

II.1 INTRODUCTION :

L'aluminium et ses alliages sont aujourd'hui très utilisés pour leurs propriétés intrinsèques: légèreté, bonne tenue à la corrosion, conductibilité thermique ou électrique. Les traitements d'anodisation ajoutent différentes caractéristiques au matériau telles que la tenue à la corrosion, la dureté, le coefficient de frottement diminué, l'isolation thermique ou électrique... Pour répondre à ces besoins, de nombreux procédés d'anodisation sont utilisés dans l'industrie pour des applications très diverses allant du transport au bâtiment, en passant par les loisirs, la décoration, les pièces mécaniques ou culinaires.

Dans son principe, la découverte de l'oxydation anodique de l'aluminium et de ses alliages suit de près celle du métal lui-même. Dès 1857, Buff découvre que l'aluminium forme un oxyde lorsqu'il est placé comme anode dans une cellule d'électrolyse. En 1911, De Saint-Martin propose les principes de base de l'anodisation sulfurique. En 1923, c'est au tour de Bengough et Stuart de développer l'anodisation chromique.

Par la suite, de nombreux perfectionnements des procédés de traitement anodique voient le jour, mettant à profit l'importante diversité offerte dans ce domaine ; la modification des électrolytes, des conditions opératoires et des alliages traités permet d'obtenir des propriétés de surface très variées. En effet, si l'aluminium et ses alliages sont aujourd'hui largement utilisés pour leurs propriétés intrinsèques (légèreté, bonne tenue à la corrosion, conductibilité thermique ou électrique...), il convient de souligner que les traitements d'anodisation permettent d'y ajouter, en fonction des applications visées, des propriétés très spécifiques :

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

C'est la raison pour laquelle les procédés d'anodisation sont aujourd'hui très répandus dans l'industrie pour des applications très diverses allant du transport au

bâtiment, en passant par les loisirs, la décoration, les pièces mécaniques, les articles culinaires... [5]

II.2 Etapes d'anodisation :

L'anodisation est une technique largement pratiquée dans l'industrie surtout dans l'aéronautique, l'automobile et le bâtiment. Cependant, le processus d'anodisation de l'aluminium requiert un certain nombre d'opérations préliminaires (dégraissage, décapage, satinage, polissage chimique ou électrochimique...) puis une étape complémentaire de colmatage et enfin un recouvrement par une peinture.

II.2.1 Dégraissage :

Le but de ce traitement est d'éliminer de la surface de l'aluminium toutes traces des substances organiques, huiles, produits gras, pâtes qui sont dues au prétraitement mécanique de polissage et aux différentes manipulations que le matériau a subi auparavant (emballage, déchargement, accrochage, etc...). Il est d'importance capitale que l'aluminium arrivé à la phase d'oxydation avec une surface très propre pour éviter des lignages, des tâches et d'autres réactions au traitement électrochimique qui augmenteraient le nombre des rebuts de production. [6]

II.2.1.1 Types de Dégraissage

1- Dégraissage alcalin :

Dégraissage alcalin et le dégraissage acide ceux sont deux principaux types de dégraissage utilisés parmi les étapes au cours de prétraitement des alliages d'aluminium dans le cas de l'anodisation. Le dégraissage alcalin c'est la méthode la plus utilisée pour l'aluminium employé dans le bâtiment. Les spécifications auxquelles une bonne solution de dégraissant doit satisfaire, sont les suivantes:

- bien mouiller la pièce pour entrer en contact avec la salissure,
- dissoudre la salissure (par émulsion et saponification),
- détacher la salissure grasse de la pièce et la mettre en solution,
- être active mais ne pas attaquer l'aluminium,

- éliminer la dureté de l'eau (sels de Ca, Mg) pour accroître l'action du dégraissage.

Il est évident que toutes ces fonctions ne peuvent être accomplies par un seul produit et donc les dégraissants sont généralement un mélange de produits chimiques, dont chacun a un rôle bien défini dans ce traitement. Nous allons répertorier quelques catégories de produits chimiques entrant dans la formulation des dégraissants, en y joignant leurs caractéristiques.

- **Soude caustique** : Très bon saponifiant des matières grasses, forte agressivité chimique sur l'aluminium. Pouvoirs mouillant et détergent limités.
- **Carbonate de soude** : Moins agressif que la soude caustique. Bon adoucisseur de l'eau.
- **Phosphates** : Bons adoucisseurs et séquestrant pour le calcium et le magnésium se trouvant dans l'eau. Certains sont de très bons dégraissants et des tensio-actifs efficaces. Bons tampons.
- **Savons et détergents synthétiques** : Ils se comportent en tension actifs, c'est-à-dire qu'ils baissent la tension superficielle sur la pièce et en facilitent le mouillage. Ils ne doivent pas créer trop de mousse pour ne pas causer des tâches sur les pièces. Les détergents peuvent être cationiques, anioniques ou non ioniques. Les plus utilisés sont les anioniques et les non-ioniques. Ces derniers ont l'avantage de ne pas ressentir l'acidité ou la basicité de la solution.
- **Silicates de sodium** : Ces produits sont de bons tampons pour le Ph ; ils ont un fort pouvoir émulsionnant vis-à-vis des matières grasses et sont d'excellents inhibiteurs. Attention cependant de ne pas les entraîner dans les bains d'anodisation, il faut bien les éliminer par différents rinçages et, en particulier, on peut immerger les pièces dans le bain de blanchiment à l'acide nitrique après dégraissage et avant anodisation.

- **Borates, Gluconates, Ethanolamines :** Ils augmentent l'efficacité du dégraissage, en réduisent les temps, et sont des inhibiteurs d'attaque du métal. Ils ont une forte action complexe et séquestrant.

L'aluminium doit être immergé dans une cuve à une température de 45 à 65 °C. Le pH de la solution est compris entre 9 et 11. Le temps de traitement est fonction du degré de pollution en substances grasses ou en huile sur le métal: il varie de 2 à 15 min. L'introduction du polissage mécanique avec brosse en acier lubrifiée à l'eau a amené, pour ce type de finition, l'avantage de la disparition des pâtes de polissage en simplifiant ainsi le dégraissage (qui peut être fait à des températures inférieures).

2- Le dégraissage acide :

La mise au point plus récente de ces bains a permis de réaliser de substantielles économies d'énergie. Ce type de bain s'utilise à température ambiante (15 à 25 °C) sur des pièces destinées à subir un traitement de satinage, ce qui est le cas le plus couramment rencontré dans les ateliers travaillant sur des profilés destinés au "bâtiment". Il est nécessaire d'utiliser des cuves résistant aux produits acides, acier inoxydable ou P.V.C. L'action de nettoyage est double:

- Elimination des corps gras par émulsion à l'aide de tensioactifs appropriés.
- Elimination de la couche d'oxyde naturelle, garantissant ainsi l'élimination de toutes les particules étrangères au métal, poussières diverses, graphites par la base acide de type phosphorique utilisée.

L'utilisation à basse température permet un "égouttage" maximum des pièces dégraissées, limitant les pertes par entraînement et consécutivement la pollution des rinçages. Les conditions d'utilisation de ces bains soumis nécessairement à une légère agitation par air comprimé ou sur pressé sont généralement les suivantes:

- Concentration : 3 à 6 % en volume,
- Température : 15 à 25°C,
- Temps d'immersion : 5 à 15mn.

II.2.1.2 Contrôle chimique des deux types de dégraissages :

Pour le dégraissage Alcalin, Prélever 5 ml de bain, titrer par de l'acide chlorhydrique (HCl) N/2 en présence de méthylorange. Au virage de l'indicateur du jaune au rose, relever le volume d'HCl versé. Soit A le nombre de ml d'HCl N/2 versés.

Pour le Dégraissage acide, Prélever 50 ml de bain, titrer par de la soude (NaOH) N/2 en présence de méthylorange. Au virage de l'indicateur, relever le volume de NaOH versé. Soit A le nombre de ml de NaOH N/2 versés.

II.2.2 Décapage et satinage :

Nous avons choisi d'examiner dans une seule fiche ces deux traitements, pour les raisons suivantes:

- la composition des bains est similaire,
- les contrôles chimiques sont les mêmes,
- dans quelques installations moins bien équipées, les deux traitements sont effectués dans la même cuve.

Nous allons faire une description séparée des deux procédés.

II.2.2.1 Décapage :

Le but principal du décapage alcalin est de désoxyder (enlever la couche d'oxyde) les supports des pièces en aluminium, le matériel servant à l'accrochage (anneaux embouts, etc..), et aussi des chargements complets de pièces aluminium inacceptables et devant être soumis à un nouveau cycle de traitement. Il est très important que la désoxydation se fasse de la façon la plus complète possible parce que l'éventuelle couche d'oxyde restante étant diélectrique (électriquement isolante), empêcherait un bon passage du courant pendant l'anodisation. Le décapage se fait généralement dans une cuve en acier dans laquelle se trouve une solution de soude caustique (NaOH) concentrée entre 40 et 70 g/l (généralement 50 g/l). La température est comprise entre la température ambiante et 70°C.

Dans ces conditions, l'aluminium en surface est dissous et passe en solution en se transformant en aluminate de sodium. La réaction entre l'aluminium et la soude caustique est fortement exothermique. Si la concentration de soude caustique

descend en dessous de 20 g/l ou si le taux d'aluminium en solution monte au-dessus de certaines valeurs (environ 40 g/l), l'aluminate de sodium se décompose et précipite sous forme d'hydroxyde d'aluminium.

Il est conseillé de maintenir la cuve de décapage en condition telle que les temps de désoxydation soient réduits au minimum puisqu'ils représentent une phase "passive" du cycle de travail.

Il faut rappeler qu'un décapage trop poussé a les désavantages suivants:

- plus grande consommation de produits chimiques,
- plus forte érosion des supports, d'où une réduction du nombre de cycles de travail qu'ils pourr ont effectuer,
- durée de vie du bain de décapage inférieure à cause d'une pollution très importante en aluminium dissous.

Un décapage trop lent nécessite un nombre de supports plus important et une plus grande quantité de matériels d'accrochage pour satisfaire le cycle de production.

II.2.2.2 Satinage chimique :

Le but essentiel du traitement de satinage est esthétique:

- élimination des défauts de filage ou de laminage.
- recherche d'une matité plus ou moins prononcée.

Dans l'opération de satinage, il y a dissolution du métal et élimination des oxydes naturels recouvrant la surface: il y a donc changement d'aspect. Ce changement d'aspect dépend de la structure du métal (discontinuité métallurgique : joints de grains, impuretés hors solutions, ségrégations) et aussi de la solution de satinage. Il existe sur le marché des formulations donnant des aspects différents:

- Satiné plus ou moins brillant.
- Satiné plus ou moins mat.
- Satiné pour les filés.
- Satiné pour les laminés.

Mais la formulation de base est généralement conçue à partir de soude et décomplexant. La soude attaque l'aluminium et les complexant évitent la formation

d'alumine à partir d'aluminate de sodium. Pour suivre un bain de satinage, il faut suivre les rapports soude libre sur aluminium et complexant sur aluminium. Les paramètres de traitement sont, en général, le temps qui est compris entre 10 et 25mn et la température qui varie de 55 à 65°C.

Actuellement, la tendance chez les anodiseurs est d'obtenir un aspect de satinage mat avec des bains contenant de hautes teneurs en aluminium dissous (supérieures à 120 g/l). Ces bains sont dits permanents ; la teneur en Al se stabilise car l'entraînement du bain de satinage par les pièces compense l'apport de métal dû à la dissolution.

II.2.3 Neutralisation :

Les pièces à anodiser après avoir subi le traitement alcalin de satinage chimique (suivi des rinçages correspondants), sont immergées dans la cuve de neutralisation acide. Les buts de ce traitement sont les suivants:

- éliminer de la surface de l'aluminium les hydroxydes qui se sont formés lors des prétraitements alcalins et dont la présence provoquerait des défauts pendant l'oxydation anodique. En effet, la présence d'hydroxydes des métaux d'alliage (Mg, Mn, Fe, Cu) sur l'aluminium pourrait donner des différences de couleur et d'autres défauts qui seraient visibles et difficilement éliminables après anodisation. Ces composés n'étant pas des métaux amphotères, comme l'aluminium, ils se dissolvent uniquement en milieu acide.
- neutraliser la basicité du métal qui, bien que rincé, garde des résidus des traitements alcalins précédents. Une neutralisation incomplète de la basicité se trouvant sur le métal causerait une plus grande consommation d'acide sulfurique et une accumulation d'éléments d'alliage dans la cuve d'oxydation qui en serait polluée.
- passiver l'aluminium mis à nu pour le protéger lors du séjour dans les rinçages précédant l'anodisation.

Cette neutralisation se fait en milieu nitrique ou sulfurique. D'autre part, ce bain a un très bon pouvoir émollissant par rapport à l'oxyde anodique et à certains oxydes qui ne sont pas éliminés par l'attaque dans la soude.

II.2.3.1 Acide nitrique :

Le plus souvent, la cuve de neutralisation contient une solution d'acide nitrique (HNO_3). En général, on travaille avec une concentration allant de 150 à 250g/l.

II.2.3.2 Acide sulfurique :

Il est aussi possible d'utiliser de l'acide sulfurique, à condition d'y adjoindre des additifs spécifiques qui apportent dans le bain les agents oxydants indispensables à son efficacité. Les conditions d'utilisation sont généralement:

- H_2SO_4 : 40 à 60g/l.
- Additifs : 15 à 40g/l.
- Température: 15 à 25°C.
- Temps de contact: 3 à 15min.

II.2.4 Anodisation :

II.2.4.1 Anodisation en acide sulfurique :

Il s'agit du type d'oxydation anodique le plus utilisé dans le cas de l'aluminium destiné au bâtiment. Le traitement se fait généralement en immergeant dans une cuve contenant une solution d'acide sulfurique l'aluminium relié au pôle positif (anode) d'un générateur de courant continu adapté. Il existe aussi des anodisations réalisées à l'aide de courant alternatif, de courant pulsé ainsi que continu et alternatif associés.

[7]

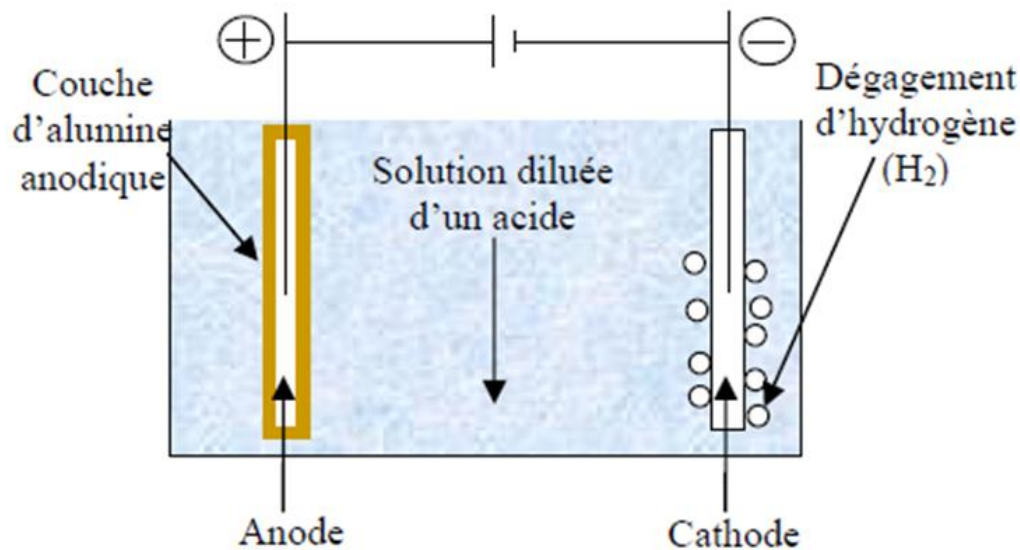
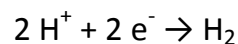
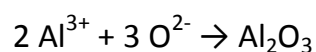
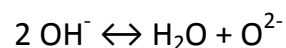
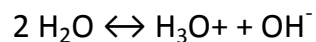
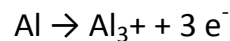


Figure II.1: Anodisation de l'aluminium

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.

II.2.4.2 Paramètres d'anodisation :

La cuve d'anodisation doit être habillée intérieurement avec un matériau antiacide. Son volume devrait théoriquement être lié au courant injecté. Les cathodes sont en aluminium ou en plomb. Les cathodes en plomb ont l'avantage de se passiver dans la solution, car elles se recouvrent d'une très mince couche de sulfate de plomb

insoluble. Elles ont donc une grande durée de vie si leur montage est fait dans les règles de l'art.

Les cathodes en aluminium ont l'avantage d'avoir une plus grande conductibilité électrique (environ 7 fois supérieure à celle du plomb) et donc de nécessiter une surface immergée plus réduite. Le poids spécifique est aussi favorable à l'aluminium. Le seul aspect négatif concernant l'emploi de ce matériau, est sa réactivité dans l'acide sulfurique sous certaines conditions. Si la température dépasse les 30°C, les cathodes en aluminium peuvent être corrodées en très peu de temps et de cisailier.

Concernant le montage du bain, il est impératif de préparer tout nouveau bain d'oxydation en ajoutant en dernier l'acide dans l'eau et de ne jamais inverser l'opération. La réaction entre l'acide sulfurique et l'eau développe beaucoup de chaleur : il faut donc opérer de telle sorte que l'acide soit tout de suite dilué dans la plus grande quantité d'eau possible pour annuler cet effet thermique. Il est de plus conseillé de faire fonctionner le système de refroidissement de la cuve pour que la température ne dépasse jamais les 30°C.

II.2.4.2.1 Epaisseur de la couche d'oxyde :

L'épaisseur de la couche d'oxyde atteint en général quelques microns selon les paramètres utilisés relatifs aux types d'application. La norme internationale I.S.O. prévoit pour le moment plusieurs classes d'épaisseurs moyennes:

- de 5 à 10 microns pour application intérieure.
- de 15 à 25 microns pour application extérieure.

Le choix des épaisseurs doit être défini avec l'utilisateur et est fonction du degré d'agressivité du climat dans lequel le matériau doit être installé. La classe 25 a été introduite dernièrement sur demande de la Grande Bretagne qui l'a jugée nécessaire pour des zones à climat marin ou pour des zones industrielles à haut taux de pollution.

La couche d'oxyde est transparente, poreuse, diélectrique et devient presque inerte aux agents atmosphériques après qu'elle ait subi un traitement de colmatage adéquat. La qualité et les propriétés de cette couche sont fonction de différentes variables qui peuvent en modifier ses caractéristiques:

- 1) concentration en acide sulfurique.
- 2) densité de courant.
- 3) durée du traitement.
- 4) température du bain.
- 5) teneur en aluminium dissous dans la cuve.
- 6) agitation du bain.
- 7) ajout d'additifs dans la solution.
- 8) Présence d'impuretés.

Nous allons maintenant examiner en détail ces différents facteurs :

1) Concentration de l'acide sulfurique :

La concentration de l'acide sulfurique est normalement choisie entre 150 et 220 g/l. Plus l'acide sulfurique est concentré meilleur est la conductibilité électrique du bain, avec une économie de tension électrique à parité de densité de courant suivant la loi d'Ohm. En baissant sa conductibilité et résistance du bain. Le choix de la concentration optimale doit se faire en évaluant les deux concentrations extrêmes, sans oublier bien sûr les autres caractéristiques de l'installation comme le cas du refroidissement.

2) Densité du courant :

Le courant moyen qui passe dans les pièces à anodiser varie normalement de 1.2 à 2 A/dm². Le choix de la densité de courant à employer est fonction de la puissance du redresseur par rapport à la surface d'aluminium montée, de la capacité de refroidissement du bain et de la classe d'épaisseur. Une densité de courant élevée provoque un développement de chaleur supérieur dans le bain. Pour une tension appliquée donnée, la densité de courant est fonction de la variation de la température du bain.

3) Durée du traitement :

L'épaisseur de couche augmente progressivement pendant l'anodisation durant une certaine période de temps (environ 2 heures). Au-delà de ce temps, l'épaisseur reste presque constante parce que la couche d'oxyde complémentaire qui se forme est complètement détruite par l'acide. La formule empirique permettant de calculer, à

priori, l'épaisseur de la couche d'oxyde est $e = 0,3 . d . t$ où e = épaisseur de couche en microns, d = densité de courant en A/dm² et t c'est le temps en min,

4) Température du bain:

L'anodisation est une réaction fortement exothermique, c'est-à-dire qu'elle développe une grande quantité de chaleur que l'on peut évaluer approximativement avec la formule $Q = 0,95 . A . V$ où A = courant en Ampère. V = tension en Volts. Q = quantité de chaleur développée.

Une température trop basse au démarrage ne doit pas être trop prise en considération puisqu'il suffit d'anodiser un premier chargement pour que la température atteigne la valeur de consigne. Une température globale ou locale trop élevée dans le bain d'anodisation provoque les inconvénients suivants:

- couche d'oxyde avec des pores trop ouverts et donc plus difficiles à colmater.
- danger de "brûlures" sur l'aluminium.
- variations de densité de courant.
- augmentation du pouvoir de dissolution du bain sur la couche et donc diminution du rendement.

5) Teneur en aluminium dissous :

Nous avons vu que l'acide sulfurique dissout une partie de la couche d'oxyde en même temps que celle-ci se forme. Quand la teneur en aluminium dissous dans le bain atteint 15 g/l il faut régénérer le bain. En effet, pour qu'un bain d'anodisation puisse donner de bons résultats, il faut qu'il contienne 3 à 4 g/l d'aluminium dissous.

Dans certaines installations, on emploie un système de filtration en continu du bain sur des résines échangeuses d'ions pour maintenir constamment bas le taux d'aluminium dissous.

Quand l'aluminium dissous dépasse 15 g/l on a les inconvénients suivants:

- diminution du rendement d'anodisation.
- difficulté à obtenir des épaisseurs de couches importantes (20microns).
- difficulté à colorer après anodisation.
- diminution de la conductibilité du bain et donc augmentation de la puissance nécessaire.

- diminution de la transparence de la couche.

6) Agitation du bain:

Le bain d'anodisation doit constamment être en agitation par le passage d'air sur pressé distribué uniformément sur tout le fond de la cuve. L'agitation par air a les buts suivants:

- rendre homogène la solution d'acide sulfurique.
- éliminer la chaleur qui se développe sur la surface de l'aluminium pendant l'anodisation.
- rendre uniforme la température dans chaque point de la cuve. Des interruptions dans l'agitation, même momentanées, causeraient des problèmes de qualité.

7) Ajout d'additifs à l'acide sulfurique:

L'additif le plus connu est l'acide oxalique. Cet acide organique ajouté à l'acide sulfurique à la concentration de 7 à 10 g/l donne les avantages suivants:

- il réduit le pouvoir dissolvant de l'acide sulfurique par rapport à la couche d'oxyde.
- il permet de travailler à des températures plus élevées (jusqu'à 24°C) sans avoir de "brûlures" sur l'aluminium.
- il permet d'adopter des densités de courant plus importantes.
- il donne une couche d'oxyde plus dure.

L'aspect négatif qui dérive de l'ajout d'acide oxalique est la légère coloration jaune de la couche d'oxyde après anodisation sur certains types d'alliages. L'ajout d'acide oxalique à l'acide sulfurique est d'habitude pratiqué dans les installations qui rencontrent des difficultés à travailler en dessous de 21 °C. Il existe d'autres additifs.

8) Présence d'impuretés :

La présence de chlorures supérieure à 0.1 g/l provoque sur l'aluminium l'apparition de nombreuses piqûres. Des huiles et des graisses peuvent se déposer sur le métal et en empêcher l'oxydation à certains endroits en provoquant des tâches. Pour empêcher que les huiles et les matières grasses présentes dans les compresseurs

d'air viennent polluer le bain, on utilise couramment des sur presseurs d'air à turbine, sans parties lubrifiées, pour l'agitation de ces bains. Ces machines ont l'avantage de ne pas réchauffer l'air et donc de ne pas réchauffer le bain d'oxydation, du moment qu'elles ne le compriment pas, mais l'insufflent seulement.

II.3 Conclusion :

L'anodisation est un traitement de surface utilisé pour certains métaux et alliages notamment l'aluminium, titane et leurs alliages. Ce traitement permet d'augmenter les performances superficielles de matériaux en formant des films résistant aux sollicitations sévères tant de point de vue chimique que mécanique. Les revêtements obtenus ceux sont généralement des oxydes métalliques des substrats.

La qualité du revêtement obtenu demande une attention particulière à chacune des différentes étapes dans le processus d'anodisation. De ce fait, l'anodisation de l'aluminium devient un procédé fastidieux et coûteux pour les industriels, d'autant plus que certains produits chimiques utilisés dans les bains de colmatage sont reconnus comme étant dangereux pour l'environnement (notamment le chrome hexa valent Cr^{6+}). De plus, bien que l'anodisation de l'aluminium soit une pratique assez répandue dans le domaine industriel, la reproductibilité de la qualité du revêtement, vis-à-vis de la tenue à la corrosion, n'est pas encore entièrement maîtrisée. Par conséquent, les recherches dans le domaine du traitement de surface ne cessent de se développer pour satisfaire non seulement aux exigences des propriétés des couches mais également à la protection de l'environnement.