

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par :

Belamri Kenza

Intitulé

**Etude de l'effet des ajoutes organique sur la
croissance des couches d'oxyde
d'Aluminium**

Soutenu devant le jury composé de:

NOUFEL Kamel (MCB)	Université de M'sila	Présidente
MOKRANI Cheikh (MCA)	Université de M'sila	Rapporteur
NASSARK Faiza (MCB)	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019 /2020

Dédicace

Ce travail est dédié à :

A mes parentes, merci beaucoup pour tous les sacrifices, je suis très reconnaissant.

A mes frères Radhouane, Ishak et Fayçal.

A ma grande famille.

A tous ceux qui sont proches de moi.

Remerciements

Cette mémoire est réalisée à la faculté des sciences du département de chimie dans l'université MOHAMED BOUDIAF M'sila- Alger. Elle est déroulée dans le laboratoire de recherche chimique.

Je souhaite remercier chaleureusement mon encadreur de thèse le professeur Monsieur **MOKRANI CHEIKH** enseignement à l'université de M'sila département de chimie, pour le bon sujet de mémoire proposé, ses conseils et son assistance.

Je tiens à remercier également **NOUFEL Kamel** et **NASSARK Faiza** pour leur acceptation de participer au jury. Je suis très reconnaissant de votre participation.

Je remercie également le président du département de chimie Monsieur Dr **DAKHOUCHE ACHOUR** pour son aide.

Merci à tous les étudiants en chimie des matériaux de ma classe, et à mes amis en particulier **Amina** et **Rahema** pour l'encouragement.

Sommaire

Introduction :	1
Chapitre I : Revue bibliographique	2
I.1. Propriétés de l'aluminium et ses alliages.....	2
I.1.1. Propriétés physico-chimiques.....	2
I.1.2. Propriétés mécanique	3
I.1.3. Propriétés électrochimiques (+ Diagramme de Pourbaix).....	3
I.2. Classifications des alliages d'aluminium.....	5
I.3. Anodisation de l'aluminium.....	7
I.3.1. Historique et définition.....	7
I.3.2. Les différents bains d'anodisation.....	7
I.3.3. Facteurs influençant de la formation d'un film d'oxyde.....	9
I.3.3.1. La concentration.....	9
I.3.3.2. La température.....	10
I.3.3.3. La durée de l'anodisation.....	10
I.3.3.4. La tension ou la densité de courant imposée.....	10
I.4. Structure des films anodique poreux.....	10
I.4.1. Anodisation de type barrière.....	11
I.4.2. Anodisation de type poreux.....	11
I.5. Colmatage des couches anodique.....	12
I.6. Objectif du travail.....	13
Chapitre II : Partie expérimentale	14
II.1. Produits chimiques et solvants utilisée (marque et produit).....	14
II.2. Montage et appareillage de mesure électrochimique.....	14
II.2.1. Montage et appareillage.....	14
II.2.2. Cellule électrochimique (à trois électrodes).....	15
II.2.3. Les électrodes (travail, contre électrode, référence).....	15

II.3.Préparation de la surface de l'électrode de l'aluminium.....	15
II.4.Techniques de caractérisation électrochimique.....	16
II.4.1.La voltampérommétrie.....	16
II.4.1.1. <i>La voltampérommétrie linéaire</i>	16
II.4.1.2. <i>La voltampérommétrie cyclique</i>	17
Chapitre III : Résultats et discussion.....	18
Conclusion générale.....	24
Référence.....	25

Introduction

Les alliages d'aluminium sont très couramment employés à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leurs légèretés. Au contact de l'atmosphère, l'aluminium se recouvre instantanément d'une couche mince d'oxyde dont la partie externe est plus ou moins hydratée, selon les conditions de température et d'humidité relative. Cette couche, atteignant généralement une épaisseur d'ordre 2 à 4 nm, joue un rôle important dans le bon comportement du métal vis-à-vis de la tenue à la corrosion. En revanche, sous certaines conditions, cette couche naturelle est sujette à une détérioration. Donc, il est possible de renforcer l'action protectrice de cet oxyde naturel par un procédé électrolytique appelé "anodisation de l'aluminium".

L'objectif de ce travail est d'étudier la croissance de couche d'oxyde d'aluminium dans de l'acide sulfurique et l'acide borique sur un support d'alliage d'aluminium Al 6060. L'alliage Al6060 avec des éléments alliés de Mg et Si est largement utilisé pour l'anodisation architecture. Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé des techniques électrochimiques.

Ainsi, ce mémoire s'articule sur les trois chapitres suivants:

Dans le premier chapitre sont présentés des généralités sur les alliages d'aluminium, l'anodisation d'aluminium ainsi que les différents bains industriels conçus pour l'obtention des couches poreuses. Les différentes structures des films obtenus sont également présentées.

Le chapitre II est consacré à la description des conditions expérimentales et des méthodes mises en œuvre dans ce travail pour l'étude du comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium Al 6060.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

En fin, nous avons présenté les conclusions pour résumer l'essentiel de nos résultats.

CHAPITRE I :

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I. Revue bibliographique

L'aluminium est un élément chimique de symbole "Al" et de numéro atomique 13. Al est un métal solide malléable de couleur argent-gris mat [1]. Dans la nature, l'aluminium sous forme d'oxyde est très stable. On générale les alliages de l'aluminium sont les plus utilisé que l'aluminium pur [2]. Ce chapitre est consacré à la présentation des propriétés d'aluminium et ses alliages, la classification des alliages d'aluminium, l'opération d'anodisation et ses étapes.

I.1. Propriétés de l'aluminium et de ses alliages

Comme tous les métaux, l'aluminium possède de nombreuses caractéristiques physico-chimiques, électrochimiques et mécaniques très importantes [3].

I.1.1. Propriétés physico-chimiques

L'aluminium est un métal blanc argenté très malléable, non toxique (en revanche le cation Al^{3+} possède une toxicité non négligeable), de masse volumique 2.698 g/cm^3 à 25°C (pour l'aluminium de pureté supérieur à 99.99%). L'aluminium est un élément qui appartient au groupe IIIA, avec un nombre atomique de $Z=13$. Sa masse atomique est $M = 26.9815 \text{ g/mol}$ et sa valence dans le composés chimiques est $III+$ [1].

Le tableau I.1 présente quelques propriétés physico-chimiques d'aluminium. L'Aluminium est un métal qui possède une structure cristalline appelé cubique à face centré "CFC" avec un paramètre de maille de 0.405 nm [4]. La valeur de la conductivité électrique d'aluminium de pureté 99,996 % à la température ambiante est : $2,6548 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ [4], soit $\approx 65\%$ de celle du cuivre [3]. A la température ambiante, la valeur de $237 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est admise pour la conductivité thermique de l'aluminium non allié [4].

L'aluminium possède une grande affinité pour l'oxygène [5]. Il résiste bien naturellement à la corrosion atmosphérique grâce à la formation d'une fine couche superficielle d'alumine (Al_2O_3) sur sa surface qui le protège contre les ravages de l'air, de la température, de l'humidité et des attaques chimiques.

Chapitre I. Revue bibliographique

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques de l'aluminium.

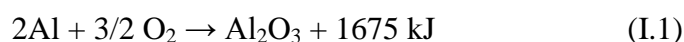
Propriétés physico-Chimiques	Valeur et unité
Masse volumique	2.7 g/cm ³ à 25°C
Masse molaire	27 g/ mol
Electronégativité	1.61
Point de fusion	660 °C
Point d'ébullition	2056°C
Chaleur spécifique massique	9,102 J/Kg. K
Résistivité électrique	2,7.10 ⁻⁸ Ω. M

I.1.2. Propriétés mécaniques

Les faibles propriétés mécaniques de l'aluminium non allié font qu'il ne présente pratiquement aucun intérêt industriel. Ces propriétés mécaniques sont très sensibles à son degré de pureté [4, 6]. L'aluminium se dilate deux fois plus que le fer, son coefficient de dilatation est de 24.10^{-6} mm/°C pour le domaine de température compris entre 20 et 100°C [4]. Le coefficient de dilatation de l'aluminium est influencé aussi par l'addition des éléments. Par exemple : une variation du coefficient de dilatation de 0.55%, 0.32% et 0.33% pour l'addition d'un pourcentage massique de Mg, Zn et Cu, respectivement. Cependant, l'intérêt suscité par la légèreté de ce métal a conduit les métallurgistes à développer des alliages d'aluminium plus résistants.

I.1.3. Propriétés électrochimiques

Le potentiel de l'aluminium dans la plupart des milieux aqueux à 25 °C est de l'ordre de -0.5V/ENH alors que le potentiel standard du couple Al³⁺/Al est de -1.66V/ENH. Cette différence très importante entre ces deux potentiels est due à la présence, à la surface du métal, d'un film d'oxyde Al₂O₃ qui se forme spontanément dès que l'aluminium entre en contact avec un oxydant (oxygène, eau). Il s'oxyde selon la réaction [5]:



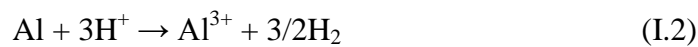
La présence de ce film continu rend le métal passif et l'isole de leur environnement, c'est-à-dire que ce film d'oxyde forme un écran ou une "barrière" entre le métal et le milieu environnant. Réellement, c'est lui qui "contrôle" les échanges entre le métal et son environnement.

Chapitre I. Revue bibliographique

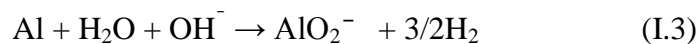
La Figure I.1 présente le diagramme d'équilibre tension-pH de l'aluminium dans l'eau à 25°C. Ce diagramme ne tient pas en compte de la présence éventuelle des anions, ni de la nature de l'acide ou de base qui modifie le pH du milieu.

Selon ce diagramme, l'aluminium apparaît comme un métal peu noble puisque son domaine d'immunité se situe à des potentiels largement en dessous de la plage de potentiel du domaine de stabilité de l'eau et ne peut être atteint naturellement en solution aqueuse. Ainsi, selon la valeur du pH, trois cas peuvent se présenter [5] :

- ◆ Pour des pH inférieurs à 4, l'acidité de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} selon la réaction (I.2),



- ◆ Pour des pH supérieurs à 8, il se dissout sous forme d'ions AlO_2^- selon la réaction (I.3) :



Dans ces deux cas, la dissolution du métal s'accompagne d'une décomposition de l'eau avec un dégagement gazeux d'hydrogène. En revanche, dans les solutions plus fortement acides ou alcalines, le film est moins stable et la résistance à la corrosion est diminuée [4].

- ◆ Pour des pH proches de la neutralité (pH allant de 4 à 8,6), l'aluminium se recouvre d'une fine couche d'oxyde Al_2O_3 , relativement stable, de l'ordre de quelques nm d'épaisseur. Cette couche confère au métal un caractère passif qui est à l'origine de l'excellente résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium. Toutefois, la nature et la protection apportée par cette couche passive est fortement liée aux conditions extérieures (temps d'immersion, pH et température). Exposée à l'air, elle est amorphe et n'est pas hydratée. Au contact de l'eau, elle peut se présenter sous deux formes : la böehmite liée à une molécule d'eau ($Al_2O_3 \cdot H_2O$ ou $AlO(OH)$), l'hydrargillite et la bayérite toutes deux combinées à trois molécules d'eau ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). Ces dernières se forment par vieillissement de la böehmite au contact de l'eau et constituent les films les plus stables en solution aqueuse [6].

Si le film passif protège bien l'aluminium pur contre la corrosion généralisée ou uniforme, par contre tout "défaut" de ce film peut entraîner une attaque localisée, comme la corrosion par piqûres, qui peut être plus au moins importante, voire perforante selon les conditions [5].

Chapitre I. Revue bibliographique

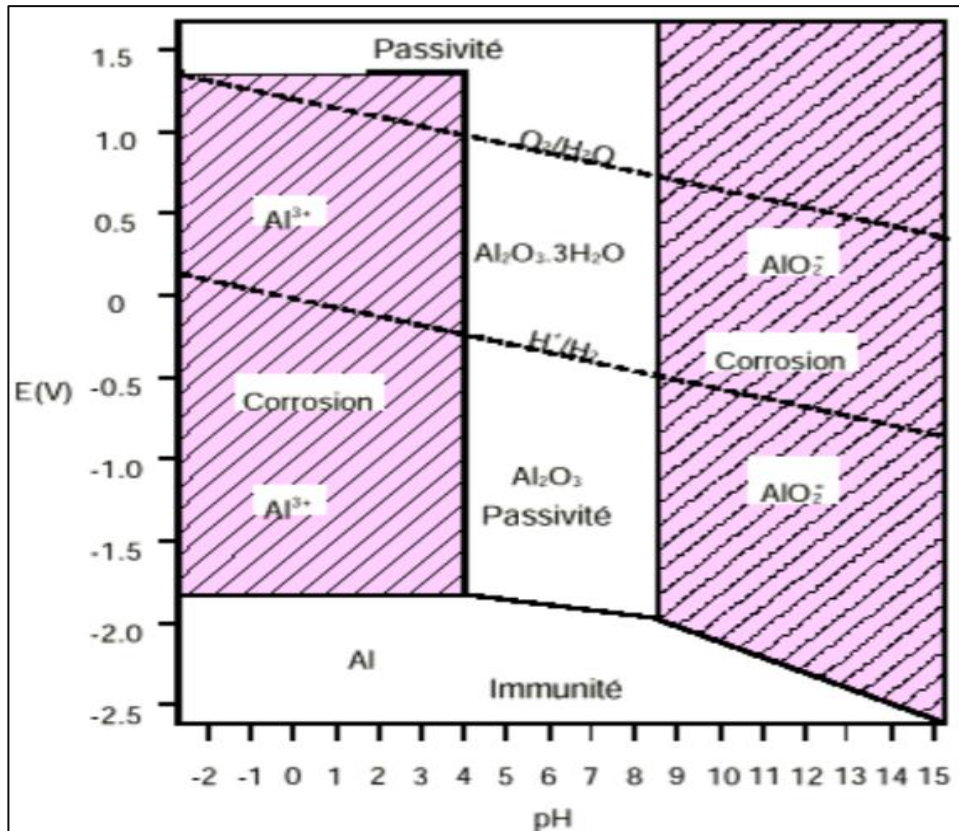


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système aluminium-eau à 25 °C [5].

On distingue dans le diagramme de Pourbaix trois domaines bien définis :

- ✓ **Corrosion** : la corrosion est une réaction d'oxydation s'effectuant spontanément dans un milieu oxydant. Ce phénomène est conduit à la destruction de métal et la formation de produit soluble.
- ✓ **Passivation** : correspond à la formation d'une couche d'un hydroxyde ou d'oxyde insoluble et isolant sur la surface d'aluminium.
- ✓ **Immunité** : Dans ce cas le métal est très stable (l'état métallique).

I.2. Classification des alliages d'aluminium :

L'aluminium forme des alliages légers, solides et facilement usinables. Il est considéré comme un matériau stratégique en raison de ses applications dans le domaine militaire. Sous forme de fils, on l'emploie de plus en plus à la place du cuivre pour les lignes électriques de haute tension à cause de leur bonne conductibilité électrique [7, 8].

Les alliages d'aluminium les plus répandus sont : Al-Cu, Al-Si, Al-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Si, Al-Mg-Si, ainsi que Al-Zn-Mg-Cu. A l'état d'équilibre tous ces alliages forment

Chapitre I. Revue bibliographique

une solution solide faiblement alliée et des phases intermétalliques comme Al_2Cu (α), Mg_2Si (β).

Nous désignerons les alliages d'aluminium suivant les normes de "American Association of Aluminium". Ces normes affectent à chaque type d'alliage un nombre de quatre chiffres qui permet de les classer en séries [7]:

* Le **premier chiffre** de 1 à 8 indique la famille d'alliage. Il est déterminé par l'élément principal d'alliage

- **Série 1000**: Aluminium pur (teneur en aluminium supérieure à 99,00%). Fe et Si étant les principales impuretés de l'aluminium. Dans cette série l'alliage le plus représenté est 1050 de pureté 99.50%.
- **Série 2000**: L'élément principal d'addition est le cuivre, (Alliages Al-Cu) avec une sous-famille Al-Cu-Mg). Elle possède des bonnes propriétés mécaniques due au durcissement structural.
- **Série 3000**: L'élément principal d'addition est le manganèse (Alliages Al-Mn),
- **Série 4000**: L'élément principal d'addition est le silicium (Alliages Al-Si),
- **Série 5000**: L'élément principal d'addition est le magnésium (Alliages Al-Mg). Cette famille est utilisée pour la décoration, l'industrie chimique et le transport, etc.
- **Série 6000**: Les éléments principaux d'addition sont le magnésium et le silicium (Al-Mg-Si). Elle contient également d'autres éléments d'addition secondaires comme : Mn, Cu, Cr. Cette série est largement utilisée en industrie à cause des caractéristique et avantages suivants:
 - Très bonne résistance à la corrosion pouvant qui peut être renforcée par des traitements d'anodisation.
 - Très bonne aptitude à la déformation à chaud par laminage et surtout par filage et matriçage.
 - Possibilité d'obtenir de beaux états de surface dès la sortie de la presse à filer, états de surface qui peuvent être améliorés par brillantage et anodisation.
 - Bonne aptitude au soudage.
 - Grande utilisation dans le domaine de la fabrication des profilés filés. Approximativement 80 % de la production annuelle du monde des extrusions existe des alliages de ce groupe.

Le Tableau I.1 donne la composition chimique des alliages 1050 et 6060.

- **Série 7000**: L'élément principal d'addition est le zinc (Alliages Al-Zn). Elle possède très bonne propriétés mécanique et résistance à la corrosion faible.
- **Série 8000**: Autres alliages d'aluminium

* Le second chiffre indique:

- le groupe 1: indique des variantes ou certaines impuretés ont des teneurs contrôlées.

Chapitre I. Revue bibliographique

- le groupe 2 à 8: est réservé aux modifications successives de l'alliage.

* En fin les deux derniers chiffres:

- le groupe 1: Ils indiquent le pourcentage en aluminium au-delà de 99,00 %

- le groupe 2 à 8: Ils servent seulement à identifier l'alliage suivant processus par lequel les différents niveaux des caractéristiques mécaniques sont obtenus.

Tableau I.2. La composition chimique des alliages 1050, 6060.

Alliage		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
1050	Min	//	//	//	//	//	//	//	//	//	Reste
	Max	0.25	0.40	0.05	0.05	//	//	//	0.07	0.05	Reste
6060	Min	0.03	0.1	//	//	0.35	//	//	//	//	Reste
	Max	0.60	0.30	0.10	0.10	0.60	0.05	//	0.15	0.10	Reste

I.3. Anodisation de l'aluminium

I.3.1. Historique et définition

L'oxydation anodique, nommée aussi anodisation, découvert par Buff en 1857, permet la formation d'une couche d'oxyde plus épaisse que la couche de passivation naturelle de l'aluminium [7]. De Saint-Martin contribua au développement de cette technique en proposant en 1911 les principes de base de l'oxydation anodique en bain sulfurique [7]. En 1923, Bengough et Stuart développèrent l'oxydation anodique en bain chromique [7].

L'anodisation de l'Al et de ses alliages est aujourd'hui largement utilisée pour sa qualité de finition ou pour l'étendue de ses applications dans l'industrie. Elle permet, suivant les propriétés recherchées, d'améliorer la tenue à la corrosion, d'augmenter la dureté et de diminuer le coefficient de frottement de la surface, ou encore d'isoler électriquement ou thermiquement le substrat d'aluminium. La porosité présente dans la majorité des films anodiques permet également la coloration de la pièce et peut servir de base d'accrochage à des dépôts ultérieurs ou à l'application de peinture [7, 9].

I.3.2. Les différences bains d'anodisation

Actuellement, de nombreux types d'électrolytes sont proposés pour l'obtention des couches anodiques, mais peu sont réellement employés dans l'industrie. Les électrolytes les plus utilisés sont des solutions aqueuses à base d'acide chromique, sulfurique, oxalique, ortho-phosphorique ou encore borique, selon leurs domaines d'applications.

Chapitre I. Revue bibliographique

I.3.2.1. Bain d'anodisation d'acide chromique :

L'oxydation anodique chromique (OAC) fait partie des procédés les plus anciens. Mise au point par Bengough et Stuart en 1923 [7, 10]. Ce procédé (OAC) a connu un développement parallèle à l'anodisation sulfurique car les couches obtenues, tout en permettant la protection contre la corrosion du métal [11, 12].

Ce traitement est réalisé dans un bain d'acide chromique à 30-50 g/l, à une température entre 40 à 50°C, les séries utilisées dans ce type d'anodisation sont 2000, 5000, 7000 [11]. Les couches obtenues sont très minces d'épaisseur entre 2 à 7 μm . Cette couche d'oxyde d'aluminium est une couche très poreuse, très ramifiée, et possède une bonne résistance à la corrosion [12, 13].

I.3.2.2. Bain d'anodisation d'acide sulfurique

Brevetée pour la première fois en 1927, l'anodisation sulfurique (OAS) est aujourd'hui le procédé le plus répandu industriellement pour de nombreuses applications [10] pour trois avantages:

- (1) Le coût d'électrolyte est faible.
- (2) Large domaine d'utilisation de procédé.
- (3) La maîtrise aisée des paramètres de traitement.

Il existe trois classes de l'anodisation sulfurique [10, 13] :

- ✓ **Anodisation de décoration** : ce type utilise les pores de la couche d'alumine pour une coloration superficielle de la pièce, décoration cosmétique, etc.
- ✓ **Anodisation de protection**: ce bain est constitué d'une solution d'acide sulfurique de concentration comprise entre 180-200 g/l, température de l'électrolyte $20 \pm 2^\circ\text{C}$, de densité de courant entre 1.2-1.8 A/dm² et une tension d'ordre 15-20 V.

L'épaisseur de la couche d'alumine varie selon les applications [13]:

Réflecteurs : 2 à 4 μm ,

Décorations courantes (automobile, mobilier) : 5 à 8 μm ,

Architecture : 15 à 25 μm .

Les couches obtenues d'anodisation sulfurique présentent une bonne résistance à la corrosion, une bonne adhérence et une forte tenue à la fatigue.

- ✓ **Anodisation dure** : est un cas particulier de l'anodisation sulfurique. Ce type de traitement est caractérisé par des températures du bain faible -5 à 0°C. La faible

Chapitre I. Revue bibliographique

température conduit à la diminution de la vitesse de dissolution de l'alumine formée et donc à l'augmentation d'épaisseur jusqu'à 100 μm et avec peu de pores et très dure. La couche d'oxyde produite par l'anodisation dure possède une bonne adhérence, isolation thermique et un tenu à la fatigue élevée.

I.3.2.3. Bain d'anodisation d'acide phosphorique

L'emploi d'acide phosphorique en tant qu'électrolyte d'anodisation conduit, en raison de son pouvoir de dissolution élevé, à la formation de couches minces et très poreuses. L'un des domaines majeurs d'applications d'anodisation phosphorique est l'aéronautique, principalement aux États Unis. Ce traitement, breveté par Boeing, a été en effet privilégié pour se substituer à l'anodisation chromique dans la préparation de surface du métal avant collage structural ou avant peinture [14-17].

I.3.2.4. Bain d'anodisation d'acide oxalique

De moins en moins pratiquée aujourd'hui car plus coûteuse que son homologue sulfurique, l'anodisation oxalique a surtout été employée au Japon et en Allemagne sous l'appellation Eloxal [18]. L'acide oxalique possède un faible pouvoir de dissolution sur l'oxyde, ce qui permet d'obtenir des couches épaisses et dures [19]. L'oxyde obtenu prend des teintes variables selon les alliages traités : jaunâtres sur les alliages des séries 1000 et 5000, bleuâtres sur les nuances 2000, grises sur les alliages au silicium. Le film obtenu, qui peut aller jusqu'à 30 μm , possède un aspect gris, rappelant celui de la porcelaine.

I.4.3. Facteurs influençant de la formation d'un film d'oxyde

Dans les différents processus d'anodisation les facteurs ci-dessous peuvent influencer la qualité et les propriétés des films de l'oxyde élaboré comme : l'épaisseur, la dureté, la résistance à la corrosion, la porosité et les caractéristiques mécaniques.

I.3.3.1. La Concentration

Le type et la concentration du bain d'anodisation sont sélectionnés à fin de trouver un meilleur compromis entre la conductivité du bain et la dissolution chimique de l'oxyde. Des concentrations trop élevées conduisent à une attaque excessive de la couche, alors que des concentrations trop basses nécessitent une tension d'anodisation plus importante [20]. Par exemple, la concentration en acide sulfurique est située entre 180 et 200 g/L pour trouver le meilleur compromis entre la conductivité du bain et la dissolution chimique de l'oxyde.

Chapitre I. Revue bibliographique

1.3.3.2. La température

La température est un facteur plus important sur le film d'oxyde. La réaction chimique de dissolution varie de façon exponentielle avec la température [20, 21]. L'augmentation de la température de bain d'anodisation favorise l'attaque du film d'oxyde, se manifestant par un phénomène de "pulvérulence" qui se traduit par l'apparition d'une poudre blanche à la surface de la couche traduisant une fragilisation importante de l'oxyde [20]. De plus, à une température très élevée la vitesse de dissolution chimique est très grande que la vitesse de formation de film. L'augmentation de température conduit aussi à l'élévation de taux de porosité, la taille des pores et à une diminution de l'épaisseur du film [20].

1.3.3.3. Durée de l'anodisation

La formation des pores et le développement de la couche poreuse sont des processus qui dépendent du temps d'anodisation. L'épaisseur finale de la couche poreuse sera d'autant plus importante que le temps d'anodisation sera long [7]. Néanmoins, l'épaisseur de l'oxyde ne peut être infinie. Pour des temps d'anodisation très longs, la dissolution chimique s'accroît et la croissance de la couche poreuse se stabilise [20].

1.3.3.4. Tension ou densité de courant imposée

Du fait que la taille des cellules augmente avec la tension d'anodisation, la densité surfacique de pores diminuera quant à la taille des pores reste inchangée [22]. Ainsi des études antérieures ont montré qu'il existe des gammes de tensions restreintes en anodisation oxalique [23, 24] et sulfurique [23] pour lesquelles il est possible de faire croître des films ordonnés, et que l'organisation est optimale pour une tension de 25V en bain sulfurique et 40V en bain oxalique. Cependant, à l'anodisation phosphorique à fin d'obtenir un film ordonné la tension optimale est de 195V pendant 16h [25], ce qui semble être un minimum pour obtenir des films organisés en bain phosphorique [26]. Cette valeur sera d'ailleurs reprise largement par la suite [27, 28]. Il a également été démontré que l'épaisseur de la couche barrière dépend de la tension d'anodisation. Dans le cas de l'anodisation de l'Al, cette épaisseur est reliée à la tension [29, 30].

I.4. Structure des films anodiques poreux

Les structures des couches anodiques sont dépendantes à la nature de l'électrolyte, l'alliage anodisé et les conditions opératoires. Selon l'action dissolvante de l'électrolyte on distingue deux types d'anodisation :

Chapitre I. Revue bibliographique

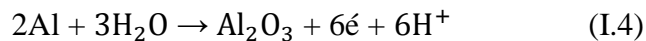
I.4.1. Anodisation de type barrière

La couche barrière est formée dans un milieu d'électrolyte à action non dissolvant sur le métal ni sur l'oxyde formé comme l'acide borique. Sous l'effet d'un champ électrique fort avec une densité de courant constant, les cations de Al^{3+} migrent à l'interface métal/oxyde vers à l'interface oxyde/électrolyte, et les ions O^{2-}/OH^{-} migrent dans le sens inverse [29, 31]. La combinaison des espèces OH^{-} , O^{2-} et Al^{3+} sur les interfaces permet la formation de l'alumine. La couche barrière est formée uniquement sur l'aluminium pur, puisque dans les alliages d'aluminium, les impuretés et les hétérogénéités de microstructure provoquent des défauts dans la couche d'oxyde [5]. Cette couche de l'oxyde formé est une couche isolante, non conductrice, mince (épaisseur d'ordre nm), compacte et non poreuse.

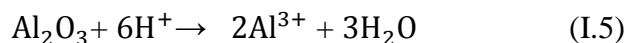
I.4.2. Anodisation de type poreux

Ce type d'anodisation poreux est formée dans un électrolyte possède une action de dissolvant sur le métal et son oxyde (acide sulfurique, phosphorique, oxalique et chromique). La formation de la couche barrière est le résultat de la compétition entre deux phénomènes suivant [30, 32]:

1. La dissolution de couche d'oxyde de l'aluminium chimiquement par l'électrolyte.



2. La formation et la croissance de la couche de l'alumine, sous l'effet d'un champ électrique.



Le film anodique est constitué de deux parties distinctes : la couche barrière, située à l'interface avec le substrat, et la couche poreuse, en contact avec l'électrolyte. Cette couche poreuse est composée de plusieurs cellules identiques, traversées en leur centre par des pores et organisées de façon hexagonale [13, 31]. La couche poreuse possède une structure duplex (Figure I.2).

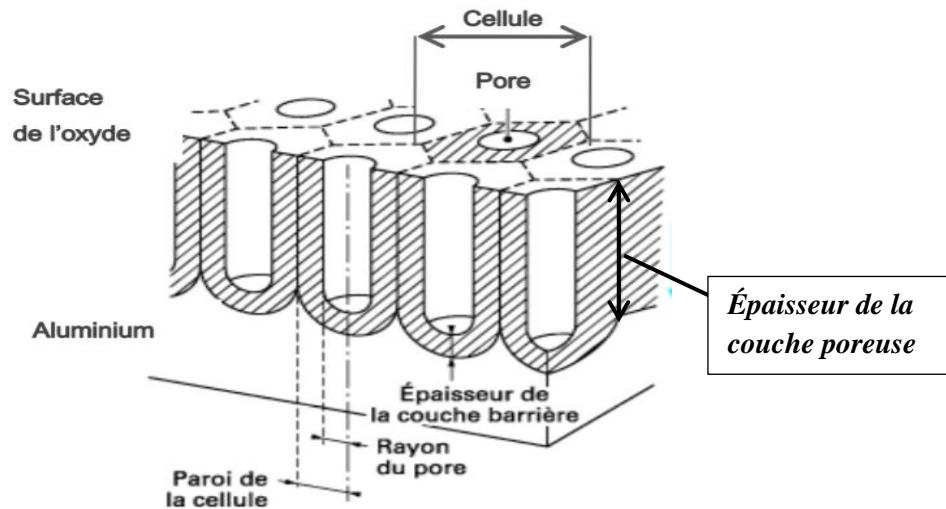


Figure I.2. Microstructure idéale du film anodique [13].

I.5. Colmatage des couches anodique

Après le traitement d'anodisation, il peut être nécessaire de transférer les pièces à une autre étape nommée le colmatage. Cette étape a pour objectif de colmater les couches d'oxyde poreuses afin de protéger le métal de base.

Le mécanisme d'opération de colmatage est basé sur l'hydratation de l'oxyde par transformation de l'alumine anhydre formé au cours de l'anodisation en l'alumine hydraté selon la réaction de transformation suivante :



I.5.1. Colmatage avec l'eau bouillante

Ce procédé s'effectue par l'immersion de pièces anodisées dans un bain de l'eau déminéralisée à une température supérieure ou égale 96°C et un pH de l'ordre de 5,5 à 6,5. La vitesse de réaction est de l'ordre de 2 min/μm de couche d'oxyde [7, 33].

Le mécanisme de colmatage peut être représenté comme étant constitué de deux étapes : (i) les parois des pores se dissolvent en surface, (ii) formation d'un gel d'alumine qui rapidement cristallise sous forme de boëhmite. Cependant, la tenue à la corrosion est limitée car le colmatage de la couche poreuse reste partiel : seuls les premiers microns de la surface externe de la couche sont en effet obstrués [9].

Chapitre I. Revue bibliographique

I.5.2. Colmatage avec phase vapeur :

Le colmatage en phase vapeur donne un très bon résultat dans un bain de température entre 115 à 120°C. Ce procédé est plus rapide 2 à 4 fois que le colmatage dans l'eau. de plus, le vapeur possède des garanties de pureté que l'eau bouillante. Ce procédé est moins utilisé due au coût élevé. Aussi, est très difficile de l'utilisation pour les grandes pièces métallique [31, 33].

I.6. Objectif du travail

Après avoir présenté un résumé sur les propriétés d'aluminium ainsi que sur les caractéristiques d'anodisation d'aluminium, nous avons constaté que la majorité des travaux sont orientés vers l'étude et l'application de l'aluminium en milieu industriel. Par conséquent, nous avons orientés notre travail vers l'étude des premières étapes de formation d'oxyde d'aluminium. Pour la comparaison, nous avons choisi de travail avec trois électrolytes ayant des effets dissolvants différents. Pour réaliser ce travail, nous avons des techniques électrochimiques usuelles.

Chapitre II :

Partie Expérimentale

Chapitre II. Partie Expérimentale

Ce chapitre est consacré à la présentation des produits chimiques utilisés dans les expériences électrochimiques, la deuxième partie pour la cellule électrochimique et l'appareillage, la troisième partie explique la préparation et le traitement de surface d'électrode d'aluminium et la dernière partie spéciale pour les méthodes de caractérisation électrochimiques.

II.1. Produits chimiques et solvants utilisés

Les solutions utilisées dans les expériences électrochimiques sont des solutions aqueuses qui contiennent des produits et les solvants suivant :

- Acide Sulfurique (H_2SO_4 , 96%, $1.835g/cm^3$, PROLABO)
- Acide Borrique (H_3BO_3 , $1.44g/cm^3$, GRP RECTAPUR)

II.2. Montage et appareillage de mesure électrochimiques

II.2.1. Montage et appareillage

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans cellules électrochimiques à trois électrodes sont reliées directement avec Potentiostat/Galvanostat Autolab, connecté à un Ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel NOVA. Cette figure (II.1) représente le montage électrochimique :

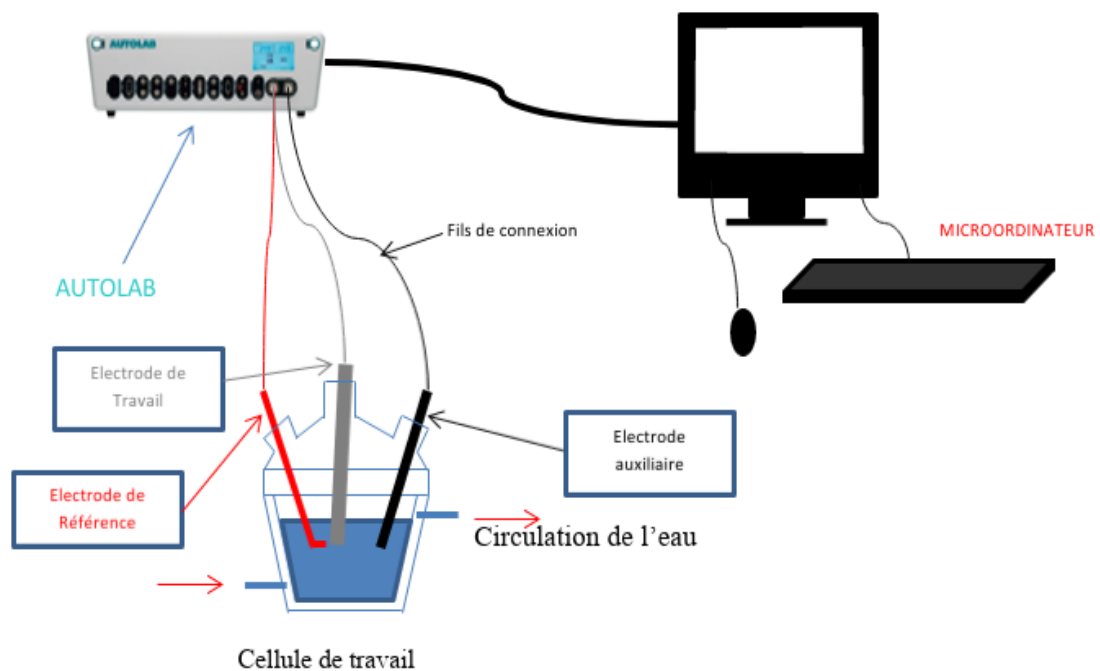


Figure II.1. Schéma du montage utilisé pour l'analyse électrochimique.

Chapitre II. Partie Expérimentale

II.2.2. Cellule électrochimiques

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule de double paroi et d'un couvercle en verre à trois ouvertures. La capacité de cette cellule est de 150 ml.

II.2.3. Les électrodes

- Electrode de référence

C'est une électrode au Calomel Saturé (ESC) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/(\text{KCl saturé})$ (Figure II.2). Cette électrode possède un potentiel constant. $E^\circ(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}) = 0.244\text{V}/\text{ENH}$ à 25°C .

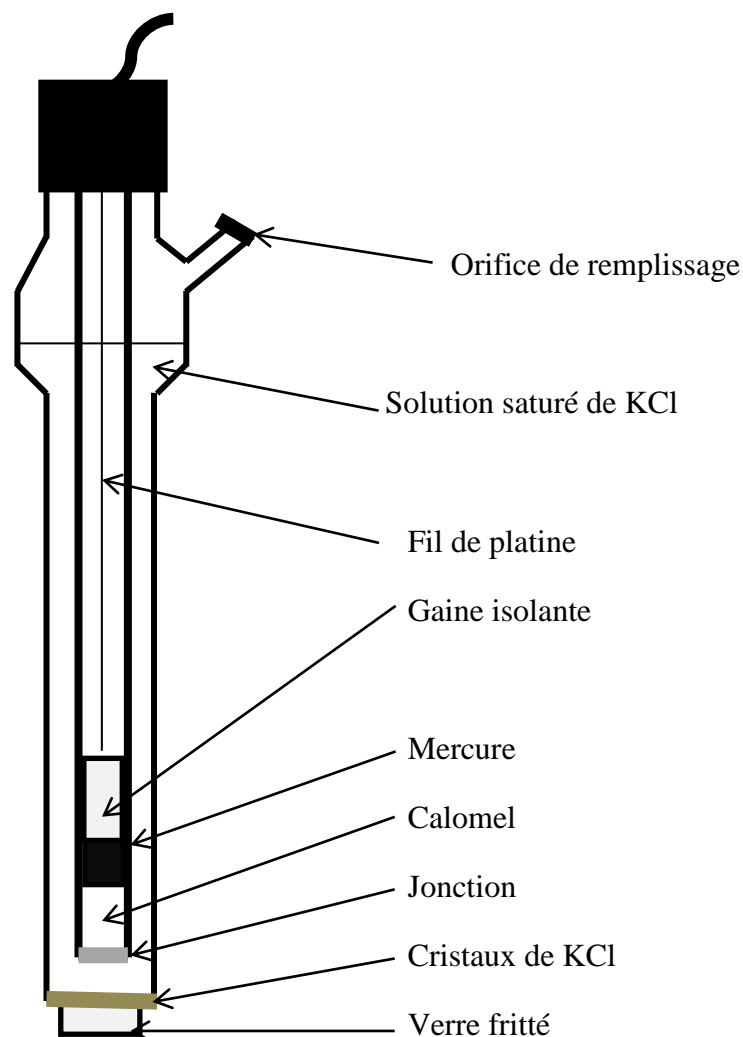


Figure II.2. Schéma représenté l'électrode à Calomel saturé.

- Electrode Auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou contre électrode est un plaque de Platine. Il est utilisé pour fermer le circuit électrique.

Chapitre II. Partie Expérimentale

- Electrode de Travail

C'est une électrode en alliage d'aluminium Al 6060 représente la surface d'étude électrochimique. Il possède une surface géométrique circulaire 0.096 cm².

II.3. Préparation de la surface de l'électrode d'aluminium

Avant toute expérience la surface de l'électrode de travail est poli mécaniquement au papier abrasif en carbure de silicium de taille: 500, 1000, 2000, 3000, 5000 avec un rinçage abondant avec de l'eau distillée après chaque étape. Puis, la surface est séchée et transférée rapidement dans la solution électrolytique.

II.4. Techniques de caractérisation électrochimique

II.4.1. La voltampérométrie :

Dans l'électrochimie la voltampérométrie est la technique principale de caractérisation des différents phénomènes.

II.4.1.1. La voltampérométrie linéaire

La voltampérométrie linéaire est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant (figure II.3). Ce qui permet d'obtenir un régime de diffusion stationnaire-convectif [34]. Cette technique permet de tracer la courbe de polarisation $I = f(E)$.

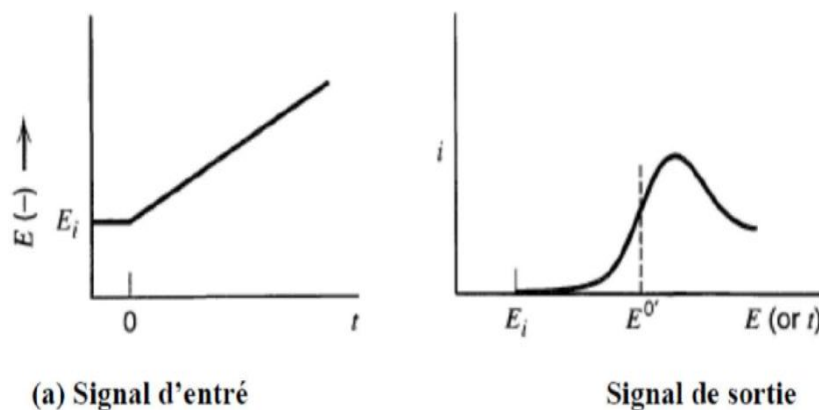


Figure II.3. Schéma représentant les signaux d'entrée et de sortie de la voltampérométrie linéaire [34].

Chapitre II. Partie Expérimentale

II.4.1.2. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée pour acquérir des informations à propos des réactions électrochimiques [34]. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel [34]. Cette technique permet de traçage de courbe $I = f(E)$ pour les réactions d'oxydoréduction des espèces électrochimique. A partir de cette courbe, de nombreuses informations peuvent être extraites :

- ✓ La réversibilité de système électrochimique (réversible, irréversible, quasi-réversible).
- ✓ Les potentiels des pics anodique E_{pa} et cathodique E_{pc} (différence de potentiel de pic).
- ✓ Les intensités des pics anodique I_{pa} et cathodique I_{pc} (le rapport entre les intensités des pics).
- ✓ La stabilité des films formés sur la surface d'électrode.
- ✓ Le coefficient de diffusion.

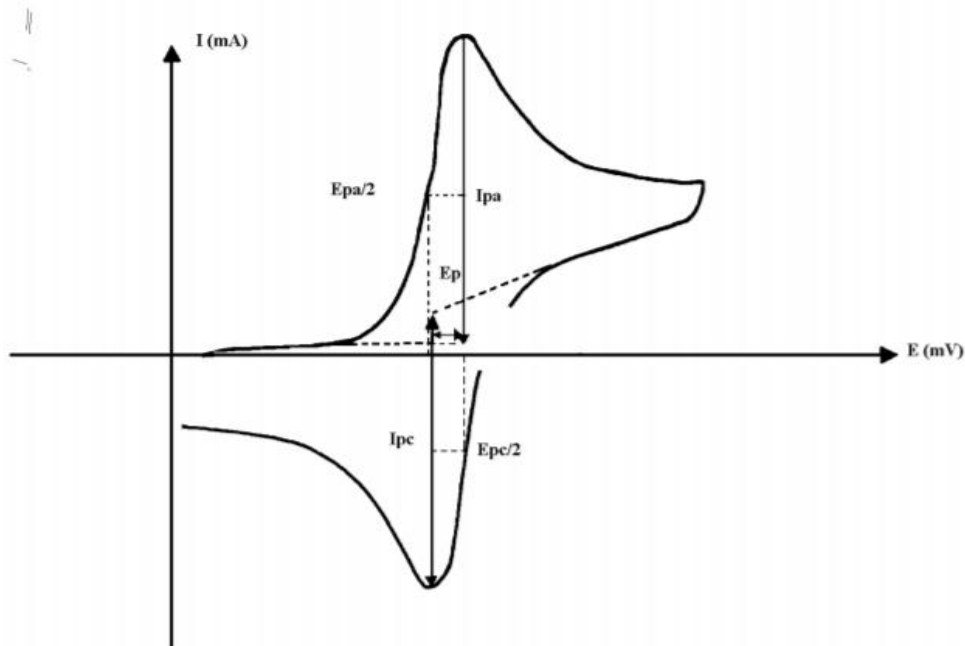


Figure II.4. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique ainsi que les différentes grandeurs caractéristique [34].

Chapitre II :

Résultats et discussions

Chapitre III. Résultats et discussions

La caractéristique principale de l'aluminium est sa légèreté (masse volumique de $2,7 \text{ g/cm}^3$) ce qui rend ce matériau très apprécié des industries automobile et aéronautique. Par ailleurs, sa conductivité, électrique et thermique, est très intéressante puisque elle est environ égale à 60% de celle du cuivre. L'aluminium et ces alliages ont la capacité de se recouvrir spontanément d'une couche naturelle d'alumine de quelque nanomètre d'épaisseur lorsqu'ils sont en contact avec l'air. Cette couche peut être développée artificiellement par une oxydation anodique d'aluminium.

Le présent chapitre est consacré à l'étude de l'effet de différents acides sur le comportement électrochimique d'aluminium dans deux bains déférents : acide sulfurique et acide borique. L'Aluminium Al6060 est choisie pour effectuer cette étude.

III.1. Etude par voltampérommétrie cyclique

La figure III.1 présente deux voltampérogrammes cycliques (VCs) d'électrode d'Al dans les solutions d'acide sulfurique et d'acide borique de concentration de 0.1M. Ces courbes sont tracées entre -1.2 et 0.5V/ECS avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le commencement à partir d'un potentiel très négatif permet l'activation de la surface d'électrode d'Al et correspond au dégagement gazeux. Mais au cours du présent travail nous avons focalisé notre attention sur la partie anodique des courbes de polarisation.

Il est observable que l'allure générale de ces voltammogrammes est différente. Après le potentiel de densité de courant nulle ($E_{I=0}$), on constate la présence de deux zones distinctes de courant pour le cas d'acide sulfurique: dans la première région, la densité de courant augmente rapidement alors que dans la seconde région, la variation de densité de courant devient moins importante. On remarque également que la densité de courant au balayage de retour est moins importante qu'on aller ce qui montre que la surface d'Al est réellement recouverte par une couche d'oxyde d'aluminium. D'autre part, la forme de courbe de polarisation pour l'Al dans l'acide borique est fortement différente de celle obtenue dans l'acide sulfurique. Ceci peut être attribué à la formation d'une couche d'oxyde bloquante.

Chapitre III. Résultats et discussions

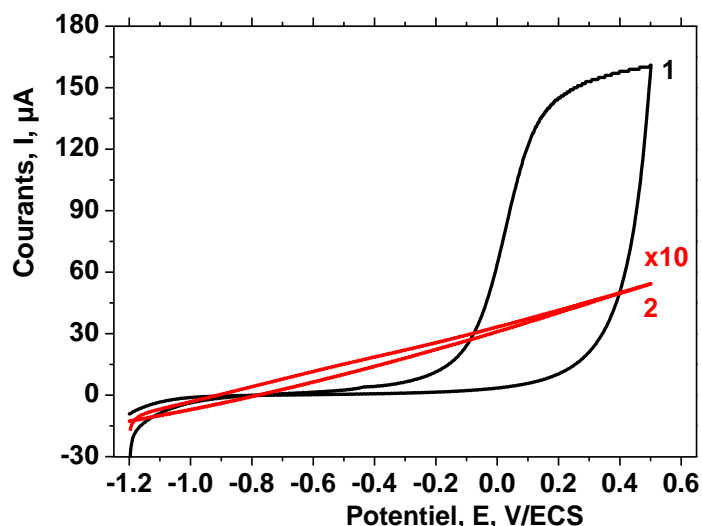
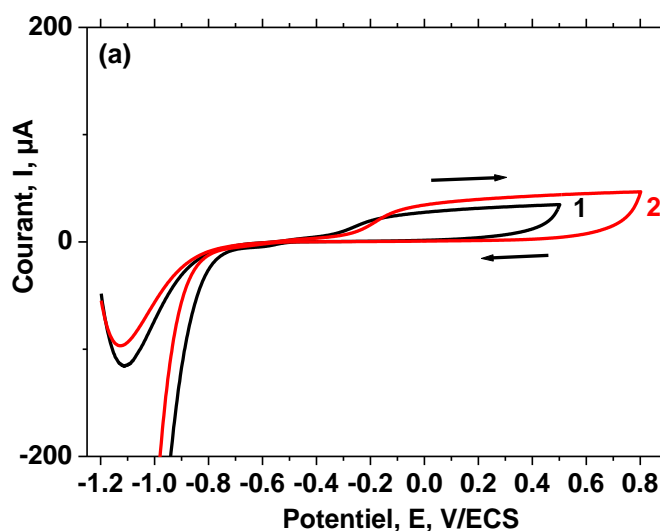


Figure III.1. Voltampérogrammes cycliques d'électrode d'Al tracés dans (1) solution d'acide sulfurique (0.1M) et (2) acide borique (0.1M) avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

III.2. Effet de la limite supérieure de potentiel

La figure III.2 présente un exemple typique de l'effet de la limite anodique supérieure (0.5 et 0.8V) sur le comportement électrochimique d'Al. On observe que l'allure générale des courbes de polarisation des deux systèmes n'a pas changé avec le changement de cette limite. Ceci signifie que cette couche d'oxyde garde ses propriétés même pour des potentiels très anodiques.



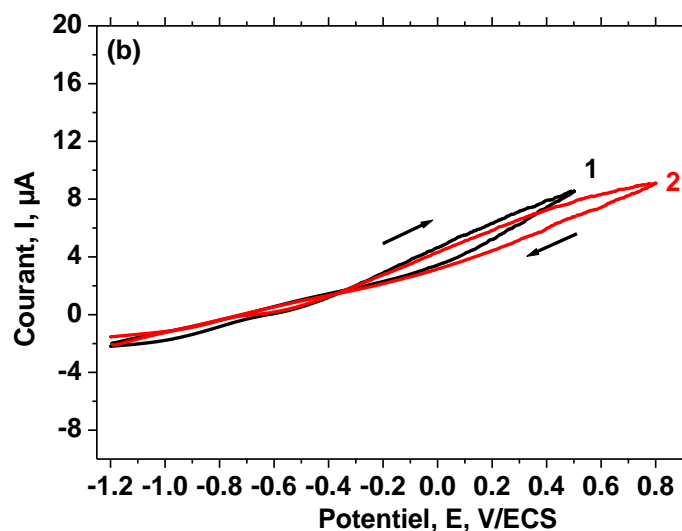
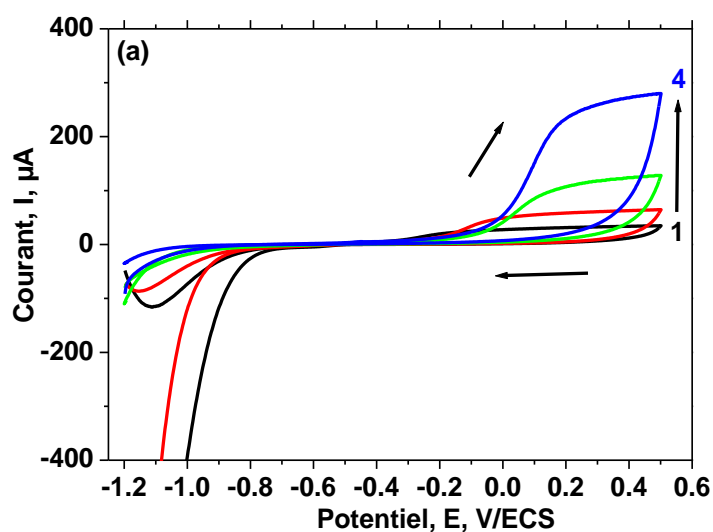


Figure III.2. Effet de limite supérieure de potentiel sur l'allure générale de voltampérogramme cyclique. (a) Al/Acide sulfurique (0.1M), (b) Acide borique (0.1M). Vitesse de balayage de potentiel : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.3. Effet de la vitesse de balayage de potentiel

La figure III.3 regroupe les résultats d'effet de vitesse de balayage de potentiel sur le compartiment électrochimique d'aluminium en contact de différentes solutions électrolytiques et. On constate que la vitesse de balayage de potentiel induit un grand changement du courant anodique pour le système Al/acide sulfurique, alors que pour le système Al/acide borique on observe un petit effet. Ceci peut être relié à l'action de la solution électrolytique.



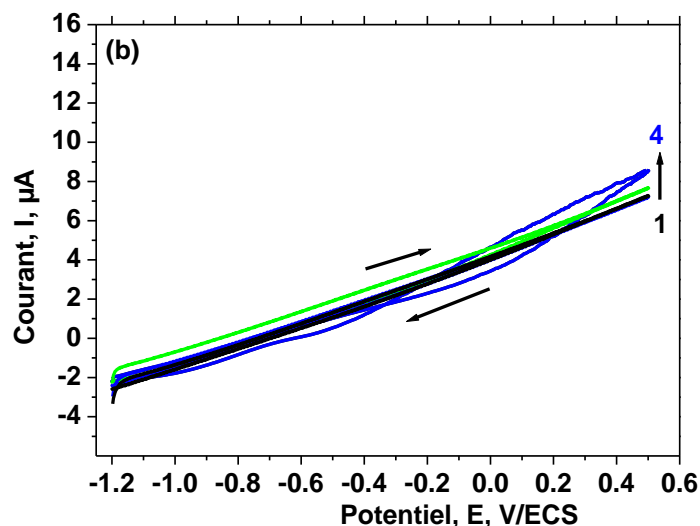


Figure III.3. Voltampérométrie cyclique d'électrode d'aluminium en contact avec différentes solutions électrolytiques et pour différentes vitesses de balayage : (a) acide sulfurique, (b) acide borique. (1) 5, (2) 10, (3) 50 et (4) 100 mV/s.

III.4. Effet de la concentration

La figure III.4 présente les voltampérométries cycliques d'électrode d'aluminium en contact avec les différentes solutions électrolytiques pour deux concentrations (0.1 et 0.5M) tracés avec une vitesse de balayage de potentiel de 100 mV/s.

On remarque à partir de cette figure que la forme des CVs est maintenue et que les valeurs de densités de courant augmentent avec de l'augmentation de la concentration pour une vitesse balayage fixe. En effet, des concentrations élevées conduisent à une attaque excessive de la couche d'oxyde, alors que des concentrations trop basses nécessitent une tension d'anodisation plus importante. A titre d'exemple, industriellement la concentration en acide sulfurique est située entre 180 et 200 g/L pour trouver le meilleur compromis entre la conductivité du bain et la dissolution chimique de l'oxyde.

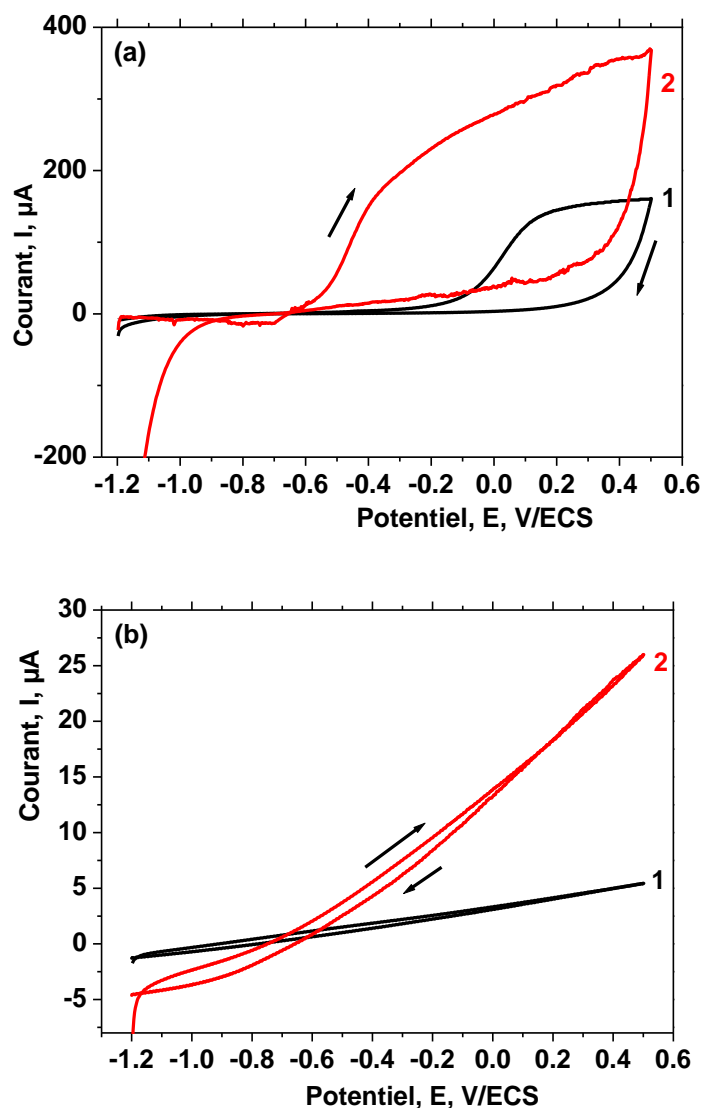


Figure III.4. Effet de concentration d'acide sulfurique sur le comportement électrochimique d'aluminium. (a) Acide sulfurique, (b) Acide borique. (1) 0.01M, (2) 0.5 M. Vitesse de balayage de potentiel $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.5. Mélange des deux acides

La figure III.5 présente les voltampérogrammes cycliques d'électrode d'aluminium en contact avec dans un mélange d'acide sulfurique(AS)/acide borique (AB) tracés avec une vitesse de balayage de potentiel de 100 mV/s .

On observe à partir de cette figure que l'allure générale des deux voltampérogrammes est le même, cependant avec l'augmentation de la concentration d'acide borique dans le

Chapitre III. Résultats et discussions

mélange l'intensité de courant dans la deuxième région de zone anodique diminue. Ceci montre que l'augmentation de la concentration d'acide borique conduit à l'amélioration de la qualité du film formé.

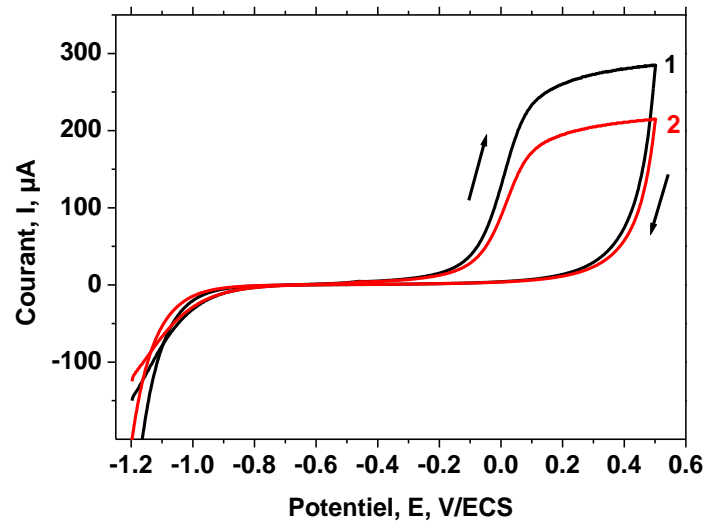


Figure III.5. Voltampérogrammes cycliques d'électrode d'aluminium dans un mélange d'acide sulfurique (AS)/acide borique (AB) : (1) 0,5M (AB) + 0,33M (AS), (2) 0,5M (AS) + 0,5M (AB). Vitesse de balayage de potentiel : $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Conclusions générale

Au cours du présent travail, nous avons focalisé notre attention sur l'étude de la formation d'oxyde d'aluminium. Pour la comparaison, nous avons choisi de travailler avec deux électrolytes : l'acide sulfurique et l'acide borique. Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé plusieurs techniques électrochimiques.

A la fin du présent travail nous avons enregistré les points suivants :

- La solution d'acide sulfurique est plus agressive que l'acide borique.
- La croissance des couches d'oxyde dépend fortement des conditions de travail.
- L'intensité de courant diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide borique dans les acides.
- La croissance des couches d'oxyde est très affectée par la concentration d'acide.
- **N.B.** Normalement, l'objectif principal du projet de fin d'étude est d'analyser l'effet de la solution électrolytique sur la croissance des couches d'oxyde ainsi que les différentes conditions de travail. Mais à cause de CORRONA le travail dans le laboratoire est arrêté le 12 mars 2020.

Références

- [1] H. B. Gray; G.P. Haight, "Principes de chimie", Inter Editions, Paris, (1982).
- [2] M. Bernard, "Cours de chimie minérale", Dunod, Paris, (1990).
- [3] R. Develay, "Aluminium et alliage d'aluminium corroyés : propriétés métalliques", Technique de l'ingénieur, M438 (1992).
- [4] R. Develay, "Données numériques sur l'aluminium non allié", Technique de l'ingénieur, M443 (1990).
- [5] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibre électrochimique à 25°C", Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [6] R. Develay, "Données numériques sur les alliages d'aluminium de transformation", Technique de l'ingénieur, M445 (1990).
- [7] C. Vargel, "Corrosion de l'aluminium", Dunod, Paris, (1999).
- [8] R. Develay, "Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés", Technique de l'ingénieur, M444, (1990).
- [9] C. Vargel, Corrosion of aluminium, Elsever, 2004.
- [10] S. Wernick, R.Pinner, The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys, Teddington: Draper, 1972, vol. 2
- [11] V.P. Parkhutik, V.T. Belov, M.A. Chernykh, Electrochim. Acta 35 (1990) 961.
- [12] M. Bartolomé, V. Lopez, E. Escudero, G. Caruana, J. Gonzalez, Surf. Coat.Tech. 200 (2006) 4530.
- [13] H Masuda, F. Hasegwa, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 127.
- [14] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, J. Appl. Phys., 84 (1998) 6023.
- [15] A. P. Li, F. Müller, U. Gösele, Electrochem. Solid St. Lett., 3 (2000) 131.
- [16] P. Bocchetta, C. Sunseri, R. Masi, S. Piazza, F. Di Quarto, Mat. Sci. Eng., C23 (2003) 1021.
- [17] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, Adv. Mater., 11 (1999) 483.
- [18] S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakaue, T. Takahagi, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 7791.
- [19] P. Neufeld, H. O. Ali, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 479.
- [20] J. Safrany : Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. Techniques de l'ingénieur, 2001.
- [21] F. Debuyck, M. Moors et A. P. Van Peteghem: Mater. Chem. Phys., 36 (1993) 146.
- [22] F. Debuyck, M. Moors, A. P. Van Peteghem, Mater. Chem. Phys., 1993, 146-149
- [23] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, Appl Phys Lett, 72 (1998) 1173.
- [24] H. Masuda, M. Nakao, T. Tamamura, US patent 6 139 713, 2000
- [25] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) L1340-L1342
- [27] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, Electrochim. Acta, 51 (2005) 827.

- [28] H. Masuda, M. Ohya, K. Nishio, H. Asoh, M. Nakao, M. Nohtomi, A. Yokoo, T. Tamamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000) L1039.
- [29] G. Thompson, *Thin Solid Films*, 297 (1997) 192.
- [30] F. Keller, M. Hunter, D. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, 11 (1953) 411.
- [31] F. Keller, M. S. Huntley, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953) 411.
- [32] L. Arurault, D. Imbert, G. Demares, *ATB Metallurgy*, 45 (2006) 542.
- [33] J. A. Gonzalez, V. Lopez, E. Otero et A. Bautista, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 984.
- [34] A. J. Bard, L. R. Faulkner ; “*Electrochimie, Principes, Méthodes et applications*“, Masson, Paris, (1983).