_8Mg_5	Piqûres, généralisée, sous contrainte (pour les forts taux en Mg)
1XXX	Aucun	$Al_3Fe, Al_6Fe, Al_{12}Fe_3Si_2$	Piqûres, généralisée dépend de la quantité de secondes phases
6XXX	Si, Mg	$FeSiAl_5, Fe_2SiAl_8, Al_8Si_6Mg_3Fe, Mg_2Si$	Piqûres, généralisée
3XXX	Mn	Al_6Mn, Al_6MnFe	Piqûres, généralisée
4XXX	Si	Si	Piqûres, généralisée
7XXX	Zn, Mg Ajout de Cu	$MgZn_2$	Piqûres, généralisée, sous contrainte, feuilletant, intergranulaire (avec Cu)
2XXX	Cu	$CuFeMnAl_6, Al_2Cu, Al_2CuMg$	Piqûres, généralisée, sous contrainte (sans traitement thermique), intergranulaire, feuilletant

CHAPITRE 3

ANODISATION ET

COLMATAGE

III.1 Introduction

L'utilisation dans l'industrie aéronautique d'alliages à hautes caractéristiques mécaniques comme ceux de la série 2XXX, nécessite de mettre en œuvre des moyens de protection contre la corrosion efficace pour assurer la durabilité de la structure. Plusieurs procédés sont en général couplés pour obtenir une protection optimale. La Figure III.1 donne un schéma d'un système de protection classique qui comprend trois couches successives : la conversion ou l'anodisation reposant sur le substrat, le primaire (colmatage) et puis la couche de finition (décoration).

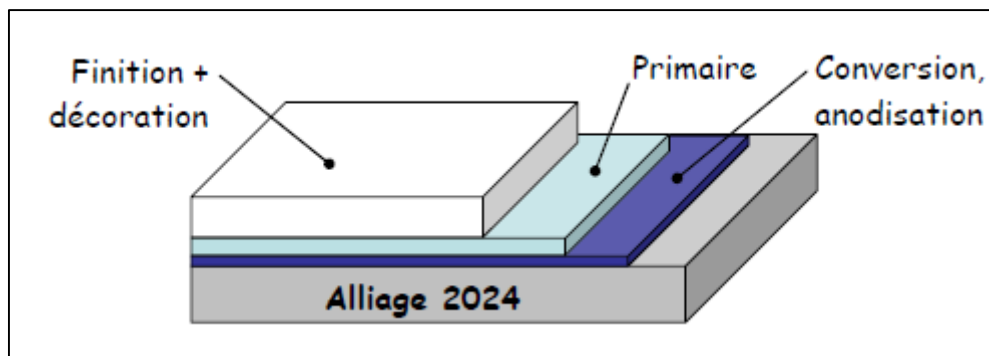


Figure III.1 : Schéma d'un système de protection utilisé dans l'industrie aéronautique.

C'est la raison pour laquelle les procédés d'anodisation et colmatage sont aujourd'hui très répandus dans l'industrie pour des applications très diverses. [29]

III.2 Principe d'anodisation

Une des méthodes permettant d'améliorer la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium est l'anodisation. C'est une opération qui, par un processus électrolytique, substitue à la couche d'oxyde (alumine) qui recouvre naturellement l'aluminium, une couche d'oxyde d'épaisseur plusieurs centaines de fois supérieure. En effet, l'épaisseur de la couche d'oxyde naturelle est de l'ordre d'une centaine de nanomètres, alors que la couche obtenue par anodisation est couramment de l'ordre de la dizaine de micromètres. Celle-ci peut même atteindre, dans des conditions particulières, plusieurs centaines de micromètres. [30]

L'anodisation, appelée également oxydation anodique, est essentiellement basée sur la propriété suivante : l'aluminium et ses alliages, lorsqu'ils sont placés à l'anode d'une cuve d'électrolyse (figure III.2) contenant un acide dilué, réagissent avec l'eau pour former à la surface du métal une couche d'oxyde, leur conférant ainsi leur bonne résistance à la corrosion.

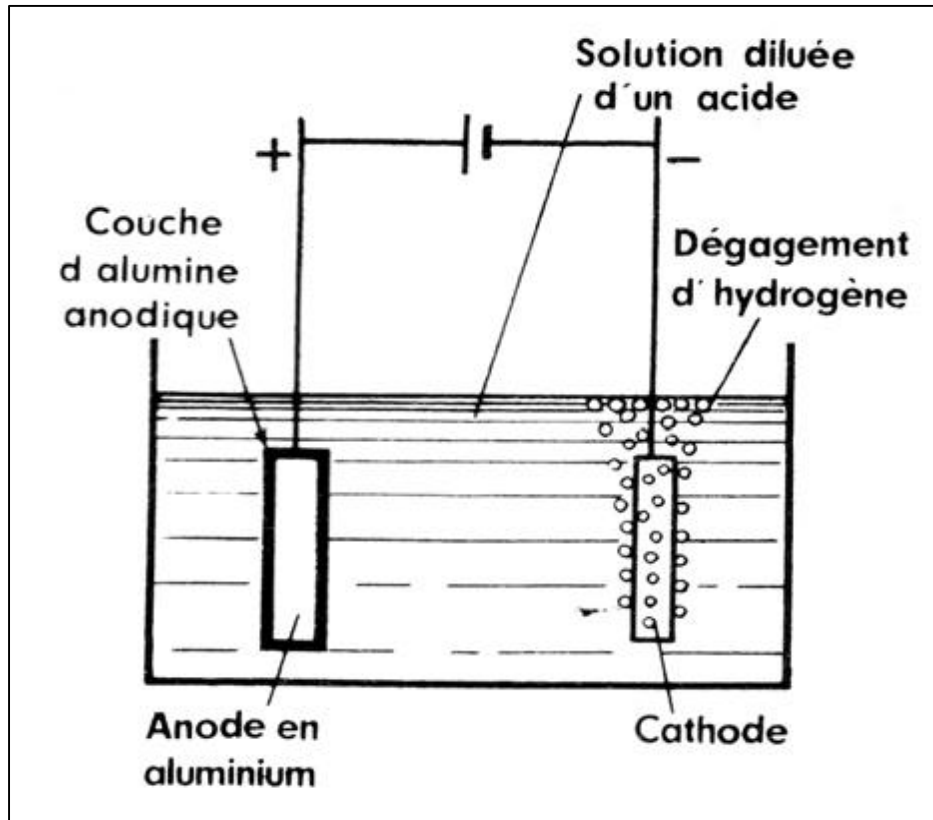
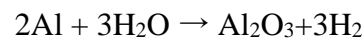
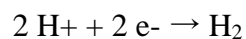


Figure III.2 : Anodisation de l'aluminium.

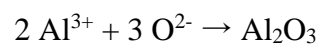
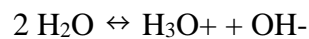
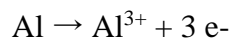
La réaction globale d'oxydation anodique de l'aluminium en milieu acide habituellement avancée est :



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



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



L'alumine ainsi formée est peu conductrice.

Cependant, cette description ne suffit pas à expliquer les différences fondamentales de comportement observées en modifiant l'électrolyte et les conditions opératoires. En particulier, selon l'action dissolvante du milieu sur l'oxyde d'aluminium, on obtiendra des couches anodiques à caractère barrière ou à caractère poreux. [31]

III.2.1 Anodisation de type barrière

Des anodisations de type barrière peuvent être réalisées sous une densité de courant constante, dans un électrolyte qui n'a pas d'action dissolvante sur le métal, ni sur son oxyde (solutions à base d'acide borique, d'acide tartrique, d'acide citrique, de tartrate d'ammonium, de carbonate de sodium...). Dans ce cas, lors d'une oxydation galvanostatique, une montée rapide et linéaire de la réponse en tension est observée, traduisant une croissance homogène de la couche compacte et isolante, appelée couche barrière (**figure III.3.a**). [32] [33]

Des études ont montré que le film d'oxyde se développe de manière uniforme, en suivant la rugosité de la surface. L'utilisation de marqueurs radioactifs a permis de montrer que la croissance de la couche d'oxyde n'avait pas lieu au sein même du film. Sous l'effet du champ électrique créé lors de la polarisation de l'échantillon, le film anodique se forme par migration des ions Al^{3+} de l'interface métal/film vers l'interface film/électrolyte et par migration des ions O^{2-}/OH^- dans le sens opposé.

Si l'efficacité de l'anodisation est de 100%, la croissance s'effectue à 40% à l'interface oxyde/électrolyte et à 60% à l'interface métal/oxyde. Ces résultats restent surprenants. En effet, selon l'importance des flux de Al^{3+} et de O^{2-} , la croissance aura lieu à l'une ou l'autre des 2 interfaces ou au milieu si les flux sont égaux mais pas à deux endroits différents. [34]

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

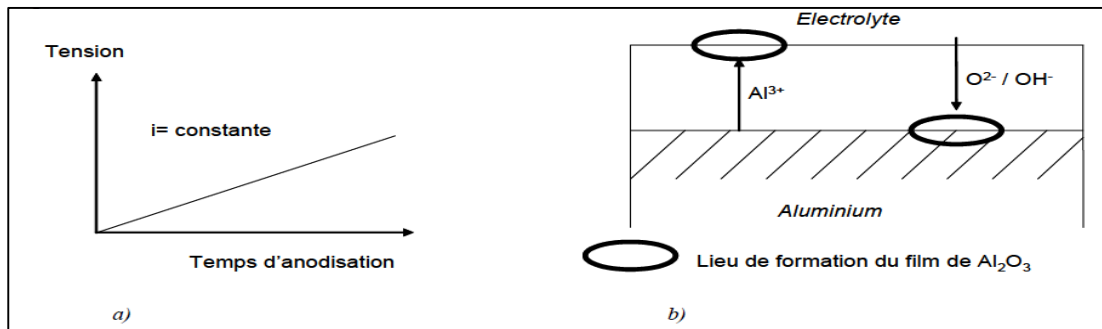


Figure III.3 : a) Réponse en tension pour une anodisation de type barrière sous densité de courant constante.

b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type barrière. [35]

III.2.2 Anodisation de type poreux

Lorsque l'électrolyte possède une action dissolvante (solutions à base d'acides sulfurique, chromique, phosphorique ou oxalique), la compétition entre la dissolution chimique de la couche d'oxyde par l'électrolyte et la formation de cette couche d'oxyde sous l'effet du champ électrique engendre la formation d'un film anodique à caractère poreux. La **Figure III.4** présente la structure théorique d'une couche d'anodisation de type poreux obtenue sur de l'aluminium pur. L'oxyde est constitué d'une couche interne mince appelée couche barrière et d'une couche externe plus épaisse ayant une structure colonnaire appelée couche poreuse. Cette dernière est composée de cellules hexagonales conjointes contenant chacune un pore cylindrique en leur centre. [29]

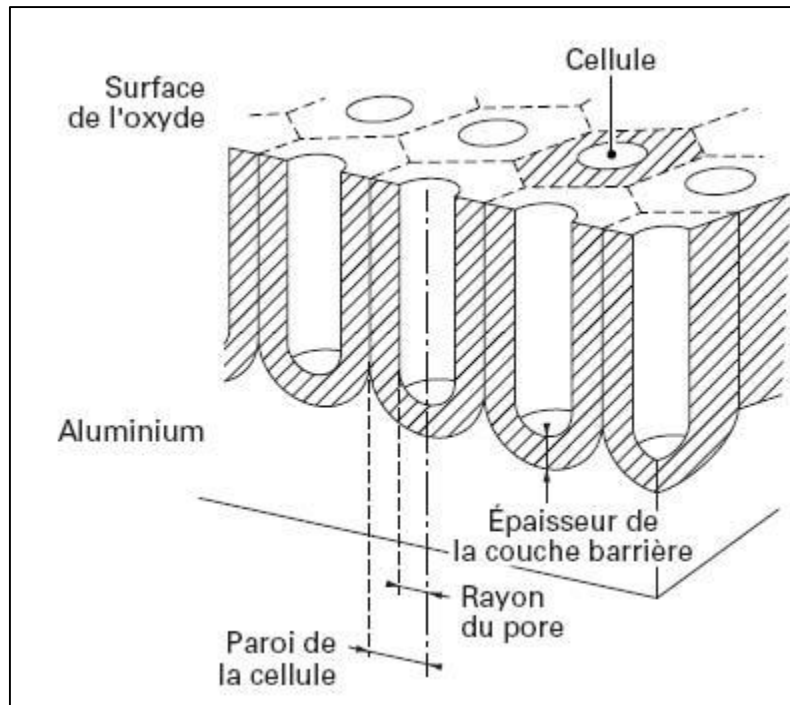


Figure III.4 : Représentation schématique d'une couche d'anodisation de type poreux formée sur de l'aluminium pur. [29]

De nombreuses études ont pu vérifier l'existence de cette porosité lors de l'anodisation de l'aluminium. L'initiation et la croissance de la porosité dans les couches anodiques de type poreux a fait l'objet de nombreuses théories. Le processus d'initiation et de croissance des pores se décomposent en plusieurs étapes. La première consiste en la formation d'une fine couche barrière à la surface du substrat dès la mise en tension. Cette couche possède des caractéristiques similaires à celles d'une couche barrière élaborée dans un électrolyte à action non dissolvante. Lorsque la croissance de la couche barrière ralentit, la dissolution chimique de l'oxyde commence en de nombreux points. Assistée par le champ électrique, la dissolution chimique engendre la formation de petites irrégularités à la surface. Certaines irrégularités évoluent en microfissures et deviennent les sites précurseurs de formation de pores. L'action dissolvante de l'électrolyte et le champ électrique se localisent ensuite au niveau de ces sites entraînant une augmentation de la température locale. La dissolution de l'oxyde est accentuée formant ainsi la base du pore. Pour que le pore se développe, les espèces oxygénées telles que O^{2-} et OH^- doivent continuer à migrer au niveau de l'interface métal/oxyde pour faire croître la couche d'oxyde. Parallèlement, la dissolution chimique assistée par le champ électrique se localise à la base du pore ce qui conduit à l'éjection dans l'électrolyte d'ions Al^{3+} . Ces ions ne participent pas à la croissance du film mais leur éjection est une condition requise pour le développement de la structure poreuse. [36]

III.3 Principaux procédés d'anodisation

Plusieurs procédés d'anodisation et de nombreuses variantes ont été développés en fonction de l'alliage à traiter et des caractéristiques de couche recherchées et puisque nous utiliserons « l'anodisation Sulfurique » dans la partie pratique, nous allons concentrer nos études sur cette dernière, avec une mention générale des autres méthodes.

III.3.1 L'anodisation sulfurique

L'anodisation sulfurique est aujourd'hui le procédé le plus répandu industriellement pour de nombreuses applications et essentiellement pour trois raisons :

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

L'influence de ces paramètres peut être toutefois considérable sur les propriétés finales des couches. Il est par conséquent important d'en comprendre les principaux effets [29].

III.3.1.1 Paramètre d'anodisation sulfurique

- **La concentration** en acide sulfurique est située entre 180 et 200 g/l pour trouver le meilleur compromis entre la conductivité du bain et la dissolution de l'oxyde. Des concentrations trop élevées conduisent à une attaque excessive de la couche, alors que des concentrations trop basses nécessitent une tension d'anodisation plus importante. [37] [38]
- **La température** du bain joue un rôle fondamental sur la structure de l'oxyde. Dans le domaine de concentration cité précédemment, il ne faut pas dépasser 21 °C. Au-delà les couches d'alumine formée deviennent pulvérulentes.
- **La gamme de densité de courant** ou la tension imposée, qui conditionne la vitesse d'élaboration de la couche est limitée. Les porosités du film, imprégnées d'électrolyte, peuvent être assimilées à des conducteurs ; à ce titre, plus la densité de courant est importante, plus l'effet Joule au fond des pores qui en résulte va être important. Ceci conduit à une élévation locale de la température et à la dissolution accélérée de l'oxyde. 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.
- **L'agitation du bain** doit assurer une bonne homogénéité de la concentration en acide et de la température. [29]

III.3.1.2 Aptitude d'alliage de la série 2XXX à l'anodisation sulfurique

L'utilisation de l'anodisation sulfurique est à éviter sur ces nuances. En effet, le cuivre se dissout dans l'électrolyte, ce qui conduit à la formation de couches poreuses et faiblement protectrices contre la corrosion, un colmatage adapté peut légèrement améliorer cette propriété. Par ailleurs, l'épaisseur de l'oxyde est limitée. [39]

III.3.2 L'anodisation chromique

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 d'excellentes caractéristiques d'adhésion peinture. Aujourd'hui, malgré la toxicité de l'ion chromate, l'anodisation chromique est encore utilisée dans l'industrie, notamment pour traiter les éléments de structure des avions civils et militaires et l'équipement naval. Typiquement, ce procédé utilise un bain d'acide chromique à 30 g/l à la température de 40 °C et un cycle de tension comportant plusieurs phases. [5]

III.3.3 L'anodisation dure

L'anodisation dure est un cas particulier de l'anodisation sulfurique car, dans la majorité des cas, l'acide sulfurique est utilisé comme électrolyte de base, en combinaison ou non avec d'autres produits. Dans cette anodisation, la faible température (-5 à 0°C) de l'électrolyte minimise la dissolution de l'oxyde, ce qui permet d'atteindre des épaisseurs plus importantes qu'en anodisation conventionnelle, à savoir de 25 à 100 µm. La dissolution des précipités est également diminuée, d'où leur incorporation plus importante dans l'oxyde. La faible porosité de l'oxyde et la bonne résistance à l'usure sont autant de caractéristiques spécifiques à cette anodisation. Les alliages anodisés « dur » trouvent donc leur principal emploi dans les applications en frottement. [30] [37]

III.3.4 L'anodisation barrière

Ce procédé n'est réservé industriellement qu'à l'aluminium de haute pureté. Une application particulière a été proposée dans le domaine de l'optique, consistant à anodiser en milieu barrière de l'aluminium déposé sous vide en couche alternée avec de l'oxyde de titane, le tout sur un substrat en verre. Moyennant un choix judicieux de la tension d'anodisation et des épaisseurs déposées, il est en effet possible d'améliorer significativement la réflectivité du métal par la combinaison des indices de réfraction. [40]

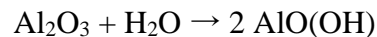
III.3.5 L'anodisation en milieu oxalique

L'anodisation en milieu oxalique tend à donner des couches peu poreuses donc très dures, très compactes et également très résistantes en milieu acide. Les couches sont alors

typiquement réalisées dans un bain à 30 g/l d'acide oxalique sous une densité de courant de 1 à 1,5 A/dm². La température du bain peut varier dans des limites relativement larges de 20 à 40 °C. L'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue dans ces conditions ne dépasse pas 10 µm. [41]

III.4 Principe de colmatage

Les couches anodiques développées par anodisation améliorent la résistance à la corrosion du substrat mais leur forte porosité les rend très sensibles aux environnements agressifs. La structure poreuse ne constitue pas une barrière efficace contre les espèces agressives et c'est la couche barrière qui assure principalement la protection. Afin d'augmenter la résistance à la corrosion des couches anodiques, un traitement de colmatage est réalisé lorsque l'oxyde n'est pas destiné à recevoir un revêtement organique (peinture, vernis, colle...). Le procédé de colmatage le plus répandu est le colmatage hydrothermal. Il consiste à immerger le matériau anodisé dans une solution d'eau déminéralisée en ébullition (T > 96 °C). Le colmatage provoque la transformation de l'alumine anhydre Al₂O₃ composant la couche anodique en böhmite AlO(OH) selon la réaction :



Et s'accompagne d'un changement de volume. Ainsi, si le colmatage est effectué dans des conditions rigoureuses, l'obturation des pores garantit au métal traité de bonnes propriétés de tenue à la corrosion. [29]

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

III.4.1 Mécanisme du colmatage hydrothermal

Le colmatage hydrothermal a fait l'objet de nombreux travaux et le mécanisme mis en jeu dans ce processus est relativement bien établi. L'immersion de la couche anodique entraîne le remplissage des pores par la solution de colmatage. Une dissolution partielle de la surface de la couche et des parois des pores s'initie rapidement au contact de l'eau bouillante. Lorsque la concentration en aluminium dépasse la limite de solubilité au sein du pore, de l'hydroxyde d'aluminium précipite sous forme de gel et se localise en premier lieu au niveau de la partie supérieure des pores créant ainsi un canal très fin qui sépare la couche d'oxyde de la solution. Le processus de colmatage se poursuit par diffusion de l'eau vers le fond des pores. Des séquences successives de dissolution des parois des pores et de précipitation de gel d'hydroxyde d'aluminium entraînent un déplacement radial des parois des pores vers leurs centres jusqu'à les obturer complètement. Lorsque le temps de traitement augmente, une zone

compacte localisée en dessous de la partie supérieure des pores, appelée "couche intermédiaire", cristallise. Enfin, par un processus d'agglomération et de recristallisation, la couche d'oxyde remplie de gel d'hydroxyde d'aluminium évolue vers une structure cristalline de böehmite. La **Figure III.5** présente les différentes étapes impliquées dans le mécanisme de colmatage hydrothermal [17] [42] :

- a) Remplissage des pores par la solution de colmatage et obturation de la surface du pore,
- b) Dissolution des parois des pores et précipitation de gel d'alumine,
- c) Séquences successives de précipitation - recristallisation et formation de la couche intermédiaire,
- d) Évolution en structure cristalline de böehmite,

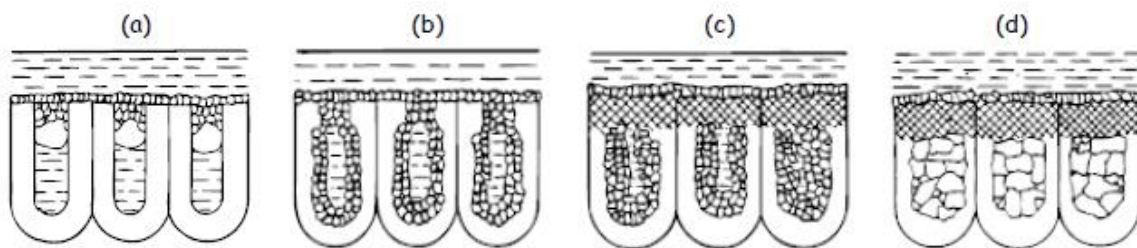


Figure III.5 : Représentation schématique du mécanisme de colmatage. [42]

III.4.2 Facteurs contrôlant la qualité du colmatage hydrothermal

III.4.2.1 Nature de la couche anodique

La porosité peut avoir une influence sur le degré de colmatage de la couche anodique. En effet, l'obstruction des pores se produisant selon un déplacement radial des parois des pores, le niveau de colmatage sera d'autant plus important que le diamètre des pores initial sera petit. Les couches anodiques présentant des porosités élevées nécessiteront des temps de colmatage plus long pour parvenir à une obstruction complète des pores. La structure interne des couches poreuses est également un paramètre à prendre en compte. La forte tortuosité et les défauts des couches poreuses issues de l'anodisation des alliages de la série 2XXX peuvent limiter l'accès de la solution défavorisant la réaction de colmatage, à la différence d'une couche poreuse obtenue sur de l'aluminium pur ayant des pores colonnaires perpendiculaires à la surface. [43]

Lors du processus d'anodisation, la couche d'oxyde formée peut être contaminée au niveau des parois des pores, dans des proportions plus ou moins importantes, par les espèces chimiques issues de l'électrolyte. Ces espèces incorporées sont relarguées dans la solution lors de la dissolution des parois des pores, étape initiale du processus de colmatage.

Certaines de ces espèces peuvent interférer avec le processus de colmatage. Présents en trop grande quantité, les anions relargués pourront s'adsorber sur des sites réactionnels et limiter l'avancée du processus de colmatage. [44]

Au contraire, l'hydrolyse de certains sels d'aluminium, notamment $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, pourra assister la réaction de colmatage au sein du pore, rendant les conditions locales de pH plus favorables à la précipitation d'hydroxyde d'aluminium. [45]

III.4.2.2 Qualité d'eau de colmatage

Le pH de la solution et la qualité de l'eau déionisée sont des paramètres très importants. La présence de certaines impuretés est particulièrement néfaste même à très faible teneur. On constatera notamment l'effet particulièrement nuisible des ions SiO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- et Cl^- . [29]

Pour colmater correctement la couche anodique, le pH doit être compris entre 4 et 8, ce qui correspond au domaine où la solubilité de l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_3$ est minimale. [45]

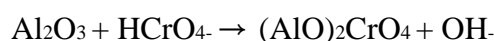
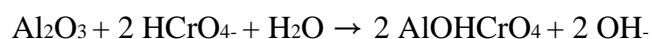
III.4.2.3 Paramètre expérimentaux

La cinétique de la réaction de colmatage est thermiquement activée. Un phénomène d'auto colmatage des pores peut se produire à température ambiante lorsque la couche anodique est en contact avec un environnement extérieur à forte humidité mais nécessite des mois d'exposition. [42] [46]

C'est pourquoi le colmatage doit être effectué à température élevée pour accélérer la transformation d'alumine en böehmite. Ainsi, au Japon, le colmatage est effectué en phase vapeur à une température comprise entre 110 et 150 °C. Ce procédé permet de multiplier la vitesse de colmatage entre 2 et 4 fois par rapport à un colmatage à l'eau bouillante. [47]

III.4.2.4 Les additifs (les inhibiteurs)

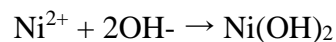
Le colmatage au bichromate de potassium est utilisé depuis plusieurs décennies dans le domaine de l'aéronautique et de l'espace pour colmater les couches d'anodisation sulfurique. Ce colmatage confère une excellente protection contre la corrosion, principalement due au fait de l'absorption d'un inhibiteur de corrosion CrO_4^{2-} dans le film. La résistance à la corrosion est également renforcée grâce à la formation dans les pores d'un hydroxybichromate d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4$) ou d'un oxichromate d'aluminium ($(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$) selon certains auteurs. [48]



Certaines études [49] Constatent que le pH et la température sont les paramètres déterminant le taux de sels de chrome enfermés dans les pores. Pour un pH élevé, la fermeture des pores semble très importante alors que le taux de sels de chrome enfermés dans les pores est faible. Lorsque le colmatage est effectué à température élevée, le film absorbe plus de bichromate que pour les températures plus faibles. Ce procédé de colmatage est souvent utilisé pour les alliages contenant du cuivre, auxquels il apporte une résistance particulière à la corrosion marine. Grâce à la protection apportée par le bichromate, il est même possible d'éviter la corrosion de petites surfaces mises à nu accidentellement. Ce colmatage n'est cependant efficace qu'en milieu marin, généralement alcalin. La présence de bichromate dans l'eau de colmatage s'oppose, en effet, à la transformation de l'alumine en sa forme la plus résistante, et les films obtenus demeurent sensibles à l'attaque acide. [50]

D'autre part, le Cr(VI) est extrêmement toxique pour l'homme et l'environnement ; les industries de traitement sont donc aujourd'hui conduites à chercher des solutions alternatives.

Le colmatage aux acétates de nickel (et/ou de cobalt) entraîne, en plus de l'hydratation de la couche, une incorporation dans la couche des sels de nickel (et/ou de cobalt), qui s'hydrolysent et précipitent sous forme d'hydroxyde suivant la réaction suivante : [51]



De plus, Spooner et Wood ont observé que la présence d'ions nickel dans la solution de colmatage a un rôle de catalyseur dans la transformation d'oxyde d'aluminium en boehmite pendant le colmatage [52] [53]. Les tests de brouillard salin et les tests de dissolution de l'acide ont révélé que le colmatage aux acétates de nickel et de cobalt confère une excellente résistance à la corrosion ; même si cette résistance reste inférieure à celle obtenue pour des colmatages réalisés à base de bichromate de potassium [54].

D'autre part, ce colmatage est moins coûteux que le colmatage à l'eau bouillante car il est généralement utilisé à plus basse température et le bain reste utilisable plus longtemps tout en étant plus efficace [48]. Cependant un colmatage mal contrôlé peut induire des défauts : un pH élevé ou une durée de colmatage trop longue peuvent donner une surface de couche à l'apparence poudrée.

De plus, les sels de nickel ont été reconnus comme allergènes et peuvent provoquer des dermatites. Et comme pour le colmatage au bichromate de potassium, plusieurs études signalent que les films colmatés aux acétates de nickel résistent assez mal dans les atmosphères acides industrielles ou urbaines [50].

Le colmatage à froid relève plutôt d'une imprégnation des couches que d'une hydratation de l'oxyde. En utilisant des sels de fluorures de nickel, il est en effet possible d'obstruer les pores par des mécanismes de dissolution/précipitation des composés de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et AlF_3 , sous leur forme hydratée. L'avantage principal réside dans la température des bains, de 30 à 35°C, qui permet des gains énergétiques conséquents, avec en outre une durée de colmatage réduite. Il permet également d'éliminer l'effet de poudrage rencontré fréquemment avec les colmatages classiques. Typiquement ce procédé utilise un bain de fluorures de nickel à 5g/l au pH de 5-6 et à une température comprise entre 25 et 30°C. La durée de colmatage n'excède pas 12 à 15 minutes. Cependant, le colmatage à froid n'est pas encore totalement admis. En effet, les couches colmatées se transforment en fonction du temps après colmatage (effet de vieillissement), ce qui a une influence directe sur la qualité de colmatage [55] [56]. A. Dito [56] a réalisé des tests en chambre climatique (38°C, 86% humidité) qui ont révélé une augmentation de poids d'environ 7 mg/dm² en 5 jours pour des échantillons colmatés à froid, alors que l'augmentation de poids pour des échantillons colmatés à l'eau n'a été que de 1,2 mg/dm². E.P. Short a réalisé le même type d'essais pour des échantillons non colmatés, colmatés à froid et colmatés à l'eau bouillante. Il a pu constater qu'après 45 jours de vieillissement, le gain de poids des échantillons non colmatés et colmatés à froid, atteint la valeur de 17 mg/dm², alors que pour les échantillons colmatés à l'eau bouillante celle-ci n'est que 11 mg/dm². Ces résultats montrent non seulement que le « bouchage » des pores est initialement incomplet dans le cas des échantillons colmatés à froid, mais également que ces pores insuffisamment bouchés peuvent être plus réactifs à une hydratation ultérieure que les pores des films d'oxyde non colmatés. Donc, dans le cas du colmatage à froid, il n'y a que la surface de la couche d'oxyde qui est bouchée par précipitation des composés de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et AlF_3 durant l'immersion dans la solution ; la majeure partie du processus d'hydratation se produisant ultérieurement au cours du vieillissement.

Les sels de terres rares sont des inhibiteurs cathodiques. Parmi les terres rares testées, **le colmatage à base de cérium** apparaît comme le plus prometteur. X. Yu [57] a observé que le colmatage au nitrate de cérium provoque la précipitation d'oxyde ou d'hydroxyde de cérium dans les pores de la couche anodisée. Cependant la rapide formation d'un film d'oxyde de cérium hydraté à la surface de la couche d'oxyde crée une barrière à l'incorporation de cérium dans les pores [58]. L'acétate de cérium $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, le nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et les sulfates de cérium $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ sont les sels de cérium les plus généralement employés. F. Mansfeld et ses coll. [59] ont effectués des essais de brouillard salin sur les

alliages 2024 anodisés en milieu sulfo-borique puis colmatés au nitrate de cérium III. Ce colmatage s'avère relativement efficace vis-à-vis des problèmes de résistance à la corrosion puisque seule l'éprouvette en alliage A 2024 n'a pas tenu le temps requis aux essais de brouillard salin. De plus, pour les 3 alliages colmatés au nitrate de cérium l'adhésion de la peinture est excellente.

D'autre part, la formation de la couche par colmatage aux hydroxydes de cérium peut également être accélérée par ajout de H_2O_2 . En effet, X. Yu a montré par des mesures de polarisation que plus l'ajout en H_2O_2 augmentait, plus la densité de courant correspondante diminuait [57].

CHAPITRE 4
MÉTHODOLOGIE
ET TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons introduire les différentes méthodes expérimentales utilisées le long de notre étude, la démarche consiste à effectuer un certain nombre d'opérations d'anodisation, de colmatage et caractérisation du phénomène de corrosion qui touche l'alliage d'AL 2024 à l'aide de la méthode électrochimique.

L'approche électrochimique est indispensable mais elle ne doit pas être considérée comme unique, nous avons complété notre étude par une caractérisation métallographique.

Dans ce chapitre nous allons voir :

- La composition chimique du matériau.
- Traitement de surface appliqué aux échantillons.
- Anodisation et colmatage.
- Caractérisation électrochimique et métallographique.

IV.2 Composition chimique du matériau

L'analyse spectrale de l'alliage d'aluminium à l'aide d'un Spectromètre à émission optique le SPECTROLAB a donné un alliage d'aluminium-cuivre du type 2024 dont la composition est la suivante :



Figure IV.1 : SPECTROLAB.

Tableau IV.1 : Composition chimique de l'alliage aluminium 2024 utilisé.

Élément	Al	Cu	Si	Mg	Mn	Fe	Zn	Pb	Cr	Ti	Ni	Sn
%	91.98	5.48	0.06	1.47	0.71	0.17	0.054	0.00	0.008	0.03	0.00	0.00

En utilisant la base de données « **INSITU** » dotée d'une banque de données sur les alliages d'aluminium, d'où on a pu faire ressortir l'alliage d'aluminium correspondant. Dans notre cas il s'agit de l'alliage d'aluminium **A-U4G1**.

Tableau IV.2 : Composition chimique nominale de l'alliage aluminium 2024.

Élément	Al	Cu	Si	Mg	Mn	Fe	Zn	Pb	Cr	Ti	Ni	Sn
%	Le reste	3.8-4.9	0.5	1.2-1.8	0.3-0.9	0.5	0.25	0.00	0.10	0.15	0.00	0.00

IV.3 Échantillonnage

La plaque de matériau qui a été procuré par l'entreprise de rénovation de matérielles aéronautiques (E.R.M.Aéro) se présente sous forme de plaque rectangulaire d'épaisseur de 5 mm et surface 200 X 80 mm² a été découpé en 36 échantillons rectangulaires d'épaisseur 5 mm et de la surface 400 mm² après quoi les échantillons ont subi un limage.

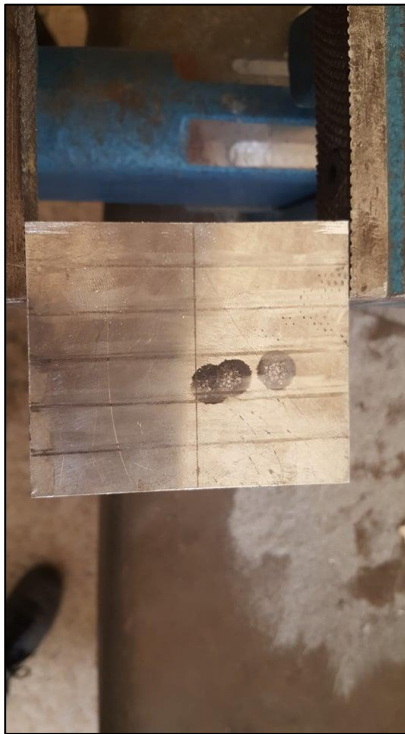


Figure IV.2 : Une plaque d'Al 2024 rectangulaire.

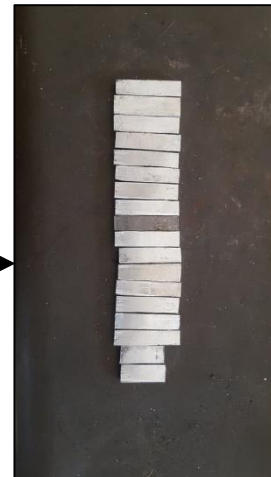


Figure IV.3 : Échantillons.

IV.4 Polissage

Les échantillons subissent un polissage en utilisant des papiers émeris de granulométrie décroissante 600, 800, 1200 et 4000 placés sur disque rotatif, l'échantillon subit une rotation de $\frac{\pi}{2}$ afin d'éviter les rayures produites par le papier abrasif.



Figure IV.4 : Polisseuse.

IV.5 Préparation de la surface

Avant d'être anodisé et colmaté les échantillons doivent être rigoureusement nettoyé et préparé, la surface doit être libre de toute trace de grasse au d'oxydes qui peuvent influencer s l'adhérence, l'aspect de dépôt est sur les conditions opératoires lors de l'anodisation et le colmatage.

Les échantillons sont soigneusement préparés avant chaque traitement débutant par un dégraissage, décapage, et finissant par un blanchiment. Entre deux opérations successives il est indispensable de rincer la pièce avec l'eau de robinet puis à l'eau distillé.

Le rinçage permet d'éliminer toutes traces de solutions restantes sur la surface et ainsi sa contamination.

IV.5.1 Dégraissage

On a procédé à l'immersion de l'échantillon dans un bain de dégraissage, la composition du bain est l'acétone et cela pendant 2 min afin d'enlever toute salissure se trouvant en surface, cette opération est directement suivie d'un rinçage à l'eau courante puis à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace de réactifs restants.

IV.5.2 Décapage

Il a été procédé à l'immersion dans un bain de décapage où la composition et les conditions opératoires sont les suivantes :

- Soude caustique (NaOH) 100 g/l (10%) ;
- Température à 60 °C ;
- Durée 3 min.

Cette opération est directement suivie d'un rinçage à l'eau courante puis à l'eau distillée.

IV.5.3 Blanchiment

On a procédé à l'immersion dans un bain de blanchiment où la composition et les conditions opératoires sont les suivantes :

- Acide nitrique (HNO₃) 300 g/l (30%) ;
- Durée 15 s.

Cette opération est directement suivie d'un rinçage à l'eau courante puis à l'eau distillée.

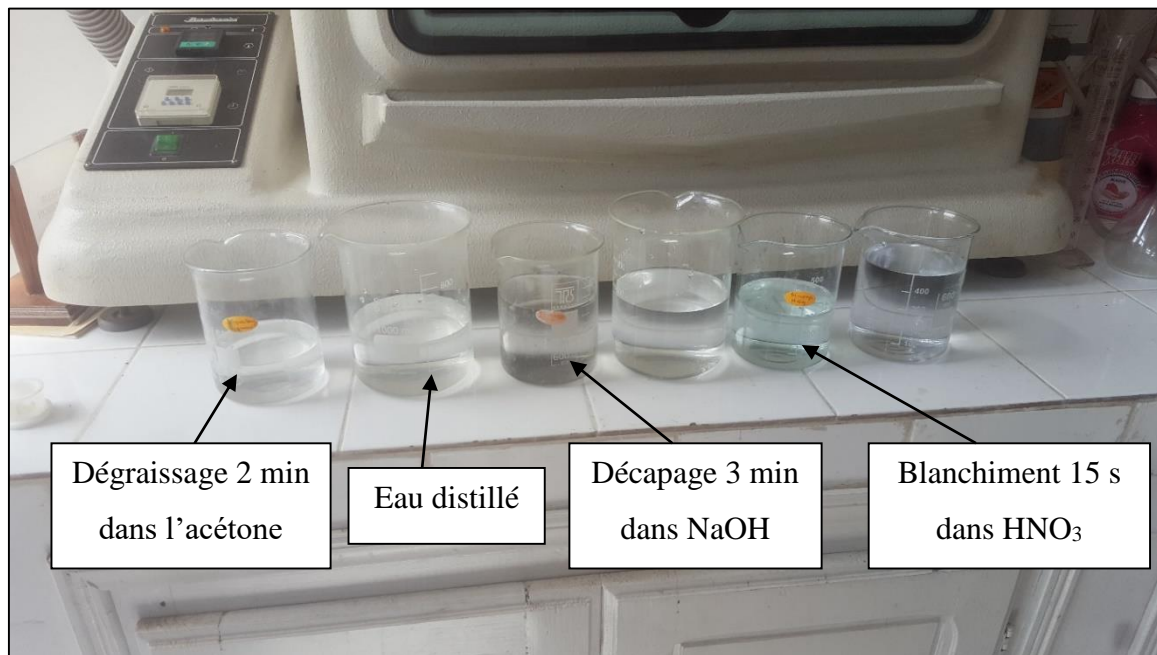


Figure IV.5 : Schéma de préparation de la surface.

IV.6Élaboration des couches anodiques

Le traitement d'anodisation des 34 échantillons de l'alliage d'aluminium 2024 utilisé à nécessiter l'emploi d'un montage expérimental réalisé au laboratoire de corrosion du centre de recherche et développement des forces aériennes, qui est constitué des éléments suivants :

- Un générateur à courant continu qui peut débiter un courant allant jusqu'à 3 A et délivrer une tension allant jusqu'à 30 V du type GP-1305, on a travaillé avec une densité de courant de 1.5 A/dm² ;
- Un bain-marie pour maintenir la température ;
- Une cathode en Plomb qui a une forme rectangulaire qui donne une bonne distribution de courant ;
- Un chronomètre pour indiquer la durée d'anodisation ;
- Un agitateur magnétique qui assure l'homogénéité du milieu ;
- L'électrolyte utilisé est l'acide sulfurique (H₂SO₄) à 180 g/l ;
- Un statif qui sert de support pour maintenir l'échantillon.

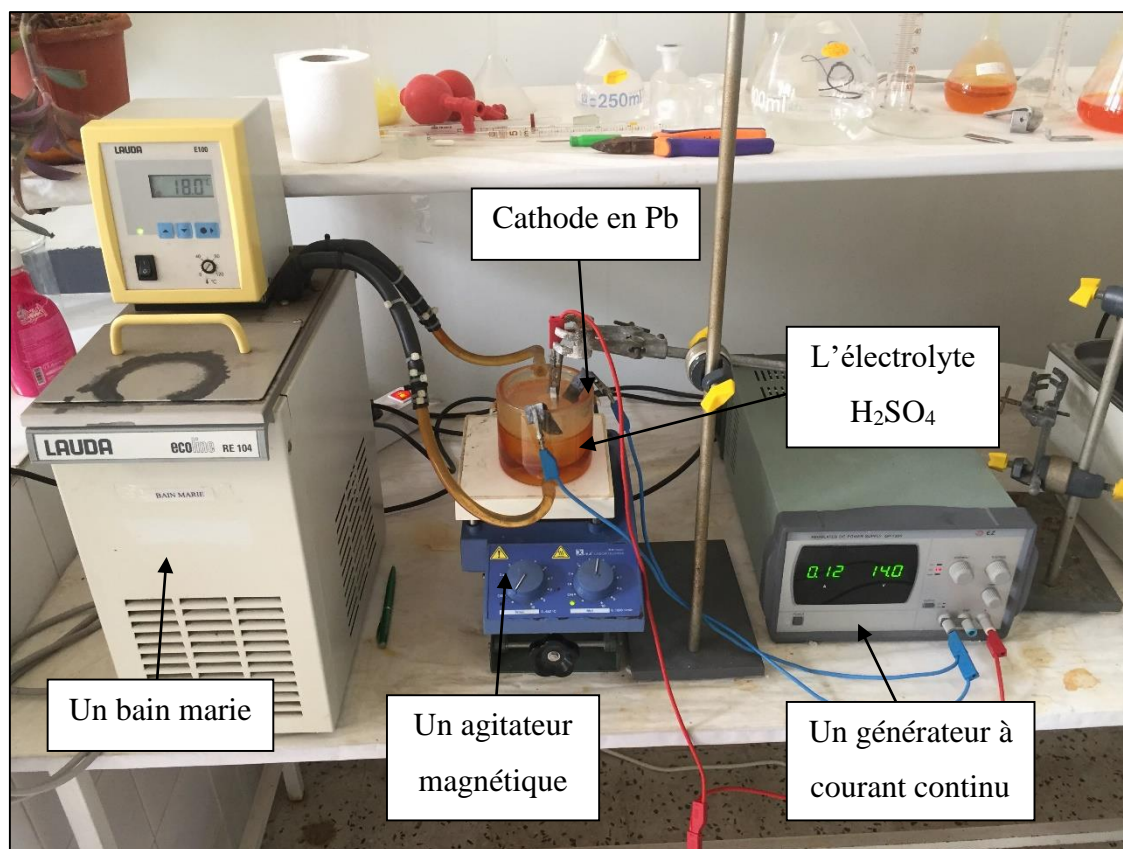


Figure IV.6 : Dispositif expérimental d'anodisation.

IV.6.1 Paramètres d'anodisation

Les paramètres d'anodisation sulfurique sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : Paramètres d'anodisation sulfurique.

Paramètre d'anodisation	La concentration	La température	Le temps d'anodisation	Densité de courant
Valeur utilisé	180 g/l	18 °C	60 min	1.5 A/dm ²

IV.7 Colmatage des couches anodiques

Le traitement de colmatage des 34 échantillons de l'alliage d'aluminium 2024 utilisé à nécessiter l'emploi d'un montage expérimental conçu et réalisé au laboratoire de corrosion du centre de recherche et développement des forces aériennes, qui est constitué des éléments suivants :

- Un bain thermostatique ;
- Un bécher de 150 ml ;
- Un statif qui sert de support pour maintenir le bécher et l'échantillon.

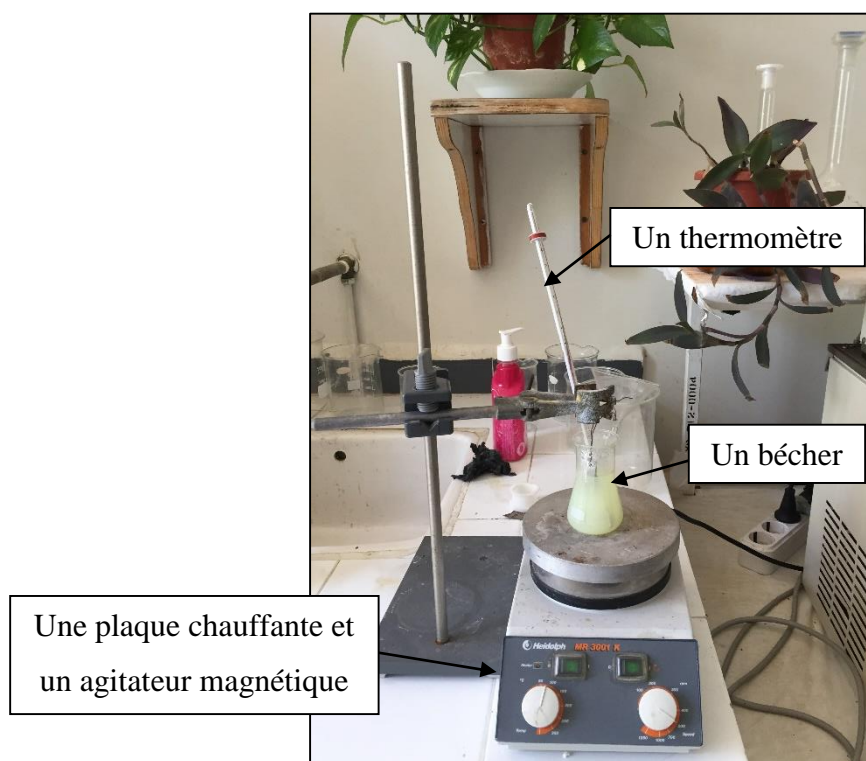


Figure IV.7 : Dispositif de colmatage.

IV.7.1 Paramètres de Colmatage

Afin d'optimiser le procédé de colmatage nous utilisons l'inhibiteur Sulfate de Cérium $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ en faisant varier les paramètres de colmatage.

Les paramètres de colmatage à l'eau déminéralisée, au Bichromate de Potassium $K_2Cr_2O_7$ et au sulfate de cérium $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.4: Paramètres de colmatage.

Paramètre de colmatage	La concentration	La Température	Le temps de colmatage	pH
Type de colmatage				
Eau	/	98°C	30 min	7
Bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$	40 g/l	98°C	30 min	6
Sulfates de Cérium $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$10^{-2}M$	37°C	20 min	5
	$3 \times 10^{-2}M$	55°C	30 min	
	$5 \times 10^{-2}M$	75°C	40 min	
	$7 \times 10^{-2}M$	85°C	50 min	
		98°C	60 min	

IV.7.2 Protocole de régulation du pH

La régulation du pH de la solution du sulfate de cérium $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre et d'une solution NaOH à 0.5M, le dispositif expérimental se présente comme suit :

- Becher ;
- pH-mètre ;
- Agitateur magnétique ;
- Burette ;
- Statif.

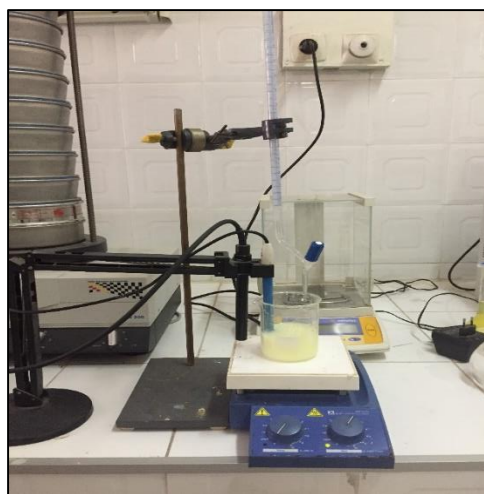


Figure IV.8 : Dispositif de régulation du pH.

IV.8 Méthode de caractérisation

IV.8.1 Méthode de caractérisation électrochimiques

Dans cette partie nous présenterons la cellule électrochimique et les deux techniques électrochimiques utiliser, qui sont :

- Le suivi de potentiel d'abandon ;
- La voltapérométrie linéaire.

IV.8.1.1 La cellule électrochimique

Pour cette cellule électrochimique, un montage classique à 3 électrodes a été réalisé branché à une chaîne électrochimique potentiostat-galvanostat de **DEA101 DIGITAL ELECTROCHEMICAL ANALYZER**, une électrode de référence au calomel Saturée en KCl, est placée à proximité de l'étuve d'une surface de 1cm^2 dans le but de minimiser la résistance de la solution à 35 g/l de NaCl. On place aussi une contre-électrode en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant.

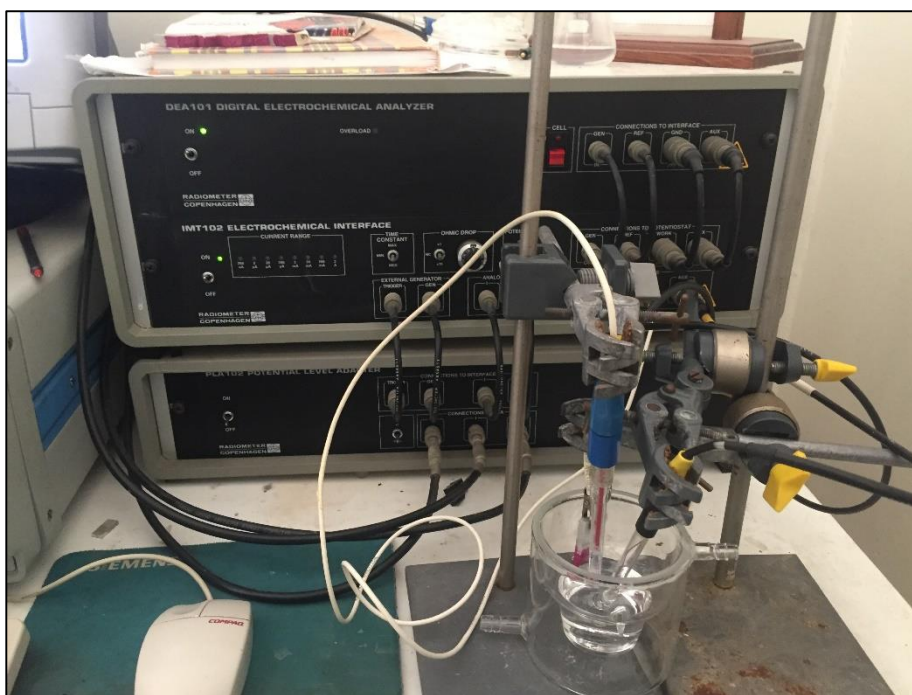


Figure IV.9 : Dispositif de la chaîne électrochimique.

IV.8.1.2 Le suivi du potentiel d'abandon

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel libre de l'électrode en fonction du temps. Le potentiel d'abandon est la différence du potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. L'échantillon immergé dans l'électrolyte va atteindre un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectueront à l'électrode.

IV.8.1.3 La voltapérométrie

Pour étudier le comportement à la corrosion des couches anodisées de l'alliage 2024 nous avons employé la technique potentiodynamique, elle permet de distinguer entre les zones de tensions anodiques correspondant à l'attaque du métal et les zones de tensions cathodiques.

C'est une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I=f(E)$, ces courbes permettent de déterminer le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité de courant I_{corr} obtenue à partir de l'intersection des droites anodiques et cathodiques de Tafel, comme indiqué dans la **Figure IV.10** :

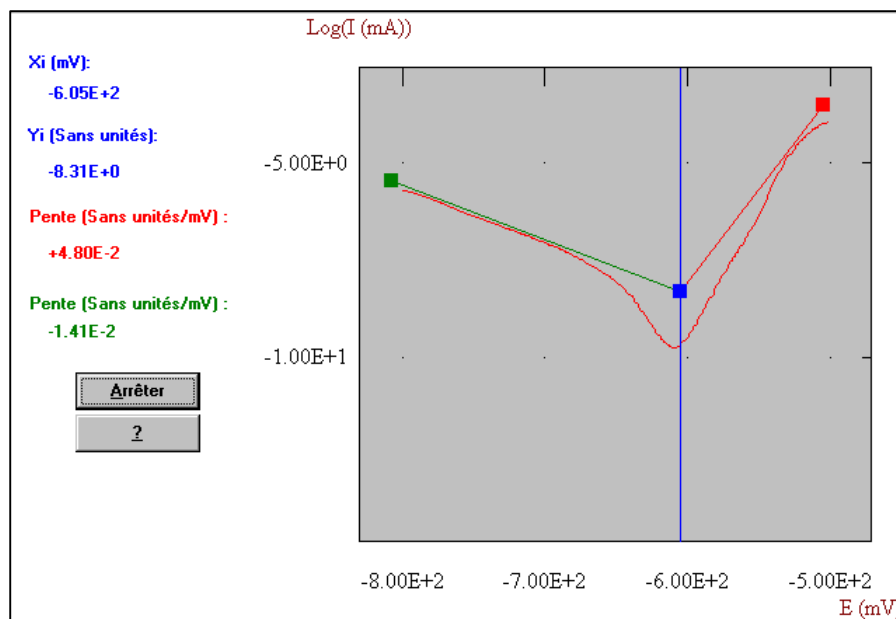


Figure IV.10 : Droites de Tafel.

IV.8.2 Méthode de caractérisation métallographique

Le dispositif employé dans ce cas est constitué d'un microscope métallographique du type **Euromax** muni d'une caméra reliée à un magnétoscope. Le passage de ces structures sur micro-ordinateur se fait par un logiciel approprié, ce qui permet d'observer l'image en temps réel. Cela permet de mesurer l'épaisseur moyenne de la couche obtenue après anodisation et/ou colmatage.

La caractérisation métallographique nécessite un certain nombre d'opérations : l'enrobage, le polissage (voir **IV.4**) et l'attaque chimique.

- Enrobage

l'enrobage permet de faciliter la manipulation des échantillons et d'avoir une meilleure prise en mains pour obtenir des surfaces plus planes. La méthode la plus

simple est d'utiliser une résine thermoplastique à l'état liquide, un durcisseur et des moules destinés à cet effet.

- **L'attaque Chimique**

L'observation au microscope optique après polissage nécessite une attaque chimique pour révéler et mettre en évidence la couche protectrice obtenue. L'attaque est effectuée pendant un temps fixé (20 secondes) par une solution de Keller dont la composition chimique est la suivante :

H ₃ PO ₄	10%
HF.....	1%
HNO ₃	0.5%
Eau distillée	88,5%

Après l'opération de l'attaque chimique, l'échantillon a été poli à la pâte diamantée afin d'avoir un effet miroir.

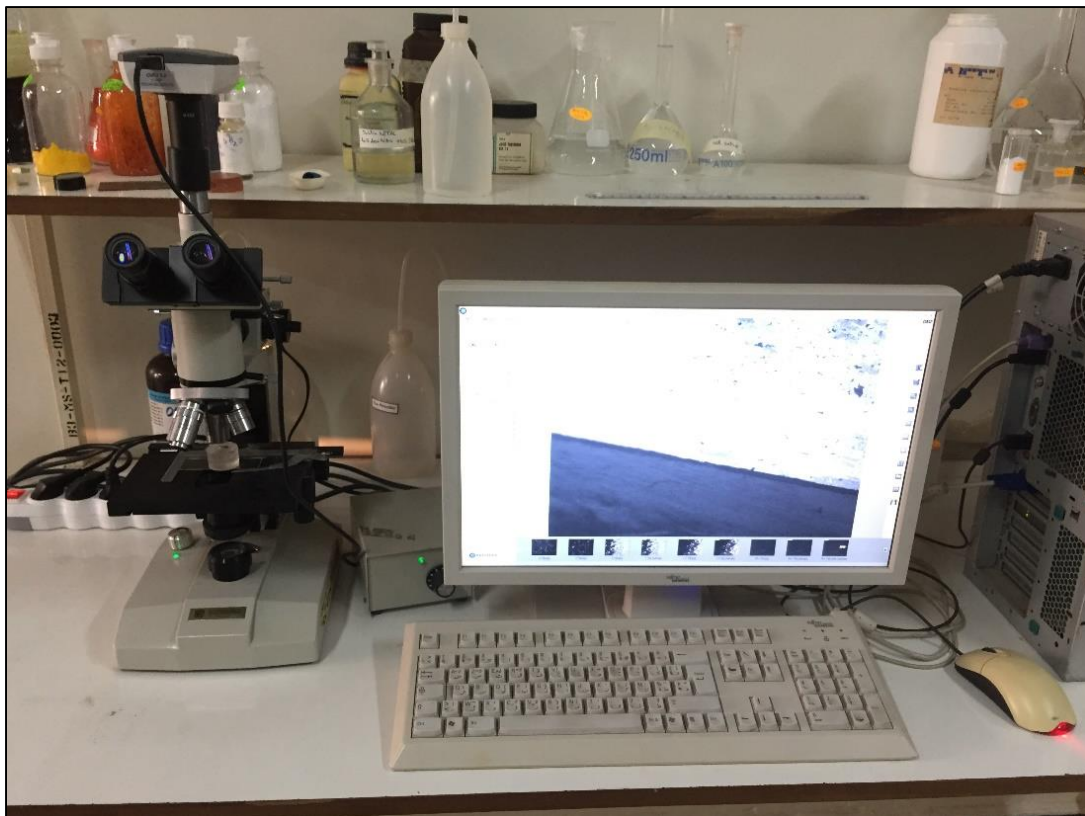


Figure IV.11 : Dispositif de caractérisation métallographique.

IV.9 Étude de vieillissement

Afin d'étudier l'efficacité des échantillons colmatés au bichromate de potassium, sulfate de cérium et à l'eau en fonction du temps nous avons immergé nos échantillons dans une solution de NaCl à 35 g/l agressive pour l'aluminium et cela pour différents temps d'immersion (1 jour, 4 jours, 5 jours et 7 jours).

CHAPITRE 5
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS

V.1 Introduction

Ce chapitre est consacré essentiellement à la présentation, l'interprétation et la discussion des résultats expérimentaux obtenus. Il s'étalera alors sur deux grandes parties : la première repose sur l'optimisation du procédé de colmatage à base de sulfate de cérium où nous allons présenter les différents paramètres optimisés ; l'étude du vieillissement qui nous permettra d'étudier le mécanisme réactionnel de chaque inhibiteur (sulfate de cérium, bichromate de potassium) sous l'effet du temps du vieillissement et d'en déduire l'efficacité de chaque inhibiteur.

La deuxième partie est réservée à la caractérisation métallographique qui nous permettra de déterminer les épaisseurs des couches anodiques ou/et colmatées.

V.2 Caractérisation électrochimique

Pour cette partie nous avons étudié les tracés du potentiel d'abandon et des courbes de polarisation :

Tout d'abord nous avons optimisé les paramètres du colmatage à base de sulfate de cérium afin d'aboutir à des couches anodiques colmatées de bonne qualité.

Une étude de vieillissement a été accomplie afin de caractériser l'efficacité de l'inhibiteur de sulfate de cérium et ceci par comparaison avec l'efficacité du colmatage à base de bichromate de potassium dans les mêmes conditions et pour un même temps de vieillissement.

V.2.1 Optimisation du procédé de colmatage à base de sulfate de Cérium

Nous allons optimiser les trois paramètres fondamentaux du colmatage : la concentration des sulfates de cérium, le temps de colmatage et la température de la solution de colmatage et cela pour un pH fixé à 5 (suivant le diagramme de Pourbaix).

V.2.1.1 Optimisation de la concentration de sulfate de Cérium

Tout d'abord nous avons étudié l'influence de la concentration en sulfate de cérium de la solution de colmatage sur le comportement en corrosion de la couche anodisée et ceci premièrement par l'étude de l'évolution du potentiel libre pour différentes concentrations de sulfate de cérium en fonction du temps (1h d'immersion) de l'échantillon d'aluminium Al 2024 dans un électrolyte à 35 g/l de NaCl à température ambiante.

Les concentrations utilisées dans cette étude sont $10^{-2}M$, $3 \times 10^{-2}M$, $5 \times 10^{-2}M$ et 7×10^{-2} . Ces concentrations ont été choisies sur la base de l'étude de Grégory BOISIER [20] qui démontre que pour de faibles teneurs de l'inhibiteur la résistance à la corrosion est

meilleure. L'évolution du potentiel libre pendant 1 h d'immersion dans 35 g/l NaCl pour différentes concentrations de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ a été représenté dans la Figure V.1.

L'évolution du potentiel naturel présente des variations qui caractérisent la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion (oxydes d'Al, Mn et/ou Si).

En absence de sulfate de cérium, nous pouvons remarquer une stabilisation après 1h d'immersion à -640 mV. D'autre part pour la même période d'immersion dans le milieu sulfate de cérium, nous pouvons observer un anoblissement du potentiel, ce qui signifie que sur la surface métallique se forme une couche protectrice (probablement Al_2O_3).

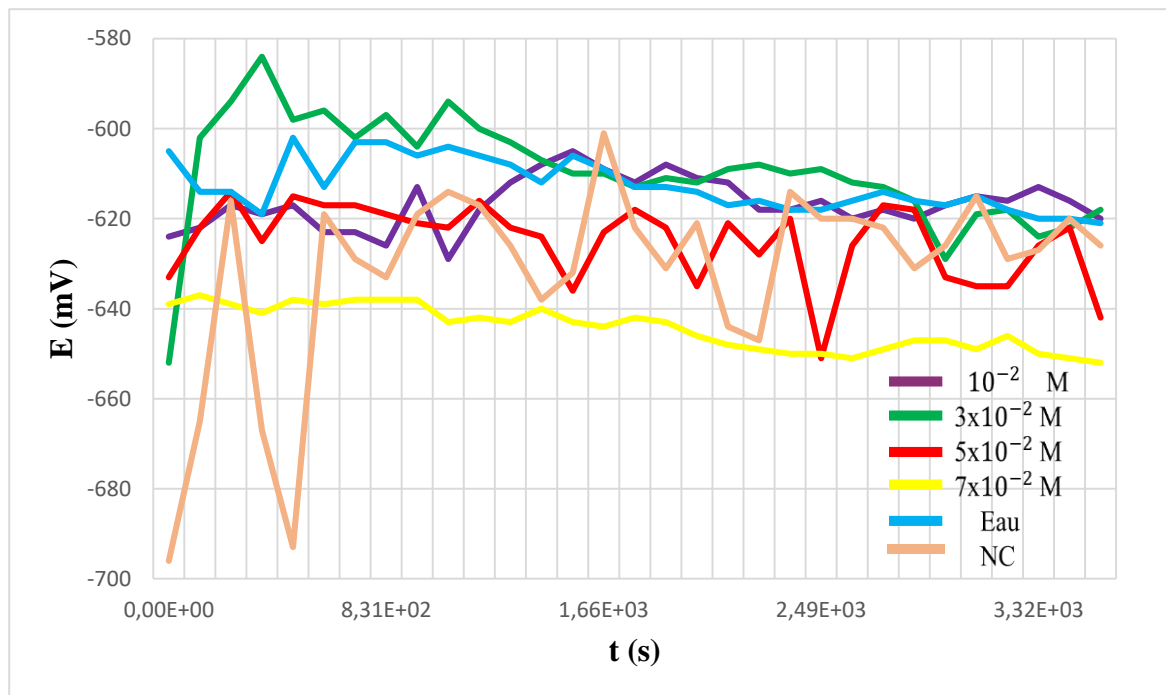


Figure V.1 L'évolution du potentiel libre pendant 1 h d'immersion dans 35 g/l NaCl pour différentes concentrations de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Deuxièmement par l'étude du tracé des courbes de polarisation linéaire dans une cellule électrochimique à 3 électrodes pour différentes concentrations de sulfate de cérium, nous avons estimé l'effet de l'inhibiteur sur les réactions partielles anodiques et cathodiques. Les mesures de polarisation ont été menées dans le domaine de potentiel de -800mV à -500mV par rapport au potentiel libre avec une vitesse de balayage de 1 mV/min. La figure ci-dessous montre les courbes de polarisation pour l'alliage Al 2024 colmaté au sulfate de cérium et non colmaté (NC – Non colmaté).

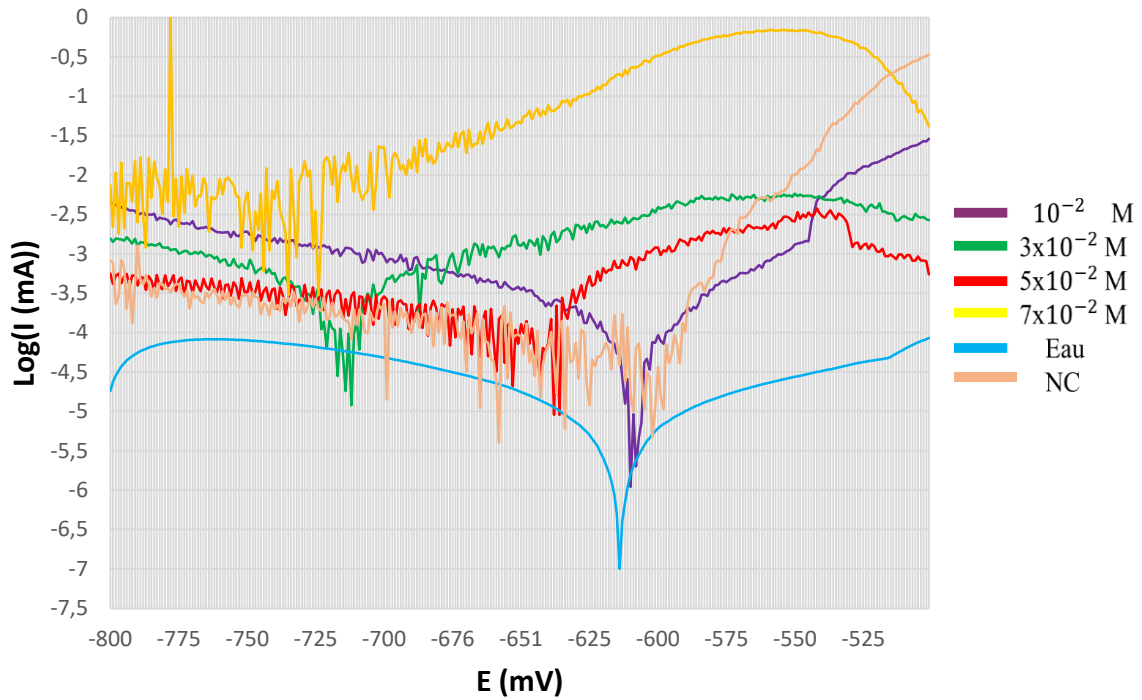


Figure V.2 : Courbes de polarisation des échantillons anodisés et colmatés pour différentes concentrations de $Ce(SO_4)_2,4H_2O$ dans 35 g/l NaCl.

Nous pouvons remarquer que l'ajout des différentes concentrations de sulfate de cérium déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques et conduit à une diminution des densités de courant de corrosion anodiques. Il peut être également observé un changement de l'allure des courbes ; il apparaît un grand domaine de passivation cathodique.

Afin de comparer l'efficacité des différentes concentrations de sulfate de cérium, on va calculer la densité de courant de corrosion I_{corr} qui représente le mieux les modifications de la couche poreuse induite par le procédé de colmatage ; elle a été déterminée par l'intersection des pentes anodiques et cathodiques de Tafel au niveau du potentiel de corrosion.

Tableau V.1 : Densités de courant de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur sulfate de cérium.

La concentration (M)	10^{-2}	3×10^{-2}	5×10^{-2}	7×10^{-2}	Eau	NC
I_{corr} (mA)	$3,5 \times 10^{-9}$	$2,9 \times 10^{-8}$	$6,16 \times 10^{-9}$	$4,90 \times 10^{-6}$	$3,16 \times 10^{-12}$	$5,42 \times 10^{-9}$

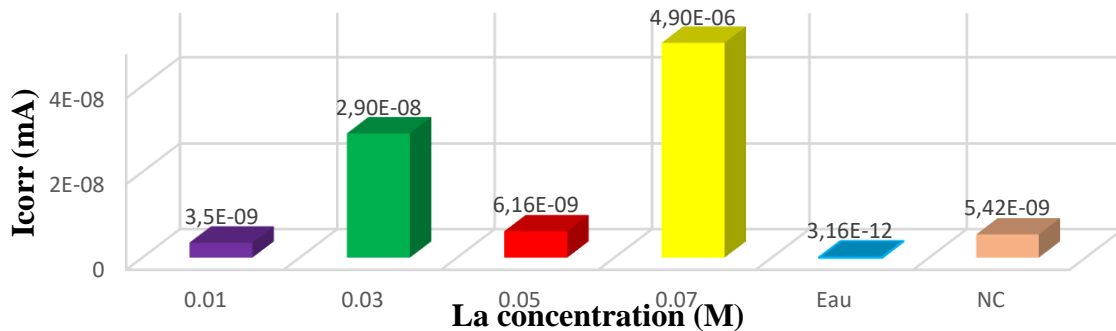


Figure V.3 : Histogramme représentatif du tableau regroupant les densités de courant de corrosion en fonction de la concentration du Sulfate de Cérium.

Les valeurs du tableau montrent que :

- Pour les basses concentrations, la résistance à la corrosion est plus élevée ce qui se traduit par le fait que le sulfate de cérium a un effet protecteur optimal pour des teneurs très faibles de celui-ci. Et donc la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'échantillon.

- Diminution de densité de courant pour les faibles concentrations de sulfate de cérium.

- L'inhibiteur semble agir comme une "impureté" en venant se fixer au niveau des parois des pores par un procédé d'adsorption. Ceci limite la transformation de l'alumine en hydroxyde d'aluminium. L'adsorption étant dépendante de la concentration, il paraît évident que plus l'inhibiteur sera concentré, plus son adsorption sera importante (teneur en Cérium incorporé élevée) et plus le niveau de colmatage sera faible en conformité avec la référence. [20]

V.2.1.2 Optimisation du temps de colmatage

Dans cette partie les échantillons ont été colmatés à 10^{-2} M et à 98°C , notre but est de trouver un temps de colmatage où la résistance à la corrosion sera la plus élevée.

Tout d'abord nous avons mesuré l'évolution du potentiel libre pour différents temps de colmatage au sulfate de cérium en fonction du temps c'est-à-dire 1h d'immersion de l'échantillon d'aluminium Al 2024 dans un électrolyte à 35 g/l de NaCl à température ambiante.

Les temps de colmatage ont été choisis sur la base des différentes études faites par PERNOT Gehin [10], qui dit que la résistance des pores augmente de manière très rapide au contact de la solution de colmatage pendant les 20 - 30 premières minutes de traitement pour

n'augmenter que très légèrement au-delà de 30 minutes et celle de Serge BERTORELLO [60] qui dit que le temps de colmatage optimal est égal au temps d'anodisation ou à 80 % du temps d'anodisation.

Ces temps de colmatages sont : 20 min, 30 min, 40 min, 50 min et 60 min. **L'évolution du potentiel libre pendant 1 h d'immersion dans 35 g/l NaCl pour différents temps de colmatage à base de $Ce(SO_4)_2,4H_2O$ a été représenté dans la Figure V.4.**

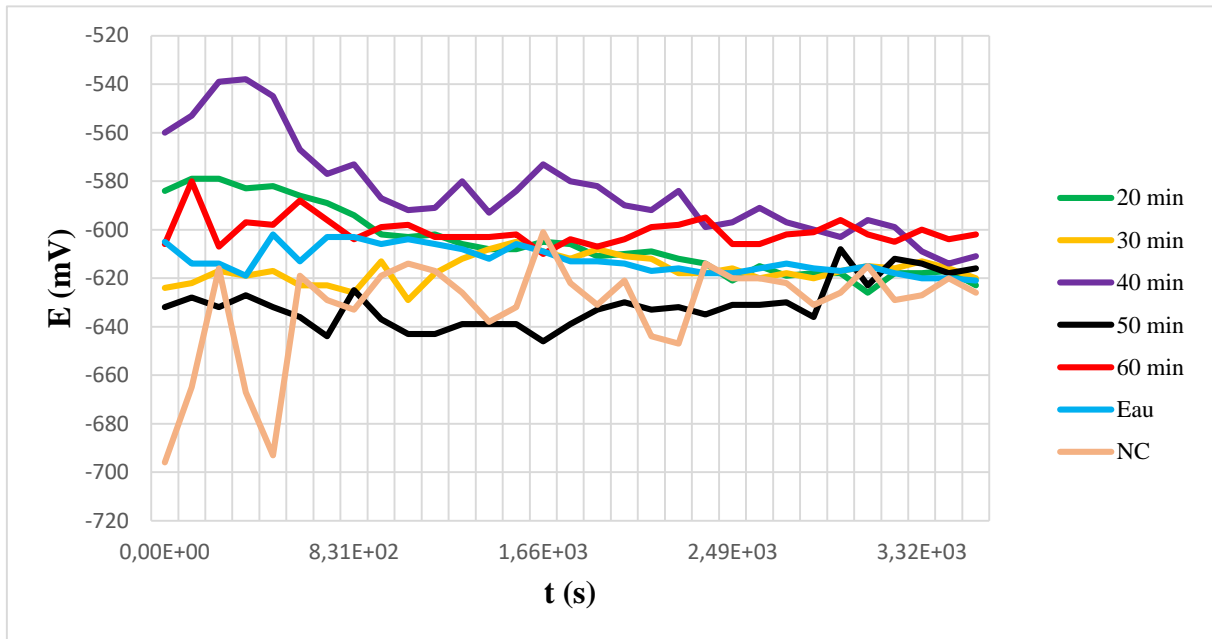


Figure V.4 : L'évolution du potentiel libre pendant 1 h d'immersion dans 35 g/l NaCl pour différents temps de colmatage à base de $Ce(SO_4)_2,4H_2O$.

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise, comme précédemment, la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. À partir du graphe nous avons remarqué que :

- La stabilisation à une valeur de -610mV du potentiel libre est atteinte après une heure d'immersion.
- On observe une stabilisation des échantillons colmatés après 1h d'immersion à -615mV.
- On remarque que le potentiel est moins noble pour des temps de colmatage élevés.

Afin d'optimiser le temps de colmatage de l'aluminium 2024 à base de sulfate de cérium, nous avons tracé les courbes de polarisation linéaire dans une cellule électrochimique à 3 électrodes pour différents temps de colmatage à sulfate de cérium. Les mesures de polarisation ont été menées dans le domaine du potentiel de - 800mV à -500mV par rapport au potentiel libre avec une vitesse de balayage de 1 mV/min.

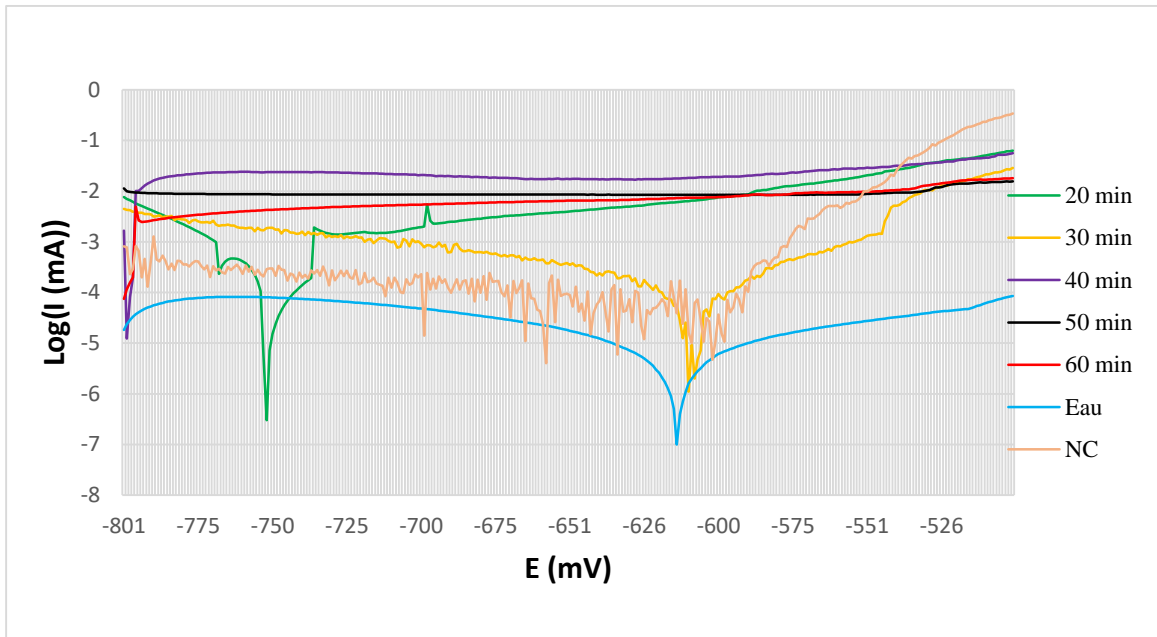


Figure V.5 : Courbes de polarisation des échantillons anodisés et colmatés pour différents temps de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ dans 35 g/l NaCl.

Les courbes de polarisations montrent que :

- Pour les temps de colmatages 20 et 30 min il y'a clairement une attaque chimique donc une polarisation anodique et cathodique ce qui se traduit une sensibilité à la corrosion.

Tableau V.2 : Densités de courant de corrosion en fonction du temps de colmatage.

Le temps (min)	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	Eau	NC
I _{corr} (mA)	$5,20 \times 10^{-10}$	$3,5 \times 10^{-9}$	AP	AP	AP	$3,16 \times 10^{-12}$	$5,42 \times 10^{-9}$

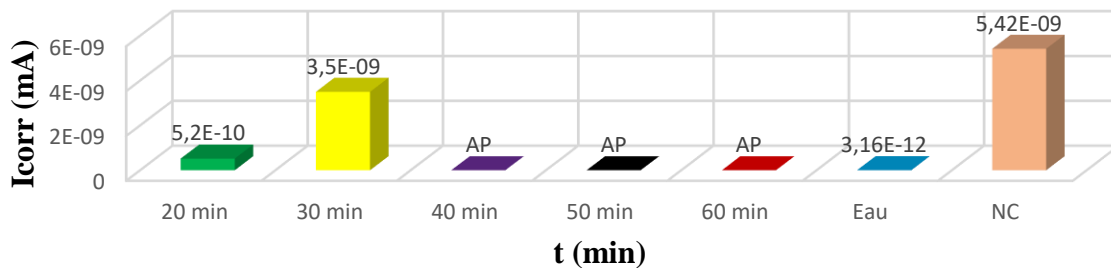


Figure V.6 : Histogramme représentatif du tableau regroupant les densités de courant de corrosion en fonction du temps de colmatage à base de Sulfate de Cérium.

- les courbes de 40 min ,50 min et 60 min sont sous forme de nuage droit (**Aucune piqûration AP**), ce qui se traduit par une passivation et la formation d'une couche protectrice homogène et compact. Nous avons séparé les courbes afin de mieux percevoir leur allure.

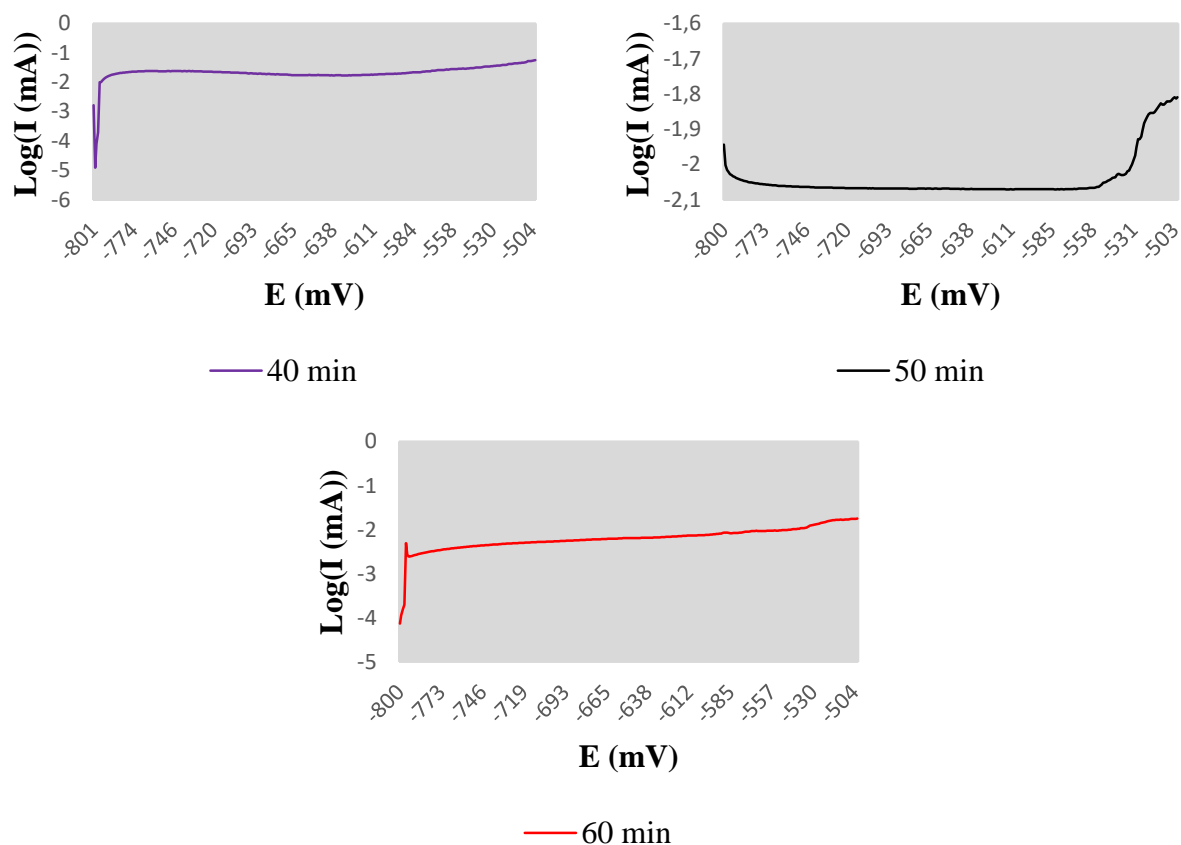


Figure V.7 : Courbes de polarisation en fonction du potentiel libre dans 35 g/l NaCl pour 40 min, 50 min et 60 min de colmatage à base de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- dans la courbe de 40 min, il y a piqûration et ensuite repassivation, pour les courbes 50 min et 60 min il y a une passivation totale, sauf qu'on remarque que la courbe de 60 min est fluctuante ce qui démontre une plus faible stabilité que celle de la courbe de 50 min.

Cela montre que pour des temps de 0 à 40 minutes le colmatage ne s'est pas fait d'une manière homogène et compacte contrairement à 50 min de colmatage où se forme une couche protectrice homogène et compacte.

V.2.1.3 Optimisation de la température de colmatage

Dans cette partie les échantillons ont été colmatés à 10^{-2} M pour 50 min, notre but est de trouver une température de colmatage ou la résistance à la corrosion qui sera la plus élevée.

Tout d'abord nous avons mesuré l'évolution du potentiel libre pour différentes températures de colmatage au sulfate de cérium en fonction du temps, c'est à dire 1 h d'immersion de l'échantillon d'aluminium Al 2024 dans un électrolyte de 35 g/l de NaCl à température ambiante L'évolution du potentiel libre pendant 1 h d'immersion dans 35 g/l NaCl pour différentes températures de colmatage à base de $Ce(SO_4)_2,4H_2O$ a été représentée dans la **Figure V.8**.

Le choix des températures de colmatage s'est basé sur l'étude de B.E. Yoldas [61] qui a montré que la température d'hydrolyse joue un rôle prépondérant sur la forme de l'hydroxyde d'aluminium obtenu. En effet, l'hydrolyse d'alkoxyde d'aluminium dans de l'eau « chaude » ($T \geq 80^\circ C$) conduit à la formation de boehmite sous forme de fibres d'environ $0,1 \mu m$ de long et qui ne subissent pas de modification au cours du temps. Par contre, lorsque l'hydrolyse est réalisée à une température inférieure à $80^\circ C$, on obtient un hydroxyde d'aluminium très largement amorphe (50 à 60%) mélangé avec de la boehmite (20 à 30%) et de petits cristaux de bayérite.

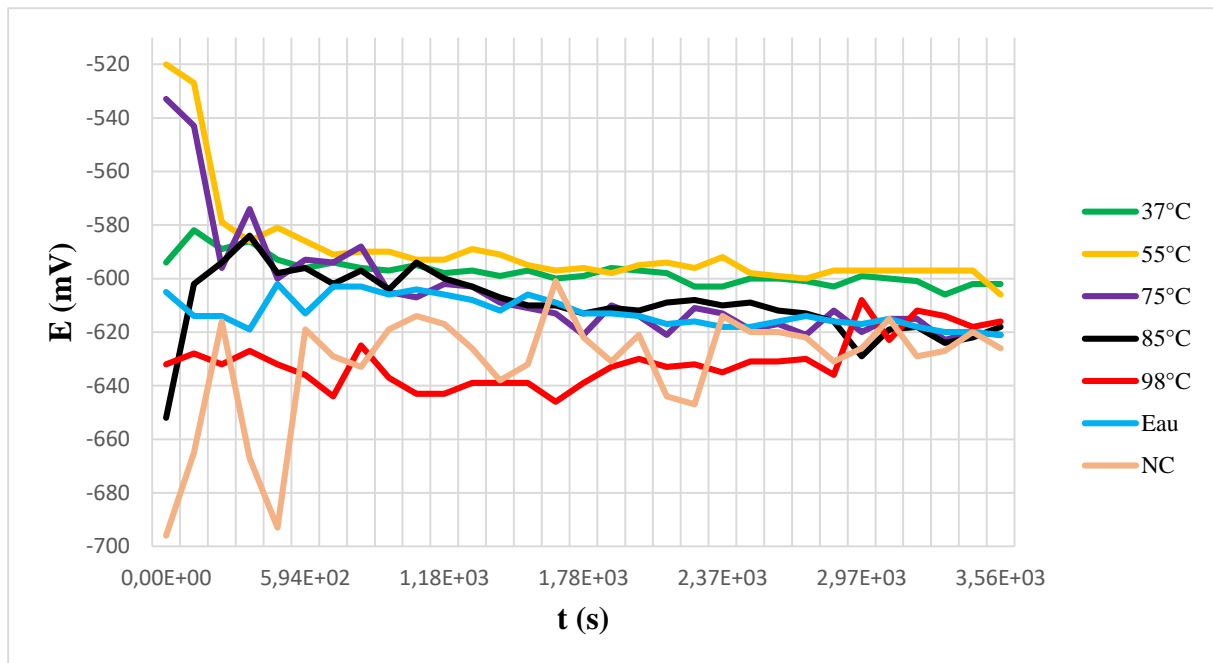


Figure V.8 : L'évolution du potentiel libre pendant 1 h d'immersion dans 35 g/l NaCl pour différentes températures de colmatage à base de $Ce(SO_4)_2,4H_2O$.

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise, comme précédemment, la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion.

- La stabilisation à une valeur de -610mV du potentiel libre est atteinte après une heure d'immersion.
- On observe une stabilisation des échantillons colmatés après 1 d'immersion à -615 mV.
- On remarque que le potentiel est moins noble pour des températures de colmatage élevées.

Afin d'optimiser la température de colmatage de l'aluminium 2024 à base de sulfate de cérium, nous avons tracé les courbes de polarisation linéaire dans une cellule électrochimique à 3 électrodes pour différentes températures de colmatage à sulfate de cérium, les mesures de polarisation ont été menées dans le domaine de potentiel de - 800mV à -500mV par rapport au potentiel libre avec une vitesse de balayage de 1 mV/min.

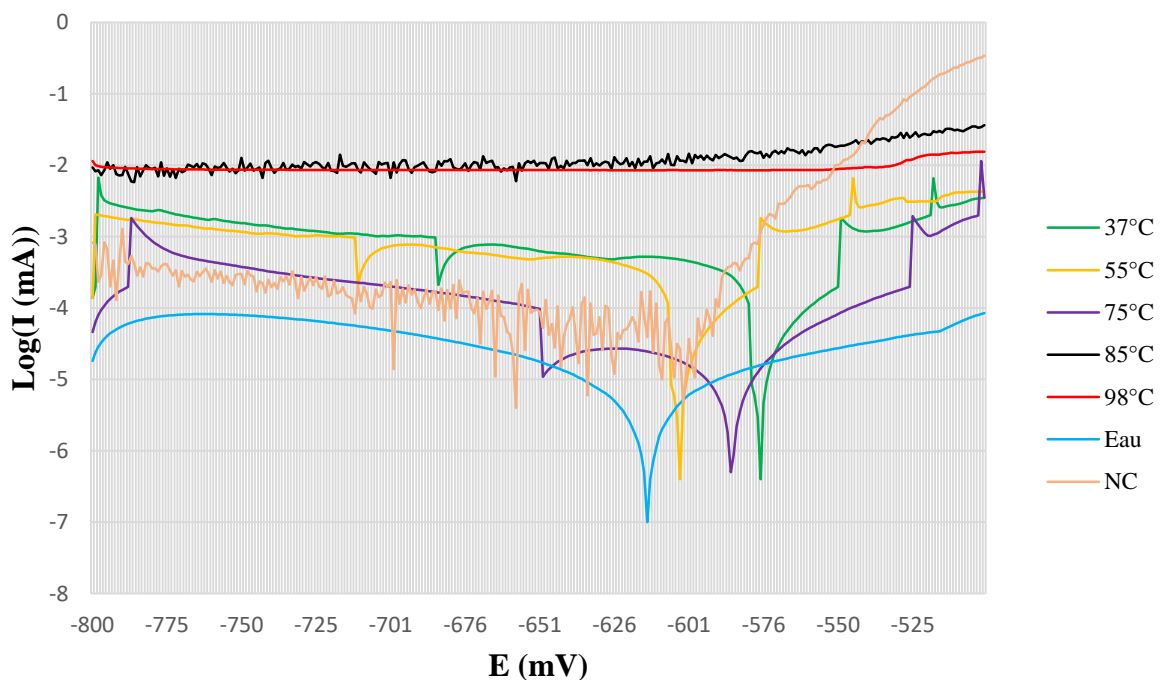


Figure V.9 : Courbes de polarisation des échantillons anodisés et colmatés pour différentes températures de colmatage à base de $Ce(SO_4)_2,4H_2O$.

Les courbes de polarisations montrent que :

- Pour les températures 75°C, 55°C et 37°C il y a clairement une attaque chimique donc une polarisation anodique et cathodique ce qui se traduit par une sensibilité à la corrosion.

Tableau V.3 : Densités de courant de corrosion en fonction de température de colmatage.

La température (°C)	37°C	55°C	75°C	85°C	98°C	Eau	NC
I _{corr} (mA)	9,12x10 ⁻¹⁰	4,7x10 ⁻¹⁰	4,98x10 ⁻¹²	AP	AP	3,16x10 ⁻¹²	5,42x10 ⁻⁹

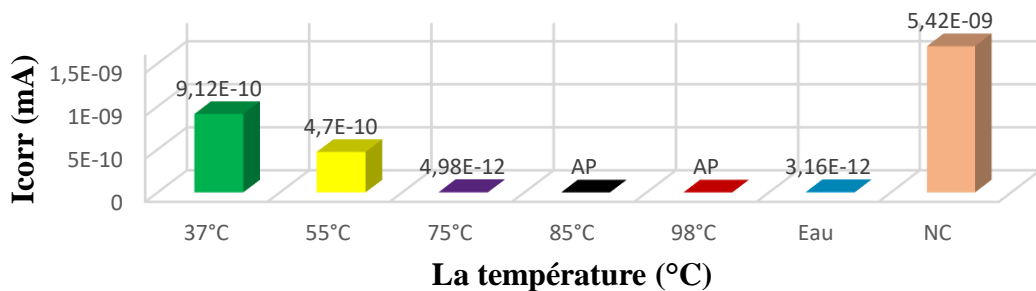


Figure V.10 : Histogramme représentatif du tableau regroupant les densités de courant de corrosion en fonction de la température du colmatage à base de Sulfate de Cérium.

• Les courbes de 85°C et 98°C sont sous forme d’une courbe nuageuse et stable, ce qui se traduit par une passivation et la formation d’une couche protectrice homogène et compact. Nous avons séparé les courbes afin de mieux percevoir leur allure.

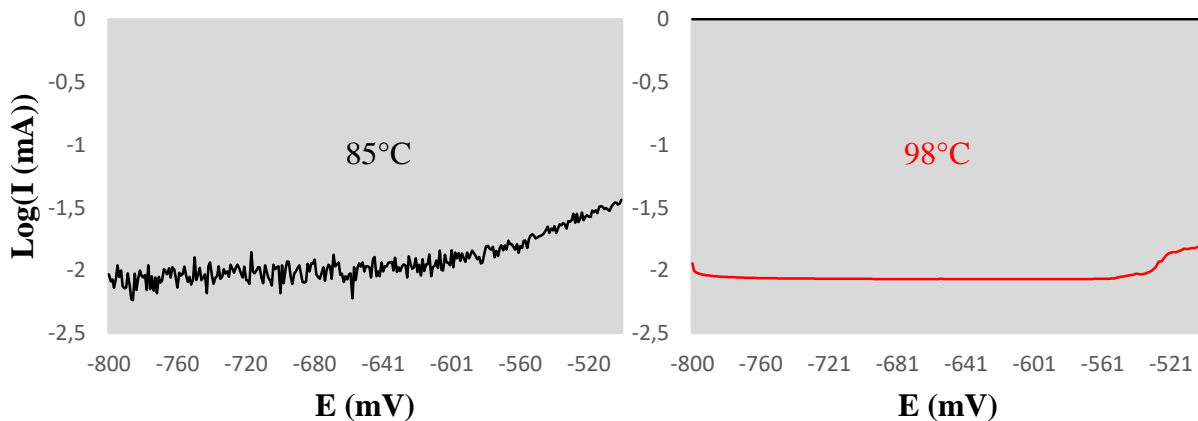


Figure V.11 : Courbes de polarisation en fonction du potentiel libre dans 35 g/l NaCl pour des températures 85°C et 98°C de colmatage à base de Ce(SO₄)₂·4H₂O.

On peut effectivement remarquer clairement que pour 98°C on obtient une courbe de passivation droite et stable, ce qui se traduit par la formation d’une couche protectrice efficace.

Les paramètres optimisés comme décrit précédemment sont : 10^{-2} M, 50 min et 98°C .
Représentés dans le tracé de polarisation suivante :

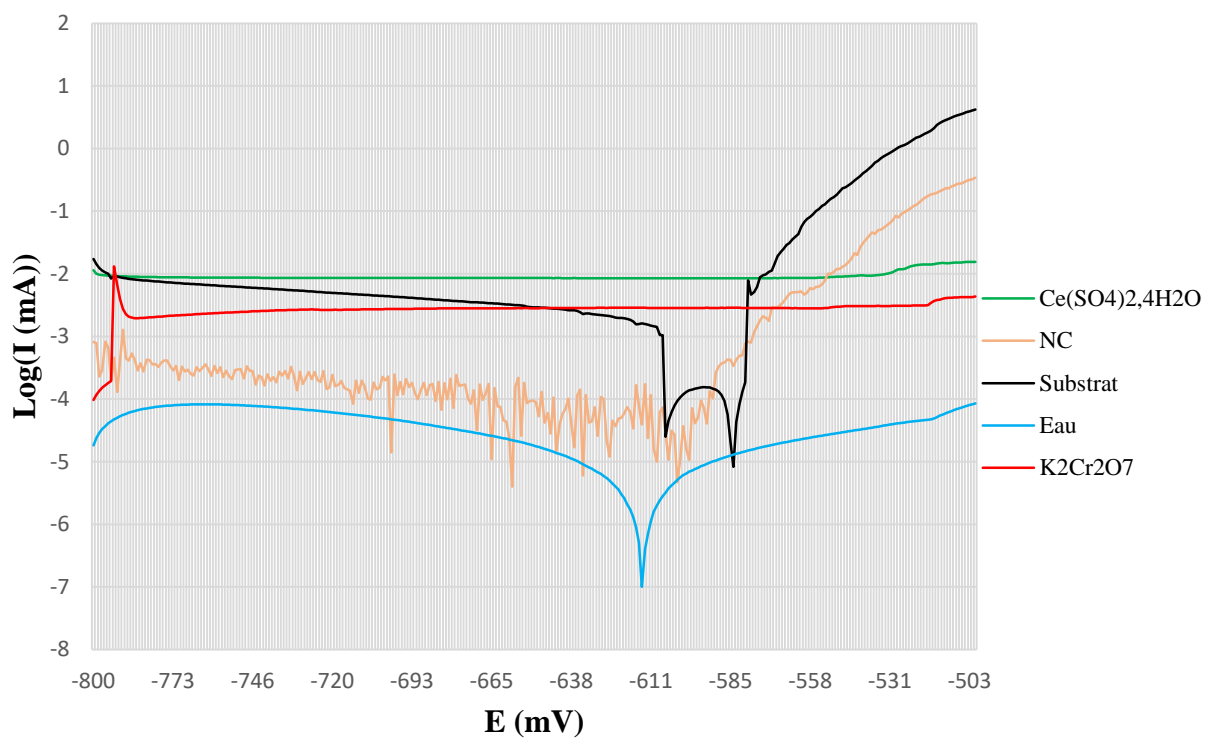


Figure V.12 : Courbes de polarisation en fonction de potentiel libre dans 35 g/l d'NaCl avec les paramètres optimisés de chaque inhibiteur.

V.2.2 Étude du vieillissement

Afin d'étudier l'évolution des propriétés de l'aluminium au cours du temps sous l'effet de différents inhibiteurs, nous avons immergé nos échantillons anodisés et colmatés aux : sulfate de cérium, bichromate de potassium et à l'eau dans un milieu agressif de 35g/l de NaCl pour différents temps d'immersion de 1h à 7 jours. Nous allons comparer l'efficacité des inhibiteurs à l'aide des tracés des courbes de polarisation et du potentiel d'abandon.

V.2.2.1 Étude du vieillissement pour le sulfate de cérium

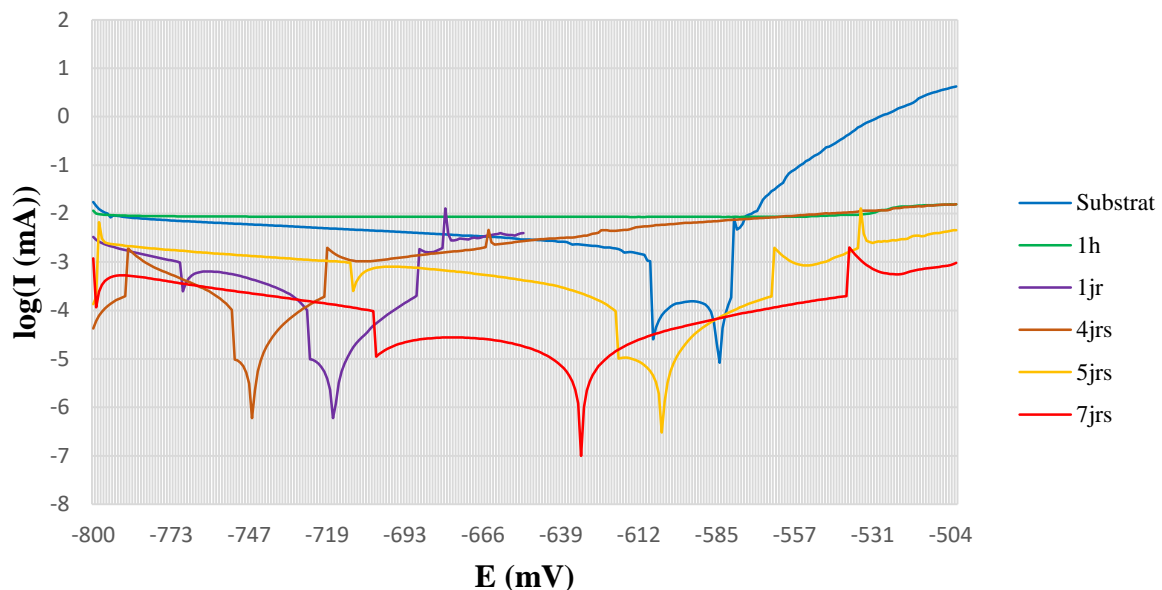


Figure V.13 : Courbes de polarisation en fonction du potentiel d'abandon dans 35 g/l de NaCl pour différentes durées de vieillissement.

À travers les résultats obtenus des tracés des courbes de polarisation et le calcul de la densité de courant nous pouvons dire :

Tableau V.4 : Densités de courant de corrosion en fonction du temps de vieillissement.

Le temps	substrat	1h	1jr	4jrs	5jrs	7jrs
I _{corr} (mA)	$8,26 \times 10^{-8}$	AP	$1,25 \times 10^{-11}$	$6,3 \times 10^{-10}$	$1,9 \times 10^{-12}$	$7,9 \times 10^{-12}$

Après une heure d'immersion dans une solution de NaCl on remarque une totale passivation de la couche ce qui signifie que la couche anodique colmatée au sulfate de cérium est homogène et compacte.

Après une journée d'immersion dans une solution de NaCl il y a une agression de la couche protectrice par les ions chlorure, cependant la couche protectrice démontre une

certaine résistance car l'agression n'est pas forte avec une densité de courant très faible de $1,25 \times 10^{-11}$ mA.

Après 4 jours d'immersion dans une solution de NaCl on remarque un léger affaiblissement de la couche protectrice et une augmentation de la densité de courant ce qui signifie que les ions chlorure ont réussi à pénétrer plus en profondeur dans la couche et que les oxydes de cérium n'ont pas encore exercé leur effet protecteur.

Après 5 jours d'immersion dans une solution de NaCl on remarque ici un franc renforcement de la couche protectrice et une diminution de la densité de courant ($1,9 \times 10^{-12}$ mA) ce qui se traduit par l'effet de repassivation ou d'auto colmatage des oxydes de sulfate de cérium dans les zones de piqûration.

Après 7 jours d'immersion dans une solution de NaCl on remarque une stabilisation de la résistance de la couche et même une amélioration de sa résistance avec une densité de courant de $7,9 \times 10^{-12}$ mA, ce qui signifie que les ions chlorure arrivent à pénétrer la couche protectrice car il n'y a pas de passivation totale mais d'une manière très faible.

Afin de mieux étudier le mécanisme réactionnel de la couche anodique colmatée au sulfate de cérium et vieillie, nous allons nous intéresser aux allures des courbes obtenues :

Nous remarquons un déplacement du potentiel d'abandon pour les couches anodiques colmatés et vieilles vers des valeurs plus nobles pour des durées de vieillissement plus élevées. On traduit ça par le fait qu'au début les oxydes de sulfate de cérium n'ont pas fait encore leur effet protecteur et qu'après une forte agression et une repassivation (l'auto-colmatage) il s'est formé une couche avec un potentiel d'abandon plus noble.

Par comparaison avec la courbe de polarisation du substrat nous pouvons dire que pour les échantillons colmatés au sulfate de cérium les chlorures n'ont pas pu atteindre l'aluminium et donc franchir la barrière de la couche protectrice.

V.2.2.2 Étude du vieillissement pour le bichromate de potassium

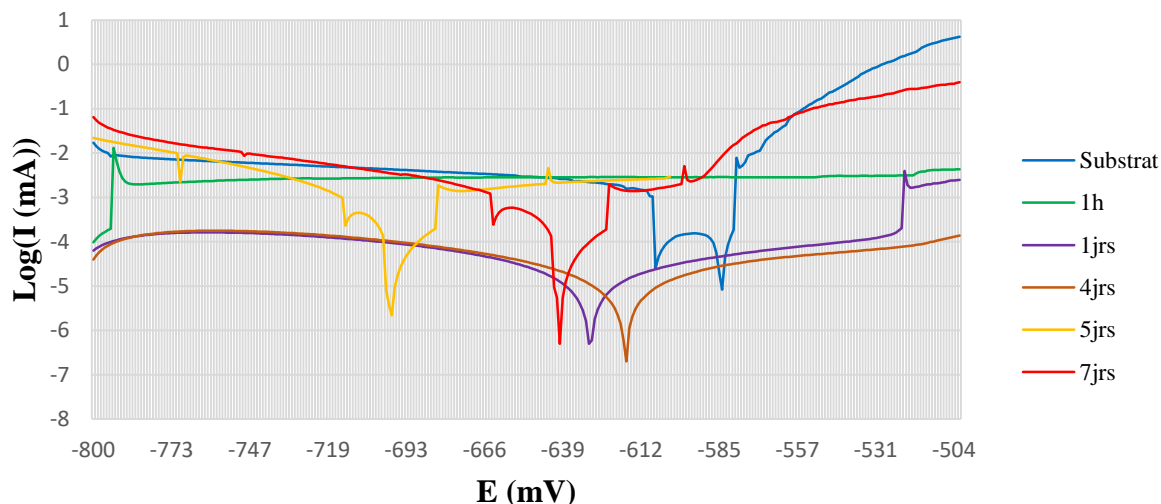


Figure V.14 : Courbes de polarisation en fonction du potentiel d'abandon dans 35 g/l de NaCl pour différentes durées de vieillissement.

À travers les résultats obtenus des tracés des courbes de polarisation et le calcul de la densité de courant nous pouvons dire :

Tableau V.5 : Densités de courant de corrosion en fonction du temps de vieillissement.

Le temps	substrat	1h	1jr	4jrs	5jrs	7jrs
Icorr (mA)	$8,26 \times 10^{-8}$	AP	$1,25 \times 10^{-11}$	5×10^{-13}	$5,3 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$

Après une heure d'immersion dans une solution de NaCl on remarque une totale passivation de la couche ce qui signifie que la couche anodique colmatée au bichromate de potassium est homogène et compacte.

Après une journée d'immersion dans une solution de NaCl il y a une agression de la couche protectrice par les ions chlorure, cependant la couche protectrice démontre une certaine résistance car l'agression n'est pas forte avec une densité de courant très faible de $1,25 \times 10^{-11}$ mA.

Après 4 jours d'immersion dans une solution de NaCl on remarque que la résistance à la corrosion de la couche protectrice est restée la même qu'après 1 journée d'immersion ce qui prouve la très grande résistance à la corrosion d'une couche colmatée au bichromate de potassium.

Après 5 jours d'immersion dans une solution de NaCl on remarque ici un franc affaiblissement de la résistance de la couche protectrice et une augmentation de la densité de

courant qui est arrivé à $5,3 \times 10^{-8}$ ce qui signifie que les ions chlorure ont réussi à pénétrer en profondeur dans la couche et que les oxydes de chrome n'ont pas encore exercé leur effet protecteur.

Après 7 jours d'immersion dans une solution de NaCl on remarque une stabilisation de la résistance de la couche et même dégradation de sa résistance avec une densité de courant de $1,3 \times 10^{-8}$ mA ce qui signifie que les ions chlorure arrivent à pénétrer la couche protectrice.

Afin de mieux étudier le mécanisme réactionnel de la couche anodique colmatée au sulfate de cérium et vieillie nous allons nous intéresser aux allures des courbes obtenues :

Nous remarquons un déplacement du potentiel d'abandon pour les couches anodiques colmaté et vieillis vers des valeurs plus nobles pour des durées de vieillissement plus élevé arrivant jusqu'à 5 jours cependant une diminution considérable du potentiel d'abandon et un déplacement vers des valeurs plus négatives. Après 5 jours de vieillissement on traduit ça par le fait qu'au début les hydroxybichromate d'aluminium ont fait leur effet protecteur et qu'après une forte agression, la résistance de la couche a diminué et que le temps de repassivation est considérablement long.

Par comparaison avec la courbe de polarisation du substrat nous pouvons dire que pour les échantillons colmatés au bichromate de potassium les chlorures n'ont pas pu atteindre l'aluminium et donc franchir la barrière de la couche protectrice.

V.2.2.3 Étude comparative

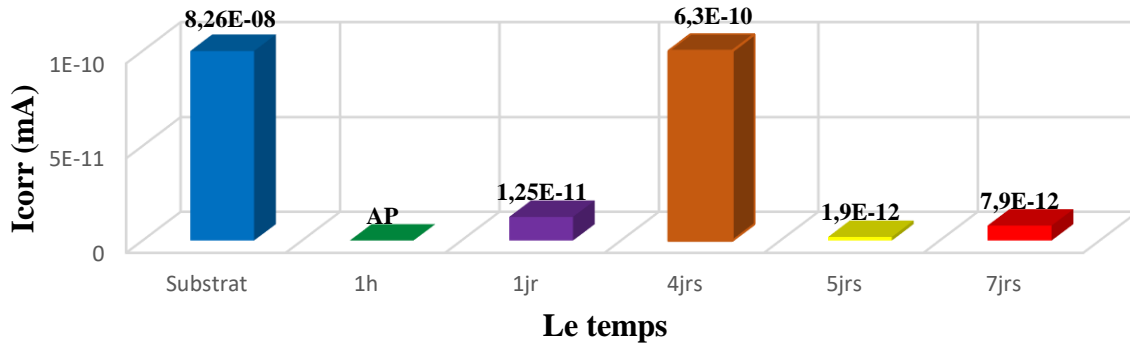


Figure V.15 : L'évolution de Icorr de la couche anodisée et colmatée à base de sulfate de cérium en fonction du temps de vieillissement.

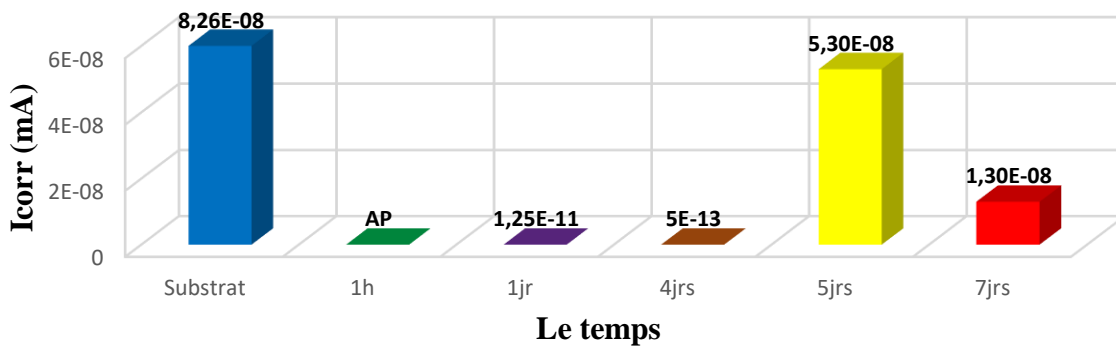


Figure V.16 : L'évolution de Icorr de la couche anodisée et colmatée à base de bichromate de potassium en fonction du temps de vieillissement.

L'échantillon colmaté au sulfate de cérium est le premier à être agressé dans un milieu de NaCl, cependant il démontre une propriété repassivation très rapide et efficace qui dure minimum 3 jours dans un milieu agressif.

L'échantillon colmaté au bichromate de potassium résiste plus de temps avant de se faire agresser pour la première fois par les ions chlorures en comparaison pour le sulfate de cérium cependant sa capacité à l'auto colmatage est lente.

V.3 Caractérisation métallographique

Nous allons déterminer dans ce chapitre la mesure de l'épaisseur des couches anodiques et/ou colmatées à l'eau, bichromate de potassium et sulfate de cérium, pour étudier et comparer le mécanisme d'action de notre inhibiteur ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) avec l'eau et le bichromate de potassium.

V.3.1 Analyse de la couche anodique non colmatée

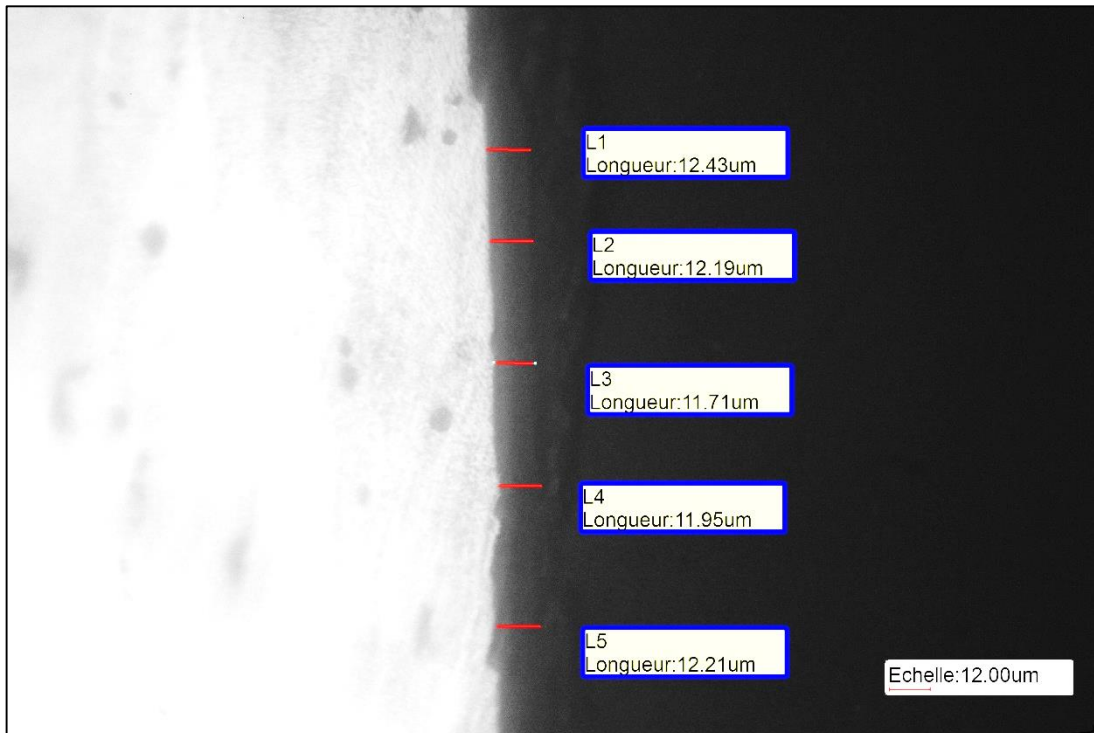


Figure V.17 : Coupe transversale de la couche anodique de l'alliage d'aluminium 2024 non colmatée.

On remarque la formation d'une couche anodique protectrice de taille moyenne 12 µm et la formation de cette couche est plus détaillée dans le chapitre **III.2.2**.

V.3.2 Analyse de la couche anodique colmatée à l'eau

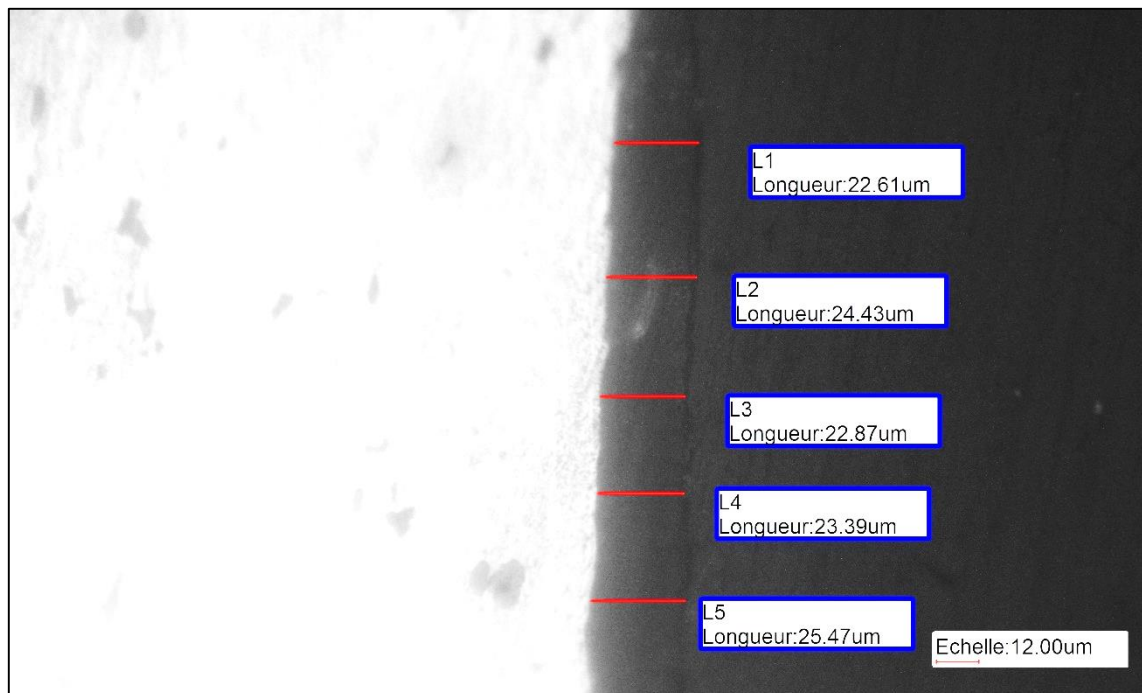


Figure V.18 : Coupe transversale de la couche anodique colmatée à l'eau.

On remarque une augmentation de l'épaisseur de la couche protectrice pour un échantillon colmaté à l'eau jusqu'à 24 µm ce qui se traduit par un gonflement.

En effet, l'étape initiale consiste en une dissolution des parois des pores qui est suivie de la diffusion des ions Al^{3+} et de leur précipitation sous forme d'hydroxyde d'aluminium à la surface des pores.

Ceci engendre le gonflement de la surface des pores et la formation d'un canal qui limite fortement le transfert des espèces réactives et issues de la réaction. [20]

Le mécanisme de colmatage hydrothermal a été détaillé dans le chapitre **III.4.1**.

V.3.3 Analyse de la couche anodique colmatée au bichromate de potassium

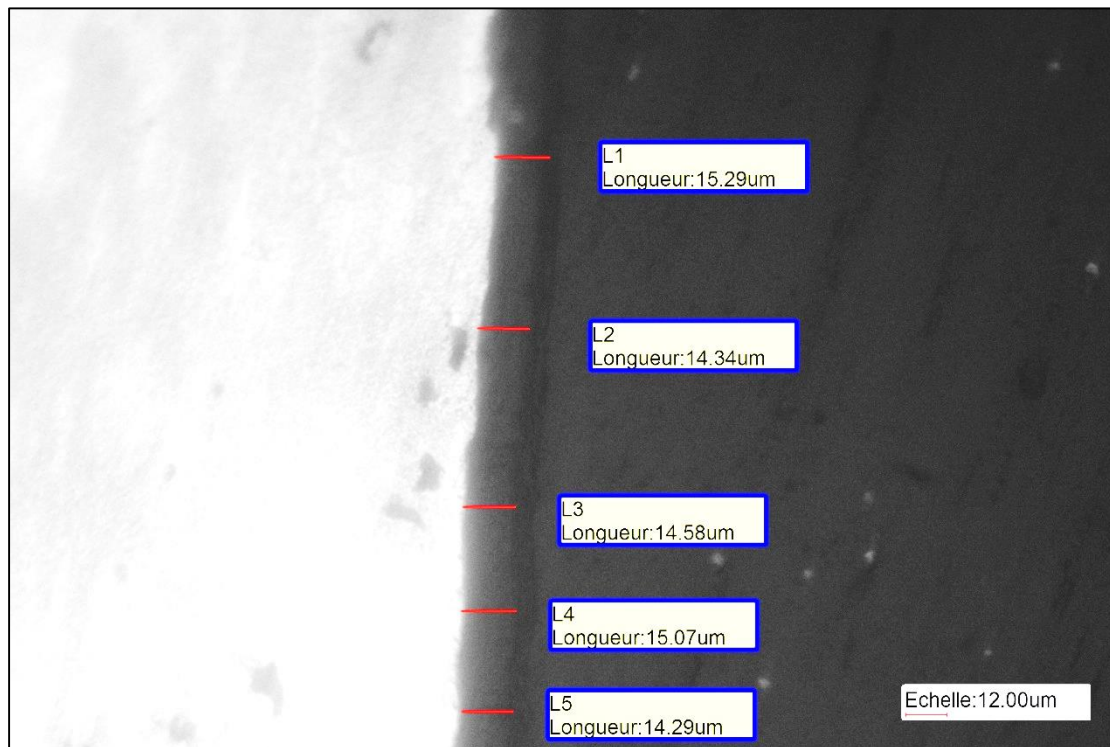


Figure V.19 : Coupe transversale de la couche anodique de l'alliage d'aluminium 2024 colmatée au bichromate de potassium.

On remarque ici que la couche protectrice s'est épaissie en comparaison avec la couche anodisée non colmatée en revanche elle est beaucoup moins épaisse que celle colmatée à l'eau, pour une épaisseur moyenne de 15 µm et cela peut être expliqué par un tapissage des pores et une réduction de leur diamètre.

V.3.4 Analyse de la couche anodique colmatée au sulfate de cérium

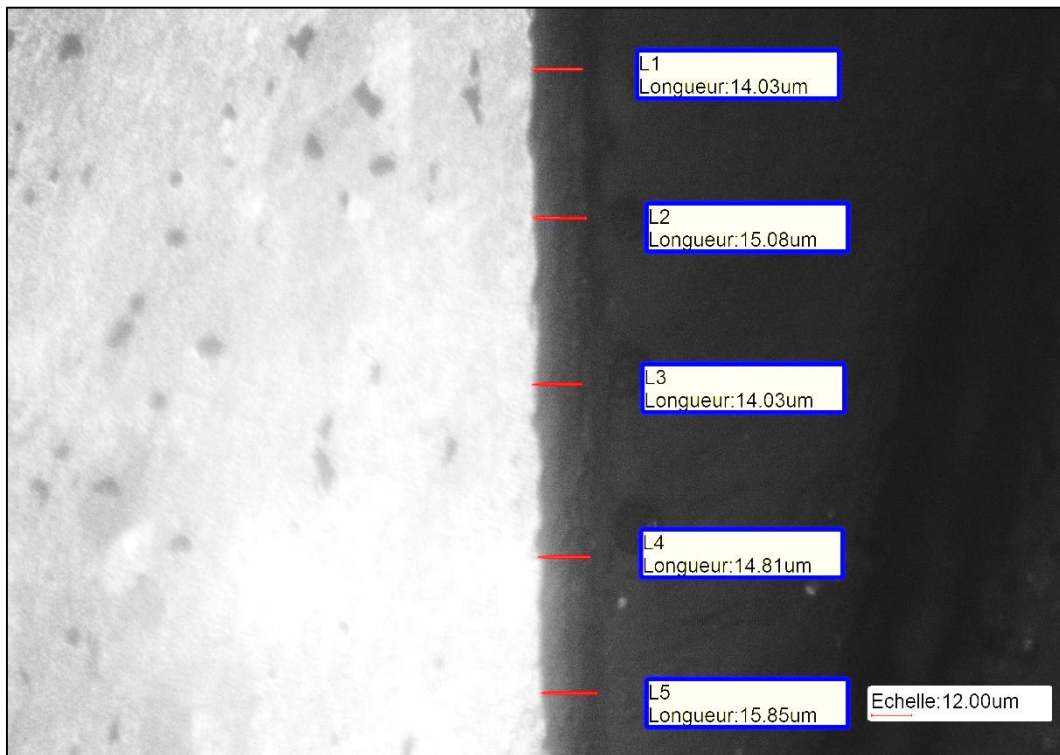


Figure V.20 : Coupe transversale de la couche anodique de l'alliage d'aluminium 2024 colmatée au sulfate de cérium.

On remarque ici qu'il y a une ressemblance avec la couche anodique colmatée au bichromate de potassium de sorte que la couche protectrice s'est épaissie en comparaison avec la couche anodisée non colmatée en revanche elle est beaucoup moins épaisse que celle colmatée à l'eau, pour une épaisseur moyenne de 15 µm et cela peut être expliqué par un tapissage des pores et une réduction de leur diamètre.

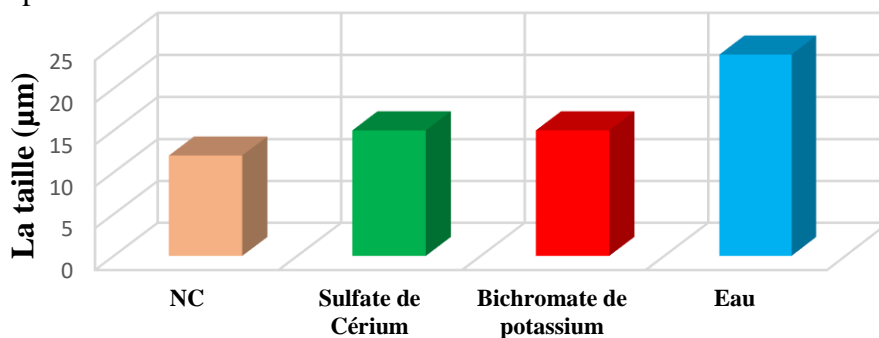


Figure V.21 : Histogramme représentatif des tailles des couches anodisées et/ou colmatées pour chaque inhibiteur.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'alliage d'aluminium 2024 possède un large domaine d'utilisation et spécialement dans le domaine de l'aéronautique grâce à sa légèreté et à ses fortes propriétés mécaniques, cependant cet alliage est sensible à la corrosion localisée et de ce fait des traitements de surface lui sont appliqués comme l'anodisation et le colmatage.

Le but de notre thématique est de mettre au point un nouveau procédé de colmatage plus respectueux de l'environnement en substituant le chrome hexavalent.

Nous nous sommes concentrés sur le développement du procédé de colmatage à base de sulfate de cérium qui est un des sels classés parmi les Inhibiteurs les plus prometteurs.

La démarche que nous avons adoptée, s'est étalée sur deux parties la première reposée sur la caractérisation électrochimique : l'optimisation du procédé de colmatage à base de sulfate de cérium, l'étude du vieillissement des échantillons colmatés.

La deuxième repose sur la caractérisation métallographique où on a mesuré la taille des couches anodiques et/ou colmatés.

Les conclusions que nous avons pu tirer de notre étude :

- Les paramètres optimaux pour le procédé de colmatage à base de sulfate de cérium sont : $10^{-2}M$, $98^{\circ}C$, 50 min.
- Le sulfate de cérium est un inhibiteur qui est efficace même après une certaine durée de vieillissement, il a une capacité d'auto-colmatage ou repassivation très rapide.
- Le bichromate de potassium est un inhibiteur qui donne une très bonne résistance à la corrosion à la couche anodisée cependant sa capacité d'auto-colmatage est plus lente que celle de sulfate de cérium.
- Les couches anodiques colmatées à l'eau sont plus épaisses que les couches anodiques colmatées au bichromate de potassium et sulfate de cérium.
- Le sulfate de cérium et le bichromate de potassium agissent sur la couche anodique par tapissage des parois des pores contrairement à l'eau qui agit par remplissage.

Alors comme **Perspectives** pour la suite de ce travail, et pour développer ce nouveau procédé de colmatage à base de sulfate de cérium, on propose de :

- Utiliser d'autres méthodes de caractérisations électrochimiques comme la spectroscopie d'impédance électrochimique et chronoampérométrie pour connaître l'effet de sulfate de cérium sur la couche protectrice.
- Utiliser d'autres méthodes de caractérisations comme la microdureté afin de connaître les effets du colmatage à base de sulfate de cérium sur les propriétés mécaniques de l'alliage.
- Faire une étude de vieillissement pour une plus longue durée afin de mieux comprendre le mécanisme de protection de sulfate de cérium en comparaison avec le bichromate de potassium.
- Colmater les échantillons en deux étapes : la première par l'inhibiteur et suivi directement par un colmatage à l'eau pour connaître le résultat de l'addition des deux effets de ces procédés.
- Expérimenter cette nouvelle technique sur d'autres classes d'alliages d'aluminium.
- L'utilisation d'autres types d'inhibiteurs par exemple les nitrates de cérium et acétate de cérium.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. GHALI, Aluminum and Aluminum Alloys, Quebec, Canada: Department of Mining and Metallurgy Laval University .
- [2] U. A. I. F. S. 6. :. A. -. T. metal.
- [3] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Paris: Dunod, 1999.
- [4] R. Develay, Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques,, vol. M440, 1992.
- [5] C. Vargel, Le comportement de l'aluminium, Paris: Dunod, 1999.
- [6] J. E. Hatch, Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, Ohio: Metals Park, 1984, 319p.
- [7] A. Québec, grappe de l'aluminium, défi structure 2 -ème Edition, 2021.
- [8] K. K. J. E. S. Brown G.M., Nucleation and growth of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA 2024-T3., 148 B457-B466, 2001.
- [9] M. e. p. m. d. a. d. t. D. d. Breguet.
- [10] A. P. -. GEHIN, Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé, Nancy, 2007.
- [11] T. David Burleigh, in Handbook of Aluminium Volume 2, chap 11, pp. 5-8, , 2003.

- [12] J. Davis., Corrosion of aluminium and aluminium alloys, USA: ASM International; pp. 25– 49, , 1999.
- [13] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminium. Corros Sci.
- [14] T. C. B. O. A. A. B. I. SEAWATER, Harshmeet Singh B.Tech PEC University of Technology, 2013.
- [15] G. Villars, Pourbaix. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 C, pp. 171, , 1963.
- [16] E. L. D. –. ŞTIRBU, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage- L'INSTITUT NATIONAL des SCIENCES APPLIQUEES.
- [17] T.P. Hoar, J. Electrochem. Society, 117(1), pp. 17-22,, 1970.
- [18] Beaulieu, D. Les caractéristiques de l'aluminium structural (2e Édition) : Les presses de l'aluminium, Chicoutimi (Québec), 2013.
- [19] S. G. M.-C. G. D. Amira, Guide de solutions pratiques permettant de contrer la corrosion galvanique entre l'aluminium et l'acier dans le domaine du transport terrestre., Canada : Conseil national de recherches Canada, 2010 .
- [20] G. BOISIER, NOUVELLES VOIES D'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024 PLUS RESPECTUEUSES DE L'ENVIRONNEMENT :APPLICATIONS AUX COUCHES D'ANODISATIONS COLMATEES, Toulouse, 2008.
- [21] W. J. P. YESPICA, doctorat de l'université de toulouse Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium.
- [22] A.-Q. c. d. e. d. s. l'aluminium.

- [23] (-2. D. t. o. c. WebCorr corrosion consulting services.
- [24] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum., *Corros. Sci.*, 41(9), 1743– 1767, 1999.
- [25] E. M. e. G. H. P. Natishan, Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminum. *J. Electrochem.*.
- [26] A. H. A. G. T. M. D. M. Boag, Corrosion of AA2024-T3 Part I : localised corrosion of isolated IM particles, *Corrosion Science* 53, 2011.
- [27] C.BlancG.Mankowski, Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy.
- [28] S. G. e. G. M. C. Blanc, Mechanistic studies of the corrosion of 2024 aluminum alloy in nitrate solutions, *J. Electrochemie*.
- [29] J. Safrany, Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur*, 2001.
- [30] Societé de vente Pechiney, l'anodisation de l'aluminium et de ses alliages, 1973.
- [31] S. Kawai, Anodizing and coloring of aluminium alloys, ASM, 2002.
- [32] L. Markowitz, Hard anodic coatings on aluminum alloys: evaluation and control of porosity, *Metal Finishing* 19-24, 1992.
- [33] V. Moutarlier, Contribution au remplacement du chrome hexavalent dans les procédés d'anodisation: électrolytes d'acide sulfurique contenant des inhibiteurs de corrosion, Thèse de l'UFR des sciences et techniques, l'université de Franche-Comté, 2003.

- [34] B. D. J. P. F. B. J.A. Davies, The migration of metal and oxygen during anodic film formation, 675-80, Journal of the Electrochemical Society, 1965.
- [35] P. G.E. Thompson, anodic alumina: fabrication, characterization and applications, Thin Solid Films, 192-201, 1997.
- [36] M. H. e. D. R. F. Keller, Structural features of oxide coatings on aluminum, J. Electrochem. Soc., 100, 411–419, 1953.
- [37] C. Brault, Les anodisations des alliages d'aluminium. Méthodes et Buts 200-203.
- [38] H. A. P. Neufeld, Development of pore and cellular structures in anodic aluminum oxide films, Transactions of the Institute of Metal Finishing 48(5), 175-81, 1970.
- [39] J. S. SAFRANY, Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. Technique de l'Ingénieur. Fiche M 1 630, 2010.
- [40] W. R. P. P. S. SIMON, The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, England: Volume 2. Fifth Edition. Teddington, Middlesex, : Finishing Publications LTD, , 1273 pages. ISBN 0-904477-09-6., 1987.
- [41] M. Wrzecian, Non-sulfuric acid baths for aluminum anodizing, Galvano-Organic- Traitements de Surface 51(531), 1071-1073, 1982.
- [42] V. L. E. O. e. A. B. :. J. A. Gonzalez, Post-sealing changes in porous aluminum oxide films obtained in sulfuric acid solutions. J. Electrochem. Soc., 147(3), 984–990, 2000.
- [43] J. G. A. Dorsey, The characterization of anodic aluminas - Part I. J. Electrochem. Soc., 113(2), 169–172, 1966.
- [44] K. Wefers, The mechanism of sealing of anodic oxide coatings on aluminum –

Part I. Aluminium, 49, 553–561,, 1973.

- [45] R. S. e. W. Forsyth, X-ray emission spectroscopic study of the sealing of sulfuric acid anodic films on aluminium.
- [46] E. G. T. R. K. H. e. J. S. J. Suay, Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS. *Corros. Sci.*, 45(3), 611–624,, 2003.
- [47] L. H. e. B. R. Cheng, Sealing processes of anodic coatings – past, present, and future. *Metal Finishing*, 98(12), 8–10,, 2000.
- [48] B.R. Cheng, Comparative study of the Effects of Sealing Processes on the wear Resistance and the Sealing Quality of Hard Anodic Coatings, *Metal Finishing* 48-55, 2000.
- [49] C. I. P. a. N. P. E. K. Bonnel, characterization of protective coatings on aluminum alloys, *Electrochimica acta* 44(24), 4259-4267, 1999.
- [50] R. Segond, Colmatage des films d'alumine obtenus par anodisation, *Revue de l'Aluminium* 209-215, 1968.
- [51] P. Shulman and A.J. Bauman, Organic acid sealants for anodized aluminum – a new method for corrosion protection, *Metal finishing* 93 (7), 16-19, 1995.
- [52] W. F. R.C. Spooner, X-ray emission spectroscopic study of the sealing of sulfuric acid anodic films on aluminium; Technique and application to anodic films, *Plating* 55(4), 336-40, 1968.
- [53] V. M. G.C. Wood, Studies of the sealing of anodized aluminum using alternating current impedance techniques and electron probe microanalysis. I. Sealing in typical salt solutions, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 45(1), 17-2, 1967.
- [54] J. O. T. V. C. E. Eichinger, Hevalent Chromium Elimination: An Aerospace

- Industry Progress Report, Metal finishing 98, 8, 2000.
- [55] F. T. A. Dito, Cold sealing of anodized aluminium with nickel salt solutions, *Plating and surface finishing*, 72-78, 2003.
- [56] P. C. A. Dito, Cold sealing of anodized aluminium with metal salt solutions, *Galvano-organo-traitements de surface* 552, 81-83, 1985.
- [57] X. Yu, Study of the Rare Earth Sealing Procedure of the Porous Film of Anodized 2024 Aluminum alloy, *Journal of Materials Science Technology* 19(1), 51-53, 2003.
- [58] B. H. N. R. D.R. Arnott, Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution, *Corrosion* 45(1), 12-18, 1989.
- [59] C. C. C. B. D. D. F. Mansfeld, Sealing of anodized Aluminum Alloys with Earth Metal salt solutions, *Journal of electrochemical society* 145(8), 2792-2798, 1998.
- [60] S. BERTORELLO, L'anodisation de l'aluminium.
- [61] B.E. Yoldas, Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 23(11), 803-812, 1973.
- [62] J. Davis, *Aluminum and Aluminum Alloys*.
- [63] R. Develay, Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés. *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques*, vol. M440, pp. 2-26, 1992.
- [64] J.-M. D. J-P. Baïlon, *Des matériaux*, troisième édition, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, 480 p, 2000.
- [65] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, Paris: Dunod, , 501 p. ISBN 2-100-04191-

6, 1999.

- [66] G. B. DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE- NOUVELLES VOIES D'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024 PLUS RESPECTUEUSES DE L'ENVIRONNEMENT : APPLICATIONS AUX COUCHES D'ANODISATIONS COLMATEES, 19 Septembre 2008.
- [67] T. P. H. e. G. C. Wood, The sealing of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochim. Acta*, 7(3), 333–353, 1962.
- [68] V. L. A. B. E. O. e. X. R. N. J. A. Gonzalez, Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements. *J. Appl. Electrochem.*, V29(2), 229–238, 1999.
- [69] B.R. Cheng, Comparative study of the Effects of Sealing Processes on the wear Resistance and the Sealing Quality of Hard Anodic Coatings, *Metal Finishing*, 48-55, 2000.