



HAL
open science

Anodisation multifonctionnelle d'alliages Al-Si

Anas Ben Romdhane

► **To cite this version:**

Anas Ben Romdhane. Anodisation multifonctionnelle d'alliages Al-Si. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine; Université de Sfax (Tunisie), 2021. Français. NNT: 2021LORR0336 . tel-03719345

HAL Id: tel-03719345

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03719345>

Submitted on 4 Jul 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



INSTITUT
JEAN LAMOUR



Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE ET DE

L'UNIVERSITE DE SFAX

Mention : Science des matériaux

par **Anas Ben Romdhane**

Anodisation multifonctionnelle d'alliages Al-Si

Soutenue le : 20/12/2021

Jury

- Rapporteurs** Mme. Polina Volovitch, Maitre de conférences, Université Paris sciences et lettres, Paris
M. Walid Ben Salah, Maitre de conférences, Université de Monastir, Monastir
- Président de jury** Mme. Basma Samet, Professeur, Université de Sfax, Sfax
- Examineurs** M. Laurent Arurault, Professeur, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse
M. Tarak Bouraoui, Professeur, Université de Monastir, Monastir
M. Emmanuel Rocca, Maitre de conférences, Université de Lorraine, Nancy
- Mme. Delphine Veys-Renaux, Maitre de conférences, Université de Lorraine, Nancy
(Directrice de thèse)
M. Khaled Elleuch, Professeur, Université de Sfax, Sfax (Directeur de thèse)

Chapitre I : Étude bibliographique

Sommaire

Chapitre I : Étude bibliographique	1
I.1. Aluminium	6
I.1.1. Généralités	6
I.1.2. Alliages d'aluminium corroyés	8
I.1.3. Aluminium de fonderie.....	8
I.1.3.1. Caractéristiques principales	8
I.1.3.2. Alliages aluminium-silicium (Al-Si)	9
I.2. Procédés et traitement anti corrosion des alliages d'aluminium	10
I.2.1. Anodisation.....	12
I.2.1.1. Anodisation en milieu acide.....	12
I.2.1.1.1. Principe.....	12
I.2.1.1.2. Anodisation de type barrière	13
I.2.1.1.3. Anodisation de type poreux.....	14
I.2.1.1.4. Effet de la nature de l'électrolyte sur la couche anodisée	15
I.2.1.1.5. Anodisation en milieu sulfurique (OAS)	16
I.2.1.2. Anodisation en milieu alcalin	19
I.2.1.2.1. Principe du procédé.....	19
I.2.1.2.2. Composition des couches	22
I.3. Tribologie et mécanismes d'usure des alliages d'aluminium et de leurs oxydes.....	25
I.3.1. Comportement tribologique de l'aluminium et ses oxydes	25
I.3.2. Comportement tribologique de l'alliage AS12 et ses oxydes.....	26
I.4. Colmatage des revêtements anodiques.....	28
I.4.1. Colmatage hydrothermal	28
I.4.2. Colmatage avec inhibiteurs de corrosion.....	29
I.4.2.1. Colmatage avec les acides carboxyliques	29
I.4.2.2. Colmatage avec les acides phosphoniques	30
I.5. Bilan bibliographique	30
Références bibliographiques.....	31

Liste des figures

Figure I.1. Étapes principales de l'élaboration de l'aluminium [1]	6
Figure I.2. Diagramme de phase binaire Al-Si [7]	9
Figure I.3. (a) Microstructure de l'alliage commercial AS12, (b) Morphologie des cristaux de silicium dans l'AS12 [7]	10
Figure I.4. Diagramme de Pourbaix de l'Aluminium dans l'eau à 25 °C [8]	11
Figure I.5. Schéma représentant le principe de l'anodisation classique [9]	12
Figure I.6. Variation du courant d'anodisation en fonction du temps [10]	13
Figure I.7. a) Réponse en tension ou en densité de courant pour une anodisation de type poreux b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux [11]	14
Figure I.8. Structure duplex de la couche d'oxyde nano poreuse [11]	14
Figure I.9. (a) Coupe schématique de la structure poreuse d'une couche d'oxyde (b) Film anodique observé au MEB-FEG en vue surfacique réalisé sur un alliage A1050 en bain phosphorique [14]	15
Figure I.10. Conductivité d'une solution d'acide sulfurique en fonction de sa concentration à 21°C [10]	17
Figure I.11. Observations en coupe des défauts des films anodiques obtenus après anodisation dans H ₂ SO ₄ 2M : (a) sur l'alliage 2618 et (b) sur l'alliage 7175 [23] [24]	18
Figure I.12. Influence des particules de Si sur la croissance des couches d'oxyde d'AS10 2,25 M H ₂ SO ₄ , 4,2 A.dm ⁻² , 50 min, 0 °C [25]	18
Figure I.13. Représentation schématique de tous les phénomènes de décharge possibles lors du traitement OMA [33]	19
Figure I.14. Évolution de la tension au cours du traitement oxydation micro-arcs en régime de courant continu [33]	20
Figure I.15. Illustration schématique d'une forme de courant pulsé [38]	21
Figure I.16. Variation de l'amplitude du voltage anodique au cours du temps pour RCQ = 1.57 et RCQ = 0.89 [37]	21
Figure I.16. Micrographies SEM en coupe des revêtements OMA produits sur a) un substrat en aluminium 1050 et b) un substrat en aluminium 2024 en courant continu dans KOH 35,6 mMol.L ⁻¹ , Na ₂ SiO ₃ 82 mMol.L ⁻¹ et Na ₆ P ₆ O ₁₈ 3,3 mMol.L ⁻¹ [38]	22
Figure I.17. Micrographies en coupe transversale de revêtements d'oxyde d'aluminium élaborés dans différentes conditions de traitement : a) avec J = 12,5 A.dm ² , f = 100 Hz, t = 100 min et b) avec J = 75,5 A.dm ² f = 100 Hz, t = 40 min. [40]	23
Figure I.18. Dépendance de la rugosité de la couche d'oxyde au centre et au bord des échantillons traités au OMA sur la densité de courant J pour les échantillons traités à f = 100 Hz pour t = 70 min [40]	23
Figure I.19. Micrographies SEM en coupe des échantillons en aluminium traités pour différents temps de traitement au OMA (a) 8 min, (b) 20 min et (c) 35 min [38]	24
Figure I.20. Illustration schématique de la croissance d'une couche d'oxyde développée par OMA avec une solution Na ₃ PO ₄ 0,6 M, T = 30°C, T = 30minutes et J = 4 à 6 A.dm ⁻² [46] ...	25
Figure I.21. Variation du coefficient de frottement suite au contact d'une couche d'oxyde d'aluminium avec une bille en acier de diamètre 10 mm sous plusieurs charges normales [51]	26
Figure I.22. Schéma simplifié de l'emplacement d'une particule de silicium par rapport à la matrice d'aluminium [52]	27

Chapitre I : Étude bibliographique

Figure I.23. Évolution du coefficient de frottement suite à un contact non lubrifié, F : AS12brut, AM :AS12 anodisé [55]	27
Figure I.24. Mécanisme du colmatage hydrothermal à l'eau bouillante sans incorporation d'inhibiteurs de corrosion [10]	29
Figure I.25. Modèles théoriques des aluminophosphonates [63].....	30

Listes des tableaux

Tableau I.1. . Comparaison des propriétés physiques de l'aluminium avec le cuivre et l'acier [2]	7
Tableau I.2. Comparaison des propriétés mécaniques de l'aluminium avec le cuivre et l'acier [2]	7
Tableau I.3. Les différentes séries d'alliages d'aluminium [3].....	8
Tableau I.4. Densité surfacique des pores et épaisseur des couches barrière de diverses couches anodiques [14]	16

Chapitre I : Étude bibliographique

Ce chapitre se compose essentiellement de quatre parties ;

La première présente quelques informations sur l'aluminium, ses alliages, et leurs caractéristiques principales. La deuxième décrit le principe de l'anodisation : l'anodisation classique et l'oxydation micro-arcs (OMA). La troisième partie présente les propriétés tribologiques de l'aluminium et ses couches d'oxydes obtenues par anodisation. Et la quatrième évoque le colmatage.

I.1. Aluminium

I.1.1. Généralités

L'aluminium est l'élément le plus abondant de la famille des métaux et se place comme troisième constituant de l'écorce terrestre avec 8 % de la masse des matériaux de la surface solide de la terre après l'oxygène (47 %) et le silicium (28 %). L'aluminium est élaboré en trois étapes. Dans la première étape, l'extraction de l'alumine est réalisée à partir de la bauxite avec un rendement autour de 25%. La bauxite a été découverte en 1821 par Pierre Berthier et elle est constituée de 40 à 60% d'alumine avec un mélange de silice et d'oxyde de fer. Dans cette étape, la bauxite est traitée par une solution de soude caustique à température et pression élevées. L'hydrate obtenu est cristallisé puis calciné pour obtenir l'alumine en poudre blanche. Dans la deuxième étape, l'aluminium métal est obtenu par électrolyse de l'alumine mélangé à la cryolite (AlF_3 , 3NaF). Finalement, l'aluminium est fondu et moulé sous forme de lingots (Figure I.1) [1].

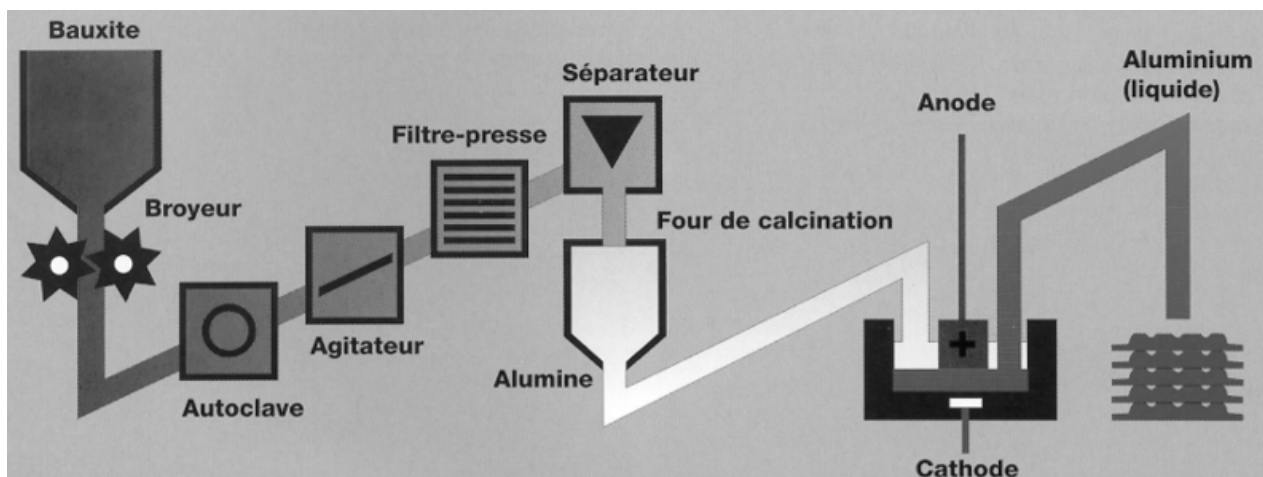


Figure I.1. Étapes principales de l'élaboration de l'aluminium [1]

L'aluminium possède des propriétés physico-chimiques intéressantes (tableau I.1) [2] dont les principales sont :

- Sa faible densité ($\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ g.cm}^{-3}$: l'aluminium est trois fois plus léger que l'acier).
- Sa facilité de mise en œuvre (grande ductilité et grande malléabilité).

Chapitre I : Étude bibliographique

- Sa conductivité thermique (environ 60 % de celle du cuivre).
- Sa conductivité électrique (environ 67 % de celle du cuivre).
- Son aptitude aux traitements de surface.
- Sa résistance à la corrosion

Tableau I.1. . Comparaison des propriétés physiques de l'aluminium avec le cuivre et l'acier
[2]

	Aluminium	Cuivre	Acier
Masse volumique (kg/m ³)	2698	8960	7874
Point de fusion (°C)	660	1084	1538
Coefficient de dilatation (10 ⁻⁵ /°C)	2,5	1,65	1,25
Conductivité thermique (W/m.K)	237	401	80,2
Conductivité électrique (10 ⁶ S/m)	37,7	59,6	9,93

Tableau I.2. Comparaison des propriétés mécaniques de l'aluminium avec le cuivre et l'acier
[2]

	Aluminium	Cuivre	Acier
Module d'Young (GPa)	70	100	210
Coefficient de Poisson	0,35	0,34	0,3
Dureté Vickers (MPa)	176	369	608
Limite élastique Re (MPa)	30	40	200

À cause de sa faible résistance mécanique (tableau I.2) [2], l'aluminium pur est rarement utilisé dans l'industrie. L'addition d'autres métaux pour former des alliages est parfois indispensable dans le but d'améliorer cette résistance mécanique. La différence entre les alliages d'aluminium est particulièrement liée à l'élément d'addition principal. Parmi les éléments d'addition on trouve le fer, le silicium, le cuivre, le manganèse et le zinc à des teneurs massiques différentes et qui peuvent atteindre 15%. Cette addition modifie les caractéristiques physico-chimiques de l'alliage mis en jeu. À côté des éléments d'addition, des impuretés peuvent apparaître sous forme de précipités intermétalliques ou également d'inclusions. Le contrôle de la teneur de ces impuretés est indispensable pour ne pas affecter les propriétés des alliages destinés à certaines applications. On distingue principalement deux familles d'alliages d'aluminium : les alliages corroyés et les alliages de fonderie.

Chapitre I : Étude bibliographique

1.1.2. Alliages d'aluminium corroyés

Les alliages d'aluminium corroyés sont des alliages à base d'aluminium transformés par des techniques diverses comme le laminage, le filage, le matriçage et le forgeage. Ce type d'alliages est désigné à l'aide d'un système numérique de quatre chiffres dont le premier indique l'élément principal de l'alliage (tableau I.3) [3].

Tableau I.3. Les différentes séries d'alliages d'aluminium [3]

Série	Aluminium ou alliage
1xxx	Aluminium pur
2xxx	Alliages aluminium – cuivre
3xxx	Alliages aluminium – manganèse
4xxx	Alliages aluminium – silicium
5xxx	Alliages aluminium – magnésium
6xxx	Alliages aluminium – magnésium – silicium
7xxx	Alliages aluminium – zinc
8xxx	Alliages aluminium – étain – lithium

Pour les alliages d'aluminium corroyés, on peut distinguer deux types selon le mode de transformation ou de traitement permettant d'acquérir des caractéristiques spécifiques : les alliages trempés et traités thermiquement nommés « alliages à durcissement structural » et les alliages écrouis et déformés à froid nommés « alliages à durcissement par écrouissage » [3].

1.1.3. Aluminium de fonderie

1.1.3.1. Caractéristiques principales

La fonderie d'aluminium a connu un développement remarquable dans des domaines divers tels que l'industrie mécanique, ferroviaire, électrique, aéronautique et automobile. Dans le secteur automobile, une augmentation de son utilisation a été remarquée surtout pendant les trente dernières années. Cette évolution a pour but d'alléger les structures et d'économiser la consommation du carburant [4].

Les alliages d'aluminium destinés au moulage sont différents de ceux dédiés au corroyage. Grâce aux éléments additionnés à la matrice d'aluminium, ils sont dotés de caractéristiques mécaniques

Chapitre I : Étude bibliographique

relativement élevées. En effet, les alliages de l'aluminium de fonderie sont essentiellement les aluminium-silicium (Al-Si), les aluminium-cuivre (Al-Cu), les aluminium-magnésium (Al-Mg) et les aluminium-zinc (Al-Zn).

Ces alliages sont dotés de bonnes propriétés de coulabilité. De plus, grâce à leur aptitude à l'usinage et à leur diversité de composition, ils sont employés dans diverses applications.

I.1.3.2. Alliages aluminium-silicium (Al-Si)

Dans le domaine de fonderie de l'aluminium, la famille dominante est celle des Al-Si. Ajouté à l'aluminium, le silicium offre de meilleures propriétés notamment mécaniques à l'alliage. Selon la composition de l'alliage (essentiellement la teneur en silicium et l'addition d'autres additifs), des applications diverses sont possibles comme les pièces de géométrie complexe [4].

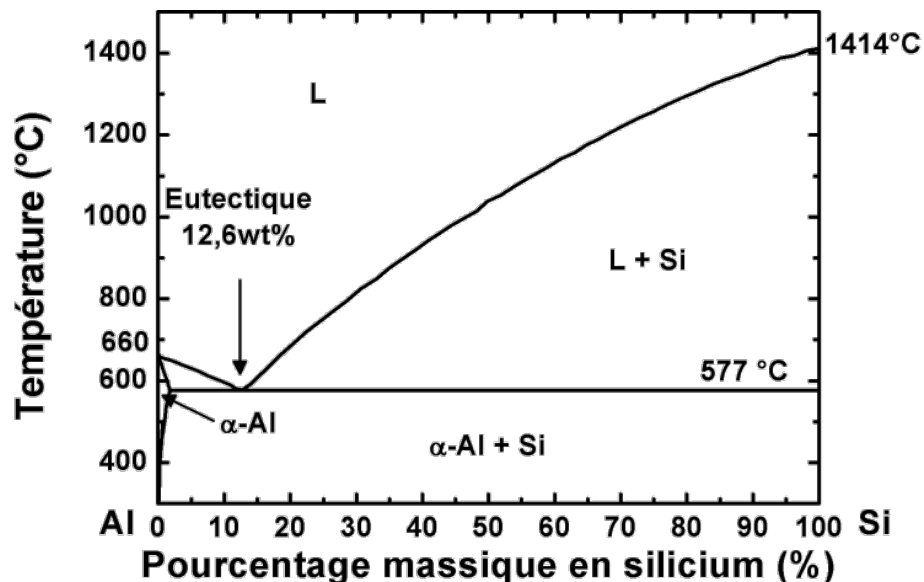


Figure I.2. Diagramme de phase binaire Al-Si [7]

La combinaison des deux métaux (aluminium-silicium) engendre un système eutectique ayant une teneur de 12,6 % en masse en silicium (Figure I.2) [7]. Ce genre de système confère généralement une facilité de coulée et d'excellentes propriétés de fonderie [5]. Au niveau de la microstructure, on peut en trouver 3 types à l'échelle microscopique, selon la morphologie et la répartition du silicium. En effet, on distingue l'eutectique aciculaire, où les plaquettes de silicium sont épaisses, courtes et sans orientation définie les unes par rapport aux autres. Cet eutectique représente la majorité de la structure des alliages AlSi13 non modifiés avec des grains de silicium primaires. À côté de l'eutectique aciculaire, on trouve l'eutectique lamellaire où le silicium se concentre en lamelles fines et longues. C'est la structure caractérisant des alliages affinés à l'antimoine ou de

Chapitre I : Étude bibliographique

ceux à bas phosphore. Comme troisième type, il s'agit de l'eutectique fibreux ou modifié où le silicium se présente sous forme de fibres très fines et ramifiées. C'est la structure caractérisant des alliages modifiés par le strontium ou le sodium [6].

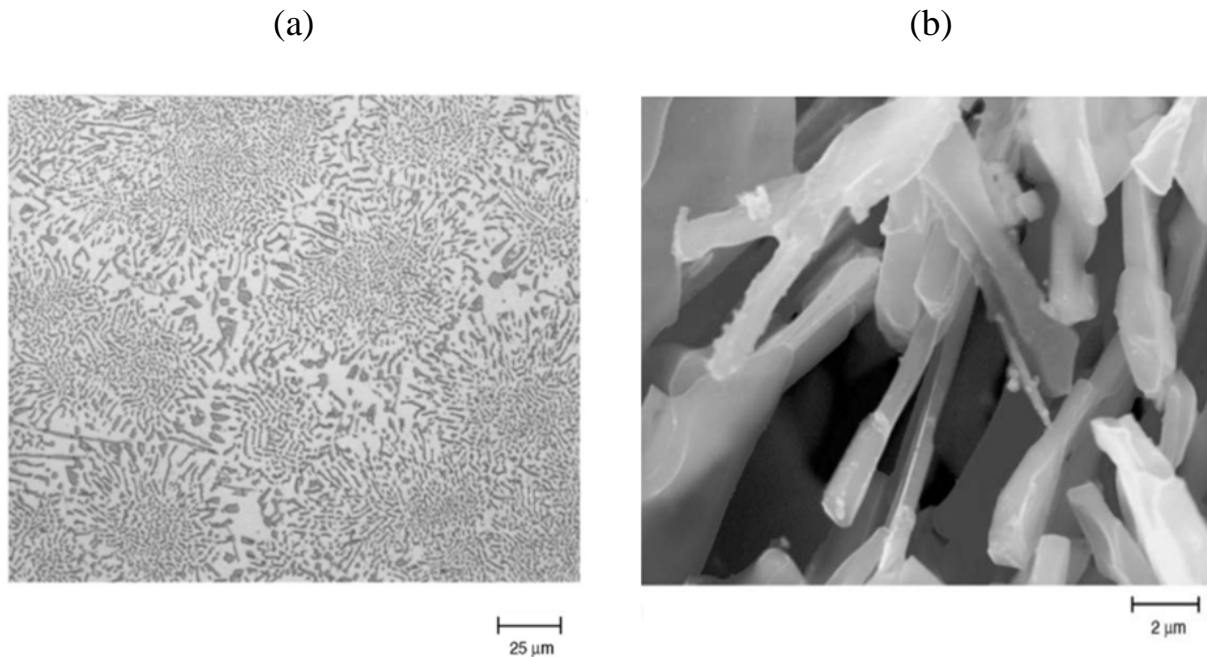


Figure I.3. (a) Microstructure de l'alliage commercial AS12, (b) Morphologie des cristaux de silicium dans l'AS12 [7]

L'alliage AS12 ou Al-Si12 est un alliage de fonderie représentant l'eutectique aluminium-silicium. Il est également l'objet d'étude de cette thèse. Dans le but de révéler sa microstructure, une étude morphologique par microscopie électronique à balayage est illustrée (Figure I.3) [7]. Les précipités de silicium, présents dans cet alliage d'aluminium sont des cristaux presque purs à facettes de cet élément (Figure I.3). En effet, Ils sont sous forme de plaques ramifiées (Figure I.3.b).

Comme élément d'alliage, le silicium a plusieurs avantages tels que la diminution de la contraction volumétrique à la solidification, la chute du retrait à l'état solide et du coefficient de dilatation, l'évolution des caractéristiques tribologiques en augmentant la résistance à l'usure, l'augmentation de la dureté [4].

I.2. Procédés et traitement anti corrosion des alliages d'aluminium

À l'abandon, l'aluminium et ses alliages, comme la plupart des métaux, subissent une dégradation dépendante du milieu environnant. Il s'agit d'un processus électrochimique où le matériau se corrode suite à une réaction avec une espèce oxydante.

Chapitre I : Étude bibliographique

Les phénomènes qui peuvent avoir lieu et les domaines de stabilité de l'aluminium peuvent être explicités dans le diagramme de Pourbaix (Figure I.4) [8].

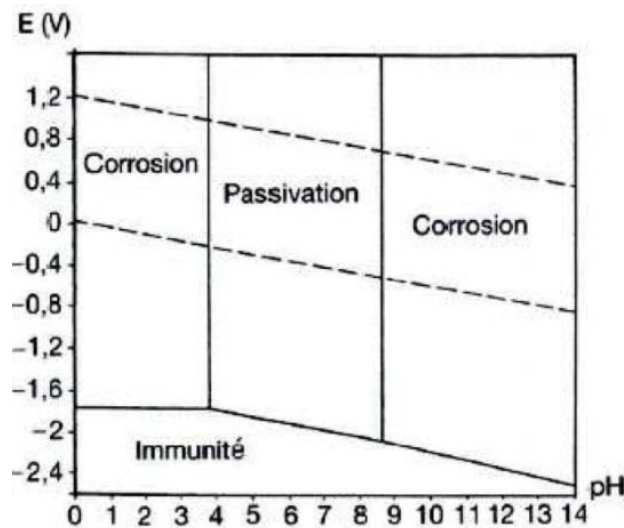
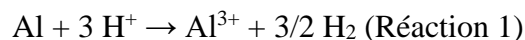


Figure I.4. Diagramme de Pourbaix de l'Aluminium dans l'eau à 25 °C [8]

L'aluminium dispose d'un potentiel standard très faible : -1.66 V vs ENH (Volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène). C'est pourquoi il est un métal thermodynamiquement instable en présence de l'oxygène ou/ et de l'eau. Selon le pH du milieu, on peut distinguer à partir du diagramme de Pourbaix, trois domaines d'oxydation en plus du domaine d'immunité.

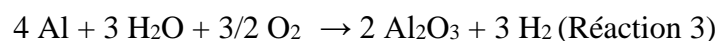
Pour des pH inférieurs à 4 (Réaction 1), la corrosion de l'aluminium est favorisée :



Pour des pH supérieurs à 9 (Réaction 2), la dissolution de l'aluminium est également favorisée :



Pour des pH compris entre 4 et 9 (plus et moins neutre), l'aluminium devient passif. Ce caractère est acquis par le métal suite à la formation d'une couche protectrice d' Al_2O_3 . Cette couche représente un film d'oxyde stable se produisant à l'issue de la réaction suivante (Réaction 3) :



La protection du métal engendrée par la (Réaction 3) est limitée dans un domaine de pH assez restreint, appelé domaine de passivation. En dehors de ce domaine, l'aluminium subit une corrosion généralisée qui mène à en perte d'épaisseur. De plus, même pour un pH compris entre 4 et 9, le métal n'est protégé que si le matériau et le milieu corrosif sont homogènes. Pour ces raisons, plusieurs méthodes et procédés de traitement de surface sont exécutés pour améliorer la résistance à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages. Parmi ces procédés, on cite l'anodisation qui sera le sujet de cette étude.

Chapitre I : Étude bibliographique

1.2.1. Anodisation

L'anodisation de l'aluminium (ou l'oxydation anodique), est un traitement électrochimique par lequel une couche d'oxyde est formée à la surface de la pièce à traiter.

1.2.1.1. Anodisation en milieu acide

1.2.1.1.1. Principe

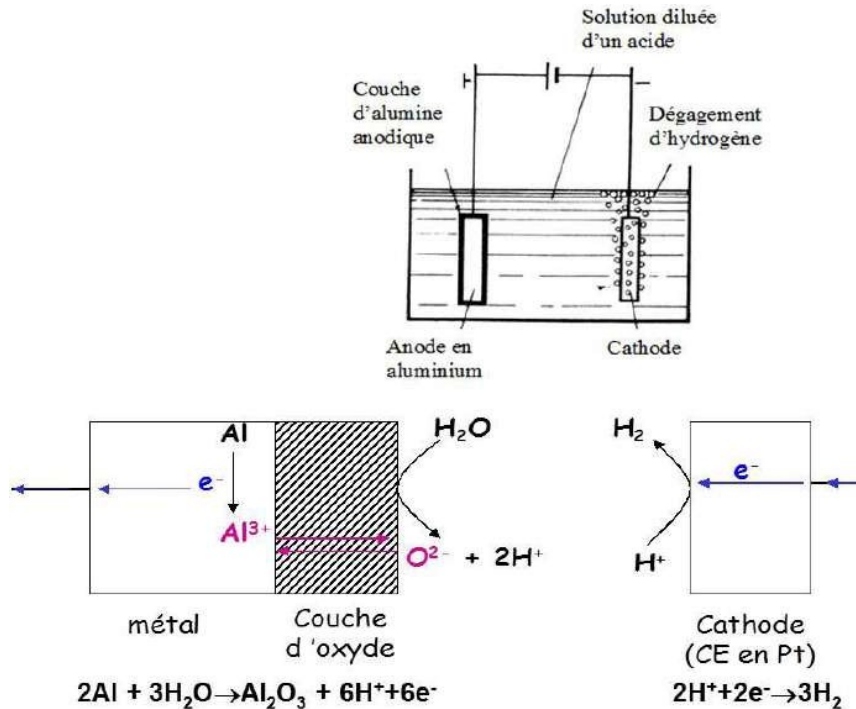
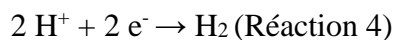


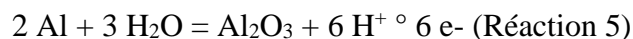
Figure I.5. Schéma représentant le principe de l'anodisation classique [9]

Le procédé d'anodisation consiste à immerger dans une cellule électrolytique contenant un acide dilué l'échantillon à traiter (polarisé en anode) et une cathode inattaquable (Titane ou plomb) (Figure I.5) [9]. En imposant une différence de potentiel entre les deux électrodes, un dégagement d'hydrogène est constaté au niveau de la cathode, issu de la réduction des protons H^+ . À l'anode, le métal s'oxyde. La migration des cations métalliques vers l'extérieur et celle des ions O^{2-}/OH^- issus de la décomposition de l'eau vers le substrat, conduit à la formation d'une couche d'oxyde/hydroxyde (Figure I.5). L'anodisation offre aux matériaux une amélioration de la résistance à la corrosion et à l'abrasion [10].

Au sein de la cellule électrochimique, plusieurs réactions chimiques/électrochimiques ont lieu. La cathode est le siège de la réduction des protons :

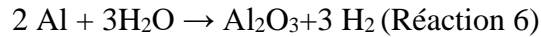


L'anode est le siège de l'oxydation électrolytique de l'aluminium :



Chapitre I : Étude bibliographique

La réaction globale d'oxydation anodique de l'aluminium habituellement proposée est :



1.2.1.1.2. Anodisation de type barrière

Le procédé consiste à immerger l'échantillon à traiter, polarisé en anode au sein d'un électrolyte à base d'acide dilué. Ce dernier ne doit avoir aucune action dissolvante ni sur le matériau ni sur son oxyde. Citons par exemple des électrolytes à base d'acide borique [12]. En conditions potentiostatiques, un pic au niveau de l'intensité de courant est observé en début d'expérience, traduisant l'apparition et la croissance de la couche d'oxyde. En effet, le courant assurant l'oxydation du substrat permet la croissance du film d'alumine. Puis, une chute de courant se produit jusqu'à atteindre un courant presque nul. Ceci explique que la croissance de la couche n'a plus lieu (Figure I.6) [10]. Finalement, une couche compacte est obtenue mais limitée en épaisseur. Grâce à sa compacité, plus le film anodique est épais, plus il empêche le passage des électrons. En général, son épaisseur dépend de la tension d'anodisation. Ce rapport est exprimé à travers l'équation suivante :

$$e \text{ (nm)} = 1.25 \text{ à } 1.4 \text{ U (V)} \text{ [10]}$$

Équation I.1

En outre, cette caractéristique barrière n'est valable que pour des matériaux ayant une pureté assez élevée. Dans le cas contraire, des morphologies différentes sont observées au niveau du film protecteur [10].

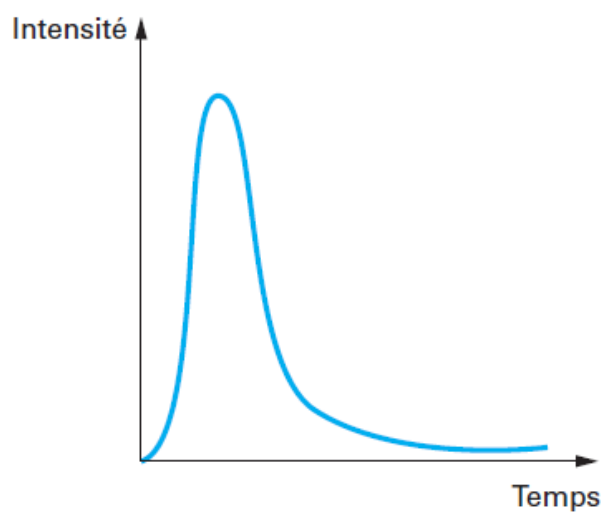


Figure I.6. Variation du courant d'anodisation en fonction du temps [10]

Chapitre I : Étude bibliographique

I.2.1.1.3. Anodisation de type poreux

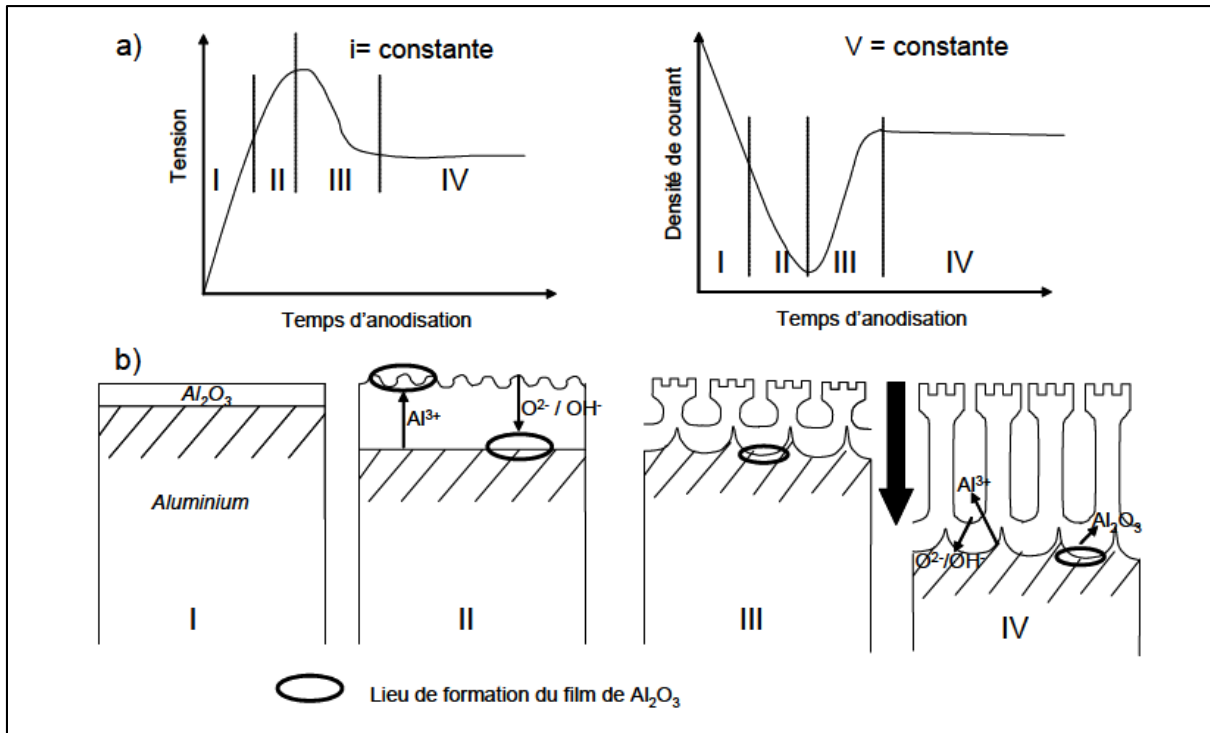


Figure I.7. a) Réponse en tension ou en densité de courant pour une anodisation de type poreux b) Représentation schématique de la croissance d'une couche anodique de type poreux [11]

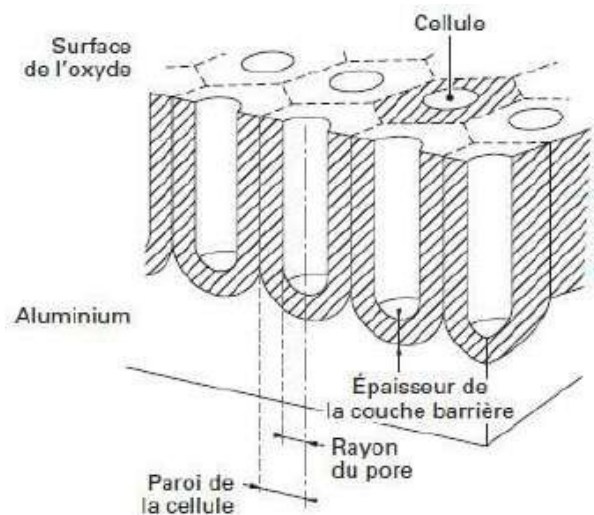


Figure I.8. Structure duplex de la couche d'oxyde nano poreuse [11]

Dans le cas où l'électrolyte dispose d'un pouvoir dissolvant sur le métal ainsi que son oxyde, il s'agit d'une anodisation de type poreux. Néanmoins, une compétition entre deux phénomènes à la fois se produit. En effet, le courant électrique implique la formation de la couche d'oxyde et favorise

Chapitre I : Étude bibliographique

sa croissance. Par contre, une dissolution locale au niveau de ce film protecteur est provoquée par l'électrolyte.

Pour expliquer le mécanisme d'anodisation, de nombreux modèles sont présentés dans la littérature tels que le modèle de Thompson [11]. En imposant une tension (ou une densité de courant), une couche barrière se forme (Figure I.7.I). Comme précisé précédemment, une augmentation du courant est observée jusqu'à atteindre un pic. Ensuite, le courant subit une diminution. Cette dernière traduit la dissolution chimique du film d'oxyde formé (Figure I.7.II) en plusieurs points. Sous l'effet du courant, la couche d'oxyde croît et devient de plus en plus épaisse au cours du temps. Parallèlement à ce phénomène, l'apparition de porosités nanométriques est observée dont certaines participent à la formation de la structure poreuse finale (Figure I.7.III). Pendant la dernière phase, on assiste à une stabilisation de la densité du courant ou de la tension. Ceci implique la croissance de la structure poreuse qui finit en réseau hexagonal (Figure I.7.IV).

Finalement, il s'agit d'une couche d'oxyde duplex (Figure I.8). La couche barrière ayant une épaisseur de quelques nanomètres (dépendant de la tension d'anodisation) est en contact avec le métal. Par contre, la couche poreuse mesure quelques micromètres en épaisseur. Il est à noter que l'épaisseur du film d'oxyde ainsi que la taille de ses pores dépendent de paramètres divers comme la composition de l'électrolyte, la température du bain, la durée d'anodisation, et la tension ou le courant imposés.

I.2.1.1.4. Effet de la nature de l'électrolyte sur la couche anodisée

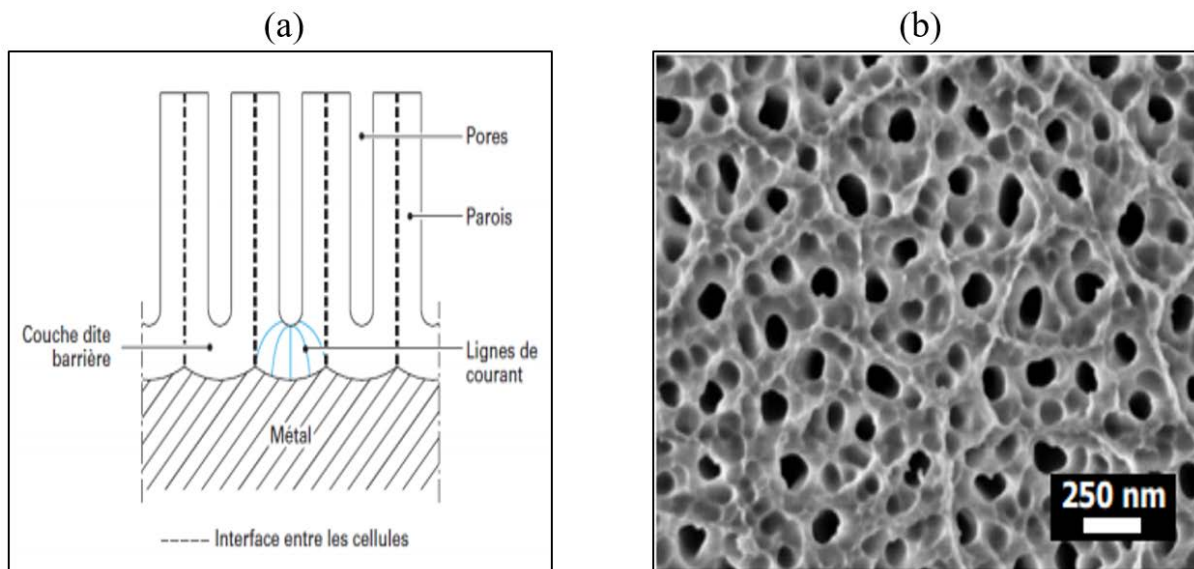


Figure I.9. (a) Coupe schématique de la structure poreuse d'une couche d'oxyde (b) Film anodique observé au MEB-FEG en vue surfacique réalisé sur un alliage Al050 en bain phosphorique [14]

Chapitre I : Étude bibliographique

Tableau I.4. Densité surfacique des pores et épaisseur des couches barrière de diverses couches anodiques [14]

Conditions d'anodisation		Nombre de pores ($10^9 \cdot \text{cm}^{-2}$)	Ø pores (nm)	Vitesse de croissance de la couche barrière($\text{nm} \cdot \text{V}^{-1}$)
Électrolyte	Tension (V)			
Acide sulfurique 15 % en masse T = 10°C	15	76	29	1,00
	20	52	34	1,00
	30	28	47	1,00
Acide phosphorique 4 % en masse T = 25°C	20	19	58	1,25
	40	8	89	1,25
	60	4	126	1,25

D'un point de vue général, les épaisseurs des couches anodisées sont beaucoup plus élevées que l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde naturel. Plusieurs études ont été menées afin de détailler le mécanisme d'anodisation de l'aluminium dans divers électrolytes. La nature de l'acide utilisé et sa concentration affectent directement la cinétique de croissance de la couche anodique. Par contre, du point de vue de la morphologie, la structure colonnaire de la couche poreuse est similaire pour les couches formées en acide sulfurique, phosphorique, oxalique et chromique [13].

Malgré la similitude morphologique, la répartition du réseau poreux ainsi que les tailles de pores ne sont pas identiques (Tableau I.4). Ils dépendent essentiellement des conditions d'anodisation. Par exemple, l'acide sulfurique permet d'obtenir une densité élevée du réseau poreux avec une taille moyenne de pores inférieure à celle obtenue dans l'acide phosphorique (Figure I.90) et (Tableau I.4) [14]. En général, en augmentant la tension d'anodisation appliquée, les pores deviennent plus grands. De même pour la couche barrière, elle est caractérisée par une épaisseur dépendant essentiellement de la tension d'anodisation et de la nature de l'électrolyte également [10].

1.2.1.1.5. Anodisation en milieu sulfurique (OAS)

À l'échelle industrielle, l'anodisation sulfurique est la plus répandue. Ceci est essentiellement lié au coût réduit du procédé ainsi que la maîtrise des paramètres du traitement et surtout également les aspects écotoxicologiques. Comme précisé précédemment, les paramètres expérimentaux

Chapitre I : Étude bibliographique

affectent les caractéristiques de la couche anodisée, d'où l'importance de la compréhension de ces paramètres selon l'alliage mis en jeu et leur optimisation en fonction de l'application visée. En général, pour l'aluminium, on peut travailler sur une large gamme de concentration de l'électrolyte. Néanmoins, les concentrations très élevées causent la dissolution excessive de la couche d'oxyde. Par contre, des tensions assez importantes sont exigées lors de l'usage des concentrations très basses. C'est pourquoi il est indispensable de trouver un compromis entre la conductivité de la solution électrolytique et la dissolution chimique du film d'oxyde. Souvent, la concentration en acide sulfurique est comprise entre 1,8 M et 2,2 M pour une température autour de 20°C [15] [16] [17].

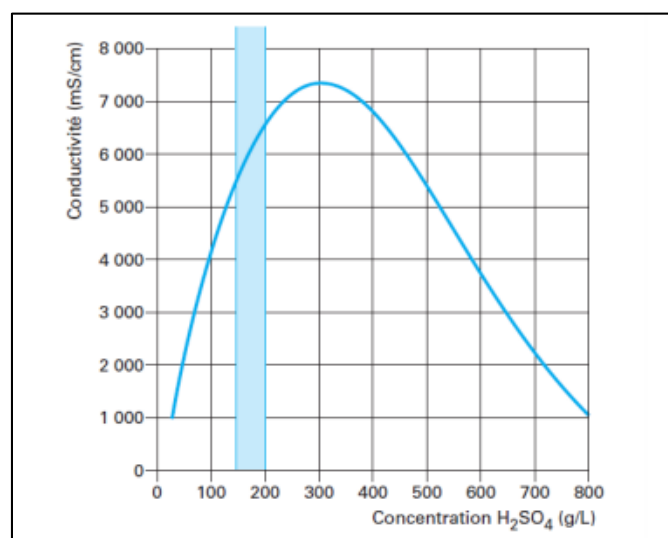


Figure I.10. Conductivité d'une solution d'acide sulfurique en fonction de sa concentration à 21°C [10]

Pour contrôler la couche d'oxyde formée, la concentration n'est pas le seul paramètre à ajuster. En effet, la tension ou la densité du courant imposées affectent la vitesse de formation de la couche d'oxyde. Cependant, la gamme de courant utilisée en anodisation sulfurique reste limitée afin d'éviter l'effet joule. À ce titre, la tension de mise en œuvre varie entre 10 V et 27 V. De plus, la durée de l'anodisation est fixée selon l'épaisseur visée de la couche [18] [19].

En plus des paramètres d'anodisation, le substrat traité joue un rôle fondamental au niveau de la morphologie, la composition et la croissance de la couche anodisée [20-21]. Dans ce contexte, plusieurs études ont été menées pour distinguer l'effet des éléments de l'alliage sur le revêtement. S'il s'agit d'une solution solide homogène, contenant à la fois la matrice de base et l'élément de l'alliage, l'effet sur la morphologie des films anodiques est négligeable, en revanche, la composition chimique peut être affectée [22]. Dans le cas où les éléments de l'alliage se présentent

Chapitre I : Étude bibliographique

sous forme de précipités intermétalliques, deux effets pourraient être observés selon leur nature et leur taille [23] : Si les phases intermétalliques ne s’anodisent pas ou peu, elles peuvent apparaître sous forme métalliques ou partiellement oxydées dans la matrice d’alumine (Figure I.11.a). Si les phases intermétalliques s’oxydent dans les conditions d’anodisation, elles peuvent se dissoudre, laissant des micro ou macro porosités apparaître dans le revêtement (Figure I.11.b).

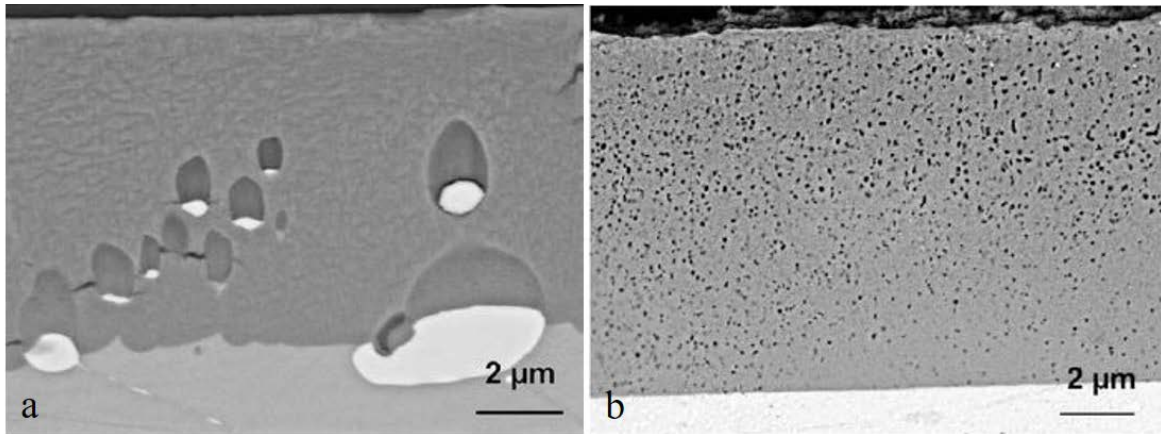


Figure I.11. Observations en coupe des défauts des films anodiques obtenus après anodisation dans H_2SO_4 2M : (a) sur l’alliage 2618 et (b) sur l’alliage 7175 [23] [24]

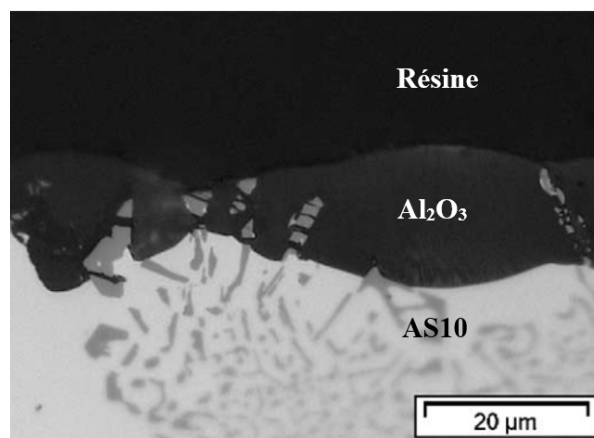


Figure I.12. Influence des particules de Si sur la croissance des couches d’oxyde d’AS10 2,25 M H_2SO_4 , 4,2 A.dm⁻², 50 min, 0 °C [25]

De même que les alliages Al-Cu, les alliages Al-Si disposent d’une microstructure hétérogène composée de lamelles de silicium dans la matrice d’aluminium. Par exemple, la couche anodique formée sur un alliage AS10 contient plusieurs hétérogénéités causées essentiellement par l’addition du silicium dans l’alliage. En effet, les lamelles d’aluminium se retrouvent sous forme métallique dans la couche d’alumine anodique. (Figure I.12) [25].

Chapitre I : Étude bibliographique

1.2.1.2. Anodisation en milieu alcalin

1.2.1.2.1. Principe du procédé

En milieu alcalin, les tensions utilisées peuvent être beaucoup plus élevées qu'en milieu acide et dépasser la tension de claquage diélectrique de l'interface. Aussi, un phénomène de décharges électriques se produit. Dans ce plasma se trouvent des éléments du substrat et du bain électrolytique et la formation d'une couche anodique compacte est possible par un procédé appelé oxydation micro-arcs OMA. Contrairement à l'anodisation classique, l'action dissolvante de la solution électrolytique n'est pas nécessaire afin d'obtenir des couches d'oxyde épaisses pour l'OMA. [26].

À la surface de l'échantillon, les décharges se déplacent d'une manière aléatoire et rapide. Initialement, elles sont amorcées au niveau des zones ayant une faible résistivité électrique induisant l'évolution de l'épaisseur ainsi que la résistivité. Une fois que la résistivité de ces zones devient meilleure que celles autour, les décharges migrent vers les zones possédant une résistance électrique plus faible jusqu'à obtenir un film protecteur épais, uniforme et homogène [27].

Au niveau de la surface de la pièce, les décharges déjà formées impliquent le développement de canaux de décharge. Afin d'expliquer les mécanismes physico-chimiques ayant lieu au sein des canaux de décharges, de nombreuses études ont été menées [26-31].

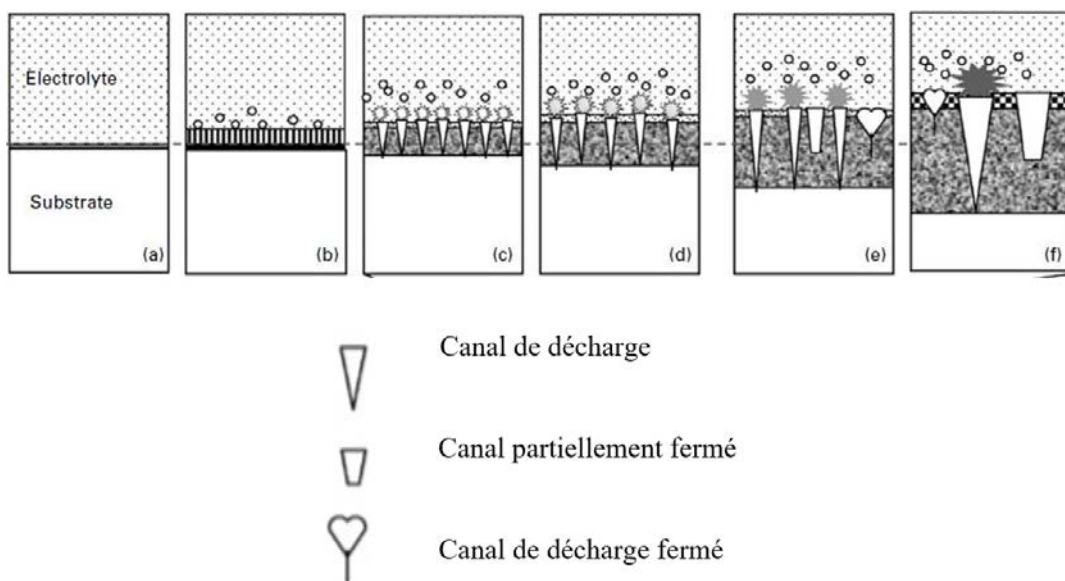


Figure I.13. Représentation schématique de tous les phénomènes de décharge possibles lors du traitement OMA [33]

Il s'agit principalement de trois étapes qui mènent à la formation de la couche d'oxyde OMA (Figure I.13). Lors de la première étape, suite à la perte de stabilité électrique dans des zones de conductivité importante, la formation des canaux de décharges est observée. Sous l'effet du

Chapitre I : Étude bibliographique

claquage de la couche diélectrique, la température dans ces canaux augmente causant la fusion de l'aluminium et des éléments d'alliage du métal localement. Cette augmentation de température est caractérisée par une très courte durée vie que la durée de vie des décharges ne dépasse pas quelques millisecondes. Au cours de la deuxième étape, des réactions chimiques s'amorcent au sein des plasmas. Ceux-ci conduisent à une élévation de la pression et du volume des plasmas ainsi que l'oxydation des éléments métalliques fondus. Dans la dernière étape, un refroidissement des canaux de décharges est remarqué et les produits de réaction se déposent sur les parois [27]. La reproduction de ce mécanisme sur toute la surface du substrat induit une augmentation de l'épaisseur du revêtement [31].

En OMA, suite à l'évolution de l'épaisseur du film d'oxyde, les décharges se font de plus énergétiques mais moins nombreuses au cours de la durée du procédé jusqu'à devenir fortement localisées. Cette localisation de décharges conduit à plusieurs types de défauts au niveau de la couche d'oxyde comme des trous et des fissures menant à sa détérioration [32].

D'un point de vue électrochimique, la formation de ce film est comparable une anodisation conventionnelle sans micro arcs (Figure I.14.b). En régime de courant continu, la tension augmente très rapidement jusqu'à atteindre le claquage diélectrique, visualisé par l'émission d'étincelles aléatoirement sur toute la surface de l'échantillon. Ensuite, des micro-décharges plus grosses et plus intenses apparaissent à la surface de l'échantillon (Figure I.13.d et e) et la tension se stabilise après augmentation (Figure I.14).

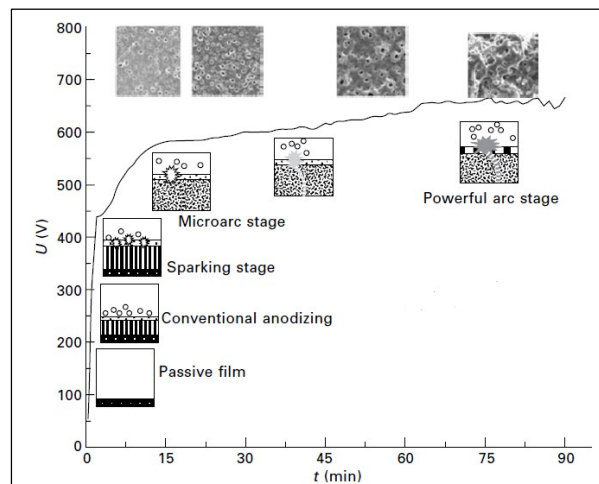


Figure I.14. Évolution de la tension au cours du traitement oxydation micro-arcs en régime de courant continu [33]

Le procédé OMA en régime de courant continu favorise l'apparition de fortes micro-décharges (étapes d'arcs) à partir d'une certaine durée d'anodisation. Ce phénomène conduit à la formation

Chapitre I : Étude bibliographique

de revêtements très poreux [33-35]. Afin d'améliorer la morphologie très poreuse des couches et en améliorer les propriétés [36], l'utilisation de signaux bipolaires pulsés a été largement envisagée dans la littérature [33-38].

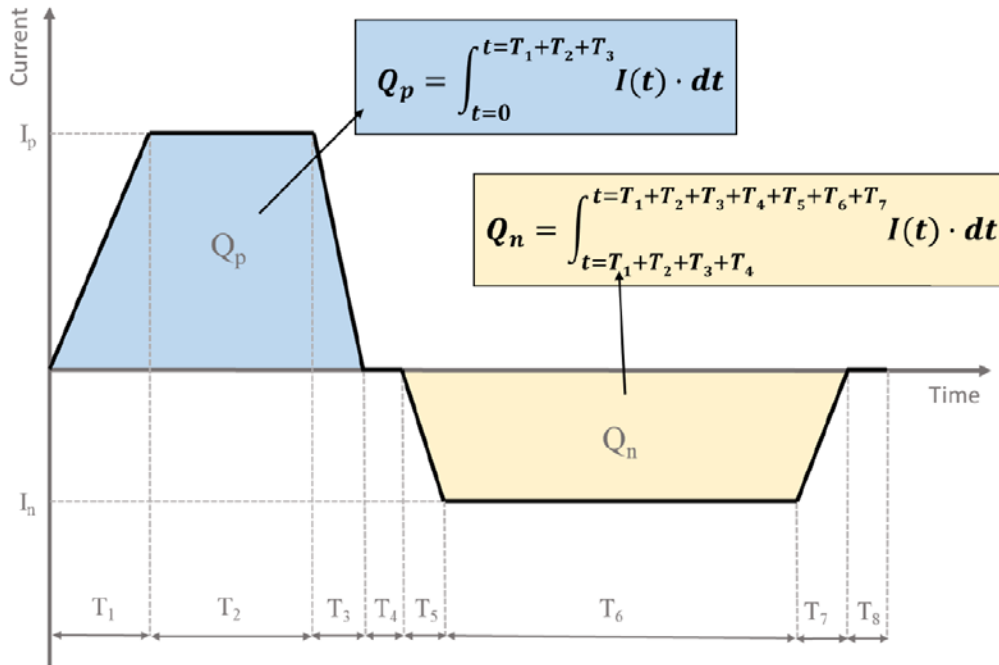
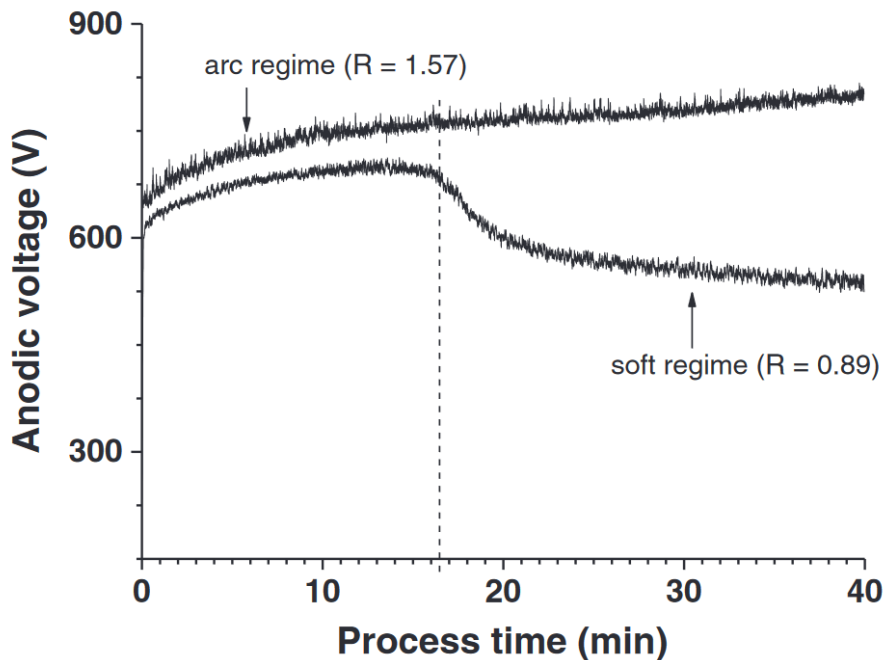


Figure I.155. Illustration schématique d'une forme de courant pulsé [38]



7

Figure I.16. Variation de l'amplitude du voltage anodique au cours du temps pour $RCQ = 1.57$ et $RCQ = 0.89$ [37]

Chapitre I : Étude bibliographique

Il semble que le ratio de la charge positive par rapport à la charge négative appliquées ($RCQ = Q_p / Q_n$) (Figure I.15) [37] soit de première importance. L'optimisation de cette grandeur permettrait effectivement de maintenir le système en régime « soft », dit « micro-arcs » et ainsi d'éviter la formation d'arcs trop énergétiques causant de larges porosités (Figure I.16). Les propriétés morphologiques de la couche d'oxyde formée sont ainsi optimisées. [27] [39].

I.2.1.2.2. Composition des couches

D'une manière générale, les morphologies des couches d'oxyde obtenues dépendent de l'alliage étudié, de l'électrolyte, des paramètres de courant et des durées d'oxydation [38]. Les micrographies en coupe MEB de la Figure I-17 illustrent les morphologies typiques des couches d'oxyde produites par OMA sur deux alliages d'aluminium différents, 1050 et 2024. Les revêtements sont constitués de deux sous-couches. La couche extérieure est caractérisée par des porosités interconnectées à grande échelle, tandis que la couche interne présente une structure compacte et dense après le traitement en hydroxyde de potassium KOH $35,6 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$, silicate de sodium Na_2SiO_3 $82 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ et hexamétaphosphate de sodium $Na_6P_6O_{18}$ $3,3 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le 1050 est doté d'une couche d'oxyde moins défectueuse et plus épaisse que le 2024 (Figure. I-16) [38].

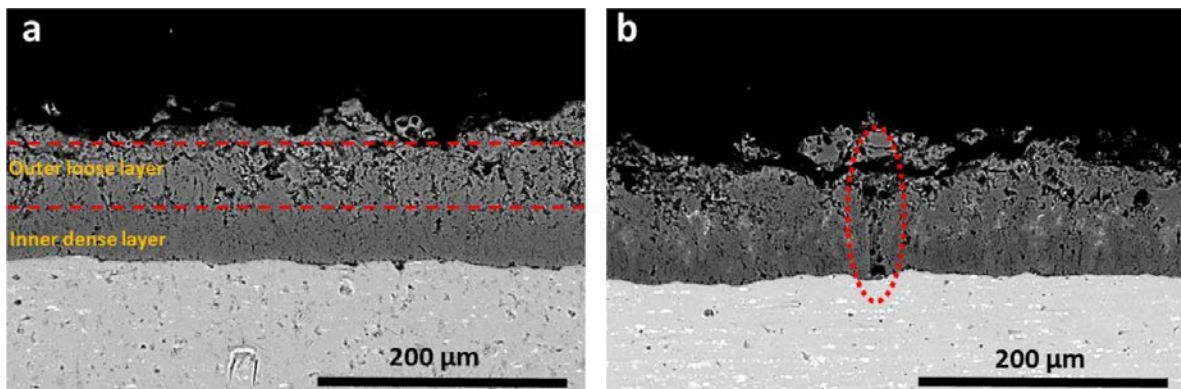


Figure I.17. Micrographies SEM en coupe des revêtements OMA produits sur a) un substrat en aluminium 1050 et b) un substrat en aluminium 2024 en courant continu dans KOH $35,6 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$, Na_2SiO_3 $82 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $Na_6P_6O_{18}$ $3,3 \text{ mMol}\cdot\text{L}^{-1}$ [38]

Les analyses élémentaires EDS de la couche d'oxyde issue d'un revêtement OMA révèlent que certains éléments de l'électrolyte peuvent migrer vers la couche anodique et s'incruster dans la partie externe du revêtement [38] [39].

Chapitre I : Étude bibliographique

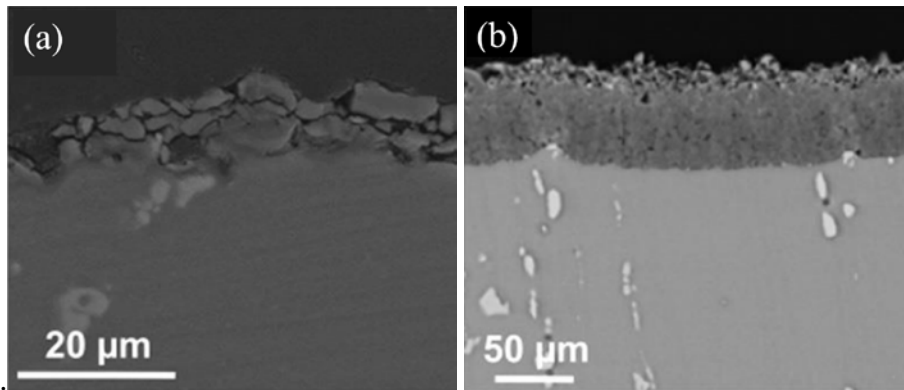


Figure I.18. Micrographies en coupe transversale de revêtements d'oxyde d'aluminium élaborés dans différentes conditions de traitement : a) avec $J = 12,5 \text{ A}\cdot\text{dm}^2$, $f = 100 \text{ Hz}$, $t = 100 \text{ min}$ et b) avec $J = 75,5 \text{ A}\cdot\text{dm}^2$, $f = 100 \text{ Hz}$, $t = 40 \text{ min}$. [40]

L'étude de l'effet de la densité de courant a montré que le taux de croissance de la couche anodique augmente avec la densité de courant [40]. La figure I-17 illustre l'effet de la densité de courant sur la microstructure des couches d'oxyde à deux endroits différents.

De plus, comme montré sur la figure I-18, la rugosité de surface augmente avec la densité de courant

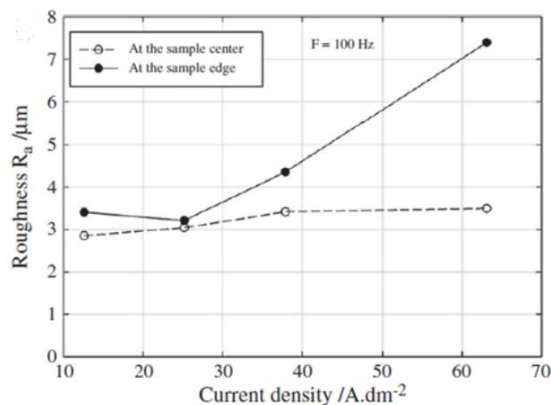


Figure I.19. Dépendance de la rugosité de la couche d'oxyde au centre et au bord des échantillons traités au OMA sur la densité de courant J pour les échantillons traités à $f = 100 \text{ Hz}$ pour $t = 70 \text{ min}$ [40]

Chapitre I : Étude bibliographique

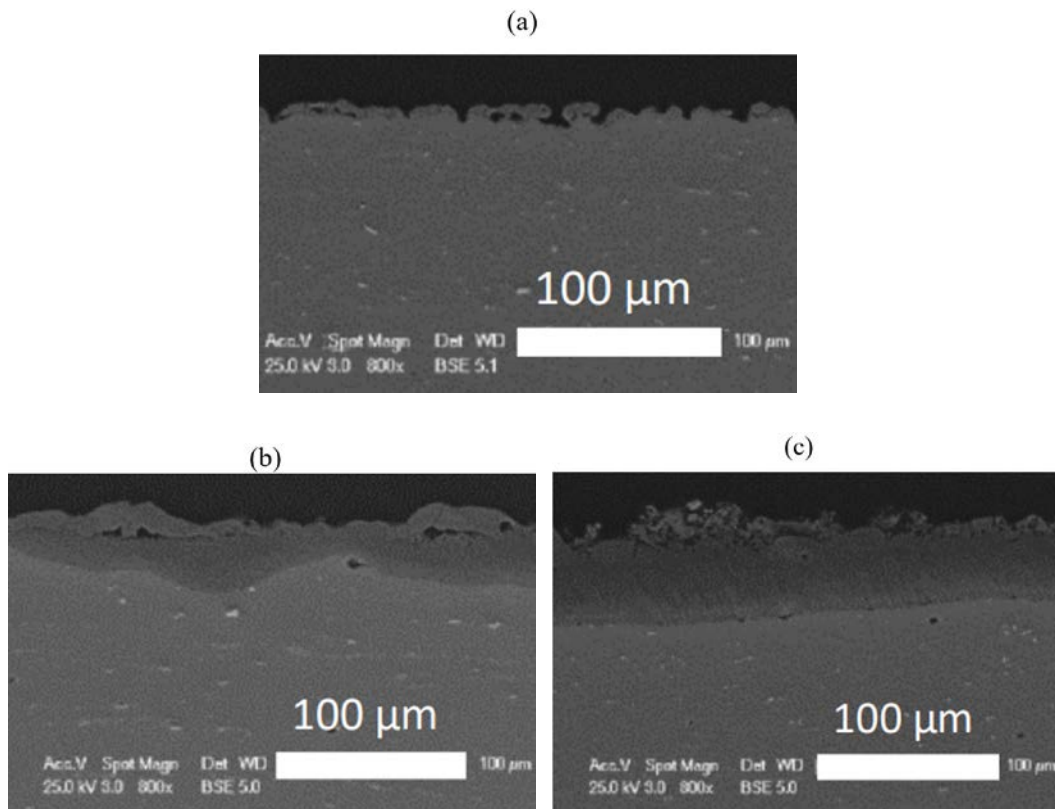


Figure I.20. Micrographies SEM en coupe des échantillons en aluminium traités pour différents temps de traitement au OMA (a) 8 min, (b) 20 min et (c) 35 min [38]

De plus des paramètres déjà mentionnés, la durée de l’anodisation pourrait affecter l’épaisseur du revêtement anodique formé à la surface de l’aluminium [38]. En effet, l’augmentation de cette durée implique une couche d’oxyde plus épaisse (Figure I.19) [38].

L’anodisation d’alliages de fonderie de type Al-Si en milieu alcalin a été peu abordée dans la littérature [41-44]. De même que l’anodisation en milieu acide, la présence du silicium dans le substrat affecte la composition et la morphologie de la couche anodisée par OMA. Par contre, il est doté d’un comportement électrochimique différent de celui en milieu acide. En effet, suite à la réaction avec l’électrolyte à haut voltage, il subit une oxydation dont le produit dépend des conditions du traitement [45-48]. La couche d’oxyde ainsi obtenue à la surface de l’alliage se compose essentiellement d’Al₂O₃, SiO₂. Puis, suite au phénomène de décharges électriques lors du procédé OMA une phase en Al-Si-O se développe à l’interface d’Al₂O₃/SiO₂ (Figure I.20) [46].

Chapitre I : Étude bibliographique

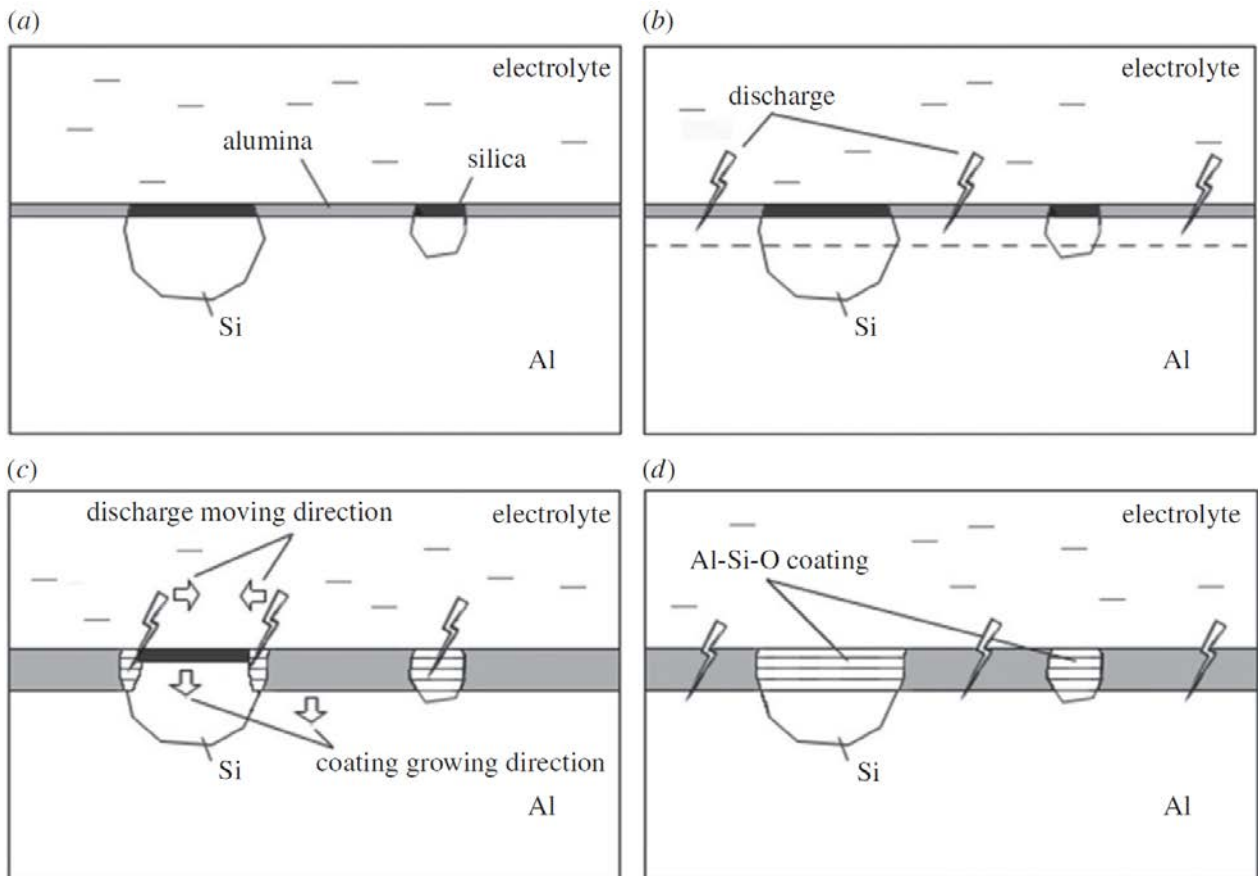


Figure I.21. Illustration schématique de la croissance d'une couche d'oxyde développée par OMA avec une solution Na_3PO_4 0,6 M, $T = 30^\circ C$, $T = 30$ minutes et $J = 4$ à $6 A.dm^{-2}$ [46]

I.3. Tribologie et mécanismes d'usure des alliages d'aluminium et de leurs oxydes

Lors d'un contact entre deux corps, plusieurs paramètres peuvent intervenir et affecter le mécanisme d'usure et le coefficient de frottement tels que les conditions d'essais tribologiques, la morphologie des matériaux frottant et leurs propriétés physico-chimiques [49].

1.3.1. Comportement tribologique de l'aluminium et ses oxydes

Dans le cas de l'aluminium anodisé, le comportement tribologique des revêtements dépend de leur morphologie. En effet, il est fortement affecté par la répartition du réseau poreux et la taille de pores du film anodique. À travers des essais de frottement en mouvement circulaire (système pion disque), il a été démontré que les coefficients de frottement obtenus à la surface des couches d'oxyde d'aluminium sont dotés d'un comportement non linéaire [50]. Ce comportement varie selon l'électrolyte utilisé lors du procédé d'anodisation et selon la densité du réseau poreux.

D'une manière générale, plus la taille de pores augmente, plus le coefficient de frottement est élevé [51]. En plus de la taille de pores, le coefficient de frottement est affecté par la charge normale appliquée (Figure I.21) [51].

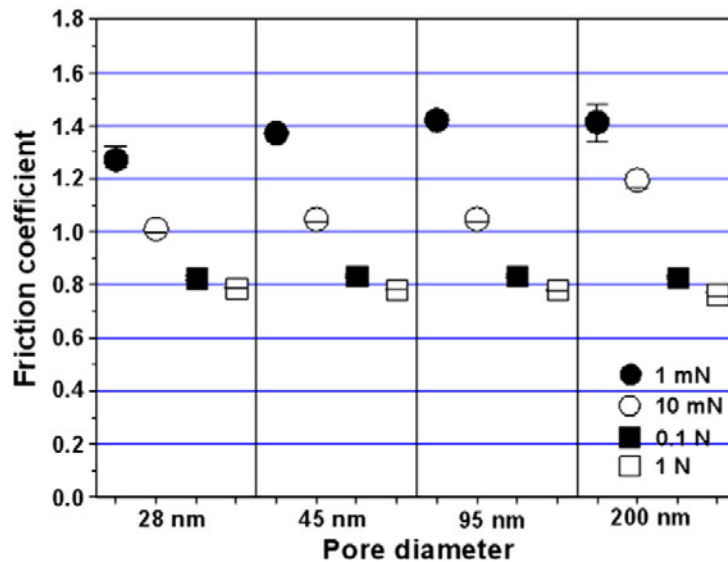


Figure I.22. Variation du coefficient de frottement suite au contact d'une couche d'oxyde d'aluminium avec une bille en acier de diamètre 10 mm sous plusieurs charges normales [51]

I.3.2. Comportement tribologique de l'alliage AS12 et ses oxydes

Pour les alliages Al-Si, plus spécifiquement la composition de l'eutectique AS12, ils sont dotés d'une microstructure hétérogène caractérisée par l'apparition du silicium sous formes de baguettes lamellaires à travers la matrice d'aluminium. En effet, cette hétérogénéité n'est pas uniquement surfacique, si on regarde le métal en 3D, on trouve que les particules de silicium sont situées 300 nm au-dessus de la matrice d'aluminium (Figure I.22) [52]. Cette non linéarité implique une usure mixte pour un tel métal, il s'agit d'une usure adhésive et abrasive à la fois de l'alliage suite à un frottement pion disque contre un acier de fonderie [53].

En plus de la microstructure de l'alliage, les traitements de surface exécutés au niveau de sa structure peuvent jouer un rôle majeur sur l'évolution de son comportement tribologique. Dans ce contexte, une anodisation de l'AS12 en milieu alcalin à température ambiante pendant trois minutes au sein d'un électrolyte contenant Na_3PO_4 20 g/L et NaOH 5 g/L a été effectuée. Ensuite, afin d'évaluer le processus d'usure résultant, des mesures tribologiques ont eu lieu. Il s'agit d'un contact pion disque entre la surface plane de l'alliage et un acier de fonderie avec une charge appliquée de 20 N, pendant 20 minutes et avec une vitesse d'avance de 0,03 m/s (Figure I.23) [55].

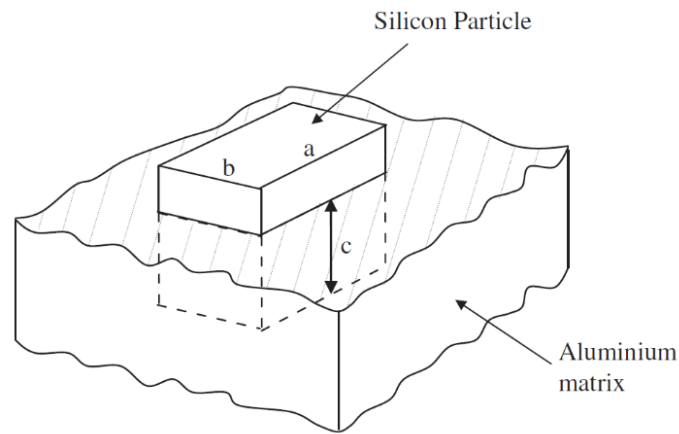


Figure I.23. Schéma simplifié de l'emplacement d'une particule de silicium par rapport à la matrice d'aluminium [52]

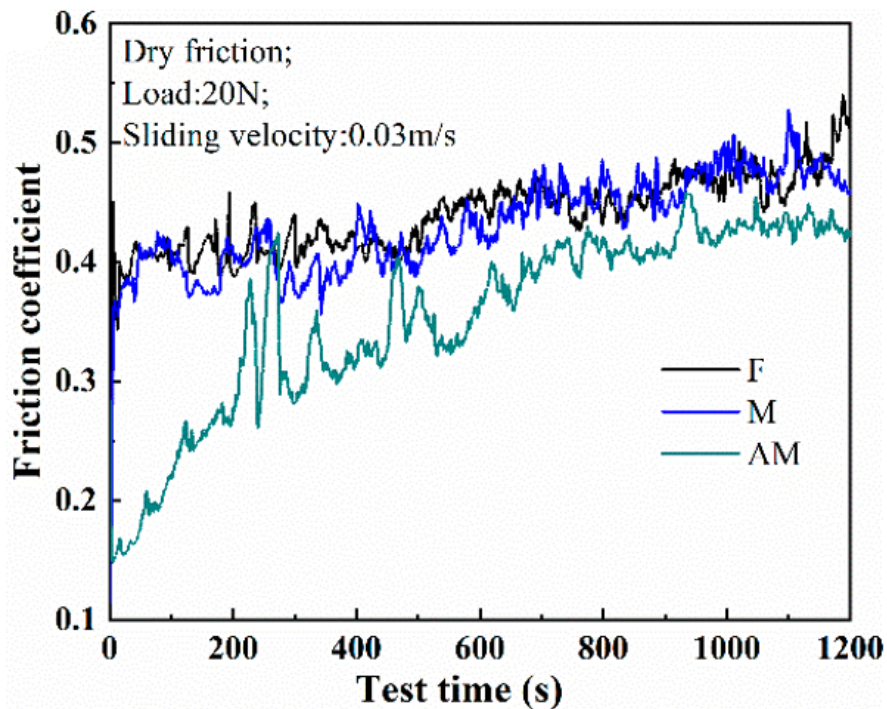


Figure I.24. Évolution du coefficient de frottement suite à un contact non lubrifié, F : AS12brut, AM :AS12 anodisé [55]

L'évolution du coefficient de frottement suite à un contact non lubrifié est illustré sur la figure 25. Le processus de frottement peut être classé en étapes de rodage et de stabilisation. En régime permanent, le coefficient de frottement moyen de l'AS12 brut est de l'ordre de 0,44. Par contre, pour l'AS12 anodisé, le coefficient de frottement est plus réduit. Il est de l'ordre de 0,37. Du coup, on peut conclure que l'anodisation dans ce cas permet de diminuer le coefficient de frottement et d'obtenir un contact plus lisse, ce qui permet d'augmenter la durée de vie du matériau [55].

Chapitre I : Étude bibliographique

I.4. Colmatage des revêtements anodiques

Le colmatage est connu pour améliorer les propriétés de résistance à la corrosion des revêtements anodiques [23]. En effet, puisque le revêtement anodique est poreux par nature et en raison de la présence d'impuretés ou de défauts morphologiques dans le film d'oxyde, la résistance peut être insuffisante. D'autre part, la fonctionnalisation des structures anodiques poreuses par des composés chimiques bien choisis peut permettre d'apporter en plus des propriétés d'autolubrification à la couche anodisée.

D'une manière générale, le procédé consiste à immerger le substrat anodisé au sein d'une solution chimique à une température proche de celle de l'ébullition tout en maintenant l'ensemble en agitation en continu [56] [57]. Il existe plusieurs types de colmatage dont le plus simple est le colmatage hydrothermal comme il en existe d'autres avec incorporation d'inhibiteurs de corrosion et de sels dans le but d'améliorer l'efficacité anti-corrosion.

I.4.1. Colmatage hydrothermal

Ce procédé consiste à immerger le métal anodisé dans un bain à base d'eau déminéralisée en ébullition sans ajout d'inhibiteurs de corrosion. Son avantage majeur est sa non toxicité et il permet l'obturation des pores nanométriques suite à l'hydrolyse de l'alumine anhydre [58] [59]. En effet, la dissolution partielle de l'alumine en contact avec l'eau bouillante mène à la formation de la boehmite selon la réaction :



En réalité, cette transformation prend lieu sous plusieurs étapes. Tout d'abord, suite au contact de l'alumine avec l'eau bouillante, la précipitation d'un gel d'hydrate intermédiaire sera observée (Figure I.24.b) [10], Après, la condensation de ce gel va engendrer la formation de pseudoboehmite ainsi qu'une couche intermédiaire (Figure I.24.c) [10]. Enfin, la cristallisation de la boehmite aura lieu (Figure I.24.c) [10].

Chapitre I : Étude bibliographique

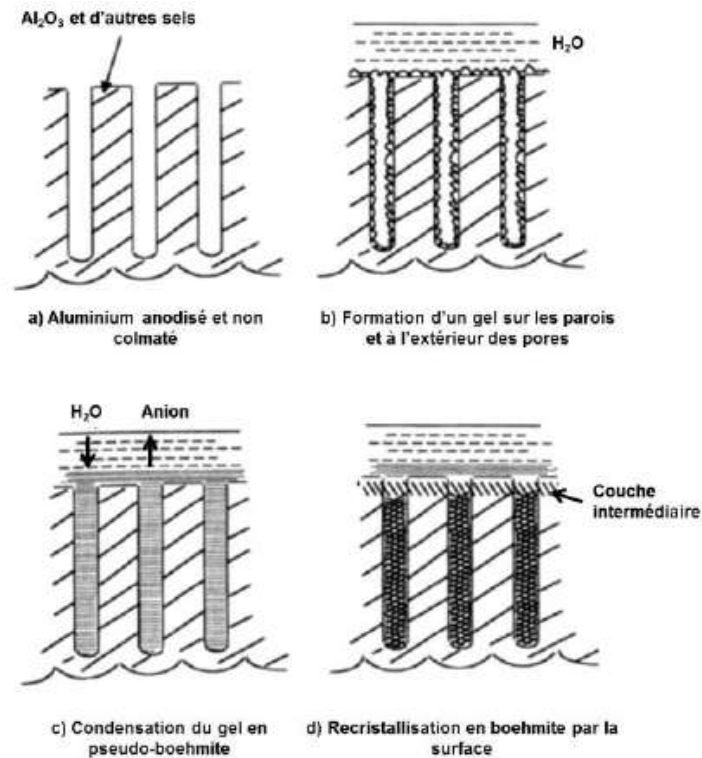


Figure I.25. Mécanisme du colmatage hydrothermal à l'eau bouillante sans incorporation d'inhibiteurs de corrosion [10]

1.4.2. Colmatage avec inhibiteurs de corrosion

Afin d'améliorer l'efficacité du procédé de colmatage, l'incorporation d'additifs connus sous le nom d'inhibiteurs de corrosion dans la solution de colmatage est effectuée. En général, l'ajout d'inhibiteurs de corrosion à la solution de colmatage permet une meilleure obturation/cicatrisation des pores et défauts issus de l'anodisation et par la suite une meilleure résistance à la corrosion [60].

Parmi la large variété d'inhibiteurs de corrosion disponibles et connus, les acides carboxyliques et phosphoniques à longue chaîne carbonée font l'objet d'une attention particulière car ils sont susceptibles de procurer une amélioration des propriétés tribologiques.

1.4.2.1. Colmatage avec les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques employés lors du colmatage sont caractérisés par une longue chaîne carbonée hydrophobe. Leur emploi est connu pour réduire certains phénomènes tels que la piquuration et la dissolution par couplage galvanique grâce aux films hydrophobes formés à la surface du métal [61].

Le colmatage avec les acides carboxyliques permet la formation d'un savon hydrophobe au niveau de la surface de la couche d'oxyde ainsi que traces d'acide résidu dans les pores du film anodisé.

Chapitre I : Étude bibliographique

En effet, il s'agit d'acides carboxyliques RCOOH dont le radical R est une chaîne aliphatique de type hydrocarbure de longueur variable qui donne à la molécule son caractère hydrophobe. La solubilité de ces composés dans l'eau varie en fonction de la longueur de la chaîne carbonée et éventuellement de la présence de doubles liaisons. D'une manière générale, l'efficacité des acides monocarboxyliques et dicarboxyliques comme solutions colmatantes pour l'aluminium dépend de la longueur de la chaîne carbonée : plus cette chaîne est longue, plus le procédé de colmatage est efficace (jusqu'à $n = 12$ tel que n le nombre des atomes de carbone de la chaîne carbonée) [62]

1.4.2.2. Colmatage avec les acides phosphoniques

Par analogie avec les acides carboxyliques, les acides phosphoniques sont susceptibles de représenter une famille intéressante de composés de colmatage, à la fois pour l'amélioration des propriétés anticorrosion mais également pour l'amélioration des propriétés tribologiques. En effet, l'interaction entre les acides phosphoniques et les particules nanométriques de l'alumine implique la formation de complexes insolubles appelés aluminophosphonates (Figure I.25) [63].

Ces aluminophosphonates sont issus de la réaction des phosphonates tels que l'isopropylméthylphosphonate, l'éthylméthylphosphonate et le pinacolylméthylphosphonate avec la couche d'alumine. Grâce à son réseau poreux doté d'une taille nanométrique, une diffusion des phosphonates est observée à travers la couche d'oxyde d'aluminium formant ainsi de l'aluminophosphonate à la surface de l'alumine nanométrique.

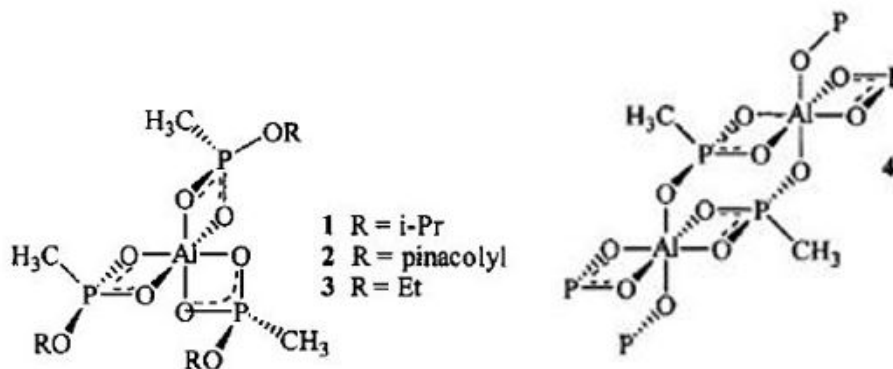


Figure I.26. Modèles théoriques des aluminophosphonates [63]

I.5. Bilan bibliographique

Grâce à leur faible densité, l'aluminium et ses alliages sont souvent utilisés à l'échelle industrielle dans des domaines divers. Néanmoins, les performances mécaniques et anti corrosion de ces alliages demeurent faibles par rapport à certains métaux tels que l'acier. En effet, même fortement alliés, les alliages d'aluminium ont toujours une tenue à l'usure et à la corrosion réduite. C'est

Chapitre I : Étude bibliographique

pourquoi des techniques de traitement de surface comme l'anodisation sont utilisées. Cette technique est exécutée soit en milieu acide à basse tension (< 100 V) ou en milieu alcalin à haute tension (> 400 V pour les alliages d'aluminium) [10] [27]. Généralement, la résistance à la corrosion et à l'usure du revêtement ainsi formé dépend de la composition et de la morphologie de la couche anodique. La nature de l'électrolyte et les paramètres électriques sont les paramètres clés permettant d'optimiser les propriétés physico-chimiques de la couche d'oxyde [58] [59], avec notamment la possibilité de moduler la porosité de la couche et d'incorporer des éléments de la solution électrolytique. Dans le cas des alliages riches en silicium, très peu d'investigations ont été menées [33] [34] [35].

L'objectif de cette thèse est de développer des revêtements multifonctionnels sur un alliage d'aluminium de fonderie de désignation AS12, eutectique aluminium-silicium, ayant à la fois des performances anticorrosion et tribologiques élevées. Pour cela, des couches d'alumine nano ou méso poreuses seront développées par oxydation anodique soit en milieu acide soit en milieu alcalin. Ces structures de porosité variable seront fonctionnalisées par des composés ayant un pouvoir colmatant et autolubrifiant.

Références bibliographiques

- [1] *L'aluminium*, Techniques de l'ingénieur, Techniques du bâtiment, 2019, TBA 1066.
- [2] GAY, Daniel et GAMBELIN, Jacques, *Dimensionnement des structures*, édition Hermès, 1999.
- [3] [Aciers.speciaux.fr/Aluminium et alliages d'aluminium](http://Aciers.speciaux.fr/Aluminium-et-alliages-d-aluminium)
- [4] GARAT, Michel, *Propriétés des alliages de l'aluminium de fonderie*, Techniques de l'ingénieur, édition 2012.
- [5] VARGEL, Christian, *Métallurgie de l'aluminium*, Techniques de l'ingénieur, édition 2010.
- [6] GARAT, Michel, *Fusion des alliages d'aluminium*, Techniques de l'ingénieur, édition 2012
- [7] WARMUZEK, Malgorzata (ed.). *Aluminum-silicon casting alloys: an atlas of microfractographs*. ASM international, 2004.
- [8] PERNOT-GEHIN, Aurélie. *Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé*. 2007. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré-Nancy 1.

Chapitre I : Étude bibliographique

[9] CHAHBOUN, Najat. *Compréhension des mécanismes de colmatage des couches anodisées sur alliages d'aluminium aéronautiques et développement de nouvelles formulations de colmatage*. 2015. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

[10] SAFRANY, Jean Sylvestre. Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, 2008, no M1630v2.

[11] THOMPSON, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin solid films*, 1997, vol. 297, no 1-2, p. 192-201.

[12] DOMINGUES, L., FERNANDES, J. C. S., BELO, M. Da Cunha, et al. Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications. *Corrosion science*, 2003, vol. 45, no 1, p. 149-160.

[13] KELLER, F., HUNTER, M. S., et ROBINSON, D. L. Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of the electrochemical society*, 1953, vol. 100, no 9, p. 411.

[14] O'SULLIVAN, J. P. et WOOD, G. C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of the royal society of London. A. Mathematical and physical sciences*, 1970, vol. 317, no 1531, p. 511-543.

[15] WEFERS, K. The Mechanism of Sealing of Anodic Oxide Coatings on Aluminum. Pt. 1. *Aluminium*, 1973, vol. 49, no 8, p. 553-561.

[16] BRAULT, C., *Les anodisations des alliages d'aluminium*. Méthodes et Buts 200-203

[17] NEUFELD, P. et ALI, H. O. The Development of Pore and Cellular Structures in Anodic Al₂O₃ Films. *Transactions of the IMF*, 1970, vol. 48, no 1, p. 175-181.

[18] MASUDA, Hideki, HASEGAWA, Fumio, et ONO, Sachiko. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. *Journal of the electrochemical society*, 1997, vol. 144, no 5, p. L127.

[19] SULKA, G. D., STROOBANTS, Stefan, MOSHCHALKOV, Victor, et al. Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid. *Journal of the electrochemical society*, 2002, vol. 149, no 7, p. D97.

[20] GARCIA-VERGARA, S. J., EL KHAZMI, K., SKELDON, P., et al. Influence of copper on the morphology of porous anodic alumina. *Corrosion science*, 2006, vol. 48, no 10, p. 2937-2946.

Chapitre I : Étude bibliographique

- [21] TSANGARAKI-KAPLANOGLOU, I., THEOHARI, S., DIMOGERONTAKIS, Th, et al. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. *Surface and coatings technology*, 2006, vol. 200, no 8, p. 2634-2641.
- [22] SAFRANY, Jean Sylvestre. Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, 2008, no M1630v2.
- [23] CHAHBOUN, Najat, ROCCA, Emmanuel, VEYS-RENAUX, Delphine, et al. Sealing of anodized multiphase aluminum alloys with Cr (+ III)/Zr (+ IV) salts: characterization and corrosion behavior. *Journal of the electrochemical society*, 2015, vol. 163, no 3, p. C69.
- [24] VEYS-RENAUX, Delphine, CHAHBOUN, Najat, et ROCCA, Emmanuel. Anodizing of multiphase aluminium alloys in sulfuric acid: in-situ electrochemical behaviour and oxide properties. *Electrochimica acta*, 2016, vol. 211, p. 1056-1065.
- [25] JASPARD-MÉCUSON, F., CZERWIEC, T., HENRION, G., et al. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process. *Surface and coatings technology*, 2007, vol. 201, no 21, p. 8677-8682.
- [26] XUE, Wenbin, DENG, Zhiwei, LAI, Yonchun, et al. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy. *Journal of the american ceramic society*, 1998, vol. 81, no 5, p. 1365-1368.
- [27] YEROKHIN, Aleksey L., LYUBIMOV, Viktor V., et ASHITKOV, Roman V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys. *Ceramics international*, 1998, vol. 24, no 1, p. 1-6.
- [28] KARAKOZOV, E. S., CHAVDAROV, A. V., et BARYKIN, N. V. Microarc oxidation-A promising method of producing ceramic coatings. *Welding international*, 1994, vol. 8, no 3, p. 218-222.
- [29] KRISHNA, L. Rama, SOMARAJU, K. R. C., et SUNDARARAJAN, G. The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through microarc oxidation. *Surface and coatings technology*, 2003, vol. 163, p. 484-490.
- [30] VOEVODIN, A. A., YEROKHIN, A. L., LYUBIMOV, V. V., et al. Characterization of wear protective Al-Si coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment. *Surface and coatings technology*, 1996, vol. 86, p. 516-521.

Chapitre I : Étude bibliographique

- [31] SUNDARARAJAN, G. et KRISHNA, L. Rama. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surface and coatings technology*, 2003, vol. 167, no 2-3, p. 269-277.
- [32] CURRAN, J. A. et CLYNE, T. W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surface and coatings technology*, 2005, vol. 199, no 2-3, p. 168-176.
- [33] JIANG, B. L. et WANG, Y. M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. In : *Surface engineering of light alloys*. Woodhead Publishing, 2010. p. 110-154.
- [34] TIMOSHENKO, A. Vladimirovich et MAGUROVA, Y. Vladimirovna. Application of oxide coatings to metals in electrolyte solutions by microplasma methods. *Revista de metalurgia*, 2000, vol. 36, no 5, p. 323-330.
- [35] YEROKHIN, A. L., NIE, X., LEYLAND, A., et al. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and coatings technology*, 1999, vol. 122, no 2-3, p. 73-93.
- [36] CLYNE, Trevor William et TROUGHTON, Samuel Christopher. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International materials reviews*, 2019, vol. 64, no 3, p. 127-162.
- [37] MELHEM, A., HENRION, G., CZERWIEC, T., et al. Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys. *Surface and coatings technology*, 2011, vol. 205, p. S133-S136.
- [38] NTOMPROUGKIDIS, V., *Study of the micro-discharges/metallic surfaces interactions for a better understanding of the growth mechanisms within the PEO process*. 2020. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [39] MATYKINA, E., ARRABAL, R., SCURR, D. J., et al. Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminium using ^{18}O tracer. *Corrosion science*, 2010, vol. 52, no 3, p. 1070-1076.
- [40] WANG, L. et NIE, X. Silicon effects on formation of EPO oxide coatings on aluminum alloys. *Thin solid films*, 2006, vol. 494, no 1-2, p. 211-218.
- [41] XU, Fangtao, XIA, Yuan, et LI, Guang. The mechanism of PEO process on Al-Si alloys with the bulk primary silicon. *Applied surface science*, 2009, vol. 255, no 23, p. 9531-9538.

Chapitre I : Étude bibliographique

- [42] MOHEDANO, M., MATYKINA, E., ARRABAL, R., *et al.* PEO of pre-anodized Al–Si alloys: Corrosion properties and influence of sealings. *Applied surface science*, 2015, vol. 346, p. 57-67.
- [43] YU, Huijun, DONG, Qing, CHEN, Yang, *et al.* Influence of silicon on growth mechanism of micro-arc oxidation coating on cast Al–Si alloy. *Royal society open science*, 2018, vol. 5, no 7, p. 172428.
- [44] HE, J., CAI, Q. Z., LUO, H. H., *et al.* Influence of silicon on growth process of plasma electrolytic oxidation coating on Al–Si alloy. *Journal of alloys and compounds*, 2009, vol. 471, no 1-2, p. 395-399.
- [45] YU, Huijun, DONG, Qing, CHEN, Yang, *et al.* Influence of silicon on growth mechanism of micro-arc oxidation coating on cast Al–Si alloy. *Royal society open science*, 2018, vol. 5, no 7, p. 172428.
- [46] LI, Kang, LI, Wenfang, ZHANG, Guoge, *et al.* Effects of Si phase refinement on the plasma electrolytic oxidation of eutectic Al-Si alloy. *Journal of alloys and compounds*, 2019, vol. 790, p. 650-656.
- [47] ROGOV, Aleksey B., LYU, Huiling, MATTHEWS, Allan, *et al.* AC plasma electrolytic oxidation of additively manufactured and cast AlSi12 alloys. *Surface and coatings technology*, 2020, vol. 399, p. 126116.
- [48] ESCOBAR, Julien. *Elaboration et caractérisations de films anodiques composites lubrifiants à base de PTFE sur substrat d'aluminium*. 2013. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [49] CHOI, Dukhyun, LEE, Sangmin, KIM, Seonghan, *et al.* Dependence of adhesion and friction on porosity in porous anodic alumina films. *Scripta materialia*, 2008, vol. 58, no 10, p. 870-873.
- [50] KIM, Hyo-sang, KIM, Dae-hyun, LEE, Woo, *et al.* Tribological properties of nanoporous anodic aluminum oxide film. *Surface and coatings technology*, 2010, vol. 205, no 5, p. 1431-1437.
- [51] MAHATO, Anirban, XIA, Shuman, PERRY, Tom, *et al.* Role of silicon in resisting subsurface plastic deformation in tribology of aluminium–silicon alloys. *Tribology international*, 2010, vol. 43, no 1-2, p. 381-387.

Chapitre I : Étude bibliographique

[52] CHEN, Luanxia, LIU, Zhanqiang, et SHEN, Qi. Enhancing tribological performance by anodizing micro-textured surfaces with nano-MoS₂ coatings prepared on aluminum-silicon alloys. *Tribology international*, 2018, vol. 122, p. 84-95.

[53] CHEN, Luanxia, LIU, Zhanqiang, WANG, Bing, *et al.* Surface characterization and tribological performance of anodizing micro-textured aluminum-silicon alloys. *Materials*, 2019, vol. 12, no 11, p. 1862.

[54] FRATILA-APACHITEIA, L.E., TERRYN? H., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., DUSZCZYK, J., KATGERMAN, L., Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers, *Electrochimica acta*, vol.49, p. 1127-1140, 2003.

[55] HOAR, T. P. et WOOD, G. C. The sealing of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochimica acta*, 1962, vol. 7, no 3, p. 333-353.

[56] MANSFELD, F., CHEN, C., BRESLIN, Carmel B., et al. Sealing of anodized aluminum alloys with rare earth metal salt solutions. *Journal of the electrochemical society*, 1998, vol. 145, no 8, p. 2792.

[57] DELTOMBE, E. et POURBAIX, Marcel. The electrochemical behavior of aluminum—potential pH diagram of the system Al-H₂O at 25 C. *Corrosion*, 1958, vol. 14, no 11, p. 16-20.

[58] GONZALEZ, J. A., LOPEZ, V., OTERO, E., *et al.* Postsealing changes in porous aluminum oxide films obtained in sulfuric acid solutions. *Journal of the electrochemical society*, 2000, vol. 147, no 3, p. 984.

[59] HAMMER. N, E. NACE, *Glossary of corrosion terms*, Mat, Pro. 1965. Vol, 4. P, 79.

[60] HEFTER, G. T., NORTH, N. A., et TAN, S. H. Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Solutions; Part 1 Inhibition of Steel, Copper, and Aluminum by Straight Chain Carboxylates. *Corrosion*, 1997, vol. 53, no 08.

[61] BOISIER, G., PORTAIL, N. et PEBERE, N., Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate, *Electrochimica acta*, vol. 55, p. 6182 6189, 2010.

[62] HEFTER, G. T., NORTH, N. A., et TAN, S. H. Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Solutions; Part 1 Inhibition of Steel, Copper, and Aluminum by Straight Chain Carboxylates. *Corrosion*, 1997, vol. 53, no 08.

Chapitre I : Étude bibliographique

[63] WAGNER, George W., PROCELL, Lawrence R., O'CONNOR, Richard J., *et al.* Reactions of VX, GB, GD, and HD with nanosize Al₂O₃. Formation of aluminophosphonates. *Journal of the american chemical society*, 2001, vol. 123, no 8, p. 1636-1644.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Sommaire

Chapitre II : Matériels et méthodes	38
II.1. Techniques de caractérisation des matériaux et des revêtements	42
II.1.1. Analyse morphologique et microstructurale	42
II.1.1.1. Microscope optique	42
II.1.1.2. Microscopie électronique à balayage.....	42
II.1.1.3. Microscopie électronique à transmission	43
II.1.1.4. Caractérisations élémentaires par Spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie (EDS).....	44
II.1.2. Caractérisations électrochimiques	44
II.1.2.1. Techniques électrochimiques quasi-stationnaires	45
II.1.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	47
II.1.3. Caractérisations non électrochimiques de la résistance à la corrosion : test en brouillard salin	49
II.1.4.1. Tests tribologiques.....	50
II.1.4.2. Mesure des profondeurs et des volumes d'usure à l'aide du profilomètre 2D	51
II.2. Alliage étudié	52
II.2.1. Composition chimique	52
II.2.2. Microstructure de l'alliage et échantillons à préparer	53
II.3. Traitement de surface et élaboration des revêtements	54
II.3.1. Préparation des échantillons	54
II.3.2. Anodisation en milieu acide	54
II.3.3. Anodisation en milieu alcalin.....	55
II.3.4. Colmatage des revêtements anodiques.....	55
Références bibliographiques.....	57

Liste des figures

Figure II.1. Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [64]	42
Figure II.2. Cellule électrochimique à trois électrodes utilisées pour les analyses voltampérométriques limitées à 100 V	45
Figure II.3. Illustration schématique des analyses chronoampérométriques et chronopotentiométriques	46
Figure II.4. Dispositif expérimental de l'anodisation en milieu acide	46
Figure II.5. Dispositif expérimental de l'anodisation en milieu alcalin	47
Figure II.6. Cellule électrochimique à trois électrodes utilisées pour la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	48
Figure II.7. (a) Représentation de Nyquistet (b)Représentation de Bode [65]	49
Figure II.8.Circuit électrique équivalent modélisant le comportement dans un électrolyte de l'aluminium anodisé [66]	49
Figure II.9.Enceinte bouillard salin « CCT 400-FL-I »	50
Figure II.10. Représentation schématique du système pion disque du tribomètre « MZ-03 ENIS-URCIM » [67]	51
Figure II.11. Représentation schématique de la piste d'usure (a) Profil 2D de la piste d'usure en surface et (b) Profil 2D de la piste d'usure en coupe	51
Figure II.12. Profilomètre 2D « Taylor Hobson ».....	52
Figure II.13. Diagramme de phase binaire Al-Si [7].....	52
Figure II.14. Micrographie de l'alliage AS12	53
Figure II.15. Préparation des éprouvettes en AS12.....	54
Figure II.16. Représentation schématique des signaux fournis par l'alimentation (Micronics systems Type MIS 465 – N° 7646)	55

Listes des tableaux

Tableau II.1. Composition chimique de l'alliage AS12 (%massique)..... 52

Chapitre II : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre seront d'abord décrites les techniques de caractérisation morphologique, microstructurale, élémentaire, électrochimique ainsi que de résistance à la corrosion et à l'usure. Ensuite seront décrits les matériaux étudiés et les traitements de surface appliqués.

II.1. Techniques de caractérisation des matériaux et des revêtements

II.1.1. Analyse morphologique et microstructurale

II.1.1.1. Microscope optique

Afin de déterminer l'épaisseur des couches anodisées, des observations microscopiques en coupe sont réalisées à l'aide du microscope optique « Axioplan 2/ ZEISS ».

II.1.1.2. Microscopie électronique à balayage

La morphologie et la composition d'une surface peuvent être examinées avec une haute résolution à l'aide d'un microscope électronique à balayage. En effet, l'interaction d'un faisceau d'électrons diffusés ayant une énergie E_0 avec un échantillon engendre plusieurs émissions de photons et d'électrons et fournit un grossissement allant jusqu'à 100 000 dans certains cas avec une résolution latérale de l'ordre d'un nanomètre grâce aux électrons par émission de champ. Les microscopes utilisés sont équipés d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés sensible au contraste chimique dans les échantillons et d'un détecteur d'électrons secondaires sensible à la topographie de l'échantillon (Figure II. 1)[64].

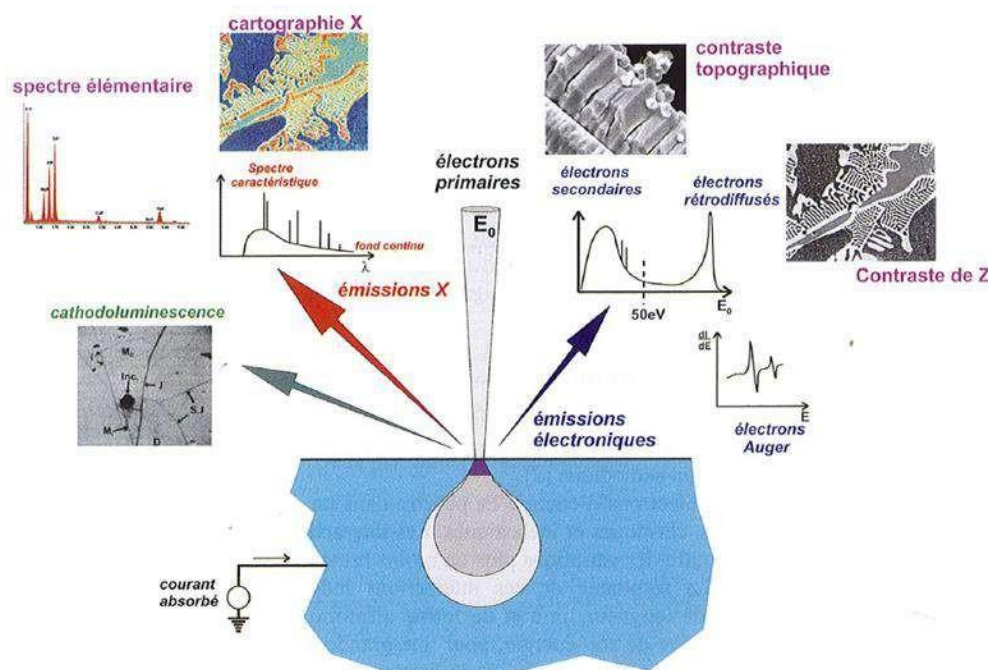


Figure II.1. Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [64]

Chapitre II : Matériels et méthodes

Les surfaces sont observées sous une tension de 1 à 3 kV à travers un MEB à effet de champ de référence « HITACHI S-4800 ». Ces observations ont lieu suite à une fine métallisation à l'or à travers des grilles rondes servant de masques et contenant des pores de 20 nm à 30 nm. Cette opération a pour but d'assurer une meilleure conductivité électrique des surfaces anodisées tout en laissant accessibles des zones dont les porosités n'auront pas été bouchées par la métallisation.

Les matrices des alliages et les échantillons en coupe sont observés respectivement sous des tensions de l'ordre de 15 kV avec un MEB à effet de champ JEOL combiné à la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie dite EDS de référence « FEG-SEM JEOL J7600F ».

Certains échantillons sont préparés par polissage mécanique jusqu'à l'obtention d'une surface miroir. D'autres (en particulier les surfaces anodisées) font l'objet d'un polissage ionique avec un faisceau d'ions Ar^+ sous une tension d'accélération de 6 kV. La machine mise en jeu est de référence « Cross Section Polisher IB-09010CP ». Ensuite, une couche fine de carbone a été déposée sur les éprouvettes polies afin d'améliorer la conductivité des surfaces.

II.1.1.3. Microscopie électronique à transmission

Comme la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique à transmission (MET) est basée sur les interactions électrons/matière entre un faisceau d'électrons diffusés et une lame mince de l'échantillon usiné ayant une épaisseur variant entre 10 nm et 100 nm. Principalement, les différences entre la microscopie électronique balayage (MEB) et à transmission (MET) sont au niveau de la taille de sonde, l'accélération du faisceau, la résolution et la poire d'interaction. En effet, la taille de sonde pour le MET mesure 3 à 5 Å contre 10 - 100 nm pour le MEB, l'accélération du faisceau est environ 100 – 200 kV au MET alors qu'elle ne dépasse pas 30 kV au MEB, la poire d'interaction passe de l'ordre du μm^3 au MEB à l'ordre du nm^3 au MET, et finalement, la résolution est nettement supérieure dans un MET (de l'ordre de 0,1 nm) permettant des agrandissements beaucoup plus élevés qu'au MEB.

Des investigations de microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées à l'aide d'un appareil de référence « JEM - ARM 200F Cold FEG TEM / STEM » (Figure II. 11) fonctionnant sous une tension de 200 kV. Il est équipé d'une sonde d'aberration sphérique (Cs) et de correcteurs d'image avec une résolution ponctuelle de 0,12 nm en mode TEM (transmission electron microscopy) et 0,078 nm en Mode STEM (scanning transmission electron microscopy).

Au MET, deux modes d'imagerie sont possibles ; l'imagerie fond sombre et l'imagerie fond clair. L'imagerie fond sombre (darkfield DF) consiste à établir un contraste de diffraction donnant des informations sur la cristallinité de l'échantillon (cristaux = contraste clair), les hétérogénéités chimiques (contraste de Z en forte diffraction). Pour l'imagerie fond clair (brightfield, BF), elle est

Chapitre II : Matériels et méthodes

obtenue sans diffusion à l'issue du faisceau transmis. Par conséquent, les contrastes très clairs présentent des porosités alors que les contrastes plus sombres présentent des zones plus denses.

Avant la visualisation au MET, les échantillons ont été usinés pour avoir des lames minces au FIB (focused ion beam) dans un microscope électronique à balayage avec faisceau d'ions focalisé « Helios Nanolab 600i ». Il est essentiellement équipé de deux canons : un canon à électrons permettant l'accès à l'imagerie de surface et un canon à ion Gallium (Ga⁺) permettant l'amincissement de l'échantillon.

La préparation de la lame FIB est principalement effectuée en 7 étapes :

1. Dépôt d'une couche de platine protectrice de 2 μm sur la surface de la couche à analyser
2. Usinage des tranchées
3. Amincissement de l'échantillon jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de lame de 1,5 μm
4. Découpage partielle de la lame
5. Soudage de la lame sur micromanipulateur au platine
6. Découpage et extraction de la lame
7. Soudure sur la grille du MET et amincissement final

II.1.1.4. Caractérisations élémentaires par Spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie (EDS)

Couplé à un microscope électronique à balayage « MEB » ou à un microscope électronique à transmission « MET », la spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie (EDS) permet l'analyse du spectre de rayons X engendré suite à l'interaction électron/ matière. À l'issue de cette opération, une analyse chimique élémentaire peut être générée [64]. Le volume d'interaction entre l'échantillon analysé et le faisceau est de 1 nm³ dans le MET contre 1 μm³ dans le MEB. Aussi, la résolution de l'analyse est bien meilleure dans le MET que dans le MEB.

II.1.2. Caractérisations électrochimiques

Au niveau des techniques de caractérisations électrochimiques, on peut en distinguer principalement deux types. Il s'agit des techniques quasi-stationnaires ou stationnaires et des techniques dynamiques.

Les techniques stationnaires (potentiométrie, voltampérométrie, chronoamérométrie) permettent une évaluation globale des cinétiques de réaction et ont été mises en œuvre dans le cadre de cette thèse dans le but de caractériser les mécanismes électrochimiques associés aux procédés d'anodisation.

Quant aux techniques dynamiques, une distinction détaillée des phénomènes électrochimiques se produisant à l'interface peut être envisagée grâce au suivi de l'évolution de l'impédance sur une

Chapitre II : Matériels et méthodes

large gamme de fréquences par un signal sinusoïdal [65]. La spectroscopie d'impédance a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour caractériser les propriétés des revêtements anodiques élaborés (morphologie, résistance à la corrosion).

II.1.2.1. Techniques électrochimiques quasi-stationnaires

L'étude des gammes d'anodisation a été réalisée dans différents milieux (acides et alcalins) par **des études voltampérométriques** avec une vitesse de balayage de 6 V min^{-1} à 10 V min^{-1} .

Pour les études limitées à 100V, un montage se basant sur une cellule à trois électrodes a été utilisé (Figure II.2) connectée à un potentiostat « Modulab » de Solartron équipé du module HV100. Le montage est composé essentiellement d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (0,2412 V/ENH), d'une grille en platine branchée en contre-électrode et d'une éprouvette du matériau étudié en électrode de travail. La surface de l'électrode de travail était de $0,5 \text{ cm}^2$.

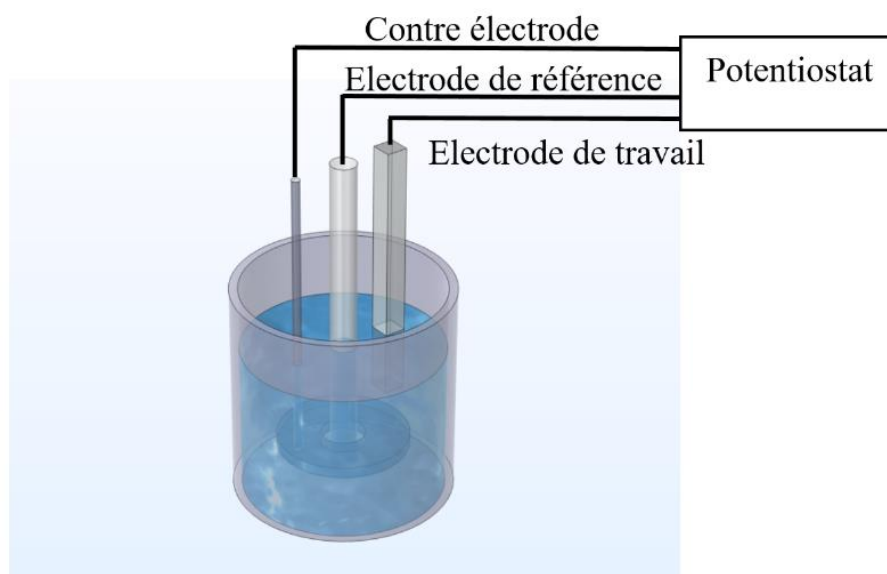


Figure II.2. Cellule électrochimique à trois électrodes utilisées pour les analyses voltampérométriques limitées à 100 V

Pour les études voltampérométriques à des tensions plus élevées ainsi que pour le suivi chronoampérométrique ou potentiométrique des procédés d'anodisation sur des pièces de grande taille (destinées à la caractérisation morphologique, structurale, corrosion, tribologie), des montages spécifiques à 2 électrodes ont été utilisés tel que schématisé ci-dessous (Figure II.3)

Le substrat est monté en anode et est immergé entre deux cathodes en titane dans la solution électrolytique.

Chapitre II : Matériels et méthodes

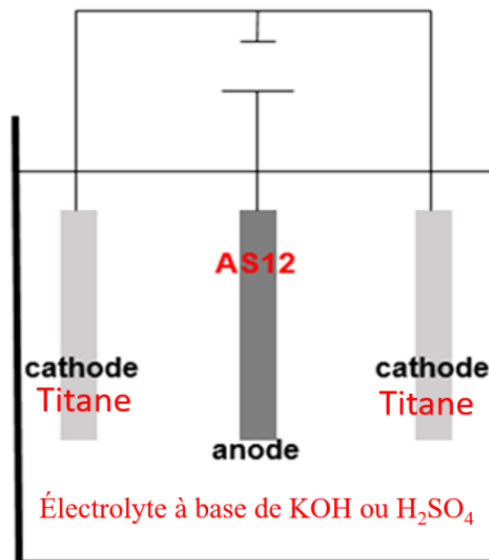
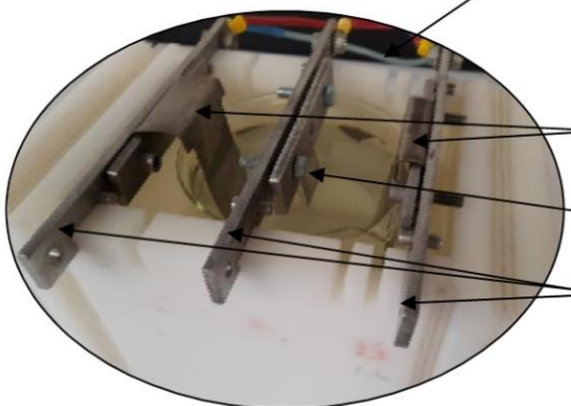


Figure II.3. Illustration schématique des analyses chronoampérométriques et chronopotentiométriques

Dans le cas des anodisations en milieux acides, le montage est représenté sur la figure II.4.

La cuve en téflon contenant l'électrolyte .

Un générateur (10 A, 300 V)



Les deux cathodes en Ti

La pièce à anodiser en AS12 (anode)

Les barres d'accrochage

Figure II.4. Dispositif expérimental de l'anodisation en milieu acide

Il s'agit d'une cellule en téflon dans laquelle un bécher en verre ($V = 1L$) est placé. Le bécher contient la solution électrolytique du traitement, deux électrodes en titane en tant que contre-électrodes (cathodes : 800 cm^2) et un échantillon AS12 connecté en anode (20 cm^2) avec une

Chapitre II : Matériels et méthodes

distance interélectrodes fixée à 4 cm. Une alimentation en courant continu (Micronics Systems), dont la tension et le courant sont respectivement limités à 300 V et 10 A, est connectée à un système d'acquisition de données (Figure II. 4).

Dans le cas des anodisations en milieu alcalin, le montage spécifique est représenté sur la figure II.5

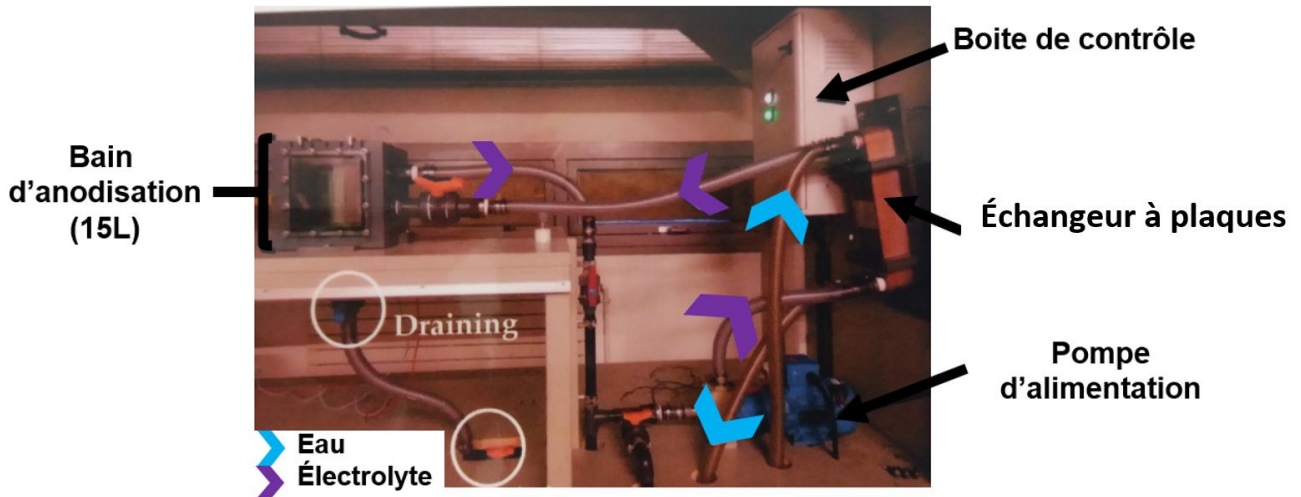


Figure II.5. Dispositif expérimental de l'anodisation en milieu alcalin

Ce dispositif est constitué d'une cellule électrochimique de volume $V = 15$ L dans laquelle deux électrodes en titane sont placées en tant que contre-électrodes de surface 800 cm^2 et un échantillon AS12 est connecté en anode ayant une surface de 45 cm^2 . La distance inter-électrodes est fixée à 7 cm (Figure II. 5). L'ensemble est maintenu à une température constante de l'ordre de 15°C pendant le traitement grâce à un système de recirculation de l'électrolyte à travers un échangeur à plaques refroidi par un groupe froid « Julabo FL4003 ». Une alimentation en courant continu ou pulsé (Micronics Systems) dont la tension et le courant sont respectivement limités à $700 \text{ V} / 30 \text{ A}$ et $\pm 950 \text{ V} / \pm 10 \text{ A}$ est connectée à un système d'acquisition de données.

II.1.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Effectuée au sein d'une cellule à 3 électrodes schématisée sur la Figure II.6, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) fait appel à une orientation horizontale de l'électrode de travail (Figure II. 6). L'électrode de travail dans ce cas est dotée d'une surface active de $0,6 \text{ cm}^2$. Deux électrolytes ont été mis en jeu pour cette caractérisation, le premier K_2SO_4 (0,5 M) non agressif et le deuxième NaCl (0,1 M) plus corrosif. L'ensemble est connecté à un potentiostat « GAMRY ref 600 » en utilisant une amplitude de potentiel de l'ordre de 20 mV. Généralement, une telle caractérisation est impliquée suite à l'application d'une perturbation sinusoïdale étendue sur une large gamme de fréquences allant de $5 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$ jusqu'à 10^5 Hz .

Chapitre II : Matériels et méthodes

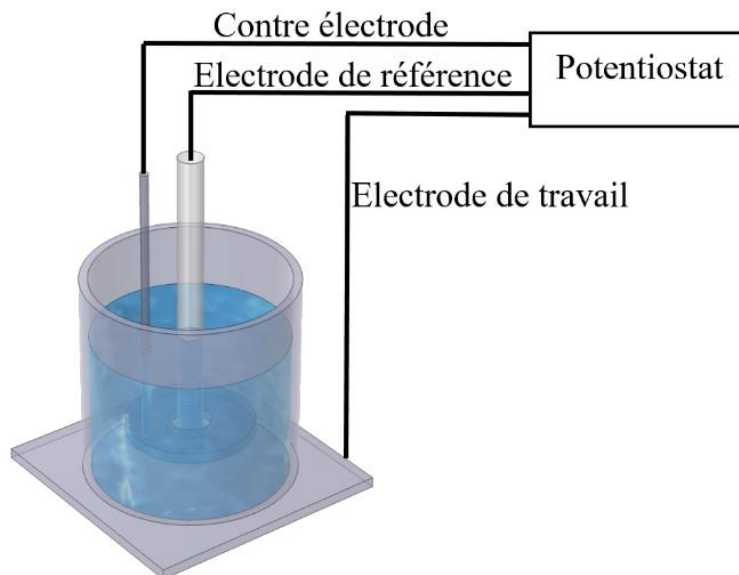


Figure II.6. Cellule électrochimique à trois électrodes utilisées pour la spectroscopie d'impédance électrochimique

Le signal appliqué est illustré à travers l'équation :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Équation II.1

Où $|\Delta E|$, ω ($\omega=2\pi f$) et f sont respectivement l'amplitude, la pulsation et la fréquence du signal.

La réponse en courant engendrée par ce système est ainsi déphasée d'un angle Φ par rapport au potentiel est exprimée de cette manière :

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

Équation II.2

L'impédance électrochimique complexe est manifestée par le rapport de la tension appliquée sur la réponse en courant :

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega)$$

Équation II.3

Au niveau de la représentation du spectre d'impédance, on peut en trouver plusieurs types. Dans le cas de la représentation de Nyquist (Figure II.7.a), chaque point correspond à une fréquence de mesure différente dans le plan complexe ($-\text{Im } Z$, $\text{Re } Z$). Quant à la représentation de Bode (Figure II.7.b), elle permet le suivi de l'évolution de l'impédance en fonction de la fréquence à l'aide des coordonnées complexes polaires ($|Z|$, ϕ).

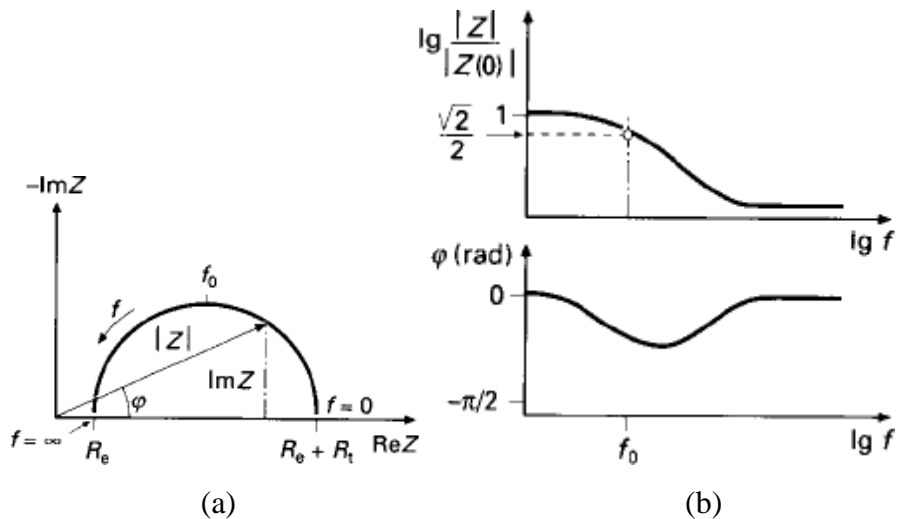


Figure II.7. (a) Représentation de Nyquistet (b) Représentation de Bode [65]

Pour la modélisation du comportement électrochimique en milieu non corrosif des métaux revêtus, un circuit électrique équivalent a été utilisé (Figure II.8) [66].

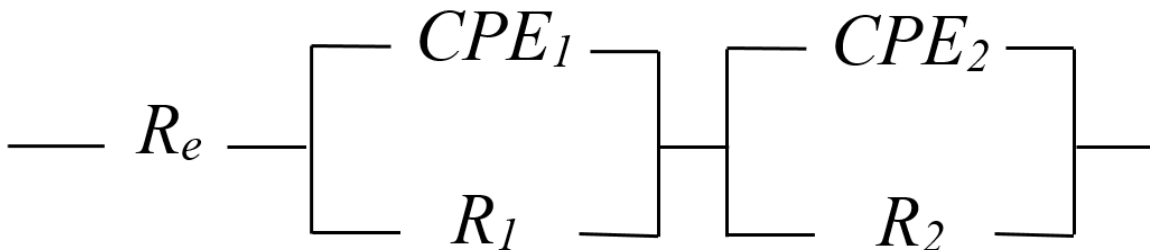


Figure II.8. Circuit électrique équivalent modélisant le comportement dans un électrolyte de l'aluminium anodisé [66]

Le logiciel Zsimpwin utilisant la méthode des moindres carrés a été utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux obtenus en milieu K_2SO_4 .

II.1.3. Caractérisations non électrochimiques de la résistance à la corrosion : test en brouillard salin

Dans le cadre de l'évaluation de la résistance à la corrosion, l'AS12 non traités et les éprouvettes traitées, des échantillons de dimension de 10 cm x 3 cm x 0,4 cm ont été placés avec un angle d'inclinaison de 20° au sein d'une enceinte de brouillard salin « BRANT » type « CCT 400-FL-I » (Figure II.9). Le test consiste à effectuer une pulvérisation en continu d'une eau salée $[NaCl] = 50 \text{ g.L}^{-1}$. La durée totale de l'exposition a été fixée à une dizaine de jours. Des photographies des échantillons testés ont été prises après extraction/rinçage à l'eau déminéralisée/séchage au sèche-cheveux toutes les 24 heures (et même toutes les 6 heures au cours des premières 24 heures).



Figure II.9. Enceinte bouillard salin « CCT 400-FL-I »

1.1.1. Tests tribologiques et évaluation de l'usure

Afin d'évaluer la résistance à l'usure des revêtements formés, des tests de frottement au biais du tribomètre « MZ-03 ENIS-URCIM » [67] suivis de mesure de profondeurs et de volumes d'usure à l'aide du profilomètre 2D « Taylor Hobson » ont été exécutés.

II.1.4.1. Tests tribologiques

L'analyse du comportement tribologique du matériau étudié est effectuée à travers un système pion disque (Figure II.10) [67]. Il s'agit de mettre en contact une bille fixe, contre un disque porté en rotation. La bille est chargée par une force normale constante. Le disque rotatif joue le rôle de porte échantillon sur lequel est fixé les éprouvettes en AS12 anodisées. Le disque est maintenu horizontal. Les essais rotatifs ont été exécutés à une vitesse de l'ordre de 100 tr / min sous une charge de 2N et sans lubrification. Concernant la durée des essais, elle est variable selon le besoin de l'étude on a envisagé des essais à 10 minutes, 20 minutes, 30 minutes et 60 minutes qui correspondent respectivement à des nombres de cycles également variables, 1000 cycles, 2000 cycles, 3000 cycles et 6000 cycles. La bille utilisée (appelée aussi pion) est en alumine de diamètre 6 mm. Les évolutions des coefficients de frottement ainsi enregistrées sont issues d'expériences conduites à température ambiante : 25°C et 40% d'humidité relative. Afin de garantir la reproductibilité des essais, chaque expérience a été exécutée au moins trois fois tout en gardant les mêmes conditions de mise en œuvre.

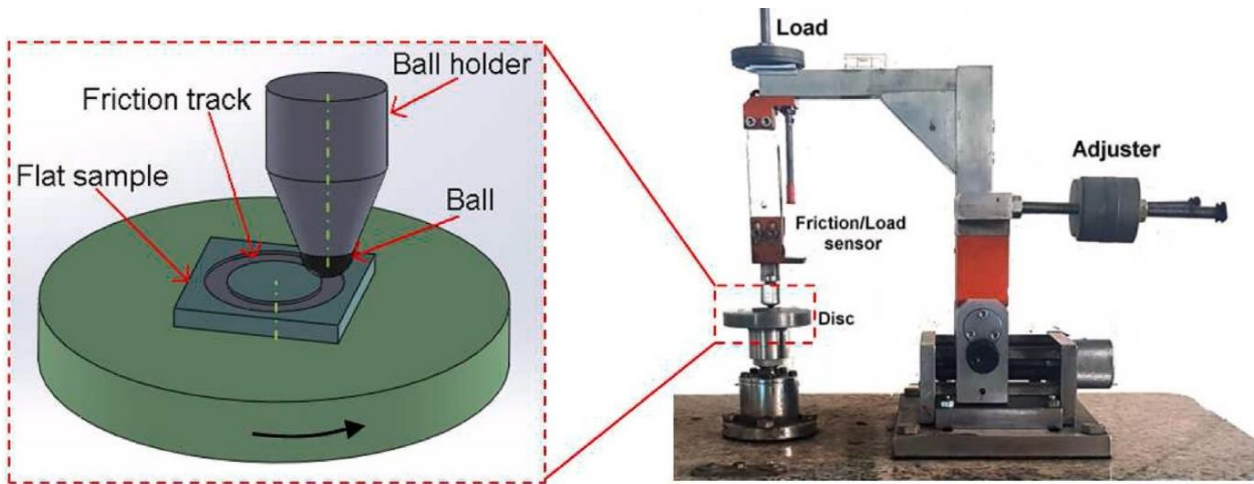


Figure II.10. Représentation schématique du système pion disque du tribomètre « MZ-03 ENIS-URCIM » [67]

II.1.4.2. Mesure des profondeurs et des volumes d'usure à l'aide du profilomètre 2D

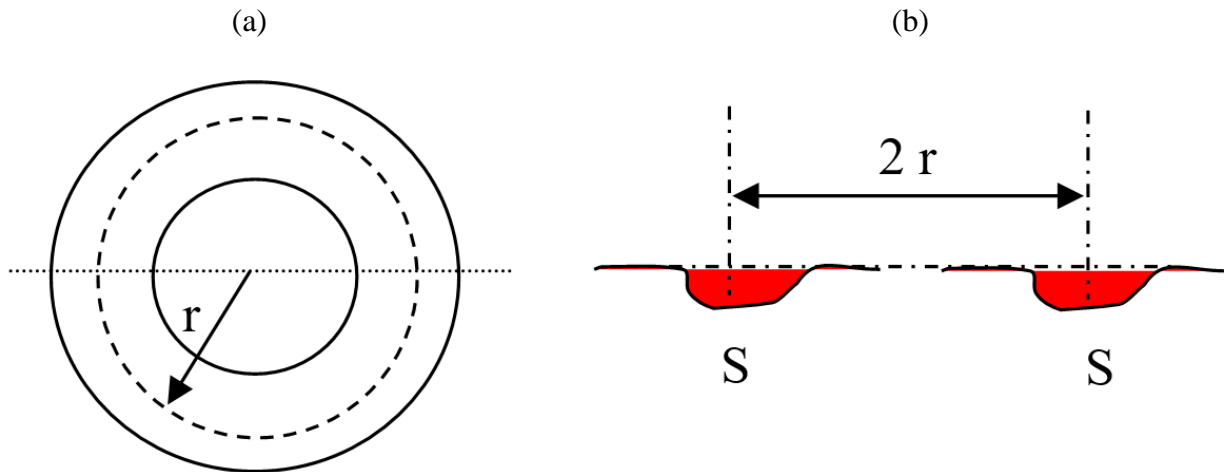


Figure II.11. Représentation schématique de la piste d'usure (a) Profil 2D de la piste d'usure en surface et (b) Profil 2D de la piste d'usure en coupe

Les pistes d'usures issues des tests tribologiques (Figure II.11) sont analysées au biais d'un profilomètre tactile 2D « Taylor Hobson » (Figure II.12). Le taux d'usure est généralement calculé selon la relation suivante :

$$V_{\text{usé}} = 2\pi r S \quad \text{Équation II.4}$$

Où $V_{\text{usé}}$ est le volume usé (mm^3), r est le rayon moyen de la piste ($r = 5\text{mm}$) et S est la moyenne de surfaces usées (mm^2) (Figure II.11).

Ce montage (Figure II.12) sert également à évaluer la rugosité des couches d'oxyde déjà élaborées par anodisation.



Figure II.12. Profilomètre 2D « Taylor Hobson »

II.2. Alliage étudié

II.2.1. Composition chimique

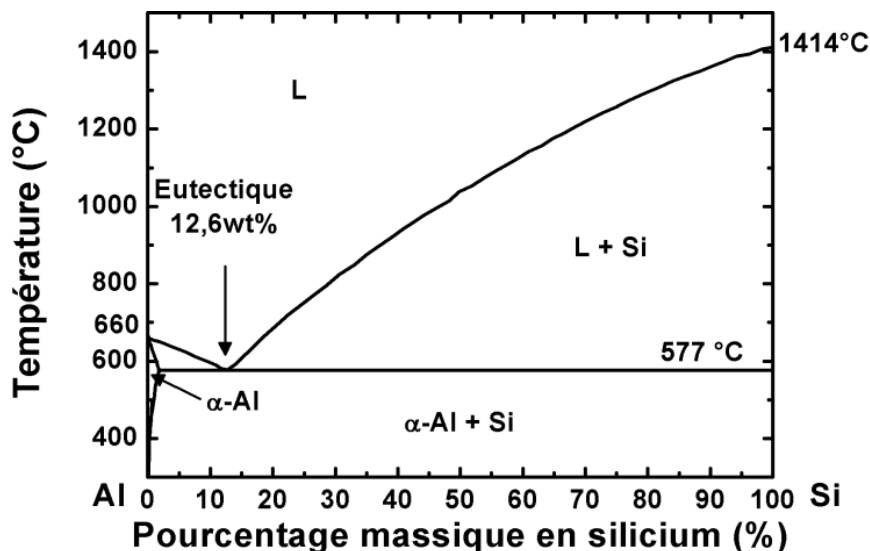


Figure II.13. Diagramme de phase binaire Al-Si [7]

L'alliage étudié dans cette thèse est un aluminium de fonderie riche en silicium de désignation AS12. Sa composition chimique est fournie dans le tableau II.1. Cet alliage est doté d'excellentes propriétés de fonderie conférées par la teneur assez élevée en silicium [68], une teneur en silicium comprise entre 10 % et 13% (% massique) représentant la composition de l'alliage eutectique (Figure II.13) [7].

Tableau II.1. Composition chimique de l'alliage AS12 (%massique)

Élément	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Mg	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti
% massique	85_86.5	12_13	0.5_0.8	0.3_0.45	0.1	0.1	0.1	0.15	0.1	0.05	0.15

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.2.2. Microstructure de l'alliage et échantillons à préparer

L'observation de l'alliage par microscopie électronique à balayage révèle la présence de baguettes lamellaires épaisses orientées arbitrairement de taille comprise entre 5 μm et 40 μm ainsi que des précipités intermétalliques fins ayant une longueur variable qui peut atteindre 50 μm parfois (Figure II.14).

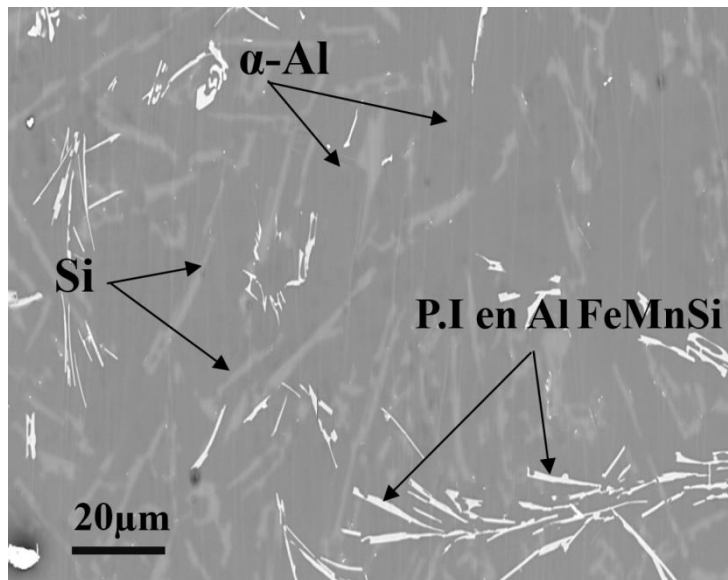


Figure II.14. Micrographie de l'alliage AS12

L'analyse chimique de l'alliage par spectroscopie EDS a montré que le matériau se compose essentiellement de la matrice d'aluminium α (α -Al) contenant des particules de silicium pur (1 +/- 0,2 %) présentes sous forme de lamelles. On trouve également des précipités intermétalliques riches en aluminium et chargé en de fer/manganèse : 73 ± 1 % en aluminium, 10 ± 1 % en silicium, 5 ± 2 % en Mn, 12 ± 2 at.% en en fer. (les pourcentages indiqués dans ce paragraphe sont atomiques)

Afin d'effectuer les traitements, des échantillons rectangulaires ont été préparés. Au départ, il s'agit de plaques parallépipédiques (100 mm x 100 mm x 8 mm) issues du moulage. Ensuite, un sufaçage à l'aide d'une fraiseuse universelle est effectué des deux côtés pour diminuer l'épaisseur de 8 mm à 4 mm. Finalement, un tronçonnage a eu lieu dans le but d'obtenir des plaques de deux dimensions différentes, 100 mm x 30 mm x 4 mm et 50 mm x 30 mm x 4mm (Figure II. 15).

Chapitre II : Matériels et méthodes

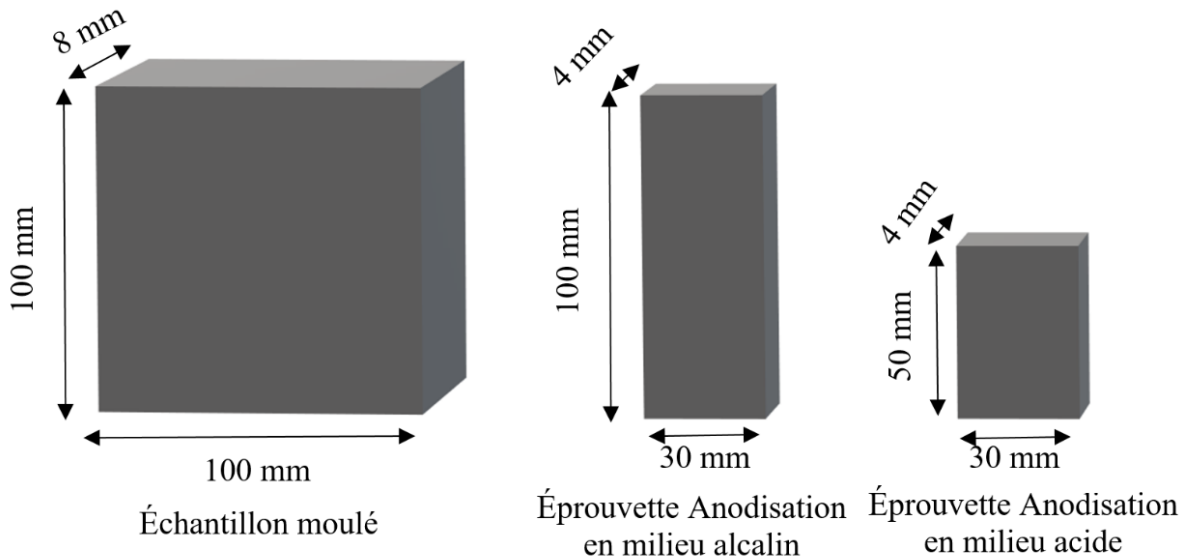


Figure II.15. Préparation des éprouvettes en AS12

II.3. Traitement de surface et élaboration des revêtements

II.3.1. Préparation des échantillons

Avant d'être anodisées, les éprouvettes en AS12 sont abrasées mécaniquement à l'aide de papiers SiC (du n ° 400 au n ° 1200) en premier lieu puis avec le drap de finition OPS en deuxième lieu. Tous les échantillons ont ensuite été nettoyés à l'éthanol suite à l'eau et séchés par un courant d'air chaud.

II.3.2. Anodisation en milieu acide

traitements d'anodisation ont été réalisés dans la cellule électrochimique décrite sur la figure II.4. Les éprouvettes dédiées aux caractérisations morphologiques, ainsi que l'évaluation de la résistance à l'usure et à la corrosion ont été élaborées par anodisation en milieu acide grâce au montage décrit et schématisé sur la figure II.3 du paragraphe II.1.2.1 dans les conditions suivantes :

- Electrolytes : acide sulfurique H_2SO_4 (Alfa Aesar) à des concentrations comprises entre 0.1 M et 2 M et acide phosphorique (Alfa Aesar) à des concentrations comprises entre 0.1 M et 2 M
- Tension d'anodisation fixée : 15 V, 25 V pour l'acide sulfurique et 40V dans le cas de l'acide phosphorique .
- Température : 23 °C
- Durée : entre 15 et 120 minutes

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.3.3. Anodisation en milieu alcalin

Les éprouvettes dédiées aux caractérisations morphologiques, ainsi que l'évaluation de la résistance à l'usure et à la corrosion ont été élaborées par anodisation en milieu alcalin grâce au montage décrit et schématisé sur la figure II.5 et figure II.3 du paragraphe II.1.2.1 dans les conditions suivantes :

- Electrolyte : bain de référence KOH 0,025 M dans lequel peuvent être ajoutés Na_2SiO_3 0,01 M et KF 0,001 M, séparément ou simultanément.
- Régulation du procédé en courant avec 2 modes grâce à une alimentation ± 700 V, ± 30 A, fréquence maximale 100 Hz (Micronics systems Type MIS 465 – N° 7646).
 - Courant continu fixé à 100 mA cm^{-2}
 - Courant bipolaire pulsé (Figure II.16)

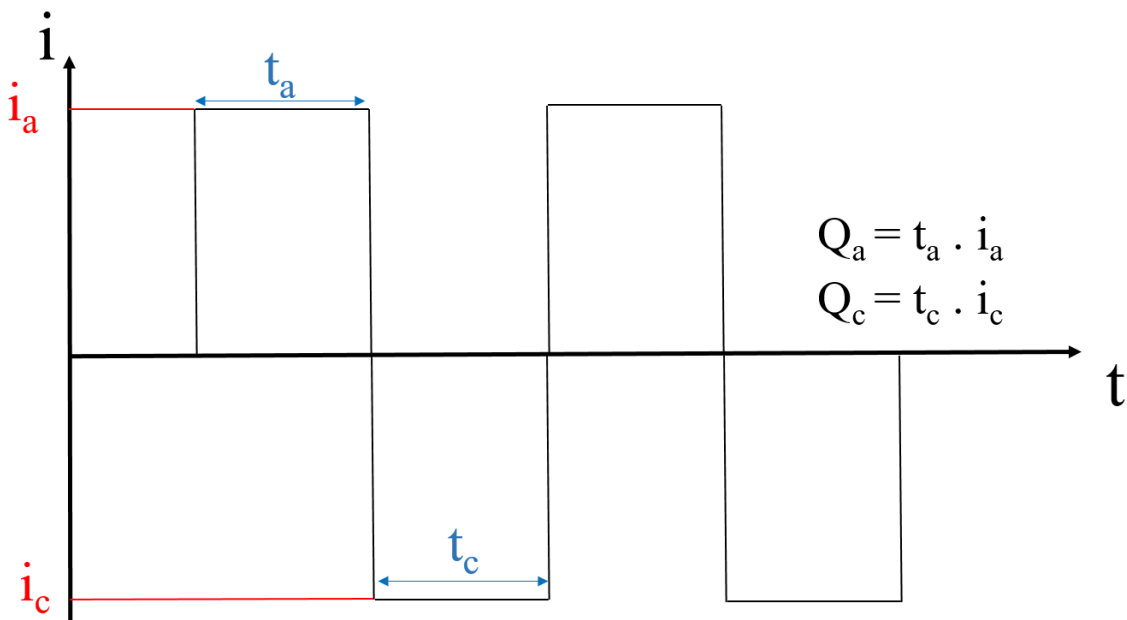


Figure II.16. Représentation schématique des signaux fournis par l'alimentation (Micronics systems Type MIS 465 – N° 7646)

- Durées : entre 20 min et 80 min.
- Température maintenue à 15°C

II.3.4. Colmatage des revêtements anodiques

Le colmatage des échantillons anodisés est effectué par immersion des échantillons anodisés dans une solution dite « de colmatage », une opération au cours de laquelle deux solutions acides neutralisées sont utilisées. La première est à base de décanoate de sodium dilué $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$ doté d'une pureté de l'ordre de 99 % et à une concentration $[\text{HC}_{10}] = 10^{-2}$ M et la deuxième est à base de décylphosphonate de sodium dilué $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{PO}_3\text{Na}_2$ caractérisé par une pureté de l'ordre

Chapitre II : Matériels et méthodes

de 98 % et à une concentration $[PC_{10}] = 10^{-3}$ M. Les deux produits de colmatage sont fournis par « Alfa Aesar ». La neutralisation des solutions (pH = 8 à 9) est assurée avec l'ajout goutte à goutte de l'hydroxyde de sodium NaOH.

L'immersion est d'une durée de 30 minutes et avec une température réglée à 50 °C.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Références bibliographiques

- [64] BRISSET, F., et al. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP sciences, 2012.
- [65] GABRIELLI, C., Méthodes électrochimiques: Mesures d'impédances. *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, 1998, no P2210.
- [66] HITZIG, J., JÜTTNER, K., LORENZ, W. J., et al. AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films. *Corrosion science*, 1984, vol. 24, no 11-12, p. 945-952.
- [67] JEMII, H., BOUBAKRI, A., BAHRI, A., et al. Tribological behavior of virgin and aged polymeric pipes under dry sliding conditions against steel. *Tribology International*, 2021, vol. 154, p. 106727.
- [68] GARAT, M. Propriétés des alliages d'aluminium de fonderie. 2012.

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

Sommaire

Chapitre III : Anodisation en milieu acide	58
III.1. Anodisation en milieu acide sulfurique	63
III.1.1. Comportement électrochimique de l'AS12 en milieu sulfurique.....	63
III.1.1.1. Comparaison entre le comportement électrochimique de l'alliage AS12, de l'aluminium et du silicium pur	63
III.1.1.2. Comportement électrochimique pour différentes concentrations en H ₂ SO ₄ ..	65
III.1.1.3 Etude chronoampérométrique du procédé d'anodisation de l'alliage AS12 ...	66
III.1.2. Croissance des couches	67
III.1.2.1. Cinétique de croissance des couches anodiques.....	67
III.1.2.2. Morphologie et composition des couches anodisées.....	69
III.2. Anodisation en milieu acide phosphorique.....	75
III.2.1. Comportement électrochimique de l'AS12 en milieu phosphorique	75
III.2.1.1. Etude voltampérométrique en milieu acide phosphorique	75
III.2.1.2. Etude chronoamérométrique du procédé d'anodisation de l'AS12 à 40 V	76
III.2.2. Morphologie et composition des couches anodisées à la surface de l'AS12 en milieu acide phosphorique	77
III.3. Bilan du procédé de l'anodisation de l'AS12 en milieu acide.....	81
III.3.1 Mécanismes et gammes d'anodisation en milieu acide	81
III.3.2. Morphologie des couches d'oxyde formées en milieu acide	81
III.3.3. Efficacité du procédé d'anodisation.....	82
III.4. Conclusions.....	84
Références bibliographiques.....	86

Liste des figures

Figure III.1 Étude voltampérométrique à une vitesse de balayage de 6 V min^{-1} en milieu H_2SO_4 0,2 M de l'aluminium pur, du silicium pur et de l'AS12	64
Figure III.2. Etude voltampérométrique sur AS12 à une vitesse de balayage de 6 V min^{-1} en milieu sulfurique à différentes concentrations	65
Figure III.3. Mesures chronoampérométriques de l'anodisation de l'AS12 à 15 V et à 25 V en milieu H_2SO_4 à plusieurs concentrations ; 0,2 M, 1 M et 2M.....	66
Figure III.4. Observation en coupe d'un échantillon anodisé par microscope optique	67
Figure III.5. Cinétique de croissance des revêtements formés à la surface de l'alliage AS12 en milieu sulfurique (a) à 15 V en comparaison avec l'alliage 1050 [9] et (b) à 25 V	68
Figure III.6. Observations des surfaces des couches d'oxyde formée par anodisation à la surface de l'AS12 pendant 120 minutes en H_2SO_4 (a) Photo globale, (b) H_2SO_4 0,2 M 15 V, (c) H_2SO_4 1 M 15 V, (d) H_2SO_4 2 M 15 V et (e) H_2SO_4 1 M 25 V	70
Figure III.7. Morphologies en coupe des couches formées à la surface de l'AS12 par anodisation en milieu H_2SO_4 au bout de 120 minutes (a) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,2 \text{ M}$ 15 V, (b) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ M}$ 15 V et (c) $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ 25 V.....	71
Figure III.8. Morphologies en coupe par MET en mode STEM bright field de la couche d'oxyde formée par anodisation (a) et (a') AS12 en H_2SO_4 1 M 15 V 30 minutes, (b) et (b') AS12 en H_2SO_4 1 M 25 V 20 minutes.....	73
Figure III.9. Analyses ponctuelles des éléments chimiques présents (a) à l'interface Al_2O_3 -Si (b) et au-dessus du silicium qui débouche à travers la couche d'oxyde.....	74
Figure III.10. Etude voltampérométrique de l'aluminium pur et de l'AS12 à une vitesse de balayage de 6 V min^{-1} en milieu H_3PO_4 à plusieurs concentrations	75
Figure III.11. Mesures chronoampérométriques lors de l'anodisation de l'AS12 à 40 V en milieu H_3PO_4 à plusieurs concentrations ; 0,2 M, 1 M et 2 M.....	77
Figure III.12. Morphologies des surfaces des revêtements formés par anodisation pendant 30 minutes à 40 V (a) AS12 en H_3PO_4 0,2 M, (b) AS12 en H_3PO_4 1 M et (c) AS12 en H_3PO_4 2 M	78
Figure III.13. Micrographie générale à la surface de l'AS12 anodisé en milieu acide phosphorique	79
Figure III.14. Morphologie en coupe de la couche d'oxyde formée par anodisation sur AS12 à 40 V pendant 30 minutes, (a) en milieu H_3PO_4 0,2 M et (b) en milieu H_3PO_4 2 M	80

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

Figure III.15. Représentation schématique de la couche anodisée formée à la surface de l'alliage AS12 par anodisation à en milieu acide 82

Listes des tableaux

Tableau III.1. Cinétique de croissance des revêtements formés à la surface de l'alliage AS12 en milieu sulfurique à 15 V en comparaison avec l'alliage 1050 et à 25 V.....	69
Tableau III.2. Diamètre moyen des pores à la surface des couches d'oxyde élaborées par anodisation sur l'AS12, 1050 et 2618 en H ₂ SO ₄ 2 M 15 V.....	71
Tableau III.3. Taille moyenne des pores observées à la surface des couches d'oxyde développées sur l'AS12 en milieu acide phosphorique.....	79
Tableau III.4. Rendement d'anodisation de l'AS12.....	83

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

Comme procédé, l'anodisation consiste à développer une couche d'oxyde à la surface de l'alliage traité. Cette couche pourrait lui acquérir une meilleure tenue à la corrosion et à l'usure et par la suite augmenter sa durée de vie.

L'anodisation de l'AS12 en milieux acide sulfurique et acide phosphorique est comparée à l'anodisation d'alliages d'aluminium quasiment purs ou faiblement alliés.

La morphologie de la couche anodique formée affecte la résistance à la corrosion et à l'usure du matériau anodisé. Ce chapitre vise la compréhension du comportement électrochimique de l'AS12 en milieux acide sulfurique et acide phosphorique et son lien avec la couche anodique résultante.

III.1. Anodisation en milieu acide sulfurique

À l'échelle industrielle, l'anodisation en milieu acide sulfurique dilué est la plus répandue pour l'aluminium et ses alliages.

En général, les propriétés morphologiques de la couche d'oxyde ainsi formées modifient la résistance à la corrosion et celle à l'usure du revêtement. [55,69]

III.1.1. Comportement électrochimique de l'AS12 en milieu sulfurique

III.1.1.1. Comparaison entre le comportement électrochimique de l'alliage AS12, de l'aluminium et du silicium pur

Afin de mieux comprendre le comportement électrochimique de l'alliage étudié « AS12 », une comparaison avec l'aluminium pur et le silicium pur a été effectuée. À cet effet, une étude voltampérométrique à une vitesse de balayage de 6 V min⁻¹ et à faible concentration de l'électrolyte [H₂SO₄] = 0,2 M a été réalisée (Figure III.1).

Sur toute la gamme de potentiel étudiée, le silicium est plus passivant que l'aluminium pur et l'alliage AS12. En effet, il présente deux plateaux dotés chacun d'une densité de courant faible (< 10 mA cm⁻²) tout au long de la plage du potentiel étudié. Pour l'aluminium pur, la densité de courant augmente linéairement avec le potentiel jusqu'à 27 V. Puis, à partir d'une tension autour de 27 V, une augmentation brutale de la densité de courant est observée, assimilable à un « mur du solvant ». En effet, au-delà de cette tension, l'interface « métal / oxyde / électrolyte » devient très conductrice d'électrons causant une modification des propriétés diélectriques de l'alumine. La couche d'oxyde devient ainsi conductrice sous l'effet du champ électrique intense qui traverse l'interface électrochimique. Aussi, l'oxydation de l'eau devient possible à la surface de l'oxyde. Le dégagement d'oxygène engendré par ce phénomène cause la

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

détérioration du revêtement formé. La gamme d'anodisation est donc limitée par ce mur de courant à 27 V.

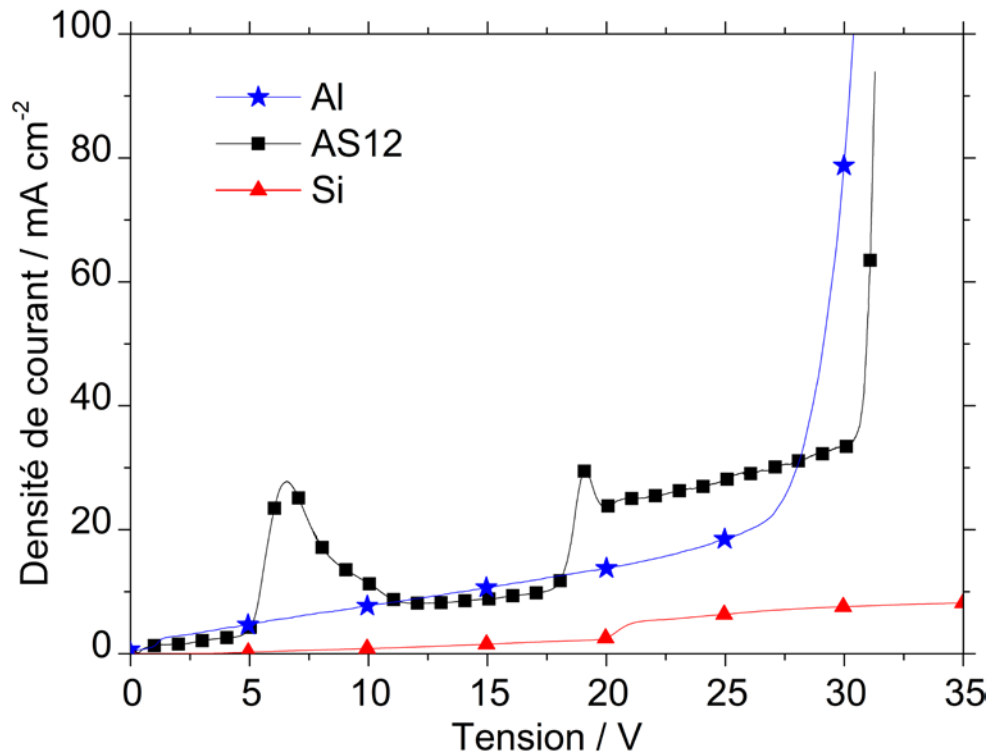


Figure III.1 Étude voltampérométrique à une vitesse de balayage de 6 V min⁻¹ en milieu H₂SO₄ 0,2 M de l'aluminium pur, du silicium pur et de l'AS12

Concernant l'alliage AS12, le comportement électrochimique global est similaire à celui observé sur l'aluminium pur : il existe une large gamme de passivation interrompue à 30 V par un mur de courant tel que celui décrit précédemment. Cependant, dans cette gamme, quelques différences sont à noter :

-le comportement de AS12 s'écarte de celui de l'aluminium pur entre 5 V et 10 V avec un pic en courant qui peut être attribué à la dissolution des particules intermétalliques riches en fer et silicium comme prouvé dans certaines études [69].

-après un palier de passivation entre 10 et 18 V, une transition vers un palier de densité de courant plus élevée que sur l'aluminium pur est observée. Cette transition intervient exactement au même potentiel que la transition observée sur le silicium pur, autour de 20 V.

Au-delà de 30 V, on assiste également au phénomène de l'oxydation de l'eau, un phénomène accompagné d'un dégagement d'oxygène important provoquant la dégradation du revêtement.

Dans la suite de ce chapitre, deux paramètres clés impliqués dans la croissance des couches anodiques seront successivement examinés : la concentration de l'électrolyte et la tension d'anodisation

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

III.1.1.2. Comportement électrochimique pour différentes concentrations en H_2SO_4

Le comportement électrochimique de l'alliage AS12 a été étudié pour différentes concentrations : $[H_2SO_4] = 0,2 \text{ M}$, $[H_2SO_4] = 1 \text{ M}$ et $[H_2SO_4] = 2 \text{ M}$. Il s'agit de mesures voltampérométriques avec une vitesse de balayage de l'ordre de 6 V min^{-1} (Figure III.2).

D'une manière générale, les phénomènes dus aux éléments de l'alliage décrits précédemment sont observés au même potentiel pour les trois concentrations mises en jeu. Néanmoins, la densité de courant mesurée est plus élevée avec l'électrolyte le plus concentré. Pour le mur de courant, plus l'acide est concentré, plus le potentiel du mur de courant est faible.

Au niveau des conditions d'anodisation, deux paliers de stabilité sont observés et révèlent deux domaines d'anodisation possibles : le premier autour de 15 V et le deuxième autour de 25 V.

Ces deux tensions d'anodisation seront donc choisies pour les traitements présentés dans la suite des travaux en conditions potentiostatiques. Pour la concentration la plus élevée de l'électrolyte, l'anodisation à 25 V n'a pas été réalisée. En effet, d'après la Figure III.2, le mur de courant est déjà atteint vers 20 V. Au-delà de cette tension, l'oxydation de l'eau [70] et la dégradation de la couche anodisée seraient observés.

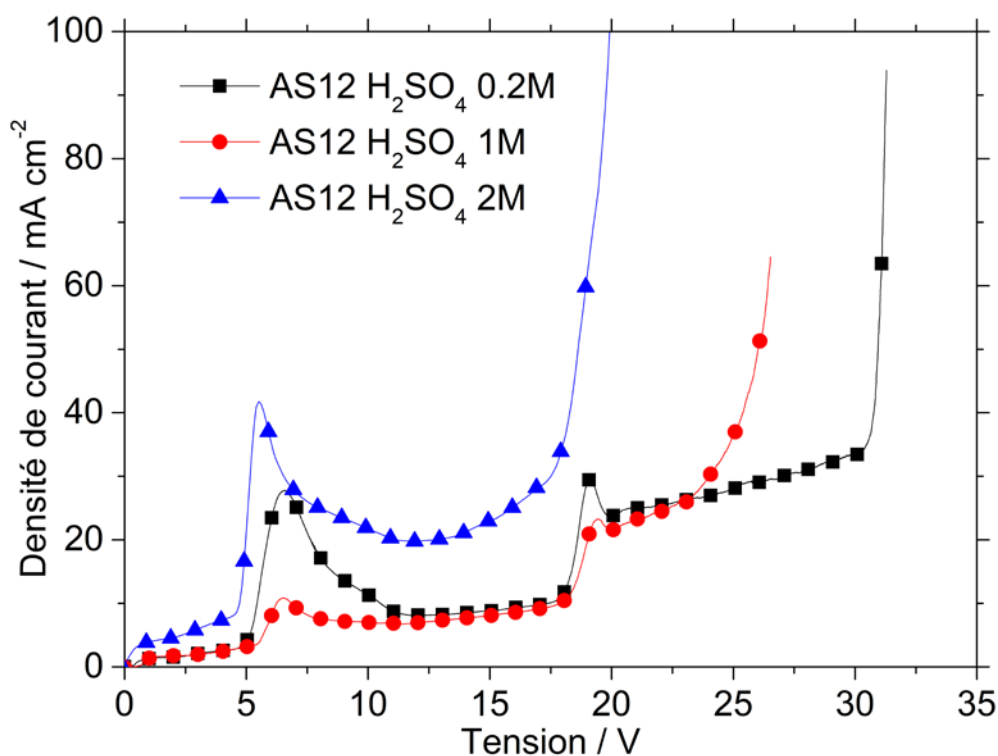


Figure III.2. Étude voltampérométrique sur AS12 à une vitesse de balayage de 6 V min^{-1} en milieu sulfurique à différentes concentrations

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

III.1.1.3 Etude chronoampérométrique du procédé d'anodisation de l'alliage AS12

Les tensions d'anodisation considérées dans cette partie ont été fixées à 15 V et à 25 V, correspondant aux deux plateaux d'anodisation identifiés précédemment (Figure III.2).

Lors de l'anodisation potentiostatique, l'évolution des densités de courant pour les trois concentrations de l'élaboration a été enregistrée (Figure III.4). Deux phases ont été essentiellement observées quel que soit la concentration de l'électrolyte, une phase marquée par un pic de densité de courant relativement intense enregistré aux premiers instants de l'anodisation et une phase stationnaire à partir de 20 minutes caractérisée par une densité de courant stable tout au long de l'essai. Le pic se produit lors des premières secondes de l'anodisation correspondant à la formation de la couche barrière qui précède l'apparition du réseau nanoporeux. En effet, lorsque l'équilibre entre la dissolution du métal et la croissance du revêtement à travers la couche barrière est atteint, l'évolution de la densité de courant au cours du temps devient stable et caractérise la formation du réseau nanoporeux de la couche d'oxyde. D'une manière générale, en gardant une tension d'anodisation fixe, plus la concentration est élevée, plus la densité de courant enregistrée est élevée. De plus, pour une même concentration de l'électrolyte, plus la tension appliquée est élevée, plus la densité de courant mesurée est élevée.

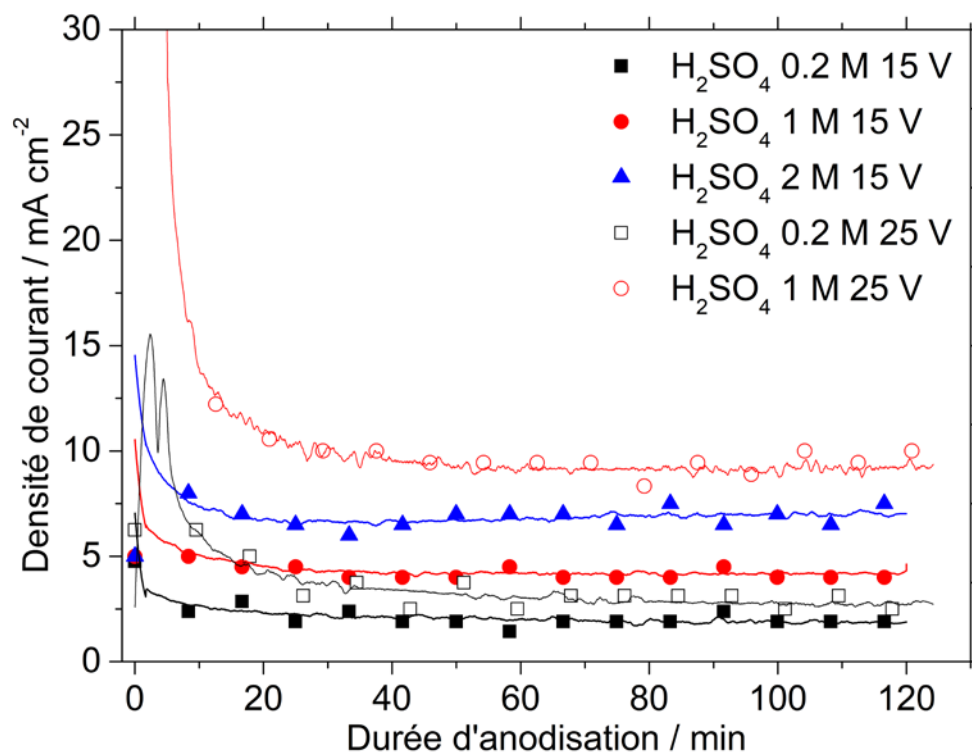


Figure III.3. Mesures chronoampérométriques de l'anodisation de l'AS12 à 15 V et à 25 V en milieu H₂SO₄ à plusieurs concentrations ; 0,2 M, 1 M et 2M

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

III.1.2. Croissance des couches

III.1.2.1. Cinétique de croissance des couches anodiques

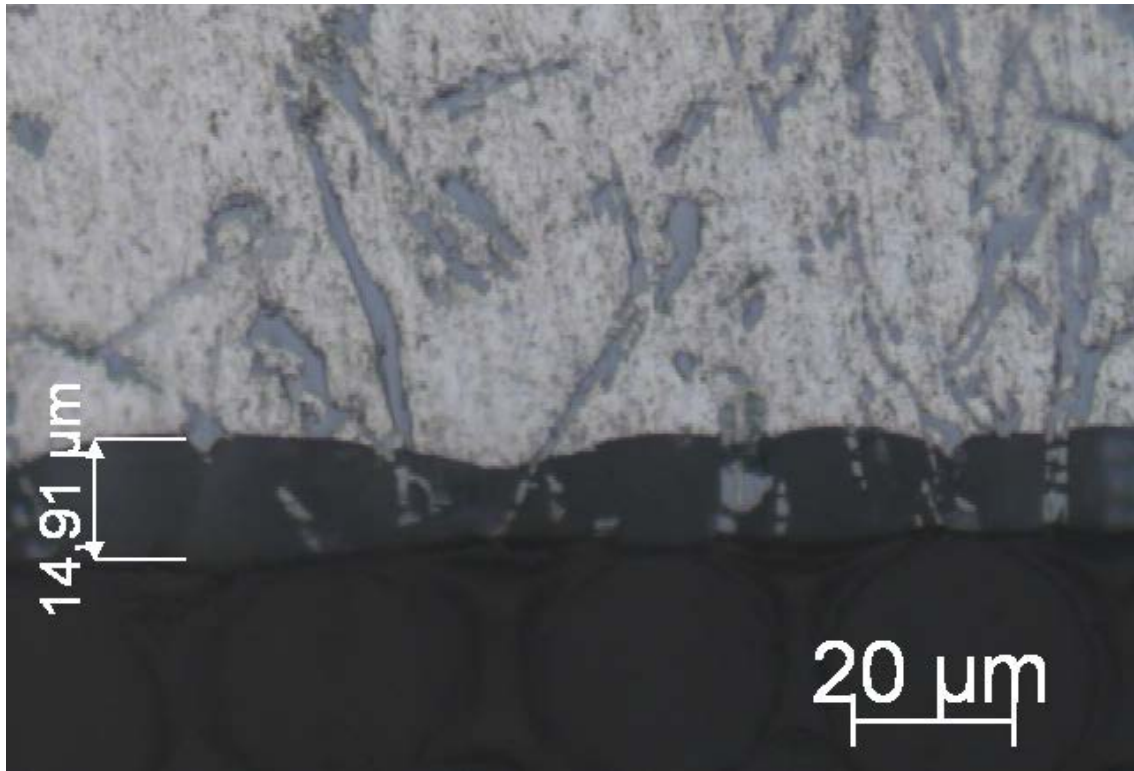


Figure III.4. Observation en coupe d'un échantillon anodisé par microscope optique

Afin de déterminer la cinétique de croissance des revêtements formés à la surface des éprouvettes en AS12, des échantillons anodisés ont été découpés et polis afin que les épaisseurs des couches d'oxyde formées pour des durées d'anodisation variables soient estimées (Figure III.5), à l'aide d'un microscope optique (Figure III.4). Les résultats obtenus sont indiqués ci-après (Figure III.5 et Tableau III.1).

Globalement, la cinétique de croissance des films anodiques est linéaire. (Figure III. 5). Les vitesses de croissance varient selon la concentration de l'électrolyte. En effet, plus la concentration en H_2SO_4 est élevée, plus la vitesse de croissance des revêtements formés à la surface des AS12 est rapide. Néanmoins, la vitesse de croissance des couches d'oxyde à la surface de l'AS12 est plus faible que sur des alliages d'aluminium moins alliés, comme le 1050 par exemple [9]. Il s'agit d'un rapport de 1,5 entre les deux alliages. D'autre part, la vitesse de croissance des films anodiques varie selon la tension imposée ; En passant d'une tension d'anodisation de 15 V à 25 V, la cinétique de formation des couches d'oxyde devient plus rapide.

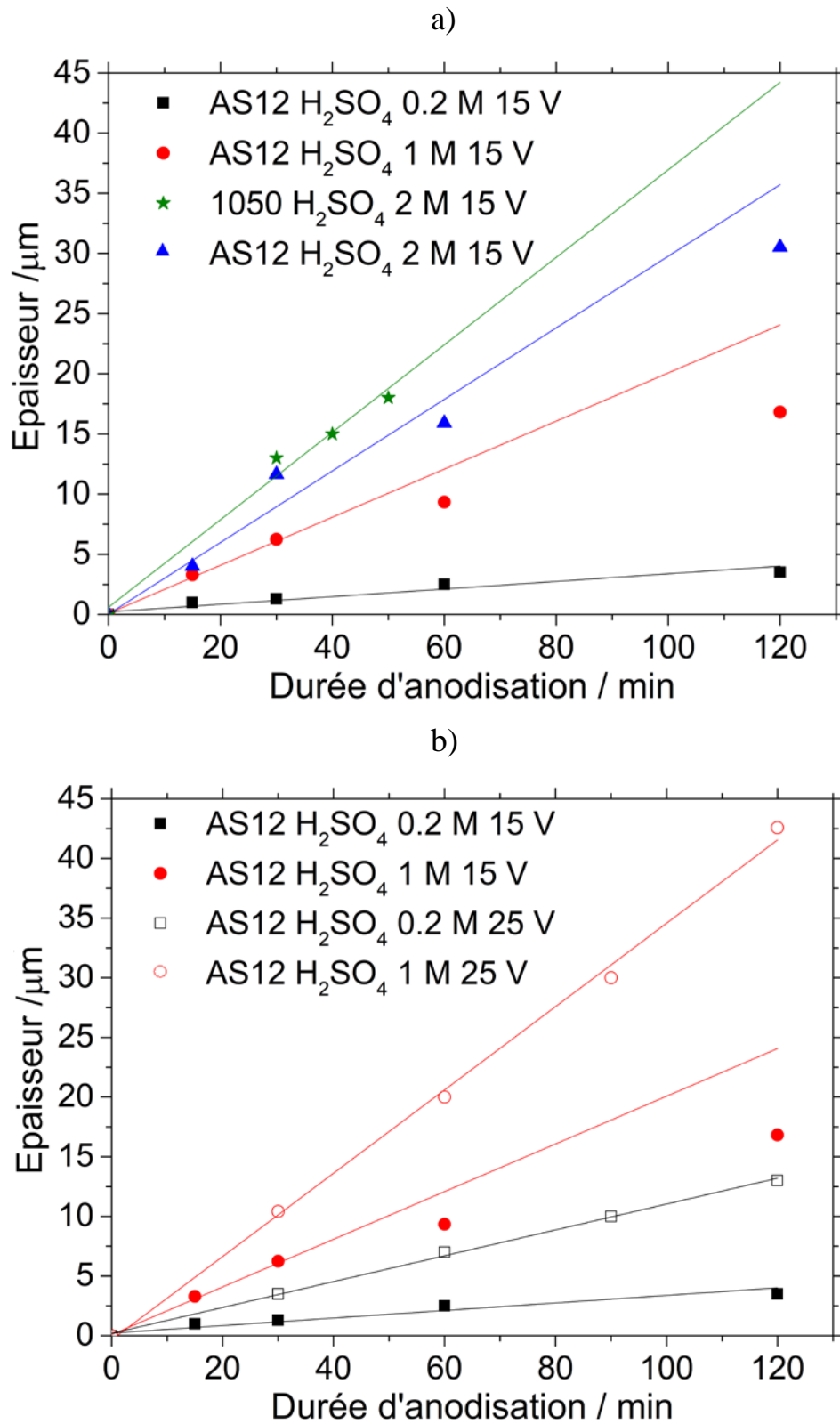


Figure III.5. Cinétique de croissance des revêtements formés à la surface de l'alliage AS12 en milieu sulfurique (a) à 15 V en comparaison avec l'alliage 1050 [9] et (b) à 25 V

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

Tableau III.1. Cinétique de croissance des revêtements formés à la surface de l'alliage AS12 en milieu sulfurique à 15 V en comparaison avec l'alliage 1050 et à 25 V

	Vitesse de croissance moyenne ($\mu\text{m min}^{-1}$)
AS12 en H_2SO_4 0,2 M 15 V	0,03
AS12 en H_2SO_4 1 M 15 V	0,16
AS12 en H_2SO_4 2 M 15 V	0,25
1050 en H_2SO_4 2 M 15 V	0,37
AS12 en H_2SO_4 0,2 M 25 V	0,10
AS12 en H_2SO_4 1 M 25 V	0,33

III.1.2.2. Morphologie et composition des couches anodisées

Dans le cadre de l'étude morphologique des couches anodiques, des observations au MEB en surface ont été réalisées en surface des échantillons (Figure III.6). Celles-ci révèlent la présence conjointe de lamelles de silicium métallique et d'aluminium oxydé à la surface de l'AS12 (Figure III.6.a).

Les zones d'aluminium oxydé montrent la morphologie classique des réseaux poreux élaborés sur l'aluminium et ses alliages en milieu sulfurique (Figure III.6.b à d). Ce réseau est d'une part affecté par la concentration du bain de traitement. En effet, en augmentant la concentration de l'électrolyte, la taille moyenne de pores passe de 5 à 10 nm pour l'échantillon traité à $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,2 \text{ M}$ (Figure III.6.b) à 15 à 20 nm pour l'échantillon traité à $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ M}$ (Figure III.6.d). D'autre part, la tension d'anodisation modifie également la dimension des pores. En effet, l'emploi d'une tension d'anodisation plus élevée implique une taille moyenne de pores plus grande : la taille moyenne de pores passe de 10 nm pour l'échantillon traité à $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ 15 V (Figure III.6.c) à 20 nm pour l'échantillon traité à $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$ 25 V (Figure III.6.e).

Afin de comparer la répartition du réseau poreux des couches anodiques développées à la surface de l'AS12 avec d'autres alliages en aluminium [9], le diamètre moyen des pores à la surface des revêtements anodiques a été reportée (Tableau III.).

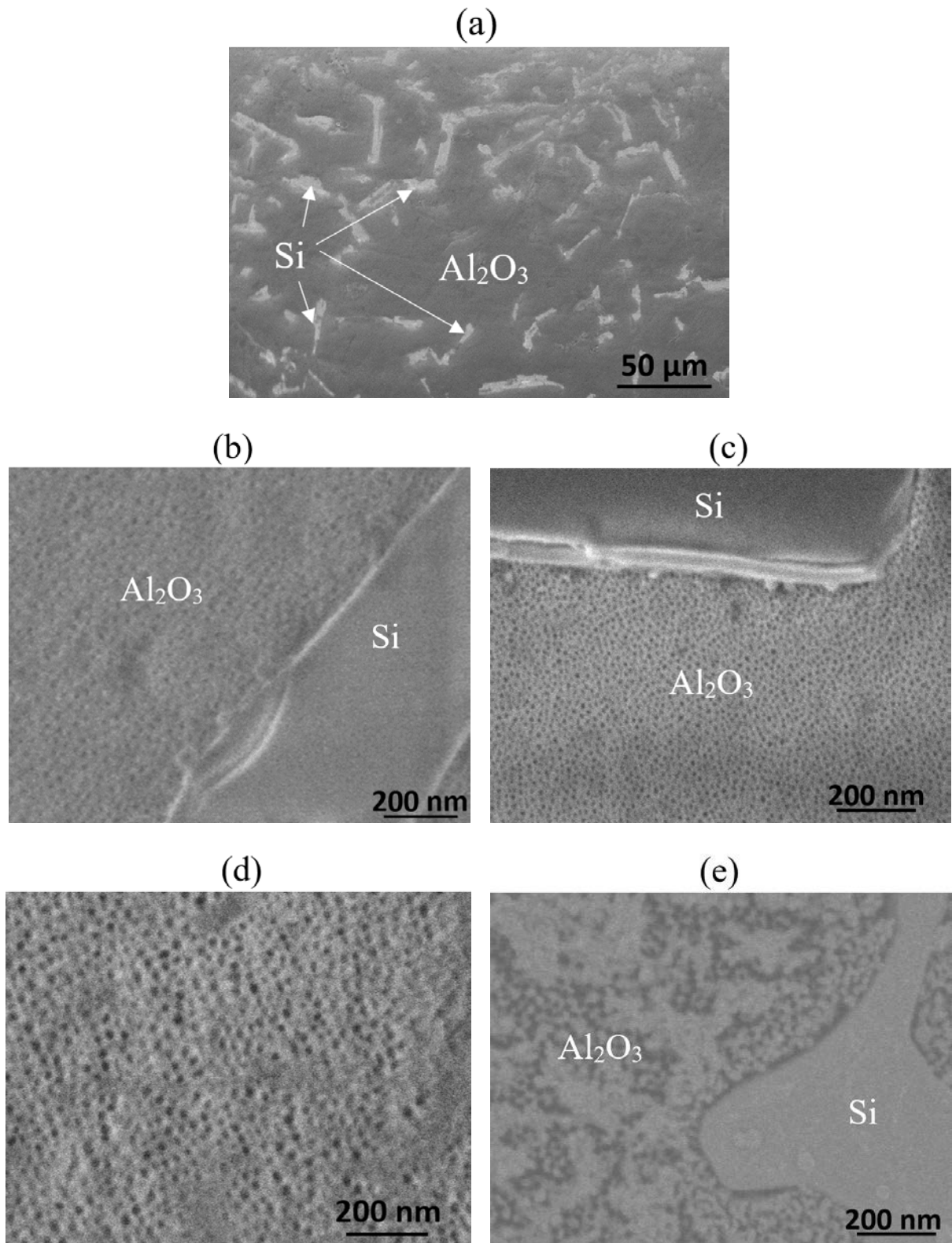


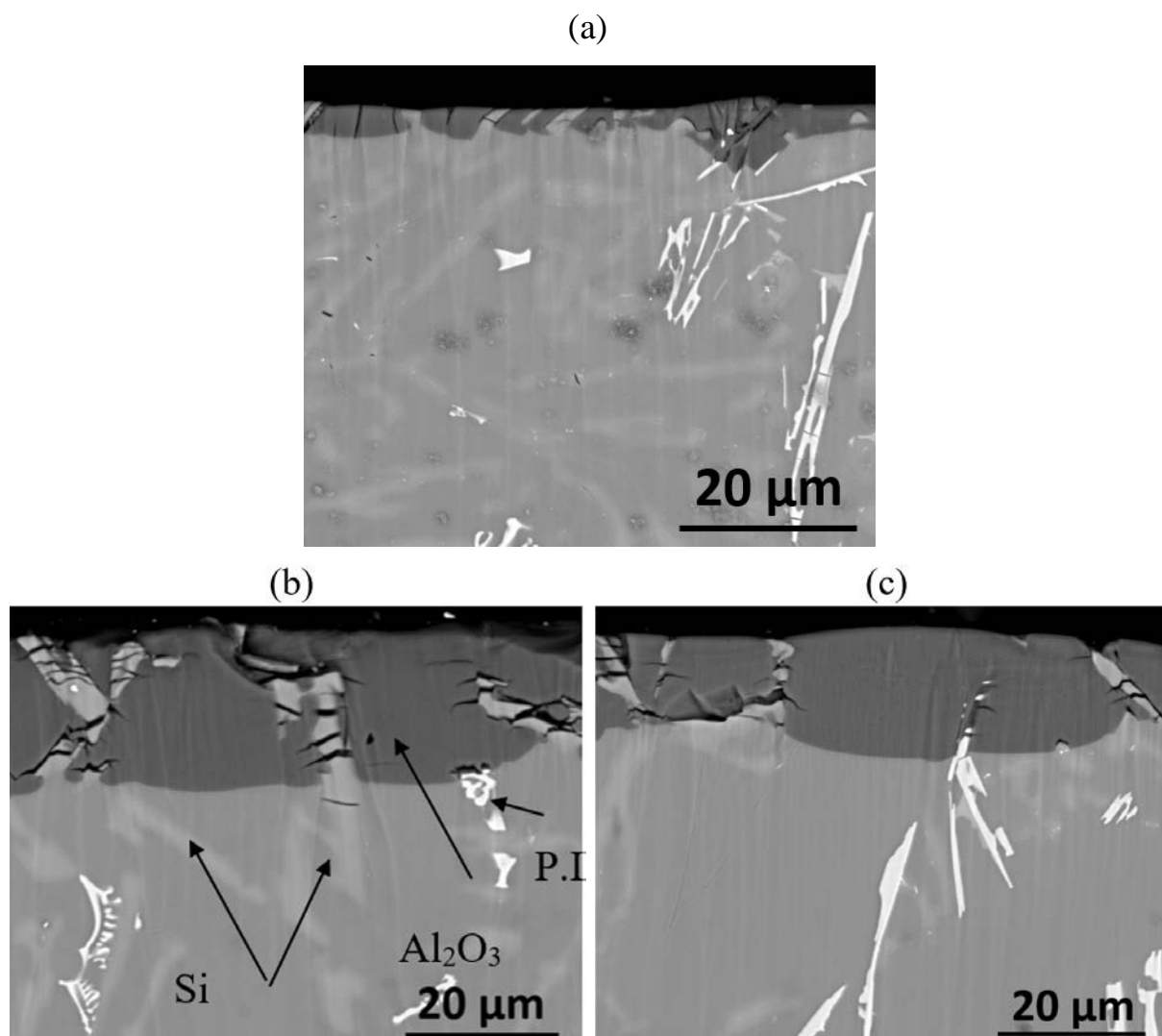
Figure III.6. Observations des surfaces des couches d'oxyde formée par anodisation à la surface de l'AS12 pendant 120 minutes en H₂SO₄ (a) Photo globale, (b) H₂SO₄ 0,2 M 15 V, (c) H₂SO₄ 1 M 15 V, (d) H₂SO₄ 2 M 15 V et (e) H₂SO₄ 1 M 25 V

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

Tableau III.2. Diamètre moyen des pores à la surface des couches d'oxyde élaborées par anodisation sur l'AS12, 1050 et 2618 en H_2SO_4 2 M 15 V

	Diamètre moyen des pores (nm)
AS12	15 à 20
1050	10 à 20
2618	10 à 20

Pour un alliage d'aluminium presque pur (1050), riche en silicium (AS12) ou en cuivre (2618), le diamètre moyen des pores à la surface de la couche anodique en alumine reste inchangé (Tableau III.2). En effet, le réseau nanoporeux en alumine semble être peu affecté par la composition de l'alliage anodisé.



Chapitre III : Anodisation en milieu acide

Afin de mieux comprendre la morphologie des couches anodiques formées, des images MEB en coupe ont été réalisées (Figure III.7).

Contrairement aux alliages faiblement alliés, dont la couche anodique résultante est dotée d'une homogénéité remarquable [9], le revêtement anodique développé à la surface de l'AS12 contient différents types d'inhomogénéités associées aux différentes phases présentes dans l'alliage. Le revêtement ainsi obtenu est hétérogène du point de vue composition et continuité (Figure III.7).

D'une part, le silicium métallique du substrat se retrouve incorporé dans la couche anodique. Lorsque la couche d'oxyde est suffisamment épaisse, soit sous l'effet de la concentration de l'électrolyte (Figure III.7b), de la tension d'anodisation (Figure III.7c) ou de la durée d'anodisation, les particules de silicium dans la couche anodique sont fissurées parallèlement au front d'anodisation.

D'autre part, la présence des précipités intermétalliques dans le matériau provoque la formation de micro-défauts dans le revêtement. Il s'agit de précipités riches en fer manganèse et silicium, partiellement dissous au cours de l'anodisation formant ainsi des microcavités au niveau de la couche d'oxyde (Figure III.7.b et c).

D'une manière générale, l'épaisseur du revêtement anodique est affectée par la concentration de l'électrolyte, plus la concentration est élevée : plus la couche développée est épaisse (Figure III.7.a et b). De plus, cette épaisseur est impactée par la tension d'anodisation : en augmentant la tension imposée, la couche obtenue est plus épaisse (Figure III.7.a et c).

Dans le but de mieux interpréter les mécanismes électrochimiques ayant lieu à l'interface métal/électrolyte, une analyse de la morphologie des revêtements a été réalisée à une échelle plus fine. Pour ce faire, des micrographies en coupe à l'aide du MET ont été effectuées à un grandissement plus élevé (Figure III.8). Il s'agit de deux couches d'oxyde de la même épaisseur totale formées à deux potentiels imposés de l'ordre de 15 V (Figure III.8.a.a') et 25 V (Figure III.8.b.b').

D'une part, le potentiel d'anodisation imposé affecte la morphologie de la couche d'alumine duplex. (Figure III.8.a'.b'). Comme attendu dans la littérature [71-74], son augmentation engendre une couche barrière plus épaisse. D'après les micrographies MET en mode STEM BF, celle-ci est évaluée autour de 15 nm (+/- 2 nm) d'épaisseur dans le cas d'un potentiel imposé de 15 V (Figure III.8.a') et autour de 25 nm (+/- 2 nm) pour un potentiel imposé de 25 V (Figure III.8.b'). Il s'agit dans ce cas d'un rapport de croissance linéaire ($U \text{ (V)} = d \text{ (nm)}$) [72] entre la tension et l'épaisseur de la couche barrière avec U la tension d'anodisation et d l'épaisseur de la couche barrière. D'autre part, ces observations mettent en évidence la formation d'une couche d'oxydation très fine aux interfaces présentées par les lamelles de silicium incorporées

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

dans la couche d'alumine, à la fois en extrême surface (interface métal électrolyte) et à l'interface silicium alumine. Le potentiel d'anodisation imposé affecte l'épaisseur de cette couche d'oxyde de silicium. Avec une tension d'anodisation de l'ordre de 15 V, cette couche ne dépasse pas 20 nm lorsqu'il s'agit d'un contact direct métal/électrolyte (Figure III.8.a). Par contre, elle peut atteindre 100 nm avec la même disposition en passant d'une tension d'anodisation de 15 V à 25 V (Figure III.8.b).

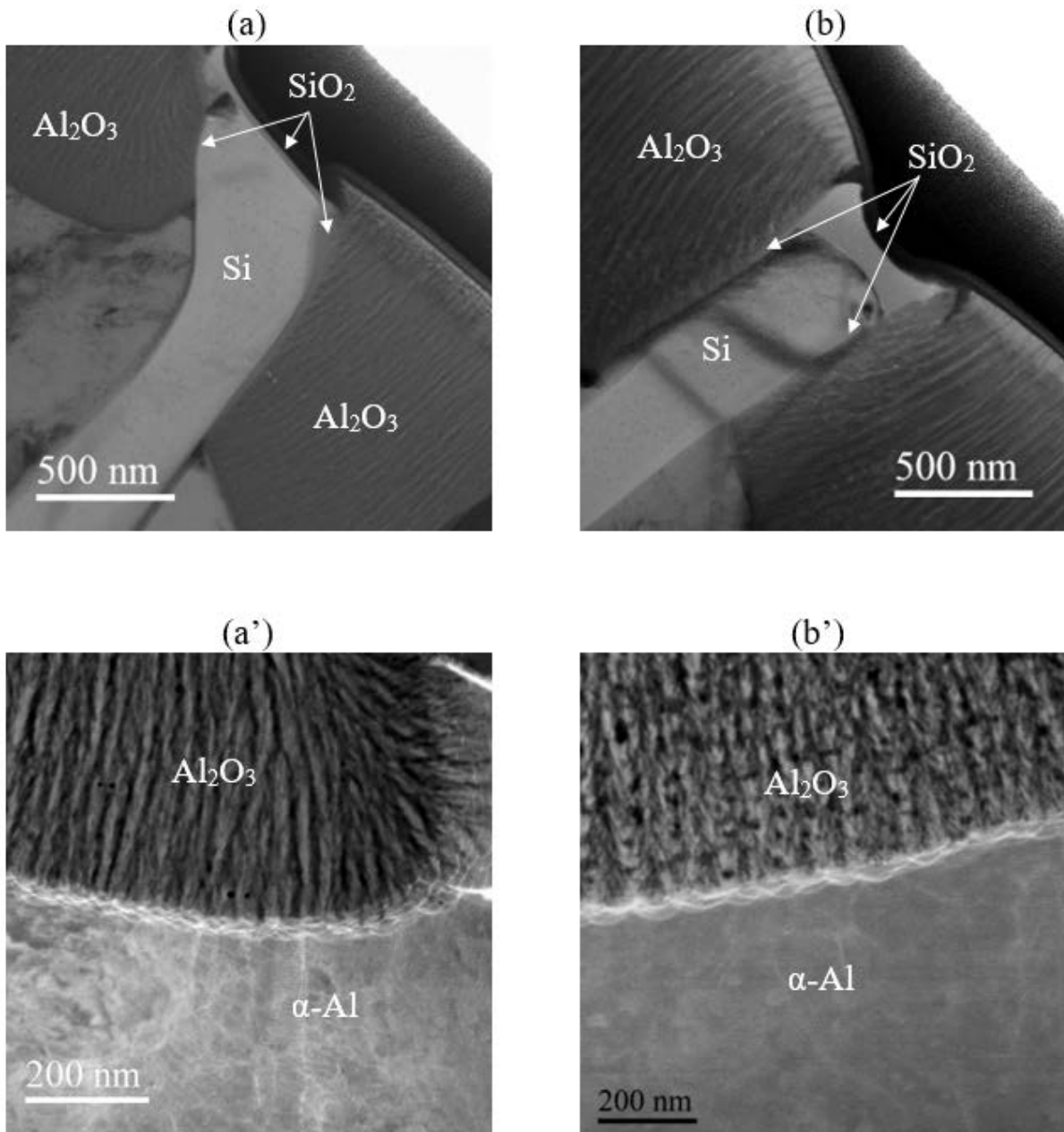


Figure III.8. Morphologies en coupe par MET en mode STEM bright field de la couche d'oxyde formée par anodisation (a) et (a') ASI2 en H₂SO₄ 1 M 15 V 30 minutes, (b) et (b') ASI2 en H₂SO₄ 1 M 25 V 20 minutes

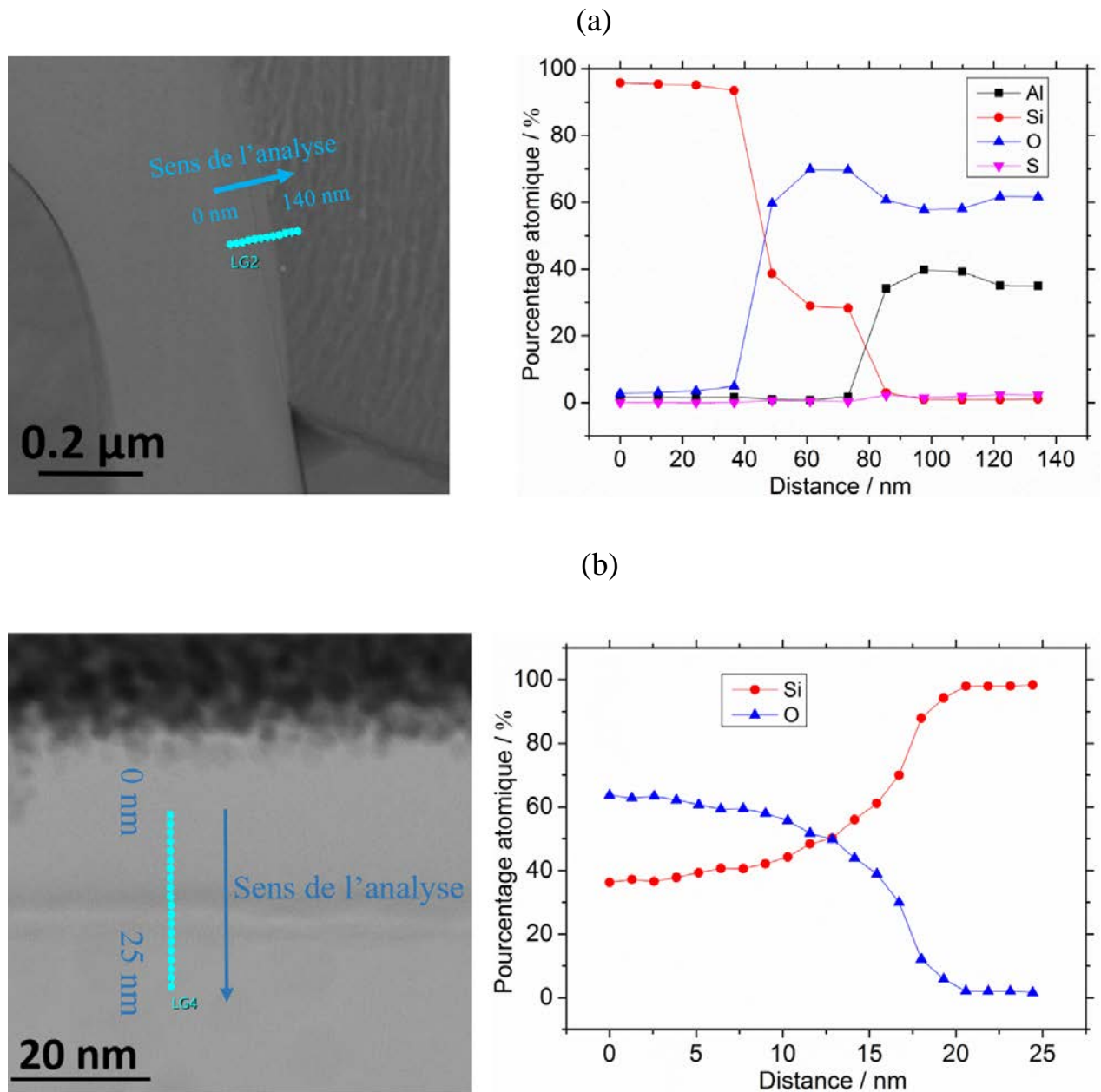


Figure III.9. Analyses ponctuelles des éléments chimiques présents (a) à l'interface Al_2O_3 -Si (b) et au-dessus du silicium qui débouche à travers la couche d'oxyde

Les analyses ponctuelles de l'interface silicium alumine (Figure III.9. a) montrent la présence d'une zone intermédiaire constituée à la fois de silicium et d'oxygène, dans des proportions compatibles avec une stœchiométrie proche de SiO_2 . De même, la partie supérieure du revêtement au niveau des lamelles de silicium à l'interface couche anodique/électrolyte (Figure III.9. b) montre également la présence simultanée de l'oxygène et du silicium dans des proportions compatibles avec les coefficients stœchiométriques du dioxyde de silicium SiO_2 . Une couche fine de silicium oxydé en SiO_2 est ainsi formée sous l'effet de la polarisation

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

anodique à l'interface Alumine - Silicium ainsi qu'à l'interface silicium électrolyte dont l'épaisseur dépend du potentiel d'anodisation.

III.2. Anodisation en milieu acide phosphorique

À l'échelle industrielle, l'anodisation en milieu acide phosphorique dilué est recommandée surtout avant la coloration des métaux traités notamment l'aluminium et ses alliages. Grâce au diamètre des pores du film anodique ainsi formé, supérieur à celui obtenu dans d'autres acides, le procédé du dépôt de colorant devient plus accessible.

Dans cette partie, les mécanismes d'anodisation de l'AS12 en milieu phosphorique seront analysés.

III.2.1. Comportement électrochimique de l'AS12 en milieu phosphorique

III.2.1.1. Etude voltampérométrique en milieu acide phosphorique

Une étude voltampérométrique à une vitesse de balayage de l'ordre de 6 V min^{-1} et à plusieurs concentrations de l'électrolyte $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ a été réalisée (Figure III.10).

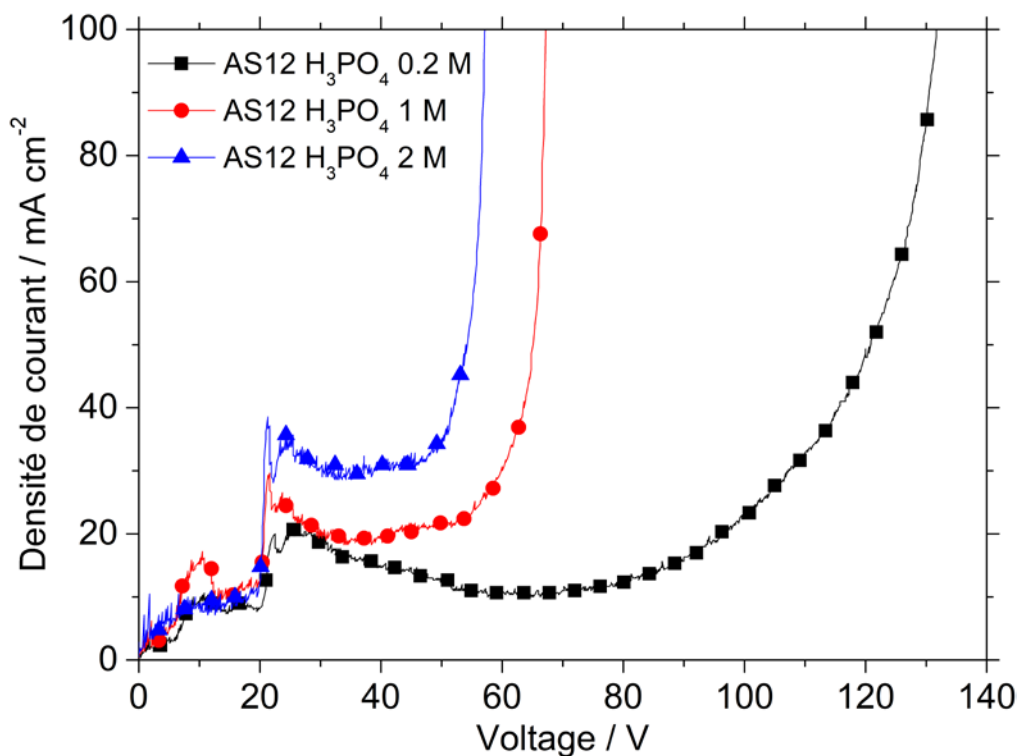


Figure III.10. Etude voltampérométrique de l'aluminium pur et de l'AS12 à une vitesse de balayage de 6 V min^{-1} en milieu H_3PO_4 à plusieurs concentrations

D'après l'étude voltampérométrique (Figure III.10), un premier palier est observé entre 7 V et 20 V. Puis, une augmentation de courant a lieu à partir de 20 V. Ensuite, au-delà de 20 V, un nouveau palier de stabilité de la densité de courant est enregistré.

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

Comme dans le cas de l'acide sulfurique, la limite de ce palier est dépendante de la concentration de l'électrolyte. Plus celui-ci est dilué, plus le mur de courant est décalé vers une tension critique plus élevée. Au-delà de cette tension, il s'agit d'une prédominance du phénomène d'oxydation de l'eau, accompagné d'un dégagement d'oxygène important causant la détérioration du revêtement anodique.

Ce comportement électrochimique à deux paliers de stabilité de courant en milieu acide phosphorique est spécifique pour l'AS12. Par ailleurs, pour des alliages moins alliés comme le 5567, un seul palier est observé : le courant augmente légèrement avant d'atteindre le mur anodique [75].

D'une manière générale, le domaine d'anodisation en milieu acide phosphorique est plus large qu'en milieu acide sulfurique. Par contre, en gardant la même concentration de l'électrolyte, l'apparition du mur de courant pour l'AS12 est marquée à une tension plus faible que pour un aluminium pur ou faiblement allié [75-76].

Dans la suite, le potentiel choisi pour élaborer des couches en milieu phosphorique correspond au deuxième palier de stabilité et est fixé à 40 V. En effet, ce potentiel permet l'étude potentiostatique de l'AS12 pour les trois concentrations mises en jeu.

III.2.1.2. Etude chronoamérométrique du procédé d'anodisation de l'AS12 à 40 V

Le suivi des densités de courant au cours de l'anodisation potentiostatique à 40 V a été enregistré (Figure III.11). Indépendamment de la concentration de l'électrolyte, deux phases ont été essentiellement observées. La première est caractérisée par un pic de densité de courant relativement intense. Ce pic est observé lors des premiers instants du procédé, jusqu'à 2 minutes. La deuxième phase correspond à une phase stationnaire marquée par une densité de courant stable tout au long de l'essai à partir du moment où l'équilibre entre la dissolution du métal et la croissance du film anodique est atteint. Cette évolution correspond à l'apparition du réseau nanoporeux de la couche d'oxyde. D'une manière générale, plus la concentration est élevée, plus la densité de courant enregistrée est élevée.

Pour la concentration la plus élevée de l'électrolyte spécifiquement, une réaugmentation de la densité de courant est observée après la phase de stabilisation et diverge progressivement vers un courant assez élevé. Ce phénomène peut être expliqué en se basant sur les courbes potentiodynamiques (Figure III.10). En effet, pour la solution électrolytique $[H_3PO_4] = 2 \text{ M}$, le potentiel imposé choisi est très proche de la limite de stabilité. C'est pourquoi une divergence est remarquée au niveau de la densité de courant au bout d'une certaine durée d'anodisation.

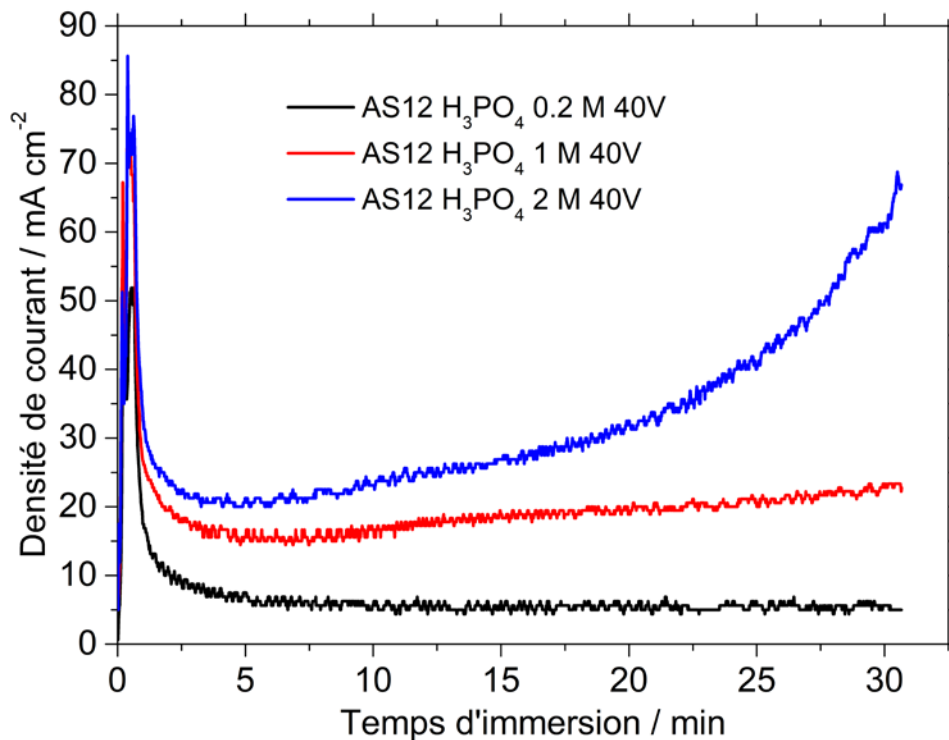


Figure III.11. Mesures chronoampérométriques lors de l'anodisation de l'AS12 à 40 V en milieu H₃PO₄ à plusieurs concentrations ; 0,2 M, 1 M et 2 M

III.2.2. Morphologie et composition des couches anodisées à la surface de l'AS12 en milieu acide phosphorique

Afin d'évaluer la morphologie des couches anodiques élaborées à la surface de l'AS12 en milieu phosphorique, des observations en surface au moyen du MEB ont été réalisées (Figure III.12). Ces observations dévoilent la structure du réseau poreux et sa répartition à la surface des films anodiques élaborés. De même que dans le cas de l'anodisation en milieu sulfurique, ce réseau est affecté par la concentration de l'électrolyte. La taille moyenne des pores augmente en augmentant la concentration du bain électrolytique. En effet, elle passe de 65 nm pour [H₃PO₄] = 0,2 M (Figure III.12.a) à 95 nm pour [H₃PO₄] = 2 M (Figure III.12.c) (Tableau III.3), une taille nettement supérieure à celle retrouvée en milieu acide sulfurique. En plus du réseau poreux, l'électrolyte peut engendrer des modifications au niveau de la morphologie superficielle du revêtement : plus la concentration est élevée, plus la présence de débris associés à la destruction du film d'oxyde en surface est importante.

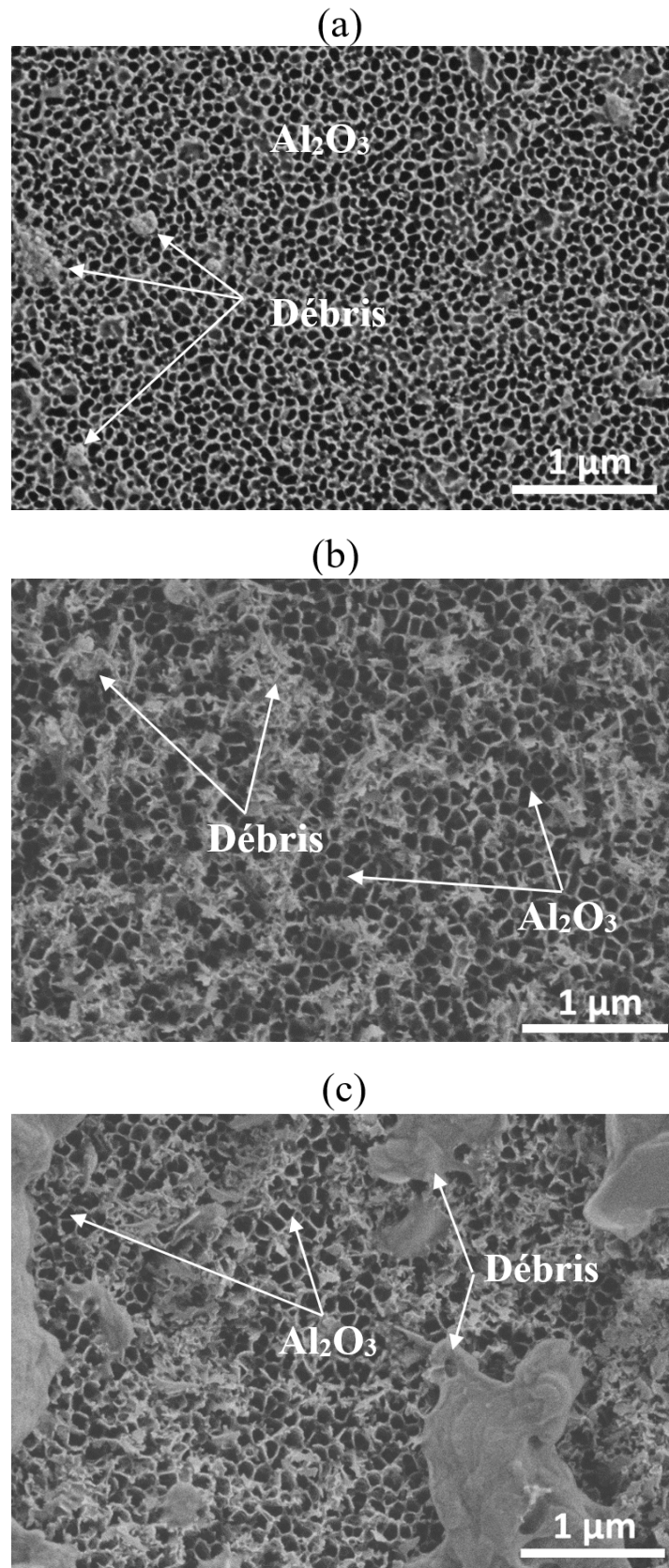


Figure III.12. Morphologies des surfaces des revêtements formés par anodisation pendant 30 minutes à 40 V (a) ASI2 en H_3PO_4 0,2 M, (b) ASI2 en H_3PO_4 1 M et (c) ASI2 en H_3PO_4 2 M

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

Tableau III.3. Taille moyenne des pores observées à la surface des couches d'oxyde développées sur l'AS12 en milieu acide phosphorique

	Taille moyenne des pores (nm)
0,2 M	60 à 70
1 M	80 à 90
2 M	90 à 100

En plus du réseau poreux, la vue générale de la couche d'oxyde formée à la surface de l'AS12 (Figure III.13) révèle la présence de baguettes métalliques en silicium.

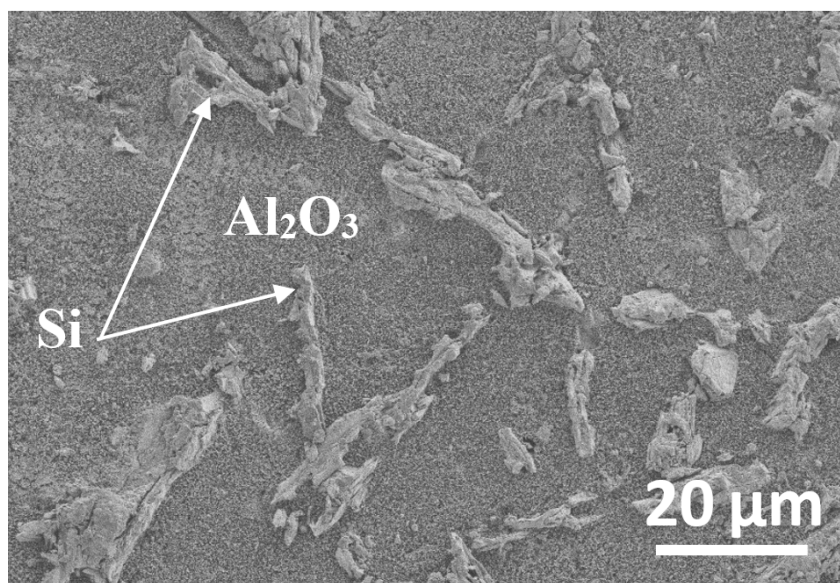


Figure III.13. Micrographie générale à la surface de l'AS12 anodisé en milieu acide phosphorique

Afin d'acquérir une analyse plus complète sur la morphologie et la composition de la couche d'oxyde formée en milieu acide phosphorique à la surface de l'AS12, des micrographies MEB en coupe ont été réalisées (Figure III.14).

Comme dans le cas de l'anodisation en milieu sulfurique, les lamelles de silicium se retrouvent incorporées dans la couche anodique d'alumine surmontant la matrice riche en aluminium. Mais elles sont surmontées en surface d'une couche d'oxyde d'une épaisseur d'environ 500 nm pour une anodisation à 40 V de 30 minutes dans H₃PO₄ à 0,2 M.

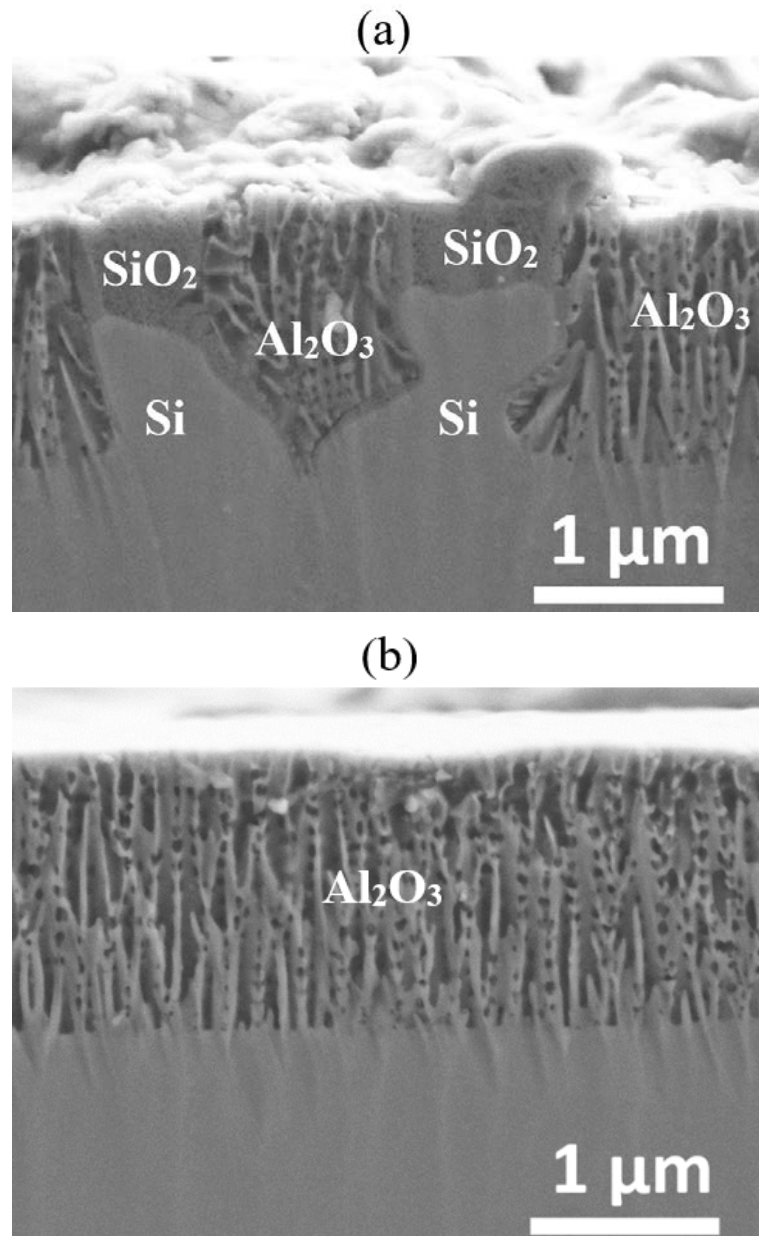


Figure III.14. Morphologie en coupe de la couche d'oxyde formée par anodisation sur AS12 à 40 V pendant 30 minutes, (a) en milieu H₃PO₄ 0,2 M et (b) en milieu H₃PO₄ 2 M

Généralement, l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue par anodisation en milieu acide phosphorique est plus faible que celle obtenue par anodisation en milieu acide sulfurique, comme c'est le cas pour l'aluminium faiblement alliés [71] ou pour l'AS12 (Figure III.7 et Figure III.14). Contrairement à l'anodisation en milieu acide sulfurique, la concentration de l'électrolyte pour l'anodisation de l'AS12 en milieu acide sulfurique n'améliore pas la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée. En effet, pour une durée d'anodisation de 30 minutes à un potentiel imposé de 40 V, l'épaisseur du revêtement formé est de l'ordre de 2 µm pour H₃PO₄ 0,2 M et H₃PO₄ 2 M (Figure III.14.a et b).

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

III.3. Bilan du procédé de l'anodisation de l'AS12 en milieu acide

III.3.1 Mécanismes et gammes d'anodisation en milieu acide

Quels que soient la nature et la concentration de l'électrolyte, 2 paliers d'anodisation sont observés. Ces deux paliers sont séparés par une limite autour de 20 V qui visiblement correspond à une modification dans le comportement électrochimique du silicium (Figure III.1). En se plaçant sur ces deux paliers, l'anodisation est exécutable en mode potentiostatique. En effet, afin d'éviter la détérioration de la couche d'oxyde formée, il est indispensable de procéder à l'anodisation sous des tensions imposées inférieures à la tension du mur de courant. À partir de cette tension critique, l'oxydation de l'eau est favorisée suite à la conductivité acquise par le film anodique. En conséquence, des bulles d'oxygène se forment au niveau de l'interface revêtement/ électrolyte causant la dégradation de la couche formée. Généralement, cette tension dépend de plusieurs facteurs ; l'alliage, la nature de l'électrolyte et sa concentration.

Dans le cas de l'anodisation sulfurique de l'AS12, la présence du silicium dans la matrice du matériau ne décale pas le mur de courant pour cet alliage par rapport à l'aluminium pur (Figure III.1). Par contre, pour l'anodisation de l'AS12 en milieu acide phosphorique, la gamme d'anodisation est plus restreinte que celle observée pour les alliages d'aluminium faiblement allié [71] (Figure III.10).

D'une manière générale, la gamme d'anodisation est plus large dans le cas de l'anodisation en milieu acide phosphorique que ce soit pour l'AS12 ou pour un aluminium pur ou faiblement allié (Figure III.2) (Figure III.10) [71]. De plus, elle est affectée par la concentration de l'électrolyte : plus l'électrolyte est concentré, plus la gamme d'anodisation est restreinte que ce soit en milieu acide sulfurique ou acide phosphorique (Figure III.2) (Figure III.10).

III.3.2. Morphologie des couches d'oxyde formées en milieu acide

Dans le cas de l'anodisation de l'AS12 en milieu acide sulfurique, la couche d'oxyde résultante dépend essentiellement de la concentration de l'électrolyte et du potentiel imposé d'anodisation. Pour la couche globale en alumine, une augmentation de la concentration de l'électrolyte ou du potentiel d'anodisation implique une augmentation de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde ainsi qu'un élargissement de pores à la surface de la couche d'oxyde.

Quant à la couche barrière, elle n'est pas affectée par la concentration de l'électrolyte. Par contre, le changement du potentiel d'anodisation engendre une modification de son épaisseur : en augmentant ce potentiel de 15 V à 25 V, l'épaisseur de la couche barrière passe de 15 nm à 25 nm (Figure III.8.a' et b').

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

D'autre part, les lamelles de silicium de l'AS12 sont partiellement oxydées : une couche fine se développe à l'interface alumine/silicium et à l'interface électrolyte/silicium au-dessus des lamelles de silicium. L'apparition de cette couche d'oxyde explique non seulement la non dissolution du silicium dans la couche anodique mais aussi le mécanisme d'anodisation lent du silicium. L'épaisseur de cette couche dépend essentiellement du potentiel imposé : pour un potentiel de 15 V, la couche en SiO_2 ne dépasse pas 20 nm ; par contre, pour un potentiel de 25 V, elle peut aller jusqu'à 100 nm (Figure III.8.a et b). D'une manière générale, le revêtement formé à la surface de l'AS12 en milieu phosphorique semble limité en épaisseur par rapport à celui formé en milieu acide sulfurique. Par contre, les pores à la surface sont plus larges dans le cas d'oxydation phosphorique.

Sur la figure III.15, une illustration de la couche d'oxyde développée à la surface de l'AS12 en milieu acide est schématisée.

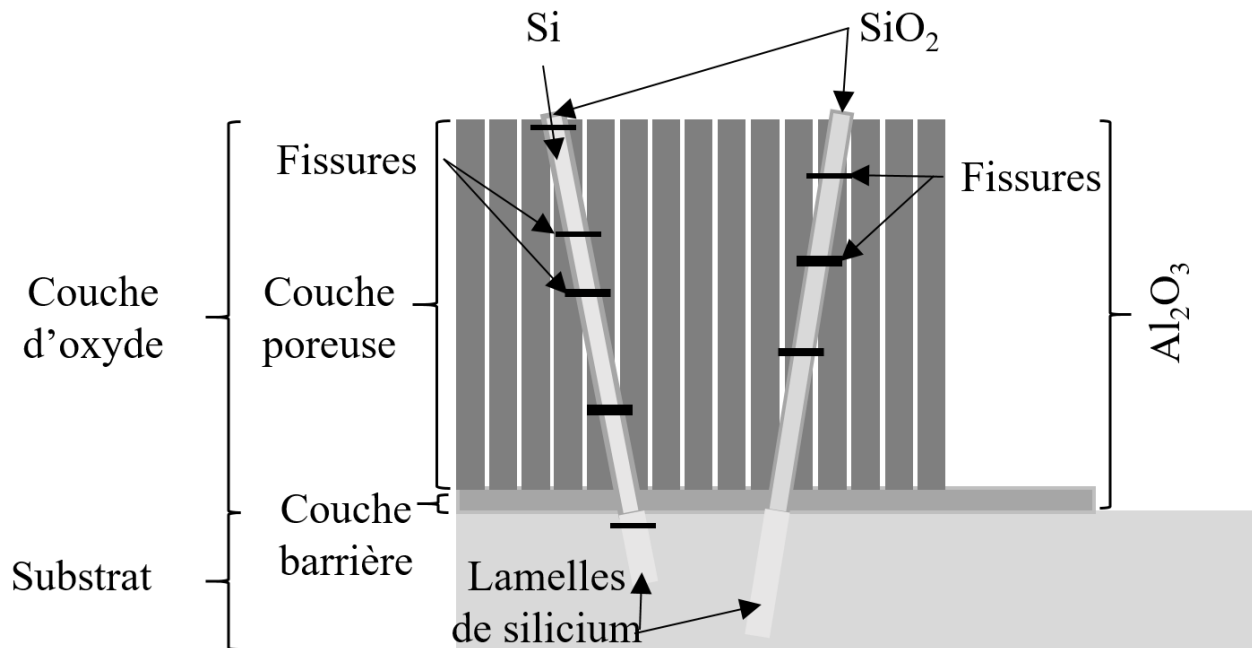


Figure III.15. Représentation schématique de la couche anodisée formée à la surface de l'alliage AS12 par anodisation en milieu acide

III.3.3. Efficacité du procédé d'anodisation

En général, l'efficacité du procédé d'anodisation peut être évaluée en calculant le rendement d'anodisation, un rendement issu de la comparaison entre l'épaisseur des couches d'oxyde et la densité de courant en régime stationnaire et exprimé suivant l'équation suivante :

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

$$\eta = (\rho * d * 6F * 100) / (j * t * M)$$

Équation III.1

Où ' ρ ' est la densité de l'alumine ($\rho = 3,4 \text{ g cm}^{-3}$), ' d ' est l'épaisseur de la couche anodisée (cm), ' F ' la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$), ' j ' la densité du courant d'anodisation moyenne après stabilisation (A cm^{-2}), ' t ' le temps d'anodisation (s) et ' M ' la masse molaire de l'alumine ($M = 102 \text{ g.mol}^{-1}$).

Vu que le revêtement n'est pas composé uniquement d'alumine, une modification est proposée sur l'équation III.1. En effet, la couche d'oxyde dans le cas de l'anodisation en milieu acide sulfurique est composée à peu près de 80 % d'alumine. Le reste de la couche (20 %) représente majoritairement la surface des pores et la présence de lamelles de silicium partiellement oxydées à travers la couche formée (II.1.3. Morphologie des couches d'oxyde). Dans le cas de l'anodisation en milieu acide phosphorique, la couche d'oxyde est composée à peu près de 70 % d'alumine et le reste (silicium + pores) de 30 % vue la taille de pores plus large. Par la suite l'équation exprimant le rendement d'anodisation devient ainsi :

$$\eta = (0,8 * \rho * d * 6F * 100) / (j * t * M) \text{ (acide sulfurique)}$$

Équation III.2

$$\eta = (0,7 * \rho * d * 6F * 100) / (j * t * M) \text{ (acide phosphorique)}$$

Équation III.3

Tableau III.4. Rendement d'anodisation de l'AS12

	Rendement d'anodisation η (%)
AS12 en H ₂ SO ₄ 0,2 M 15 V	38
AS12 en H ₂ SO ₄ 1 M 15 V	89
AS12 en H ₂ SO ₄ 2 M 15 V	95
AS12 en H ₂ SO ₄ 0,2 M 25 V	89
AS12 en H ₂ SO ₄ 1 M 25 V	90
AS12 en H ₃ PO ₄ 0,2 M 40 V	30
AS12 en H ₃ PO ₄ 1 M 40 V	10
AS12 en H ₃ PO ₄ 2 M 40 V	5

Le rendement faradique d'anodisation varie selon plusieurs facteurs : nature de l'électrolyte, concentration de l'électrolyte, le potentiel imposé.

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

Généralement, les rendements calculés en cas de l'anodisation en milieu sulfurique sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus en milieu phosphorique.

Dans le cas de l'anodisation en milieu phosphorique, plus la concentration est élevée, plus le rendement est faible car l'épaisseur du revêtement semble être limitée.

Par contre, dans le cas de l'oxydation sulfurique, plus la concentration est élevée, meilleur est le rendement. Néanmoins, ce rendement reste toujours inférieur à 100 %. Cet écart est essentiellement dû à l'oxydation de l'eau, à la présence du silicium dans la matrice du substrat et à la dissolution partielle de l'aluminium et des précipités intermétalliques.

Malgré l'évolution remarquable au niveau des cinétiques de croissance grâce à l'augmentation de la tension d'anodisation de 15 V à 25 V (Tableau III.1), les rendements d'anodisation ne sont pas toujours améliorés. En effet, dans le cas d'une concentration assez diluée $[H_2SO_4] = 0,2 \text{ M}$, en augmentant le potentiel imposé, le rendement faradique augmente. L'augmentation du potentiel imposé engendre à la fois une cinétique de croissance plus rapide ainsi qu'une amélioration remarquable au niveau du rendement faradique d'anodisation. Par contre, avec l'usage d'un électrolyte relativement concentré $[H_2SO_4] = 1 \text{ M}$, le rendement d'anodisation demeure pratiquement invariable en passant d'une tension de mise en œuvre de 15 V à 25 V malgré le cinétique de croissance clairement plus rapide (Tableau III.1 et 4). Ceci est dû à la densité de courant nettement supérieure par rapport aux autres conditions de mise en œuvre (Figure III.3). Le rapprochement du mur de courant à un potentiel de l'ordre de 25 V est à l'origine de cette hausse de densité de courant. A ce potentiel, l'alliage est à la limite du deuxième palier de stabilité exécuté autour de 25 V (Figure III.12).

III.4. Conclusions

L'anodisation de l'AS12 en milieux acide sulfurique et acide phosphorique implique une couche d'oxyde duplex composée d'alumine et de silicium partiellement oxydé. Pour la couche d'alumine, ses caractéristiques principales (épaisseur/ taille de pores) dépendent de la nature de l'électrolyte, de sa concentration et de la tension d'anodisation : Une augmentation de la concentration de l'électrolyte ou du potentiel d'anodisation engendre une couche plus épaisse et une taille de pores plus large. Par contre, il est à noter que les épaisseurs du film anodique sont nettement supérieures pour l'anodisation sulfurique et la taille de pores est relativement supérieure pour l'anodisation phosphorique. Pour les lamelles de silicium, la couche d'oxyde formée dessus est plus épaisse dans le cas de l'anodisation phosphorique. Dans le cas de l'anodisation sulfurique, son épaisseur dépend du potentiel d'anodisation.

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

D'une manière générale, à partir d'une certaine épaisseur, plus la couche anodique est épaisse, plus elle contient de fissures due au silicium métallique qui la traverse, ce qui pourrait diminuer sa tenue à la corrosion. C'est pourquoi un compromis entre l'épaisseur et l'obtention d'un minimum de fissures a été cherché. Par ailleurs, l'épaisseur choisie pour la suite des travaux est de 15 μm pour les conditions d'anodisation : H_2SO_4 1 M 15 V 90 minutes.

Chapitre III : Anodisation en milieu acide

Références bibliographiques

[69] TARDELLI, J., *Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74: approche multi-échelle de matériaux polyphasés*. 2012. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

[70] SAENZ DE MIERA, M., CURIONI, M., SKELDON, P., *et al.* Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. *Surface and interface analysis: An international journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 2010, vol. 42, no 4, p. 241-246.

[71] MOTT, N. F. The theory of the formation of protective oxide films on metals.—III. *Transactions of the faraday society*, 1947, vol. 43, p. 429-434.

[72] HARING, H. E. The mechanism of electrolytic rectification. *Journal of the electrochemical society*, 1952, vol. 99, p. 30-37.

[73] CHARLESBY, A. Ionic Current and Film Growth of Thin Oxide Layers on Aluminium. *Proceedings of the physical society. Section B*, 1953, vol. 66, p. 317.

[74] HUNTER, M. S. et FOWLE, P. Determination of barrier layer thickness of anodic oxide coatings. *Journal of the electrochemical society*, 1954, vol. 101, p. 481-485.

[75] GASCO-OWENS, A., VEYS-RENAUX, D., CARTIGNY, V., *et al.* Large-pores anodizing of 5657 aluminum alloy in phosphoric acid: an in-situ electrochemical study. *Electrochimica acta*, 2021, vol. 382, p. 138303.

[76] ONO, S. et MASUKO, N., Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum. *Surface and coatings technology*, 2003, vol. 169, p. 139-142.

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

Sommaire

IV.1. Anodisation de AS12 en milieu KOH.....	93
IV.1.1. Étude voltampérométrique sur une large gamme de potentiel	93
IV.1.2. Morphologie de l'interface formée en milieu KOH	95
IV.2. Anodisation microarc : étude du milieu électrolytique	100
IV.2.1. Effet des additifs dans la solution électrolytique sur le comportement électrochimique de l'AS12.....	100
IV.2.1. Morphologie des couches d'oxyde formées par anodisation micro-arc à la surface de l'AS12.....	102
IV.3. Anodisation microarc : étude en régime pulsé	105
IV.3.1. Etude électrochimique	105
IV.3.1. Cinétique de croissance et morphologie des couches anodiques élaborées en régime pulsé bipolaire	107
IV.4. Discussion	109
IV.4.1. Mécanisme de croissance et spécificité de l'alliage AS12	109
IV.4.2. Effet des additifs	109
IV.4.3. Bilan.....	110
Références bibliographiques.....	112

Liste des figures

Figure IV.1. Étude voltampérométrique à une vitesse de balayage de $10 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$ en milieu $[\text{KOH}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de l'aluminium pur, du silicium pur et de l'AS12 (a) 0 V - 600 V et (b) 0 V - 90 V.....	94
Figure IV.2. Observations de la section transversale STEM et cartographie EDS de la couche anodisée dans l'électrolyte KOH jusqu'à 40 V (vitesse de balayage : $10 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$) de l'Al (a) (Al en vert et O en bleu), et de l'alliage AS12 (b) (Si en rouge, O en bleu).....	95
Figure IV.3. Circuit électrique équivalent modélisant le comportement dans un électrolyte [83]	96
Figure IV.4. Représentations de Bode des mesures EIS effectuées dans K_2SO_4 0,5 M après anodisation dans KOH $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ jusqu'à 10V-25V-50V avec une vitesse de balayage de $10 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$ sur (a) Al pur et (b) AS12	97
Figure IV.5. (a) Exemple d'ajustement des données expérimentales et (b) évaluation de l'épaisseur de la couche barrière sur les premières étapes de l'anodisation.....	98
Figure IV.6. (a) Balayages potentiodynamiques réalisés sur l'alliage AS12 avec une vitesse de balayage de $10 \text{ V} \cdot \text{min}^{-1}$ sur la gamme 0-600 V, (b) Évolution de la tension pendant un processus d'anodisation de 20 min réalisé à $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans différents électrolytes : électrolyte de référence KOH $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (KOH), KOH $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 10^{-2} M (KOH+ Na_2SiO_3), KOH $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{KF}$ 10^{-3} M (KOH+KF) et KOH $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ $10^{-2} \text{ M} + \text{KF}$ 10^{-3} M (KOH+ Na_2SiO_3 +KF).....	101
Figure IV.7. Observations SEM de l'AS12 anodisé pendant 20 min sous $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$: (a) morphologie typique de la surface ; (b) coupe transversale de la couche anodique développée dans 0,025 M KOH + 0,01 M Na_2SiO_3 ; (c) 0,025 M KOH + 0,001 M KF ; (d) 0,025 M KOH + 0,01 M Na_2SiO_3 + 0,001 M KF.....	103
Figure IV.8. Morphologie détaillée de la couche anodique interne formée dans KOH 0,025 M + Na_2SiO_3 0,01 M + KF 0,001 M.....	104
Figure IV.9. Caractérisation élémentaire EDX de la couche anodisée formée dans KOH 0,025 M + Na_2SiO_3 0,01 M + KF 0,001 M : (a) observation BSE, (b) Al, (c) Si, (d) F	104
Figure IV.10. Anodisation galvanostatique en milieu alcalin KOH + Na_2SiO_3 + KF à plusieurs rapports de charges anodique cathodique et à une densité de courant $J = + / - 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	105
Figure IV.11. Réponse en courant en mode galvanostatique avec un régime de courant pulsé pour un rapport de charge $Q_a / Q_c = 1$	106
Figure IV.12. Cinétique de croissance de l'AS12 anodisé en mode OMA pulsé $Q_a / Q_c = 1$ dans un électrolyte KOH + Na_2SiO_3 + KF	107
Figure IV.13. Morphologie des surfaces de la couche d'oxyde formée par anodisation micro-arc en milieu KOH + Na_2SiO_3 + KF et $j = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (a) OMA continu 30 minutes (b) OMA pulsé $Q_a / Q_c = 1$ 70 minutes.....	108
Figure IV.15 Représentation schématique de la couche anodisée formée à la surface de l'alliage AS12 par anodisation microarc en milieu KOH + Na_2SiO_3 + KF	110

Listes des tableaux

Tableau IV.1. Paramètres électriques du circuit équivalent (Figure IV.4.b) utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux de l'impédance (Figure IV.3)	98
Tableau IV.2. Épaisseurs des revêtements obtenus en mode OMA pulsé	107

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

De point de vue du principe, l'anodisation de l'aluminium en milieu alcalin est comparable à celle en milieu acide. Mais les interfaces électrochimiques en milieu alcalin permettent l'utilisation de tensions beaucoup plus élevées [27,35,77]. D'une manière générale, les tensions appliquées en milieu basique de l'aluminium et ses alliages dépassent la tension de claquage diélectrique de l'interface liquide/ métal. Ainsi, un phénomène de décharges électriques peut se produire. Par conséquent, la formation d'une couche anodique compacte est possible par un procédé appelé Oxydation Micro-Arcs OMA [27,35,77].

Dans cette partie, le comportement électrochimique de l'AS12 en milieu alcalin sera étudié sur une large plage de potentiel (0 V -600 V) en comparaison avec l'aluminium pur en régime continu et en régime pulsé. Les morphologies des couches ainsi formées par anodisation seront exploitées.

IV.1. Anodisation de AS12 en milieu KOH

IV.1.1. Étude voltampérométrique sur une large gamme de potentiel

Afin de mieux comprendre le comportement électrochimique de l'alliage étudié AS12, son comportement électrochimique a été investigué par une étude voltampérométrique sur une large gamme de potentiels (0 - 600 V) dans un électrolyte de référence composé d'hydroxyde de potassium ($[KOH] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) et comparé aux comportements de l'aluminium pur et du silicium pur (Figure IV.1)

Comme pour les alliages d'aluminium faiblement alliés [78], le domaine d'anodisation en milieu alcalin est limité à haute tension par un potentiel critique défini par un « mur de courant ». Ce potentiel critique est largement plus élevé qu'en milieu acide. En effet, dans le cas de l'aluminium pur traité en électrolyte à base d'hydroxyde de potassium $[KOH] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, ce potentiel se situe autour de 450 V. Ce mur de courant est également observé pour l'AS12 anodisé, les deux courbes se superposant à partir de 500 V (Figure IV.1.a). Ce phénomène traduit une perturbation électrochimique à l'interface métal/ électrolyte : physiquement, la couche d'oxyde devient conductrice d'électrons et l'oxydation de l'eau qui en résulte à l'interface génère un important dégagement d'oxygène.

Avant le mur de courant, un phénomène appelé claquage diélectrique est détecté visuellement [79]. Les étincelles apparaissent à la surface du métal à un potentiel de 360 V pour l'aluminium pur et autour de 350 V pour l'AS12, marquant le début du régime d'anodisation du microarc.

Sur la plage de 0 à 90 V, le comportement électrochimique de l'AS12 diffère considérablement de celui de l'aluminium pur et du silicium pur (Figure IV.1.b). En effet, l'aluminium pur et le silicium pur restent passifs entre 0 et 90 V avec une densité de courant anodique inférieure à 5

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

mA cm^{-2} , alors que dans le cas de l'alliage AS12, suite à la phase de passivation pour une tension inférieure à 15 V, une première légère augmentation conduit à une stabilisation autour de 15 mA cm^{-2} dans un premier temps. Puis, une deuxième augmentation est enregistrée entre 60 V et 200 V. Au-delà de 200 V, la densité de courant reste comprise entre 120 et 150 mA cm^{-2} jusqu'au mur de courant final, soit une densité de courant multipliée par cinquante par rapport à celle récupérée sur l'aluminium pur.

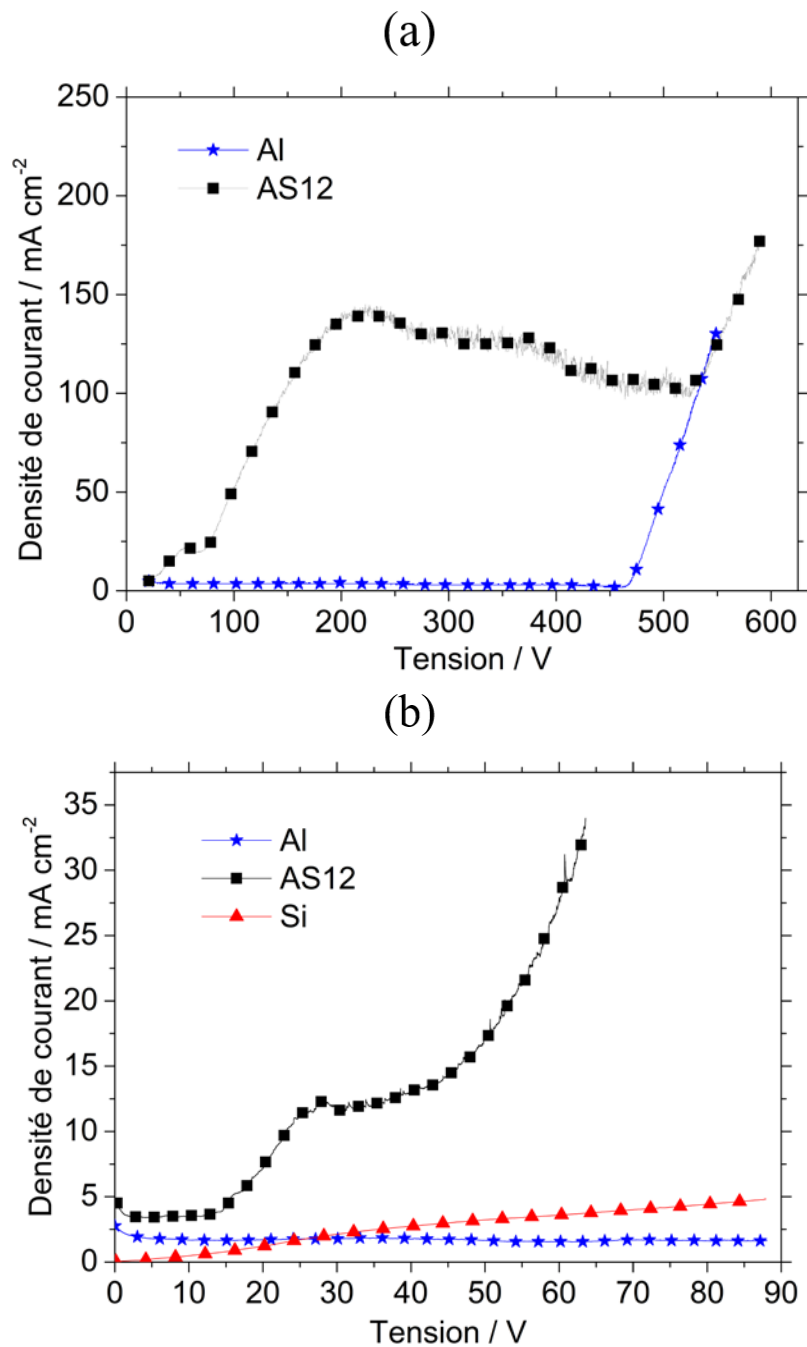


Figure IV.1. Étude voltampérométrique à une vitesse de balayage de 10 V.min^{-1} en milieu $[\text{KOH}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de l'aluminium pur, du silicium pur et de l'AS12 (a) 0 V - 600 V et (b) 0 V - 90 V

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

IV.1.2. Morphologie de l'interface formée en milieu KOH

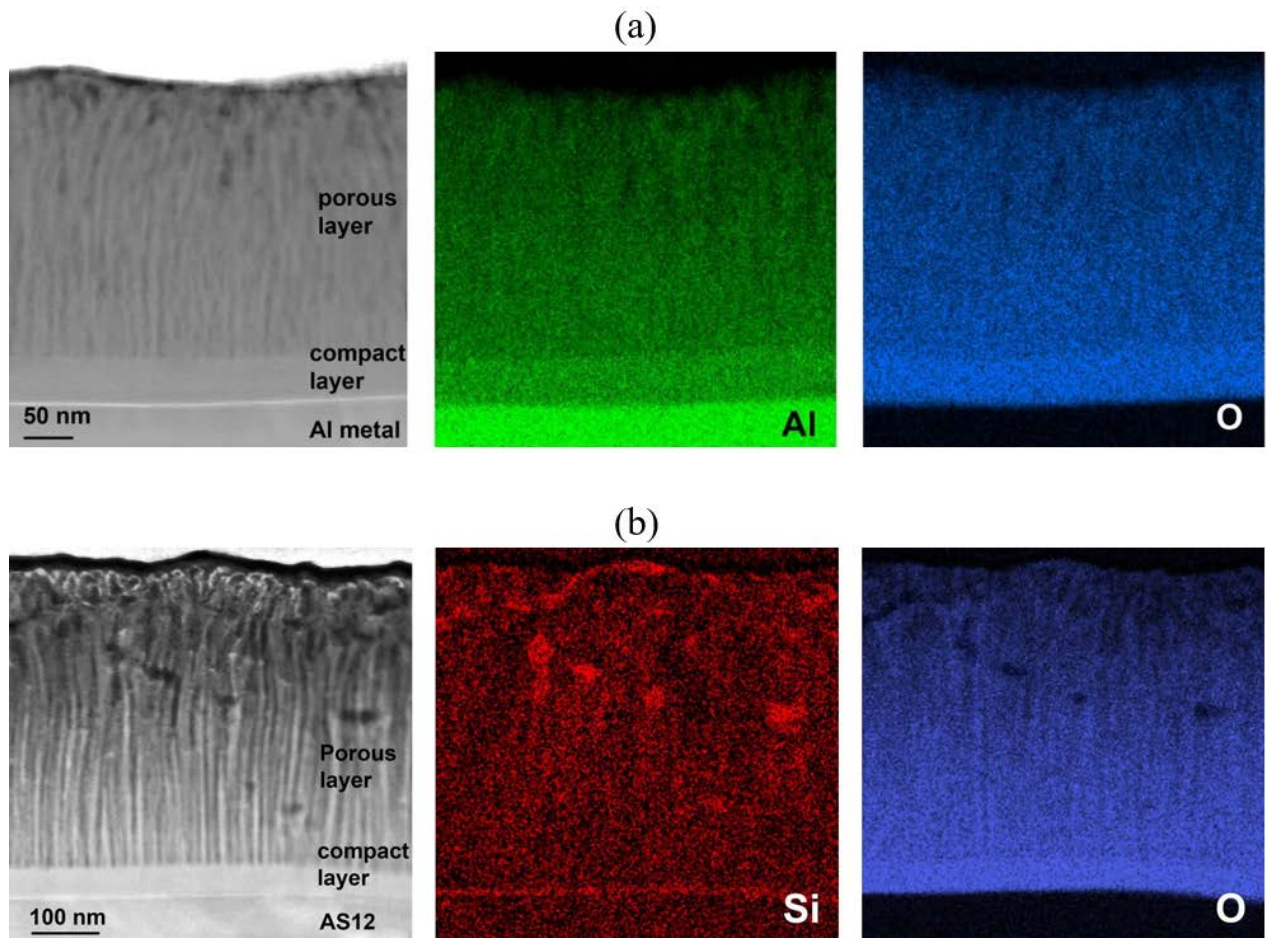


Figure IV.2. Observations de la section transversale STEM et cartographie EDS de la couche anodisée dans l'électrolyte KOH jusqu'à 40 V (vitesse de balayage : 10 V min^{-1}) de l'Al (a) (Al en vert et O en bleu), et de l'alliage AS12 (b) (Si en rouge, O en bleu).

Afin de mieux comprendre les spécificités de l'anodisation de l'alliage AS12, en particulier par rapport à l'aluminium pur, une caractérisation de l'interface substrat/oxyde aux premiers stades du traitement est effectuée à l'aide d'une observation des films anodiques en coupe par MET (Figure IV.2) sur la matrice à base d'aluminium des deux échantillons anodisés jusqu'à 40 V (rampe 0 – 40 V) dans un électrolyte KOH $2,5 \cdot 10^{-2}$ M. Pour les deux échantillons, la morphologie globale du revêtement est comparable : Il s'agit d'une couche barrière fine et compacte en contact avec le métal, surmontée par une couche poreuse plus épaisse (Figure IV.2.a et Figure IV.2.b). Une structure duplex est ainsi développée (comme en milieu acide). La partie barrière en contact avec le substrat a une épaisseur d'environ 45 nm pour l'aluminium pur et 35 nm pour l'AS12. Sa composition est celle d'un oxyde d'aluminium (Figures IV.2.a et b). Cette couche est compacte et composée de petites nanoparticules (5 à 10 nm) dans une matrice amorphe. Au-dessus, une couche colonnaire cristallisée d'environ 440 nm pour

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

l'échantillon en AS12 et de 280 nm pour l'échantillon en aluminium pur est visible (Figure IV.2.a et b). Les analyses EDS en cartographies révèlent que les couches colonnaires sont essentiellement composées d'oxygène et d'aluminium (Figures IV.2). Cependant, dans le cas spécifique de l'alliage AS12, la cartographie EDS du signal Si montre que les colonnes contiennent également du silicium à l'intérieur des colonnes (moins de 5% at%) et entre les colonnes sous forme de nanoparticules de Si métalliques pures (Figure IV.2.b) de taille 5 à 20 nm. De plus, des atomes de Si semblent s'accumuler à l'interface entre le métal et la couche interne d'oxyde d'aluminium.

Afin d'estimer l'évolution de la morphologie et dans le but de mieux interpréter les mécanismes d'anodisation ayant lieu, l'étude du comportement électrochimique des films d'oxyde développés lors des premières phases du procédé a été effectué. Il s'agit ainsi de mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisées *ex situ* en milieu non agressif K_2SO_4 0,5 M sur des revêtements formés à travers des rampes anodiques jusqu'à 10 V, 25 V, et 50 V en milieu KOH $2,5 \cdot 10^{-2}$ M en mode potentiodynamique. [24].

Pour ce faire, les spectres d'impédance sont modélisés grâce à l'utilisation de circuits électriques équivalents (Figure IV.3). En effet, les circuits élaborés reflètent les caractéristiques morphologiques ainsi que les phénomènes physico-chimiques ayant lieu à l'interface matériau/électrolyte.

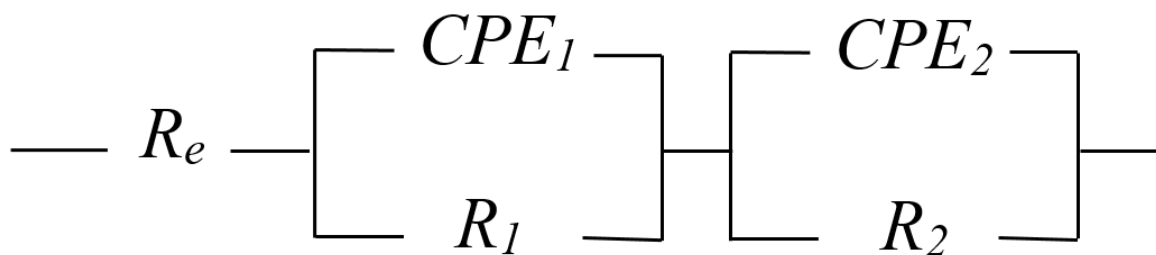


Figure IV.3. Circuit électrique équivalent modélisant le comportement dans un électrolyte
[83]

Les résultats sur l'aluminium pur et l'AS12 (Figure IV.4.a) et (Figure IV.4.b) révèlent une réponse d'impédance complexe à deux constantes de temps indépendamment de la nature du matériau et de la tension anodique finale mise en jeu. Cette réponse électrochimique peut être analysée grâce à un circuit équivalent composé de deux boucles d'une capacité et d'une résistance série (Figure IV.5.a).

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

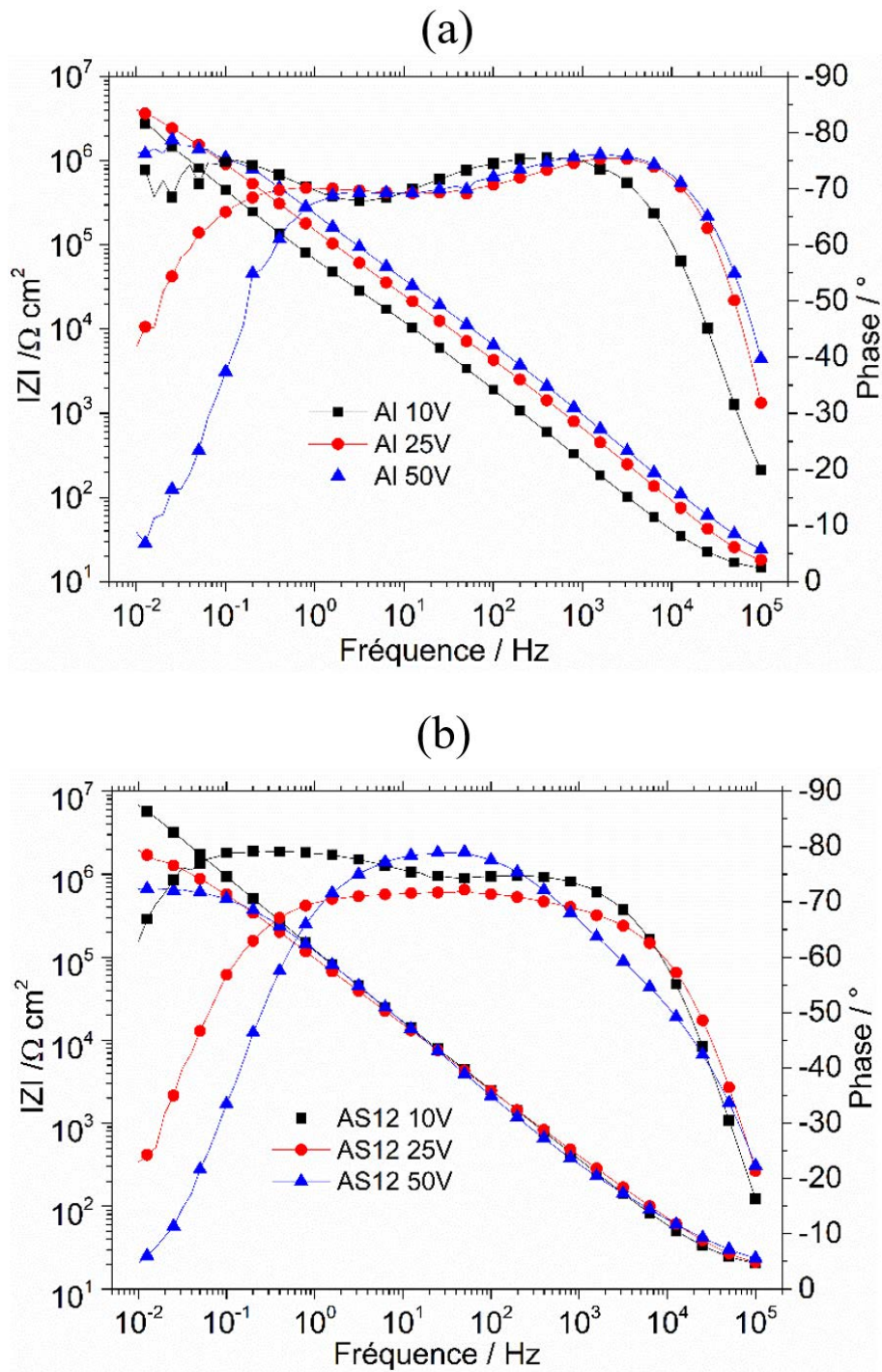


Figure IV.4. Représentations de Bode des mesures EIS effectuées dans $\text{K}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$ après anodisation dans $\text{KOH } 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ jusqu'à 10V-25V-50V avec une vitesse de balayage de 10 V min^{-1} sur (a) Al pur et (b) AS12

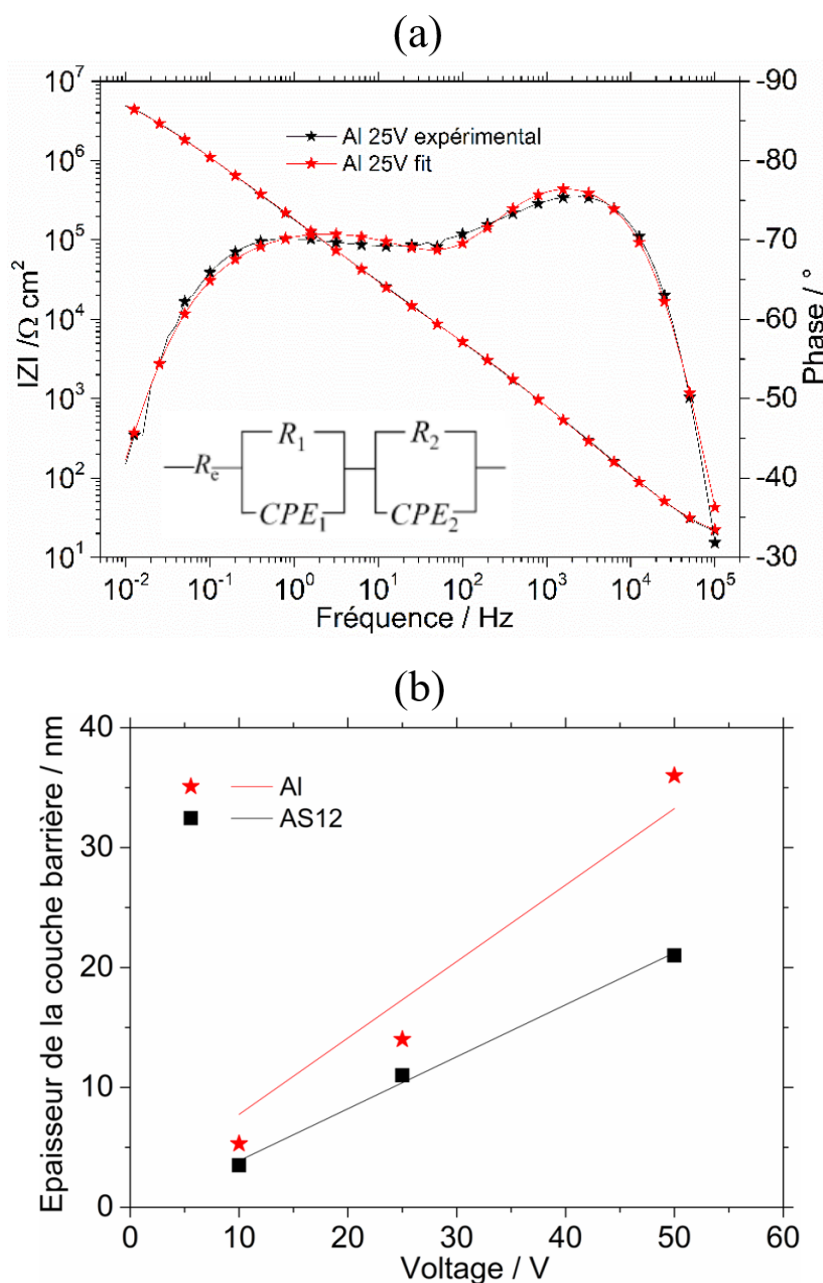


Figure IV.5. (a) Exemple d'ajustement des données expérimentales et (b) évaluation de l'épaisseur de la couche barrière sur les premières étapes de l'anodisation

Tableau IV.1. Paramètres électriques du circuit équivalent (Figure IV.4.b) utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux de l'impédance (Figure IV.3)

		R_e $\Omega \text{ cm}^2$	R_1 $\Omega \text{ cm}^2$	Q_1 $\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	n_1	R_2 $\Omega \text{ cm}^2$	Q_2 $\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$	n_2	d_B nm
Al	10 V	12	$1.1 \cdot 10^4$	$5.7 \cdot 10^{-6}$	0.84	$1.5 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	0.87	5.3
	25 V	11	$3.9 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.94	$6.8 \cdot 10^6$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	0.83	14
	50 V	14	$7.2 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	0.88	$1.7 \cdot 10^6$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	0.86	36
AS12	10 V	18	$2.5 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	0.76	$2.5 \cdot 10^7$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	0.89	3.5
	25 V	17	$6.3 \cdot 10^1$	$8.9 \cdot 10^{-6}$	0.74	$2.0 \cdot 10^6$	$7.3 \cdot 10^{-7}$	0.80	11
	50 V	19	$2.2 \cdot 10^1$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	0.82	$6.8 \cdot 10^5$	$5.3 \cdot 10^{-7}$	0.82	21

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

Les paramètres électriques déduits de l'ajustement des données expérimentales complètes sont rassemblés (Tableau IV.1).

- D'une manière générale, R_e est attribuée à la résistance de l'électrolyte [84]. Par ailleurs, elle est indépendante des autres paramètres expérimentaux.
- Quant à la première boucle, CPE_2 et R_2 peuvent être attribuées aux phénomènes électrochimiques se produisant dans la partie compacte interne de la couche anodique, où R_2 correspond à la résistance de transfert de charge à travers la couche barrière interfaciale. Cette résistance est comparable sur l'aluminium pur et AS12 pour les faibles potentiels d'anodisation, autour de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 10 V par exemple. Puis, pour des potentiels plus élevés, elle subit une diminution pour les deux métaux, plus significativement dans le cas de l'AS12. L'élément à phase constante CPE_2 est défini par son impédance complexe Z_{CPE} , qui est exprimée suivant cette relation :

$$Z_{CPE} = [Q_2(i\omega)^{n_2}]^{-1}$$

Équation IV.1

Avec ω la fréquence angulaire, Q_2 et n_2 les paramètres CPE_2 .

Cette impédance est utilisée pour décrire le comportement diélectrique de la couche barrière interne. En effet, une valeur de capacité effective (C_{eff}) peut être déduite des paramètres d'impédance CPE_2 et ensuite liée à l'épaisseur de la couche barrière d_B selon la relation suivante [85-86] :

$$C_{\text{eff}} = Q_2^{1/n_2} R_2^{(1-n_2)/n_2} = \epsilon_0 \epsilon / d_B$$

Équation IV.2

Tels que ϵ_0 est la permittivité du vide avec $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ et ϵ est la constante diélectrique du matériau. Dans cette étude, la couche interne est considérée comme de l'alumine pure avec $\epsilon = 10$. L'épaisseur de la couche barrière (Tableau IV.1) dépend de la nature de l'alliage ; avec un alliage pur, elle a tendance à acquérir une valeur plus importante et une cinétique plus rapide (Figure IV.5.b). En plus de la nature de l'alliage, elle dépend aussi de la tension d'anodisation (Tableau IV.1) et (Figure IV.5.b), plus la tension est élevée, plus la couche barrière est épaisse. En se basant sur les calculs obtenus (Tableau IV.1) et (Figure IV.5.b), la cinétique de croissance de la couche barrière est quasiment linéaire que ce soit pour l'aluminium pur ou pour le silicium ; Il s'agit d'une cinétique de l'ordre de $0,7 \text{ nm V}^{-1}$ pour l'aluminium pur et environ $0,4 \text{ nm V}^{-1}$ pour l'AS12. Les valeurs ainsi obtenues sont cohérentes avec les observations MET

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

(Figure IV.2). Les taux de croissance seraient légèrement inférieurs à ce qui est classiquement observé en milieu acide [24] [84-87].

- Pour la deuxième boucle, CPE_1 et R_1 sont susceptibles d'être attribués aux phénomènes électrochimiques se produisant dans la partie poreuse duplex de la couche anodique. La résistance R_1 correspondrait à la résistance de l'électrolyte dans les pores. Cette valeur reste constante pour l'aluminium pur sur la gamme d'anodisation considérée (environ $10^4 \Omega \text{ cm}^2$) mais chute de façon spectaculaire de 10^3 à $10^1 \Omega \text{ cm}^2$ entre 10 V et 50 V dans le cas de l'AS12.

IV.2. Anodisation microarc : étude du milieu électrolytique

Comme illustré dans la Figure IV.1, atteindre le régime d'anodisation micro-arc sur AS12 dans $\text{KOH } 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ nécessiterait une densité de courant supérieure à 100 mA cm^{-2} , valeur assez importante qui peut être considérée comme une limite supérieure convenable lorsqu'on imagine l'anodisation ultérieure de pièces ayant une taille relativement grande. C'est pourquoi on tente à minimiser la densité de courant en mode galvanostatique. Pour ce faire, on fait appel à l'ajout d'espèces chimiques choisies dans la solution électrolytique [88]. Dans ce cadre, l'effet des additifs classiques tels que les silicates $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et les fluorures $\text{KF } 10^{-3} \text{ M}$ est étudié

IV.2.1. Effet des additifs dans la solution électrolytique sur le comportement électrochimique de l'AS12

L'effet des additifs dans le bain électrolytique est illustré sur la Figure IV.1. Le comportement électrochimique enregistré sur la plage de tension 0-600 V dans les différents cas présente la même forme générale, à savoir un stade de passivation perturbé par un mur de courant, avec un point de départ variant entre 400 et 500 V, selon la composition de l'électrolyte et la hauteur du courant de passivation. En effet, l'efficacité de la passivation est fortement renforcée par la présence des additifs dans le bain électrolytique. Avec l'emploi des silicates, une réduction de la densité de courant sur le plateau d'environ 120 mA.cm^{-2} à 50 mA.cm^{-2} est remarquée. Dans le cas de l'utilisation des fluorures, ceux-ci induisent un effet plus important, abaissant la densité de courant jusqu'à 5 à 10 mA cm^{-2} , soit au même niveau de passivation que celui observé sur l'aluminium pur sans additifs. En ce qui concerne la tension critique d'initiation de l'étincelle, elle semble ne pas être affectée par la valeur de la densité de courant de passivation et se situe autour de 350 V quelle que soit la composition de l'électrolyte.

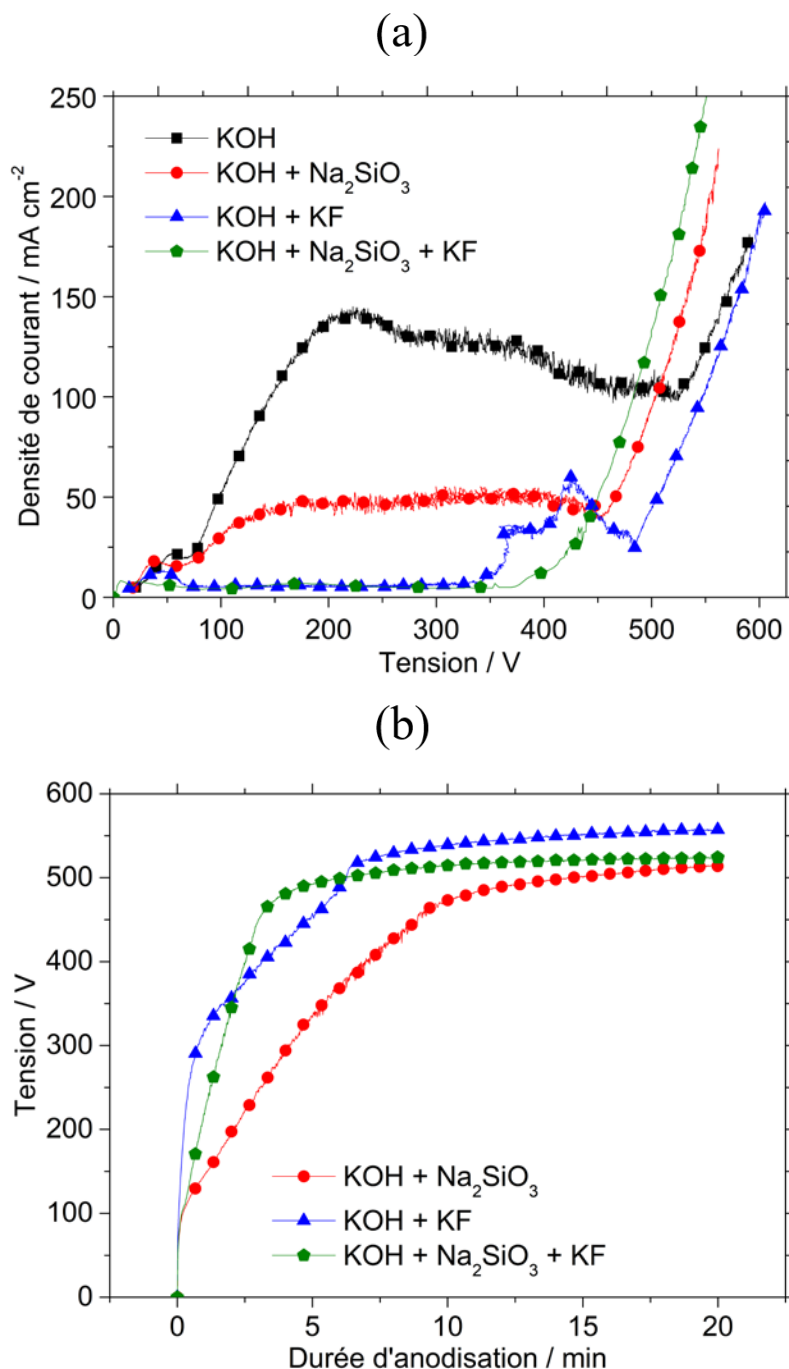


Figure IV.6. (a) Balayages potentiodynamiques réalisés sur l'alliage AS12 avec une vitesse de balayage de 10 V min^{-1} sur la gamme 0-600 V, (b) Évolution de la tension pendant un processus d'anodisation de 20 min réalisé à 100 mA cm^{-2} dans différents électrolytes : électrolyte de référence KOH $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (KOH), KOH $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ + Na₂SiO₃ 10^{-2} M (KOH+Na₂SiO₃), KOH $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ + KF 10^{-3} M (KOH+KF) et KOH $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ + Na₂SiO₃ 10^{-2} M + KF 10^{-3} M (KOH+Na₂SiO₃+KF)

L'ajout des silicates et/ ou des fluorures permet donc un procédé d'anodisation galvanostatique de l'AS12 jusqu'au régime microarc avec une densité de courant acceptable de l'ordre de 100 mA.cm^{-2} . Les réponses électrochimiques au cours de 20 minutes de traitement sont enregistrées (Figure IV.6.b). Les différentes phases de l'anodisation décrites sur les courbes

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

voltampérométriques (Figure IV.6.a) peuvent être identifiées en correspondance. En effet, la phase de passivation correspond à une augmentation de la tension au cours du temps jusqu'à atteindre le palier de stabilisation de tension traduisant le palier de stabilisation électrochimique défini sur la courbe voltampérométrique : il est autour de 500 V en présence des silicates et 550 V avec les fluorures seuls. L'étape de passivation diffère selon la composition de l'électrolyte. La densité de courant de passivation la plus élevée est observée sur la courbe voltampérométrique (Figure IV.6.a) avec les silicates comme seul additif. Ce résultat se traduit par une vitesse d'augmentation de la tension en régime galvanostatique plus lente à partir de 100 V (Figure IV.6.b). La modification de l'efficacité de la passivation autour de 300 V avec les fluorures seuls est également visible que ce soit au niveau des courbes voltampérométrique ou galvanostatique. Enfin, l'initiation de l'étape d'étincelles se produit également pour la même tension, autour de 350 V environ quel que soit le régime électrochimique, à savoir après 6-7 minutes de traitement galvanostatique avec les silicates comme seul additif, dès 1 minute en présence des fluorures seuls ou dans le mélange d'additifs.

IV.2.1. Morphologie des couches d'oxyde formées par anodisation micro-arc à la surface de l'AS12

L'anodisation microarc en mode galvanostatique pendant une durée de 20 minutes engendre des couches d'oxyde dotées d'une surface typique indépendamment des additifs ajoutés dans l'électrolyte. Il s'agit d'un film anodique composé d'une couche compacte développée à hautes températures induites par les décharges électrolytiques. Cette couche entoure des pores micrométriques. Ces pores sont formés à l'issue de la formation des canaux de décharge (Figure IV.7.a). Contrairement à la morphologie en surface des revêtements anodiques formés, la nature de l'électrolyte affecte l'épaisseur de la partie dense externe du film d'oxyde (Figure IV.7.b.c.d). En effet, l'addition des fluorures dans l'électrolyte à base de KOH $2,5 \cdot 10^{-2}$ M (Figure IV.7.c.d) implique des couches anodiques plus épaisses que celles résultant de l'ajout des silicates (Figure IV.7.b). Cette différence d'épaisseur est due à l'initiation plus précoce du régime microarc dans le cas de l'emploi des fluorures au lieu des silicates. Au niveau de la composition chimique, la couche anodique est principalement composée de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , comme déjà mentionné par plusieurs auteurs sur les alliages d'aluminium [93-95]. Dans le cas de l'AS12, toutes les phases de l'alliage sont oxydées et la couche anodique directement au-dessus du substrat ne contient aucun trou ou particule (intermétallique) restante, comme le cas de certains alliages d'aluminium anodisés en milieu acide sulfurique [89-92]. En effet, cette partie interne de la couche anodique, formée par anodisation classique, est constituée

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

à la fois d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et d'oxyde de silicium SiO_2 (Figure IV.8). Selon la cartographie EDX (Figure IV.9), l'oxyde de silicium résulte de l'anodisation des lamelles de silicium du substrat (Figure IV.9.c) et l'oxyde d'aluminium résulte de l'anodisation de la phase « $\alpha\text{-Al}$ » du substrat (Figure IV.9.b) et recouvre également les particules intermétalliques riches en aluminium (Figure IV.8.b). Le fluor du bain électrolytique ne s'incorpore apparemment que dans l'oxyde d'aluminium de la partie anodique interne (Figure IV.9.d).

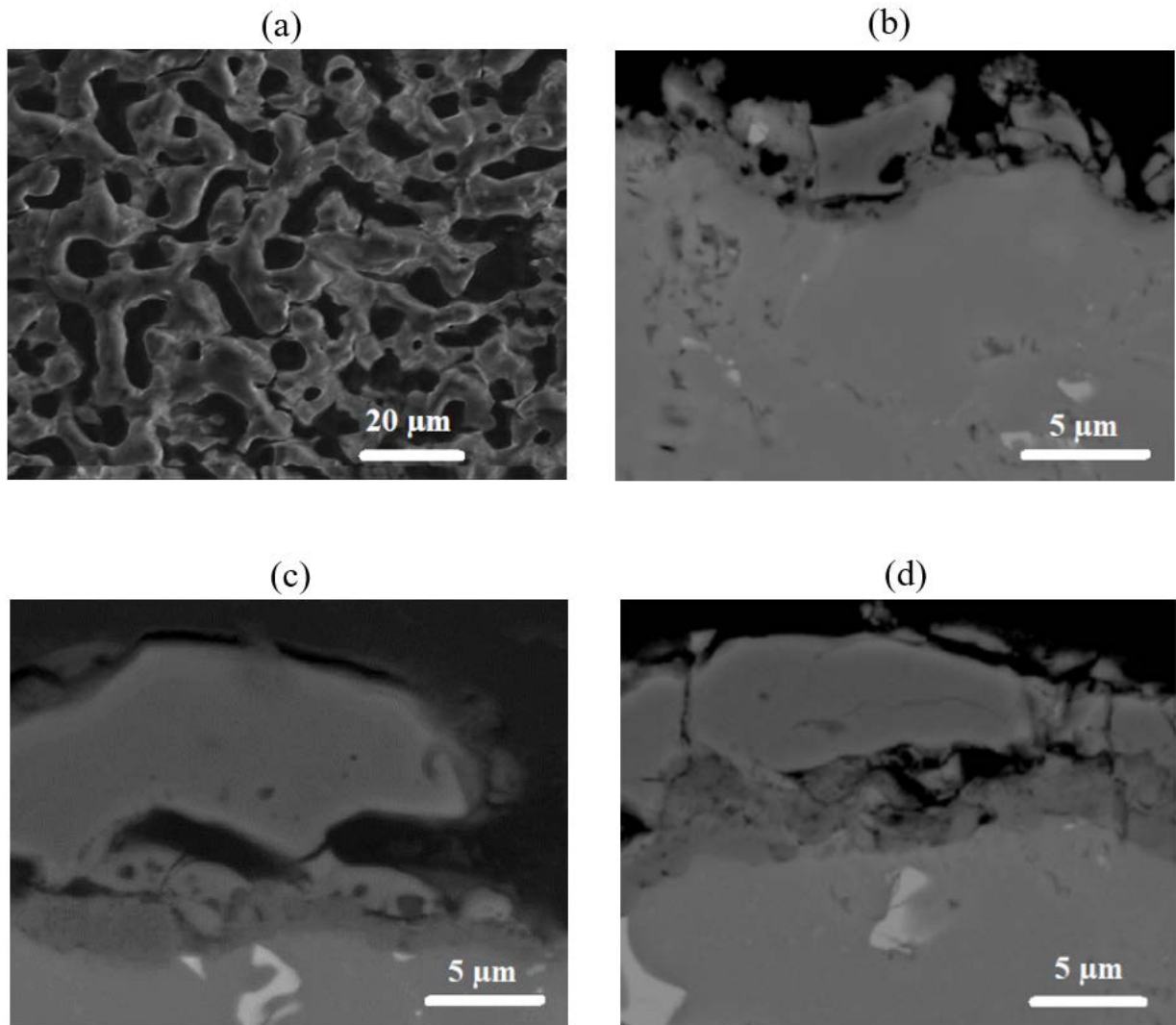


Figure IV.7. Observations SEM de l'AS12 anodisé pendant 20 min sous 100 mA.cm^{-2} : (a) morphologie typique de la surface ; (b) coupe transversale de la couche anodique développée dans $0,025 \text{ M KOH} + 0,01 \text{ M Na}_2\text{SiO}_3$; (c) $0,025 \text{ M KOH} + 0,001 \text{ M KF}$; (d) $0,025 \text{ M KOH} + 0,01 \text{ M Na}_2\text{SiO}_3 + 0,001 \text{ M KF}$

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

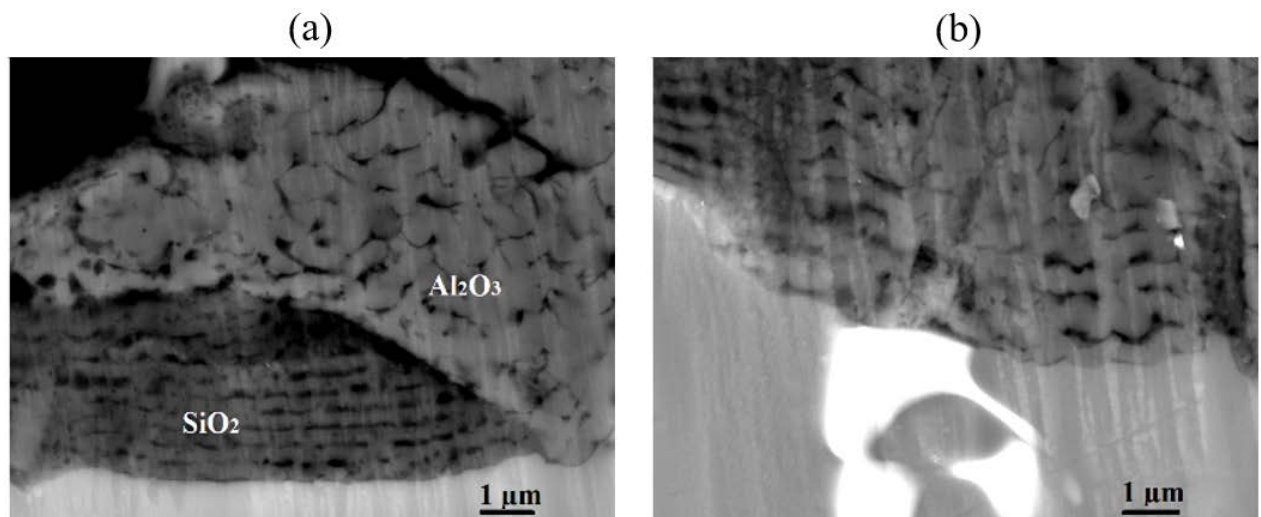


Figure IV.8. Morphologie détaillée de la couche anodique interne formée dans KOH 0,025 M + Na_2SiO_3 0,01 M + KF 0,001 M

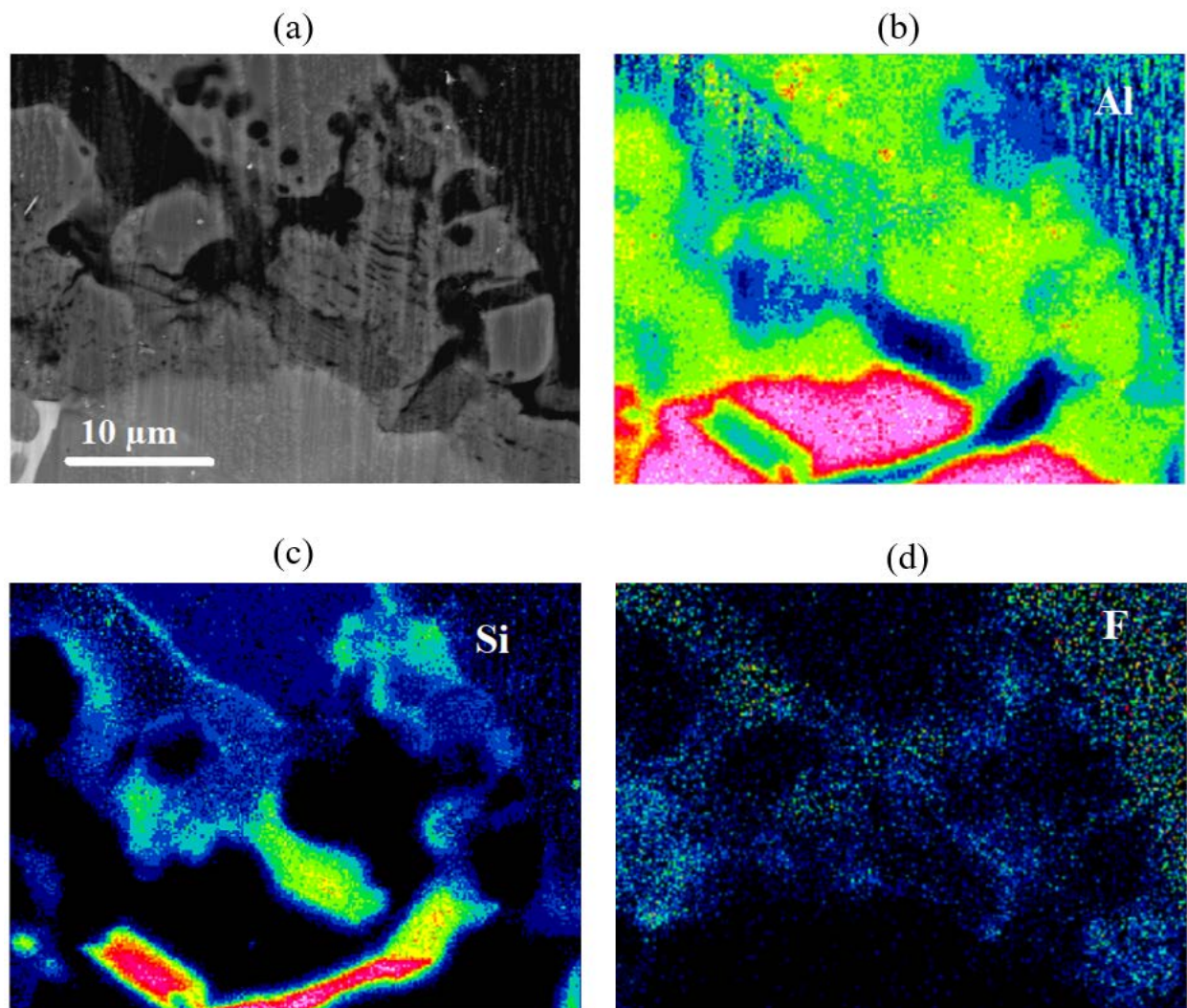


Figure IV.9. Caractérisation élémentaire EDX de la couche anodisée formée dans KOH 0,025 M + Na_2SiO_3 0,01 M + KF 0,001 M : (a) observation BSE, (b) Al, (c) Si, (d) F

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

IV.3. Anodisation microarc : étude en régime pulsé

Afin de moduler et optimiser la morphologie des couches d'oxyde développées par OMA en mode courant continu [35] [96-97], l'emploi de générateurs à courant alternatif pulsé est recommandé. En effet, ce type d'alimentation diminue l'apparition de fortes micro-décharges pendant l'étape d'arcs et permet le contrôle des conditions thermiques au cours du traitement. La morphologie du revêtement peut ainsi être modifiée grâce aux conditions de traitement offertes par un tel mode [36].

IV.3.1. Etude électrochimique

Offrant une grande flexibilité au niveau du contrôle des formes d'impulsion, le mode courant pulsé bipolaire est de plus en plus utilisé [35]. Dans le but d'optimiser les paramètres du système, notamment le ratio de la charge positive par rapport à la charge négative $Q_a / Q_c = i_a \Delta t / i_c \Delta t$. Dans ce contexte, différentes études ont été menées sur des alliages purs ou faiblement alliés [37, 98].

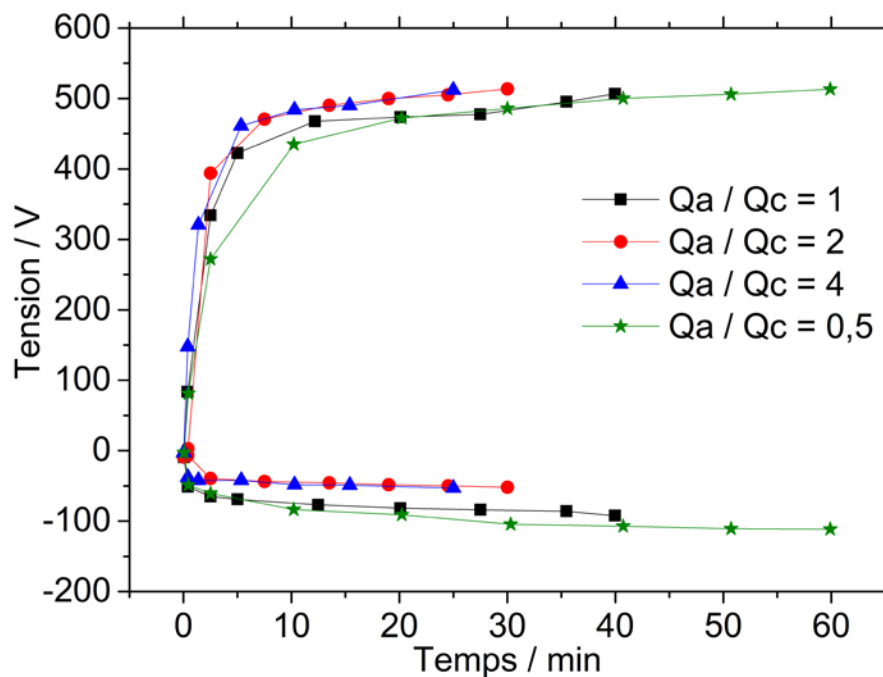


Figure IV.10. Anodisation galvanostatique en milieu alcalin $KOH + Na_2SiO_3 + KF$ à plusieurs rapports de charges anodique cathodique et à une densité de courant $J = +/- 100 \text{ mA.cm}^{-2}$

Dans le cas de l'alliage étudié « AS12 », riche en silicium, des anodisations au sein du bain mélange « optimisé » : $KOH + Na_2SiO_3 + KF$ ont été menées à plusieurs ratios Q_a / Q_c afin d'optimiser les conditions d'exécution du procédé (Figure IV.10). Pour cela, la densité de courant a été fixée à $+100 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant les pulsations anodiques, -100 mA cm^{-2} pendant

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

les pulsations cathodiques, la durée de pulsation anodique t_a a été fixée à 100 ms et la durée de pulsation cathodique t_c a été adaptée : $Q_a / Q_c = 1$ pour un temps anodique égal à celui cathodique $t_a = t_c = 100$ ms, $Q_a / Q_c = 2$ pour $t_c = t_a / 2 = 50$ ms, $Q_a / Q_c = 4$ pour $t_c = t_a / 4 = 25$ ms et $Q_a / Q_c = 0,5$ pour $t_c = t_a \times 2 = 200$ ms.

Les tensions maximales des pulsations anodiques et cathodiques enregistrées durant l'anodisation en régime galvanostatique pulsé sont représentées sur la Figure IV.10. Dans le but d'obtenir une charge anodique globale constante ($i_a \Delta t = 4 \times 30 = 120$ A min) et identique à celle récupérée en mode courant continu pendant 20 minutes pour une densité de courant fixée à 100 mA.cm^{-2} , la durée d'anodisation totale en mode pulsé a été adaptée : 40 minutes pour $Q_a/Q_c = 1$, 30 minutes pour $Q_a/Q_c = 2$, 20 minutes pour $Q_a/Q_c = 4$ et 60 minutes pour $Q_a/Q_c = 0,5$.

La réponse en tension en phase d'impulsion anodique est similaire à celle observée en mode courant continu (Figure V.6.b) : une augmentation rapide est observée aux premiers instants des pulsations avec une apparition des micro arcs vers 350 V, puis, un palier de stabilité au niveau de la tension du mur de courant est enregistré autour de 500 V. Pour la partie cathodique, la tension moyenne semble se stabiliser entre -50 V et -100 V en fonction de la durée de la pulsation cathodique : plus elle est longue, plus la valeur absolue de la tension cathodique est importante.

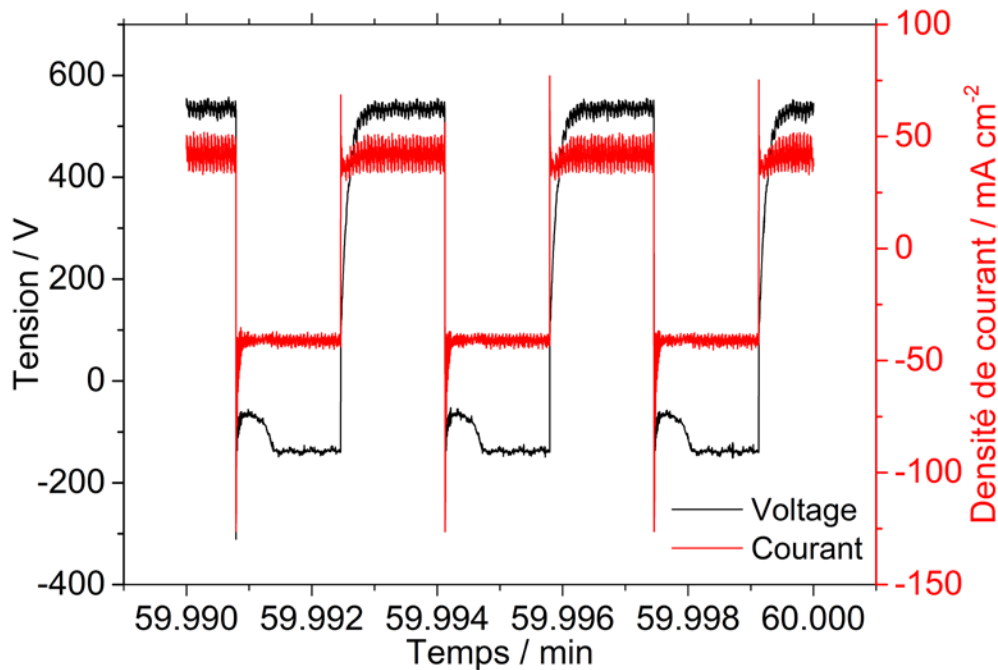


Figure IV.11. Réponse en courant en mode galvanostatique avec un régime de courant pulsé pour un rapport de charge $Q_a / Q_c = 1$

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

A l'échelle des pulsations anodiques et cathodiques, une illustration des signaux électrochimiques est représentée sur la Figure IV.12. Au cours des pulsations anodiques, la tension se stabilise très rapidement autour de sa valeur maximale, qui évolue au cours du temps, dépassant 500 V en fin de traitement). Lors des pulsations cathodiques, la tension enregistrée est caractérisée par deux phases : une première phase de 35 ms où la tension marque un palier autour de -80 V suivie d'une deuxième phase dotée d'une tension stabilisée autour de -150 V.

IV.3.1. Cinétique de croissance et morphologie des couches anodiques élaborées en régime pulsé bipolaire

La cinétique de croissance des couches d'oxyde en milieu alcalin KOH + Na₂SiO₃ + KF en mode galvanostatique pulsé est linéaire. Par exemple, dans le cas du rapport de charge Q_a/Q_c = 1, elle est dotée d'une vitesse de croissance constante au cours du temps de l'ordre de 0,21 μm / min (Figure IV.11).

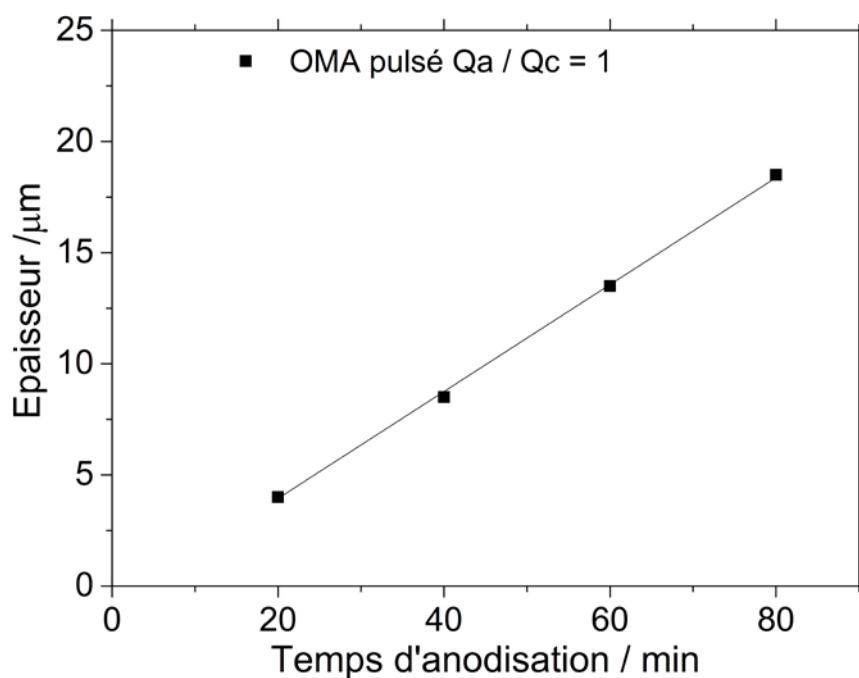


Figure IV.12. Cinétique de croissance de l'AS12 anodisé en mode OMA pulsé Q_a / Q_c = 1 dans un électrolyte KOH + Na₂SiO₃ + KF

Tableau IV.2. Épaisseurs des revêtements obtenus en mode OMA pulsé

	Durée d'anodisation (min)	Épaisseur (μm)
Q _a / Q _c = 0,5	60	11 +/- 1
Q _a / Q _c = 1	40	8,5 +/- 0,5
Q _a / Q _c = 2	30	12 +/- 2
Q _a / Q _c = 4	25	13 +/- 2,5

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

Pour une même charge anodique, les épaisseurs des revêtements obtenus en mode OMA pulsé en milieu $\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KF}$ (Tableau IV.2) varient très légèrement en fonction du rapport Q_a / Q_c . D'autre part, pour des rapports de 2 et 4, des hétérogénéités et discontinuités apparaissent dans la morphologie du film. Aussi, le rapport $Q_a/Q_c = 1$ est celui qui apporte le meilleur compromis entre la vitesse de croissance de la couche et la morphologie de celle-ci.

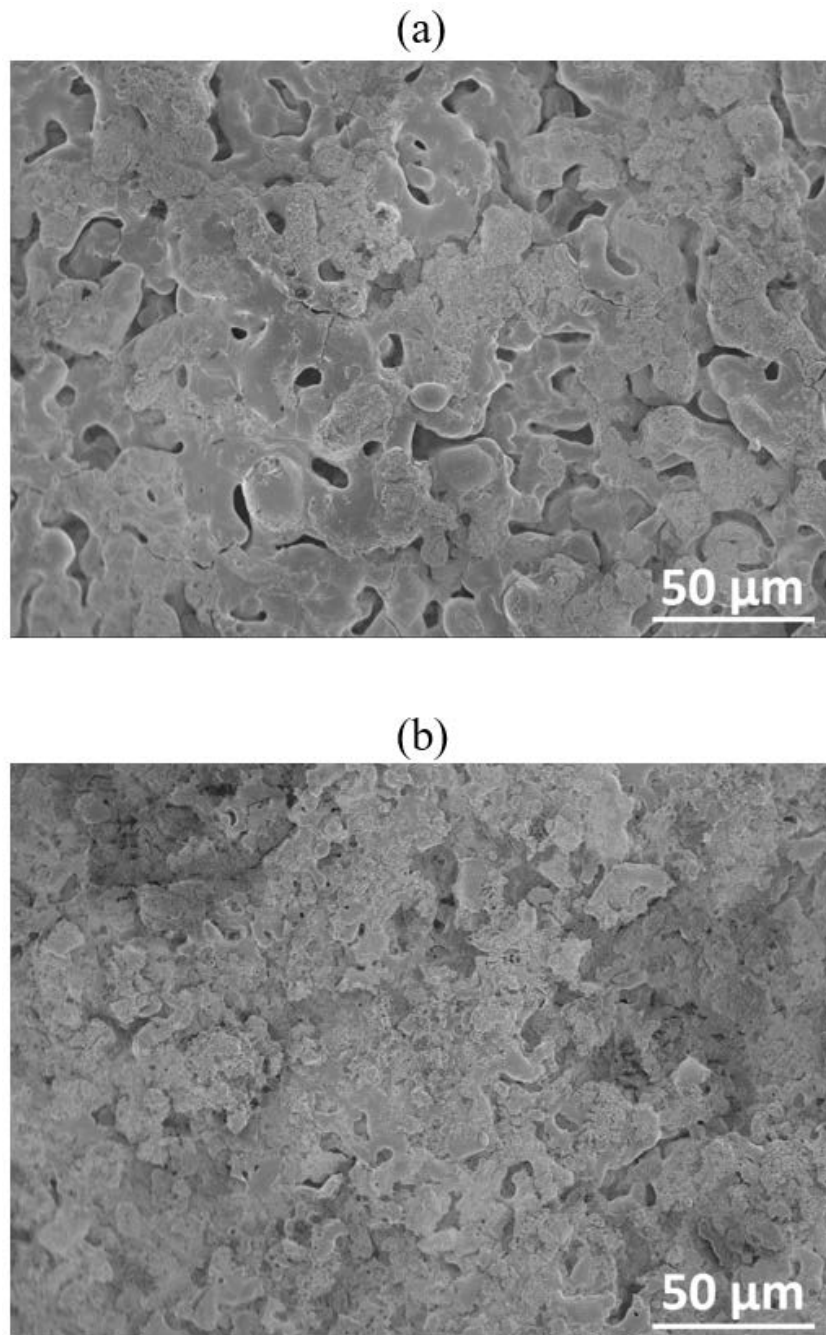


Figure IV.13. Morphologie des surfaces de la couche d'oxyde formée par anodisation micro-arc en milieu $\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KF}$ et $j = 100 \text{ mA.cm}^{-2}$ (a) OMA continu 30 minutes (b) OMA pulsé $Q_a / Q_c = 1$ 70 minutes

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

En effet, pour une même épaisseur de couche (15 μm), le passage du régime continu (Figure IV.12.a) en régime pulsé (Figure IV.12.b) permet de diminuer la taille des porosités visibles en surface, vraisemblablement en assurant une régulation de l'énergie des micro-décharges pendant l'étape d'arcs.

IV.4. Discussion

IV.4.1. Mécanisme de croissance et spécificité de l'alliage AS12

Le mécanisme de croissance des couches anodiques en régime micro-arc sur l'aluminium fortement allié comme l'AS12 peut être décrit de la même façon que celui sur de l'aluminium pur ou d'autres alliages d'aluminium faiblement alliés [79].

À basse tension, une première étape consiste en une anodisation conventionnelle, marquée par la formation (par exemple à 40 V comme illustré dans la Figure IV.2) d'une couche d'oxyde duplex sur l'aluminium pur ou sur la matrice d'aluminium de l'alliage AS12 : la migration vers l'extérieur des cations Al^{3+} et la migration vers l'intérieur des O^{2-} entraîne la formation d'une couche barrière compacte interne. Celle-ci est recouverte d'une couche poreuse colonnaire (diamètres des parois et des canaux : 5 à 10 nm). La spectroscopie d'impédance électrochimique et les observations MET confirment que la couche barrière interne croît linéairement avec la tension à 0,7 nm V^{-1} sur l'aluminium pur et 0,4 nm V^{-1} sur l'alliage AS12 dans l'électrolyte KOH. Le silicium est également accumulé à l'interface métal/oxyde et reste sous forme de nanoparticules de Si dans la couche d'alumine compacte. L'enrichissement en nanoparticules métalliques induit une diminution de la largeur de la bande interdite de l'alumine et une augmentation de la conductivité électrique. Par conséquent, la densité de courant est largement augmentée sur le palier de passivation précédent le mur de courant. D'un point de vue pratique, l'anodisation micro-arc de l'AS12 dans un électrolyte KOH pur nécessite donc l'utilisation de densités de courant élevées pour atteindre le régime micro-arc. A partir de 350 V (tension de rupture diélectrique de l'interface électrochimique sur l'Al pur et l'AS12), le phénomène de micro-arc est initié et induisant la formation d'une surcouche externe de micro-arc épaisse, dense et fissurée. Au-delà de 500 V, l'interface devient hautement conductrice, ce qui entraîne une forte libération d'oxygène par oxydation de l'eau.

IV.4.2. Effet des additifs

Afin d'optimiser le processus d'anodisation, le renforcement des propriétés résistives de la couche anodique initiale est nécessaire. Comme illustré dans la Figure IV.6, l'ajout de fluorures dans l'électrolyte permet une diminution du courant anodique jusqu'à atteindre une valeur du

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

même ordre de grandeur que la valeur enregistrée sur l'aluminium pur sur toute la gamme d'anodisation. En fait, en présence de fluorures, l'oxydation des nanoparticules de silicium métallique dans l'oxyde d'aluminium pourrait être favorisée, conduisant à la dissolution du silicium en SiF_6^{2-} , empêchant ainsi l'effet néfaste des nanoparticules métalliques sur la conductivité de l'alumine. L'effet des silicates sur la couche anodique formée est moins significatif que celui des fluorures. Ils pourraient agir ainsi comme agent de passivation sur les nanoparticules de silicium dans la matrice d'alumine.

Finalement, les silicates et les fluorures permettent la croissance efficace d'une couche anodique sans craques et avec moins de discontinuités (Figure IV.15). D'autre part, la morphologie de la couche peut encore être optimisée grâce à l'utilisation d'un régime pulsé bipolaire en régulant la taille des canaux de décharge issus de la formation des micro-arcs très énergétiques. Le réseau poreux ainsi résultant est plus régulier et doté d'une taille de pores plus fine par rapport au régime courant continu.

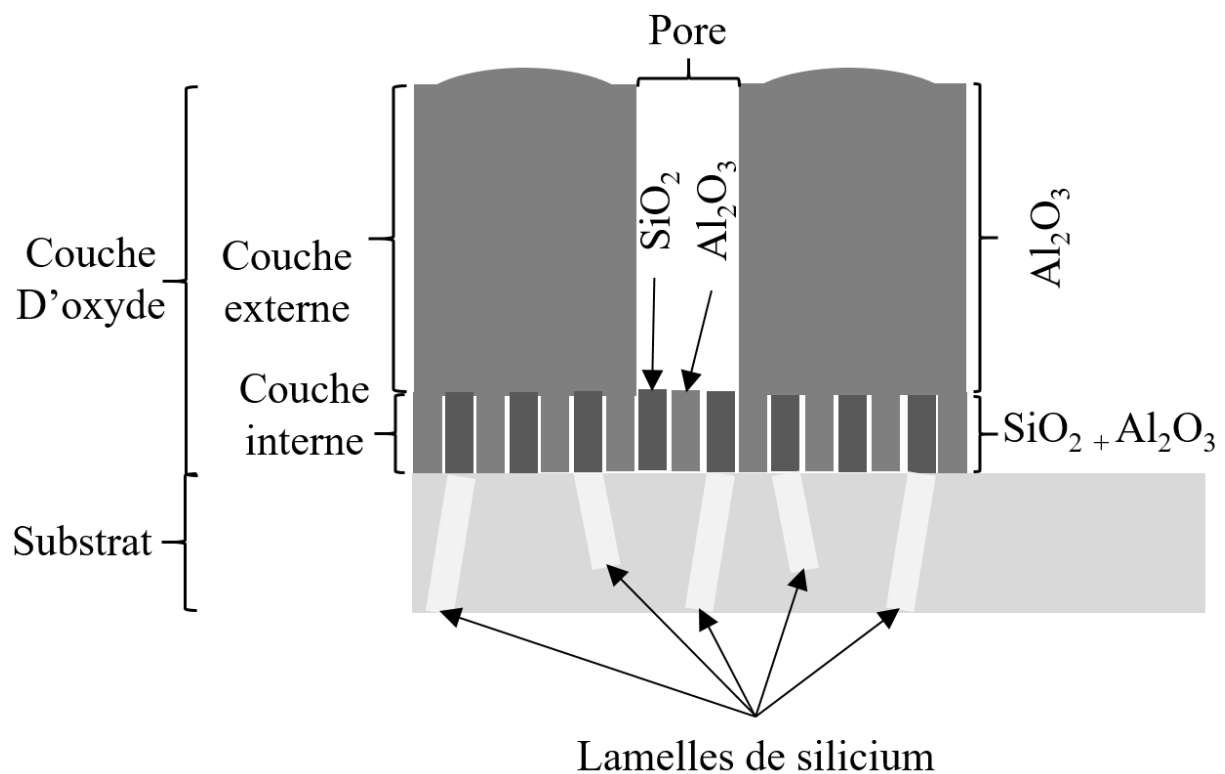


Figure IV.14 Représentation schématique de la couche anodisée formée à la surface de l'alliage AS12 par anodisation microarc en milieu $\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KF}$

IV.4.3. Bilan

En milieu KOH , l'anodisation à haute tension de l'AS12 est moins efficace que l'anodisation de l'aluminium pur. En effet, suite à la présence du silicium en solution dans la matrice

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

d'aluminium du substrat, les propriétés isolantes de la couche anodique en alumine sont modifiées. Par conséquent, pour atteindre le claquage diélectrique de l'interface et initier le régime d'anodisation micro-arc, une des deux solutions est requise : soit une forte augmentation de la densité de courant, soit une modification de la composition chimique de l'électrolyte.

D'après l'étude envisagée, les fluorures ajoutés au bain électrolytique, ou les silicates dans une moindre mesure, peuvent inhiber l'effet néfaste du silicium par dissolution ou passivation des nanoparticules de silicium métallique dans l'alumine respectivement. Le silicium métallique en lamelles s'oxyde dans la couche anodique sous la forme SiO_2 . La couche d'anodisation « conventionnelle » est surmontée d'une couche épaisse et compacte formée sous l'effet des micro-arcs, présentant de larges porosités dues à la formation de canaux de décharges. La taille de ces défauts peut être limitée et la morphologie peut être optimisée par la mise en œuvre d'un régime électrique pulsé bipolaire.

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

Références bibliographiques

- [77] IKONOPISOV, S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films. *Electrochimica acta*, 1977, vol. 22, no 10, p. 1077-1082.
- [78] VEYS-RENAUX, D. et ROCCA, E.. Initial stages of multi-phased aluminium alloys anodizing by MAO: micro-arc conditions and electrochemical behaviour. *Journal of solid state electrochemistry*, 2015, vol. 19, no 10, p. 3121-3129.
- [79] VEYS-RENAUX, D., ROCCA, E., et HENRION, G.. Micro-arc oxidation of AZ91 Mg alloy: An in-situ electrochemical study. *Electrochemistry communications*, 2013, vol. 31, p. 42-45.
- [80] ORAZEM, Mark E. et TRIBOLLET, Bernard. Electrochemical impedance spectroscopy. *New Jersey*, 2008, p. 383-389.
- [81] BOUKAMP, Bernard A. A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation. *Journal of the electrochemical society*, 1995, vol. 142, no 6, p. 1885.
- [82] MANSFELD, F. et KENDIG, M. W. Electrochemical impedance spectroscopy of protective coatings. *Materials and Corrosion*, 1985, vol. 36, no 11, p. 473-483.
- [83] HITZIG, J., JÜTTNER, K., LORENZ, W. J., et al. AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films. *Corrosion science*, 1984, vol. 24, no 11-12, p. 945-952.
- [84] ORAZEM, M. E. et TRIBOLLET, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. 2008.
- [85] ORAZEM, M. E., FRATEUR, I., TRIBOLLET, B., et al. Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no 6, p. C215.
- [86] HIRSCHORN, B., ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B., et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica acta*, 2010, vol. 55, no 21, p. 6218-6227.
- [87] LOHRENGEL, M. M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 1993, vol. 11, no 6, p. 243-294.
- [88] VEYS-RENAUX, D., ROCCA, E., MARTIN, J., et al. Initial stages of AZ91 Mg alloy micro-arc anodizing: Growth mechanisms and effect on the corrosion resistance. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 124, p. 36-45.

Chapitre IV : Anodisation en milieu alcalin

- [89] BUCHHEIT, R. G., GRANT, R. P., HLAVA, P. F., et al. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. *Journal of the electrochemical society*, 1997, vol. 144, no 8, p. 2621.
- [90] SHIMIZU, K., KOBAYASHI, K., THOMPSON, G. E., et al. The influence of θ' precipitates on the anodizing behaviour of binary Al-Cu alloys. *Corrosion Science*, 1997, vol. 39, no 2, p. 281-284.
- [91] SAENZ DE MIERA, M., CURIONI, M., SKELDON, P., et al. Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 2010, vol. 42, no 4, p. 241-246.
- [92] FRATILA-APACHITEI, L. E., TERRY, H., SKELDON, P., et al. Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. *Electrochimica acta*, 2004, vol. 49, no 7, p. 1127-1140.
- [93] MONFORT, F., BERKANI, A., MATYKINA, E., et al. Development of anodic coatings on aluminium under sparking conditions in silicate electrolyte. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, no 2, p. 672-693.
- [94] WEN, L., WANG, Y., ZHOU, Y., et al. Corrosion evaluation of microarc oxidation coatings formed on 2024 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no 8, p. 2687-2696.
- [95] ZHANG, R. F., SHI, H. W., LIU, Z. L., et al. Property of anodic coatings obtained in an organic, environmental friendly electrolyte on aluminum alloy 2024-T3. *Applied surface science*, 2014, vol. 289, p. 326-331.
- [96] JIANG, B. L. et WANG, Y. M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. In : *Surface engineering of light alloys*. Woodhead Publishing, 2010. p. 110-154.
- [97] TIMOSHENKO, A. Vladimirovich et MAGUROVA, Y. Vladimirovna. Application of oxide coatings to metals in electrolyte solutions by microplasma methods. *Revista de metalurgia*, 2000, vol. 36, no 5, p. 323-330.
- [98] NTOMPROUGKIDIS, V., *Étude de l'interaction micro-décharges / surfaces métalliques pour une meilleure compréhension des mécanismes de croissance lors du procédé PEO*. 2020. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

Sommaire

V.1. Effet du colmatage sur la morphologie des revêtements.....	120
V.1.1. Effet du colmatage sur la morphologie des revêtements formés en milieu acide sulfurique	120
V.1.2. Effet du colmatage sur la morphologie des revêtements formés en milieu alcalin	122
V.2. Résistance à la corrosion des revêtements formés à la surface de l'AS12.....	122
Cette partie dédiée à la corrosion des alliages AS12 est organisée en 3 parties : une première partie s'attache à décrire les phénomènes de corrosion sur le substrat non revêtu, une deuxième partie est focalisée sur l'effet des différents types d'anodisation et une troisième partie s'intéresse à l'effet du colmatage sur les revêtements anodisés. Cette résistance est évaluée comparativement dans un milieu NaCl par des mesures électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique) et des tests en enceinte de brouillard salin.122	
V.2.1. Corrosion de l'AS12.....	123
V.2.2. Effet de l'anodisation sur la tenue à la corrosion des revêtements	123
V.2.3. Effet du colmatage sur la tenue à la corrosion des revêtements.....	129
V.2.4. Bilan du comportement en corrosion de l'AS12 traité par anodisation et colmaté	133
V.3. Résistance à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12.....	134
V.3.1. Effet du type de l'anodisation sur la teneur à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12.....	134
V.3.2. Effet du colmatage sur la tenue à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12	139
V.3.3. Bilan tenue à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12	144
V.4. Conclusions chapitre V	146
Références bibliographiques.....	147

Liste des figures

Figure V.1. Observations en coupe des couches d'oxyde d'épaisseur de 15 μm obtenues par anodisation (a) en milieu acide sulfurique et (b) en milieu alcalin	119
Figure V.2. Micrographies en surface des échantillons AS12 traités (a) AS12 anodisé en H_2SO_4 , (b) AS12 anodisé en H_2SO_4 et colmaté dans HC_{10} et (c) AS12 anodisé en H_2SO_4 et colmaté dans PC_{10}	120
Figure V.3. Micrographies en surface des échantillons AS12 traités sur les lamelles débouchantes de silicium (a) AS12 anodisé en H_2SO_4 , (b) AS12 anodisé en H_2SO_4 et colmaté dans C_{10} et (c) AS12 anodisé en H_2SO_4 et colmaté dans PC_{10}	121
Figure V.4. Micrographies MEB en surface des échantillons en AS12 traités (a) AS12 anodisé en OMA continu, (b) AS12 anodisé en OMA continu et colmaté en C_{10} , (c) AS12 anodisé en OMA pulsé, (d) AS12 anodisé en OMA pulsé et colmaté en C_{10}	122
Figure V.5. Observations de l'AS12 après 6 H d'exposition au bouillard salin (a) Photo de l'échantillon et (b) micrographie en coupe de la surface exposée	123
Figure V.6. Photographies de l'alliage AS12 brut et anodisé après exposition en solution NaCl 50 g.L^{-1} en bouillard salin (a) après 6 heures d'exposition, (b) après 96 heures d'exposition et (c) après 240 heures d'exposition.....	124
Figure V.7. Diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion après 6 heures d'immersion en solution NaCl 0,1 M des couches d'oxyde formées à la surface de l'alliage AS12.....	126
Figure V.8. Micrographies en coupe des piqures observées à la surface des échantillons en AS12 exposés pendant 240 heures au bouillard salin à une solution NaCl 50 g.L^{-1} (a) AS12 non traité, (b) AS12 anodisé sulfurique, (c) AS12 OMA continu et (d) AS12 OMA pulsé	128
Figure V.9. Observations en coupe par MEB d'une piqure à l'issue de l'exposition de l'AS12 anodisé en H_2SO_4 au B.S en NaCl 50 g.L^{-1} pendant 240 heures et analyses EDS des éléments (b) Aluminium, (c) Silicium et (d) Oxygène	128
Figure V.10. Photographies de l'alliage AS12 traité sous plusieurs conditions après 96 heures d'exposition en solution NaCl 50 g.L^{-1} en bouillard salin (a) anodisation en milieu sulfurique, (b) anodisation par OMA continu et (c) anodisation par OMA pulsé.....	129
Figure V.11. Diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion après 6 heures d'immersion en solution NaCl 0,1 M de l'AS12 anodisé en milieu acide sulfurique et colmaté en solution C_{10} et PC_{10}	131
Figure V.12. Diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion après 6 heures d'immersion en solution NaCl 0,1 M de l'AS12 anodisé et colmaté en solution C_{10} et PC_{10} (a) OMA régime continu et (b) OMA régime pulsé et (c)	132
Figure V.13. Évolution du coefficient de frottement suivant le type de l'anodisation à la surface de l'AS12	135
Figure V.14. Résistance à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12 en milieu acide sulfurique, en milieu alcalin en mode courant continu et pulsé	136
Figure V.15. Observations des pistes d'usure à la surface des échantillons en AS12 anodisés (a) Sulfurique après 6000 cycles de frottement, (b) OMA continu après 3000 cycles de frottement et (c) OMA pulsé après 1000 cycles de frottement	137
Figure V.16. Observations des pistes d'usure à l'issue du frottement avec l'AS12 anodisé (a) Sulfurique après 6000 cycles de frottement, (b) OMA continu après 3000 cycles de frottement et (c) OMA pulsé après 1000 cycles de frottement et leurs analyses EDS (a ₁ , b ₁ , c ₁) Aluminium, (a ₂ , b ₂ , c ₂) Oxygène et (a ₃ , b ₃ , c ₃) Silicium.....	138

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

Figure V.17. Évolution du coefficient de frottement à la surface de l'AS12 (a) anodisé en milieu acide sulfurique, (b) anodisé par OMA pulsé et (c) anodisé par OMA continu.....	139
Figure V.18. Résistance à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12 (a) par anodisation en milieu acide sulfurique, (b) par anodisation en milieu alcalin en mode courant pulsé et (c) par anodisation en milieu alcalin en mode courant continu	142
Figure V.19. Observation MEB en surface de la piste d'usure marquée sur l'AS12 anodisé par OMA pulsé colmaté C ₁₀ après 6000 cycles de frottement	143
Figure V.20. (a) Observations MEB en surface de la piste d'usure marquée sur l'AS12 anodisé par OMA pulsé colmaté C ₁₀ après 6000 cycles de frottement avec les analyses EDS (b) Aluminium, (c) Oxygène et (d) Silicium.....	143
Figure V.21. Phases d'usure à la surface de l'AS12 traité	145

Listes des tableaux

Tableau V.1. Tenue à la corrosion de l'alliage AS12 anodisé dans différentes conditions après 6 H, 96 H et 240 H d'exposition en bouillard salin en NaCl 50 g L ⁻¹	125
Tableau V.2. Facteurs d'amélioration de tenue à la corrosion « A » acquis par anodisation de l'alliage AS12.....	126
Tableau V.3. Tenue à la corrosion de l'alliage AS12 traité sous plusieurs conditions après 240 H d'exposition en bouillard salin en NaCl 50 g.L ⁻¹	130
Tableau V.4. Facteur d'amélioration de tenue à la corrosion « A » pour l'AS12 anodisé en milieu acide sulfurique et colmaté en solution C ₁₀ et PC ₁₀	131
Tableau V.5. Facteur d'amélioration de tenue à la corrosion « A » selon le traitement effectué à la surface de l'alliage AS12.....	132
Tableau V.6. Rugosité arithmétique moyenne de l'alliage AS12 anodisé en plusieurs conditions	134
Tableau V.7. Rugosité arithmétique moyenne à la surface de l'AS12 anodisé en plusieurs milieux et colmaté en solutions C ₁₀ et PC ₁₀	140

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

Suite à l'analyse des morphologies des couches anodisées et à l'étude de leurs cinétiques de croissance, des conditions d'anodisation galvanostatiques en milieu alcalin et potentiostatiques en milieu acide sulfurique ont été fixées pour obtenir une couche d'oxyde dotée d'une épaisseur moyenne de 15 μm (Figure V.1). En milieu acide sulfurique, le procédé d'anodisation a été réalisé dans un électrolyte H_2SO_4 1 M à une tension de 15 V pendant 90 minutes. Quant au milieu alcalin, il s'agit d'un électrolyte mélange KOH 0,025 M + Na_2SiO_3 0,01 M + KF 0,001 M avec un procédé d'oxydation micro-arc (OMA) caractérisé par une densité de courant de 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En mode courant continu, l'anodisation est d'une durée de 30 minutes. En mode courant pulsé ($\pm 100 \text{ mA cm}^{-2}$, $t_a = t_c = 1 \text{ ms}$, $f = 100 \text{ Hz}$), la durée de l'anodisation est 70 minutes. Les durées d'anodisation sont choisies à partir des cinétiques de croissance étudiées (chapitre III et chapitre IV).

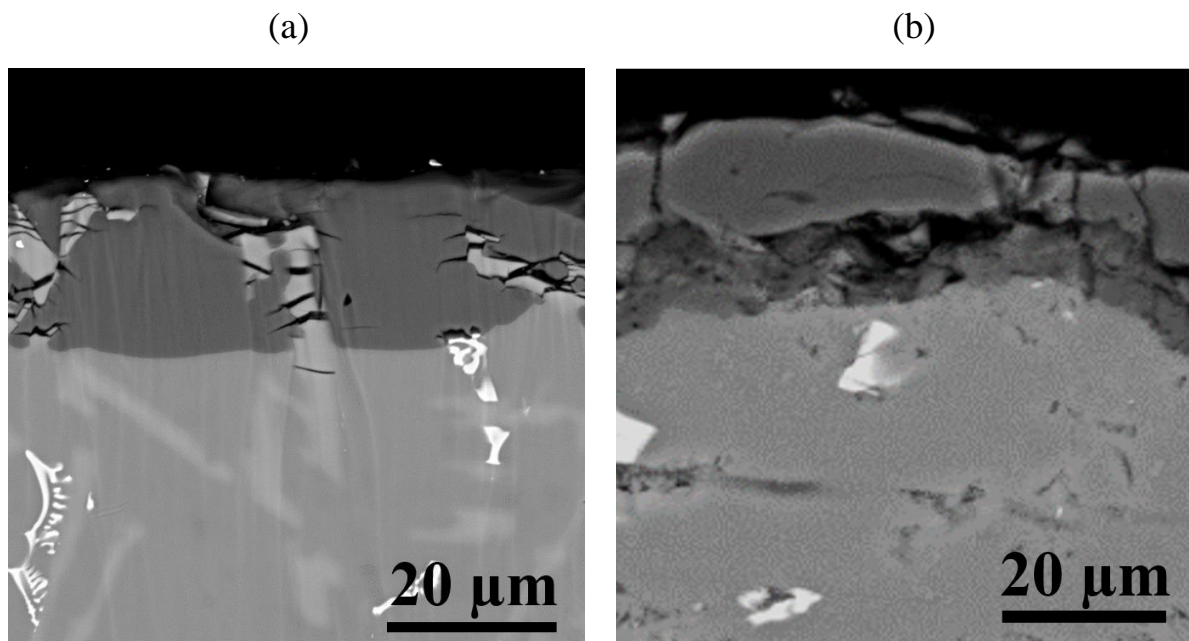


Figure V.1. Observations en coupe des couches d'oxyde d'épaisseur de 15 μm obtenues par anodisation (a) en milieu acide sulfurique et (b) en milieu alcalin

Une fois l'échantillon anodisé, son colmatage est effectué pour améliorer les propriétés de résistance à la corrosion d'une part et à l'usure d'autre part [61]. Deux solutions à longues chaînes carbonées ont été choisies, la première à base d'acide décanoïque [C_{10}] = 0,01 M et la deuxième à base d'acide décylphosphonique dilué [PC_{10}] = 0,001 M. Le traitement consiste en une imprégnation des échantillons anodisés dans les solutions considérées, d'une durée de 30 minutes, à une température maintenue constante à 50°C.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer le comportement en corrosion et en usure des revêtements formés à la surface de l'alliage AS12 : anodisés d'une part et anodisés puis colmatés d'autre

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

part. L'étude en milieu corrosif a été réalisée grâce à des techniques électrochimiques d'une part (mesures de potentiel de corrosion et spectroscopie d'impédance électrochimique dans NaCl 0.1 M) et des tests non électrochimiques normalisés d'autre part (brouillard salin par pulvérisation d'une solution NaCl 50 g L⁻¹ dans une chambre climatique maintenue à 35°C). Pour les essais mécaniques, des mesures de frottement se basant sur un système pion-disque ont été exécutées : il s'agit ainsi d'une bille en alumine compact qui frotte en rotation au-dessus des échantillons traités sous une charge normale de 2 N avec une vitesse de rotation constante de 100 tr.min⁻¹.

V.1. Effet du colmatage sur la morphologie des revêtements

V.1.1. Effet du colmatage sur la morphologie des revêtements formés en milieu acide sulfurique

Afin d'analyser la morphologie des échantillons en AS12 colmatés suite à l'anodisation en milieu sulfurique, des observations en surface ont été réalisées par MEB (Figure V.2).

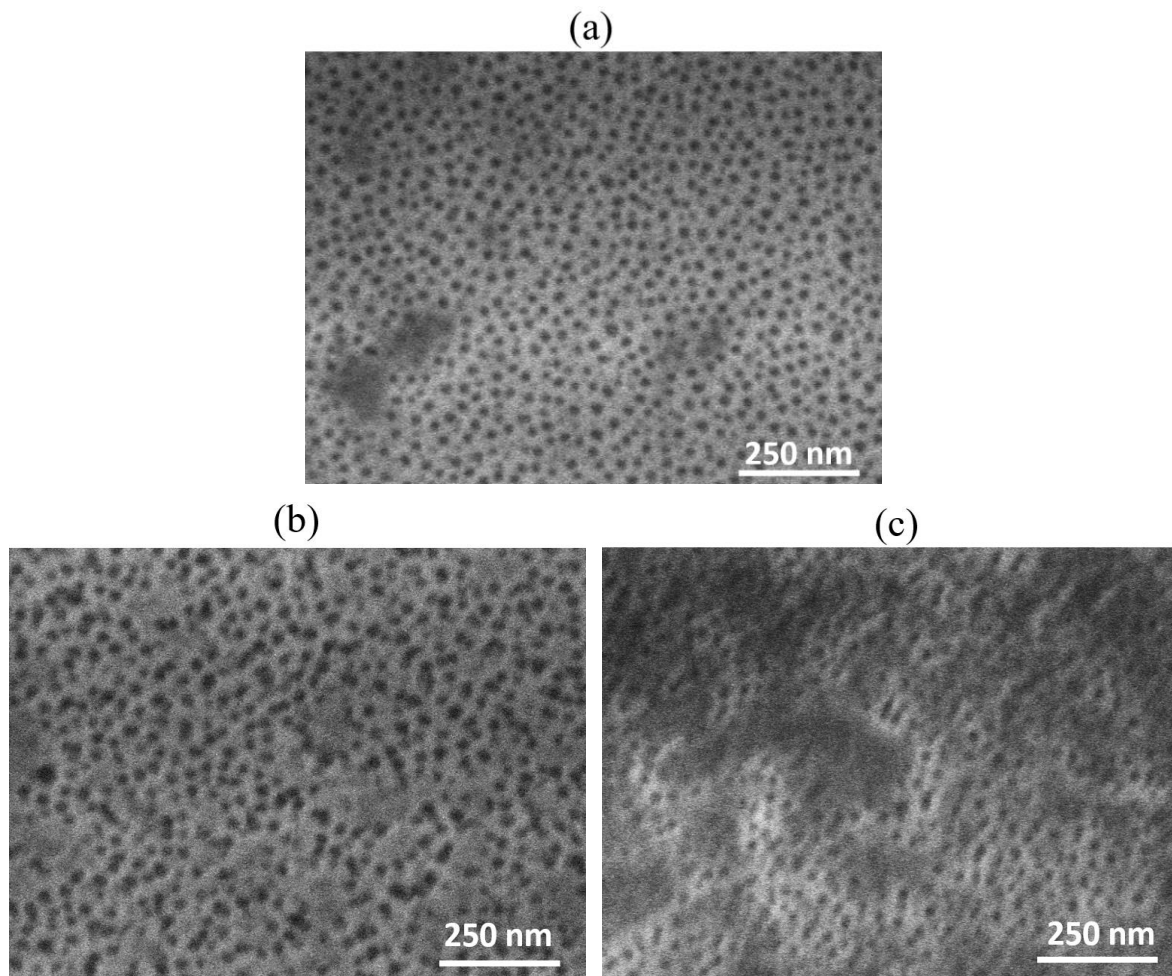


Figure V.2. Micrographies en surface des échantillons AS12 traités (a) AS12 anodisé en H₂SO₄, (b) AS12 anodisé en H₂SO₄ et colmaté dans HC₁₀ et (c) AS12 anodisé en H₂SO₄ et colmaté dans PC₁₀

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

D'après les micrographies en surface (FigureV.2), le colmatage des couches d'oxyde avec la solution d'acide décanoïque (FigureV.2.b) ou décylphosphonique (FigureV.2.c) ne modifie pas significativement la morphologie du réseau nanoporeux (un très léger élargissement des pores peut être observé dans le cas de l'acide décanoïque). Même si le réseau nanoporeux n'est pas totalement recouvert, il semble qu'un film superficiel de conversion se forme localement, permettant de couvrir partiellement le réseau nanoporeux du film anodique.

Concernant les lamelles de silicium métallique débouchant en surface (Figure V), il semble qu'elles soient partiellement recouvertes d'un dépôt dans le cas du colmatage avec PC10 (FigureV.3.c). D'autre part, même si les fissures présentes dans les lamelles de silicium et entre ces lamelles et l'alumine sont toujours visibles après colmatage, il semblerait qu'elles soient partiellement comblées par les produits colmatants (FigureV.3.b et FigureV.3.c).

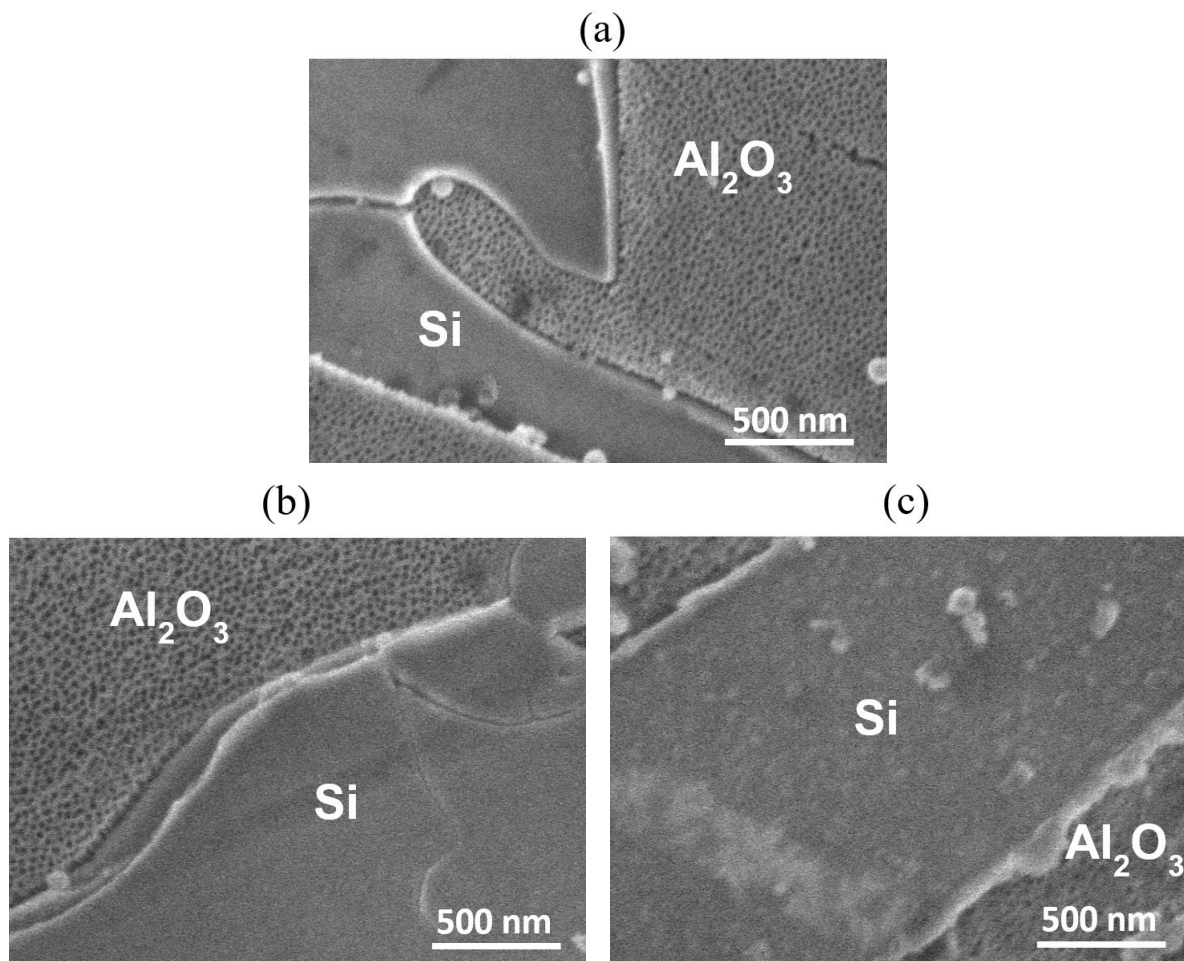


Figure V.3. Micrographies en surface des échantillons AS12 traités sur les lamelles débouchantes de silicium (a)AS12 anodisé en H_2SO_4 , (b)AS12 anodisé en H_2SO_4 et colmaté dans C_{10} et (c) AS12 anodisé en H_2SO_4 et colmaté dans PC_{10}

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

V.1.2. Effet du colmatage sur la morphologie des revêtements formés en milieu alcalin

De même, pour l'AS12 anodisé en milieu alcalin, des observations MEB en surface ont été réalisées dans le but d'explorer l'influence du colmatage sur la morphologie des échantillons (Figure V.4).

D'après les micrographies des échantillons anodisés en régime continu (Figure V.4.a et b), les pores micrométriques provenant de la couche d'oxyde sont toujours apparents et aucune différence notable n'est observée à l'issue de colmatage. Dans le cas des échantillons oxydés en régime pulsé (Figure V.4.c et d), aucun effet n'est observable non plus suite au colmatage.

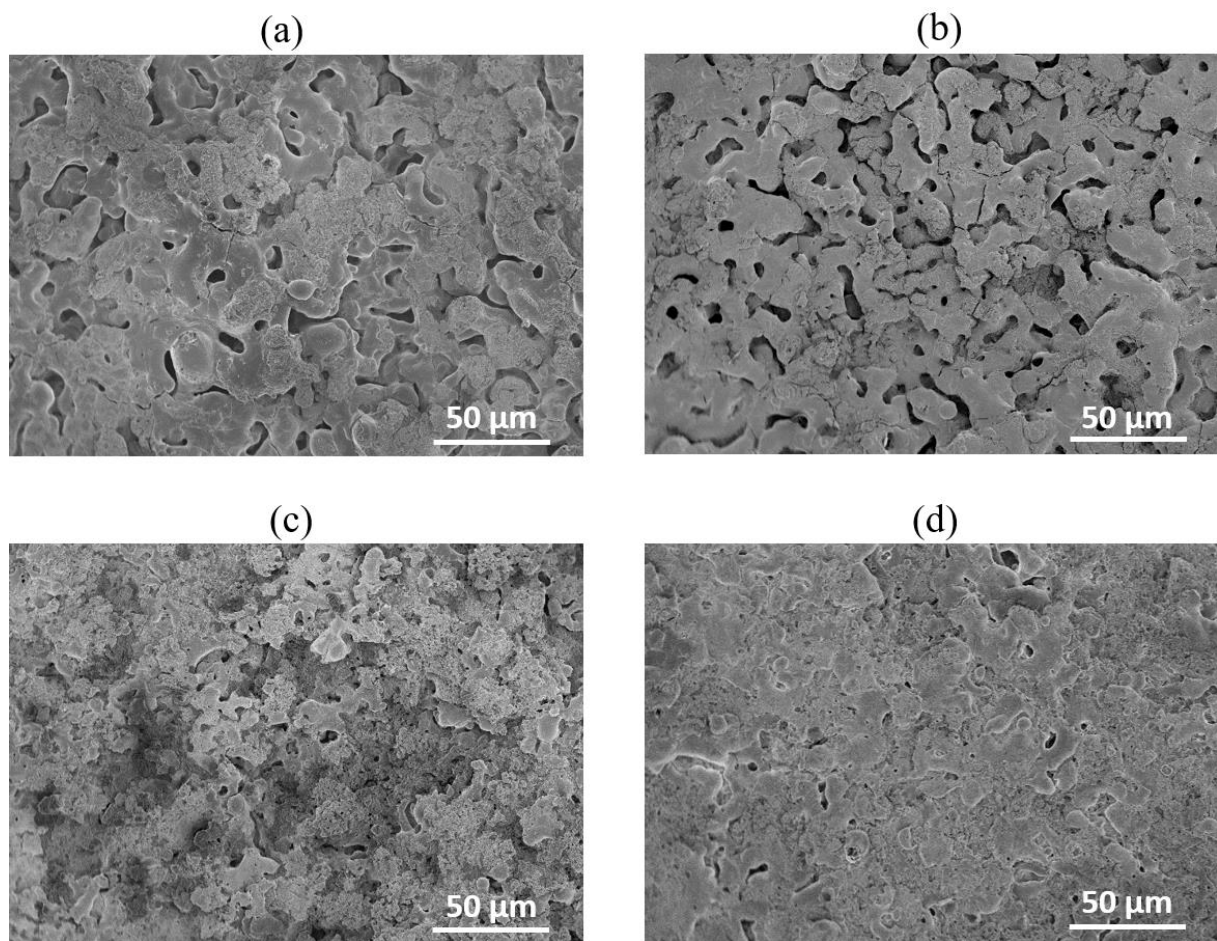


Figure V.4. Micrographies MEB en surface des échantillons en AS12 traités (a) AS12 anodisé en OMA continu, (b) AS12 anodisé en OMA continu et colmaté en C₁₀, (c) AS12 anodisé en OMA pulsé, (d) AS12 anodisé en OMA pulsé et colmaté en C₁₀

V.2. Résistance à la corrosion des revêtements formés à la surface de l'AS12

Cette partie dédiée à la corrosion des alliages AS12 est organisée en 3 parties : une première partie s'attache à décrire les phénomènes de corrosion sur le substrat non revêtu, une deuxième partie est focalisée sur l'effet des différents types d'anodisation et une troisième partie s'intéresse à l'effet du colmatage sur les revêtements anodisés. Cette résistance est évaluée

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

comparativement dans un milieu NaCl par des mesures électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique) et des tests en enceinte de brouillard salin.

V.2.1. Corrosion de l'AS12

Afin d'évaluer la résistance à la corrosion du substrat en AS12 non traité, des tests de corrosion au bouillard salin ont été réalisés. L'estimation de la résistance à la corrosion après exposition au brouillard est visuelle. Elle est basée sur des observations montrant l'état de l'échantillon exposé (Figure V.5.a).

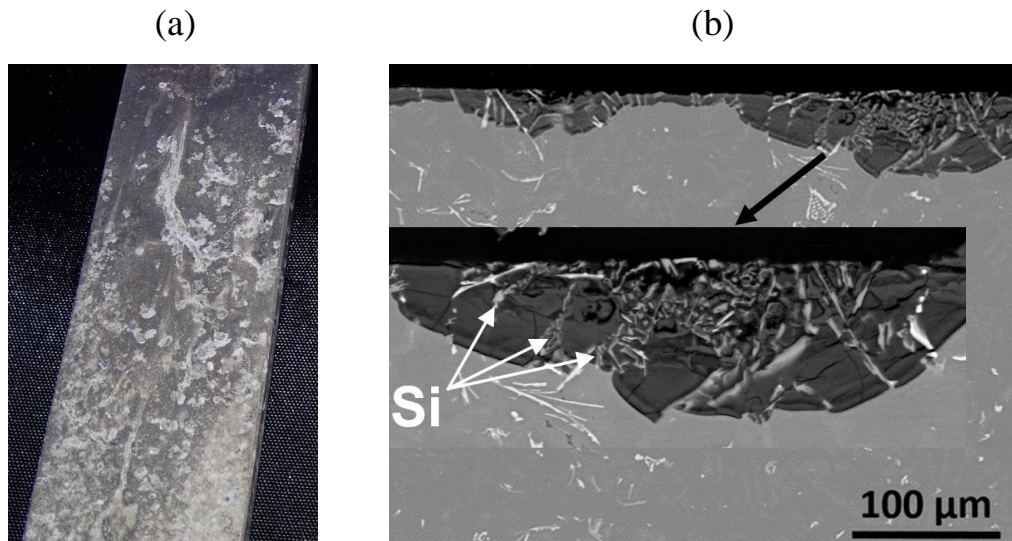


Figure V.5. Observations de l'AS12 après 6 H d'exposition au bouillard salin (a) Photo de l'échantillon et (b) micrographie en coupe de la surface exposée

Dès 6 H d'exposition, la surface de l'échantillon AS12 est totalement corrodée, des piqures sont observées sur toute la surface (Figure V.5.a). D'après les observations en coupe de la surface exposée (Figure V.5.b), un front d'oxydation se forme tout au long de la surface exposée (environ 10 μm en 6 H). De plus, des piqures profondes localisées sont observées principalement autour des zones riches en lamelles de silicium. La dégradation de la matrice d'aluminium est donc accélérée suite à un phénomène de couplage galvanique aluminium/silicium, les lamelles de silicium métalliques se retrouvant intactes dans les produits de corrosion de l'aluminium.

V.2.2. Effet de l'anodisation sur la tenue à la corrosion des revêtements

Afin d'interpréter l'effet de l'anodisation dans différentes conditions sur la résistance à la corrosion des alliages AS12 (particulièrement peu résistants), l'exposition au brouillard salin a été maintenue pour une durée de 240 heures. L'estimation de la résistance à la corrosion a été

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

réalisée régulièrement sur cette durée par des observations visuelles, (Figure V.6). Les résultats en termes d' « intensité de la corrosion » (+, ++, +++) sont rassemblés dans le Tableau V. 1.

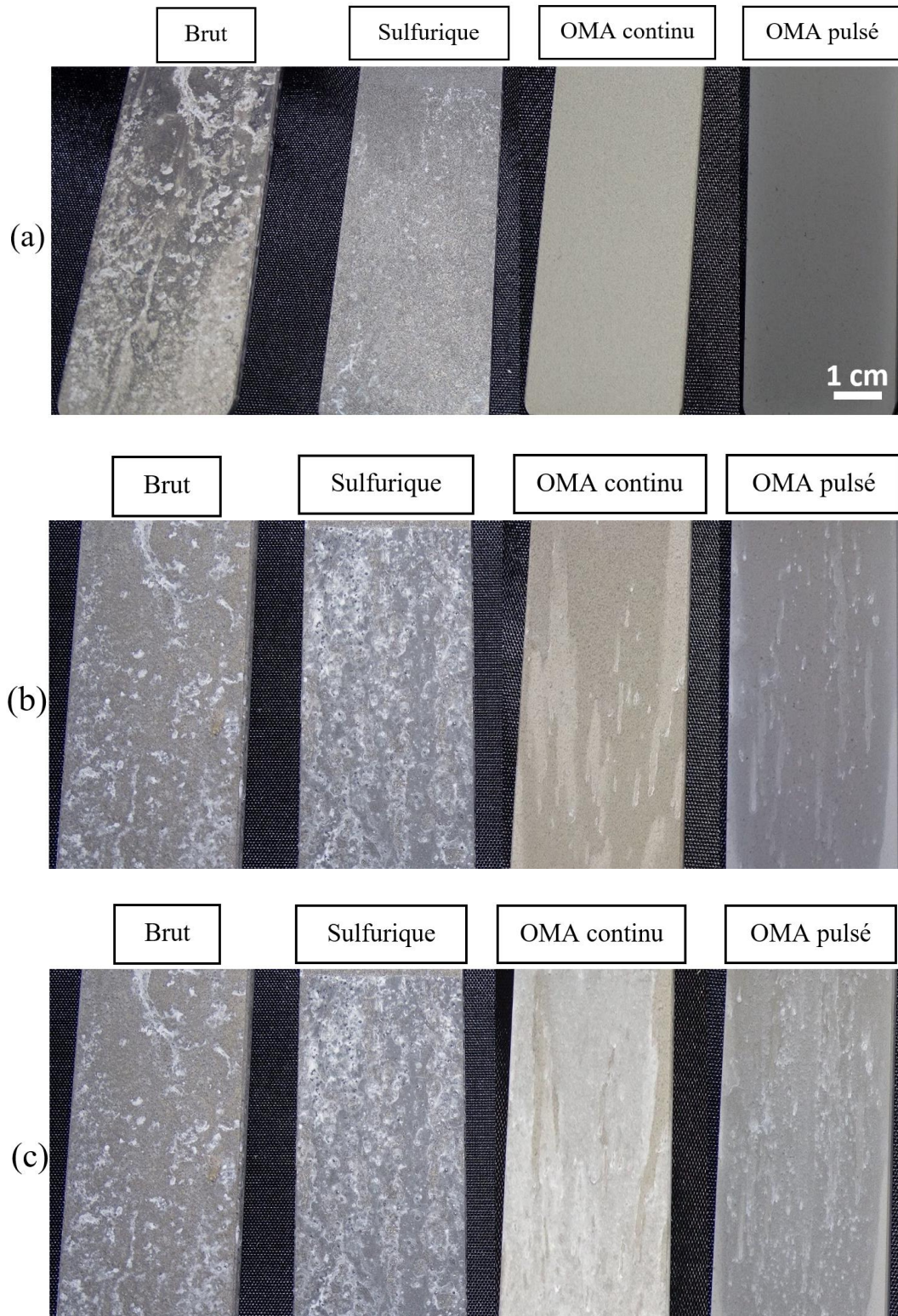


Figure V.6. Photographies de l'alliage AS12 brut et anodisé après exposition en solution NaCl 50 g.L⁻¹ en bouillard salin (a) après 6 heures d'exposition, (b) après 96 heures d'exposition et (c) après 240 heures d'exposition

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

Tableau V.1. Tenue à la corrosion de l'alliage AS12 anodisé dans différentes conditions après 6 H, 96 H et 240 H d'exposition en bouillard salin en NaCl 50 g L⁻¹

	AS12 non traité	Sulfurique	OMA continu	OMA pulsé
t = 6 heures	Corrodé ++	Corrodé +	Non corrodé	Non corrodé
t = 96 heures	Corrodé ++	Corrodé +++	Corrodé	Corrodé
t = 240 heures	Corrodé ++	Corrodé +++	Corrodé +	Corrodé +

Pour une courte durée d'exposition en bouillard salin, t = 6 heures, l'AS12 non traité est totalement corrodé et l'échantillon anodisé en milieu acide sulfurique déjà affecté. Par contre, les échantillons anodisés en milieu alcalin résistent bien sur cette durée d'immersion relativement courte en solution corrosive et les premières piqûres n'apparaissent qu'au bout de 72 H. À partir d'une durée d'exposition de 96 heures, comme l'échantillon non traité, l'échantillon traité en milieu sulfurique est totalement corrodé, de larges piqûres sont observées sur toute la surface et recouvrent plus largement l'échantillon que lorsqu'il est non traité. La dégradation de la couche d'oxyde démarre également légèrement pour les substrats anodisés en milieu alcalin. Ensuite, plus le temps d'exposition augmente, plus le nombre de piqûres à la surface des couches anodiques développées par OMA augmente (Figure V.6) et (Tableau V. 1). Dans le cadre de l'analyse de l'effet du type de l'anodisation sur la résistance à la corrosion des couches d'oxydes formées, en plus des tests au bouillard salin, l'étude du comportement électrochimique des revêtements anodiques développés à la surface de l'alliage AS12 a été effectuée au sein du milieu corrosif NaCl 0,1 M (Figure V.7).

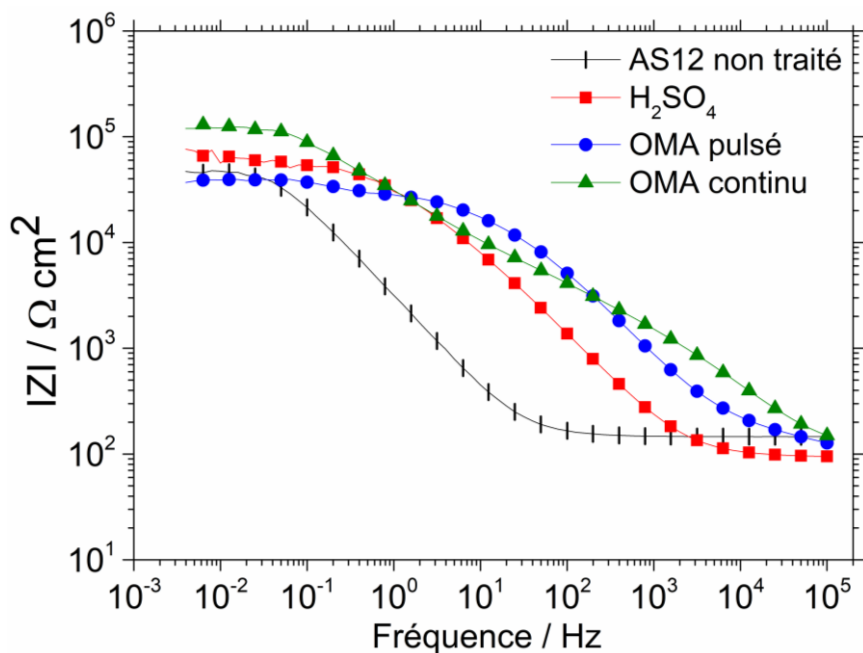
Dans le cadre d'une étude comparative, les spectres d'impédance sont enregistrés sur une large gamme de fréquences et les valeurs du module de l'impédance sont relevées à des fréquences choisies, respectivement 10⁻² Hz et 10³ Hz. Dans le but de mieux quantifier ces réponses et de faciliter l'interprétation du comportement électrochimique en corrosion des revêtements, un facteur d'amélioration « A » (Équation V.1) est calculé par rapport à l'AS12 non traité en se basant sur un modèle défini par des études précédentes [90].

$$A = (\text{Log} ((IZI_{\text{traité}}) / (IZI_{\text{non traité}})))_{f(\text{Hz})}$$

Équation V.1. Facteur d'amélioration

Avec $IZI_{\text{traité}}$ la valeur de l'impédance du métal anodisé et $IZI_{\text{non traité}}$ la valeur de l'impédance de l'AS12 non traité à une fréquence donnée (10⁻² Hz et 10³ Hz pour cette étude), après 6 heures d'immersion en solution agressive NaCl 0,1 M.

(a)



(b)

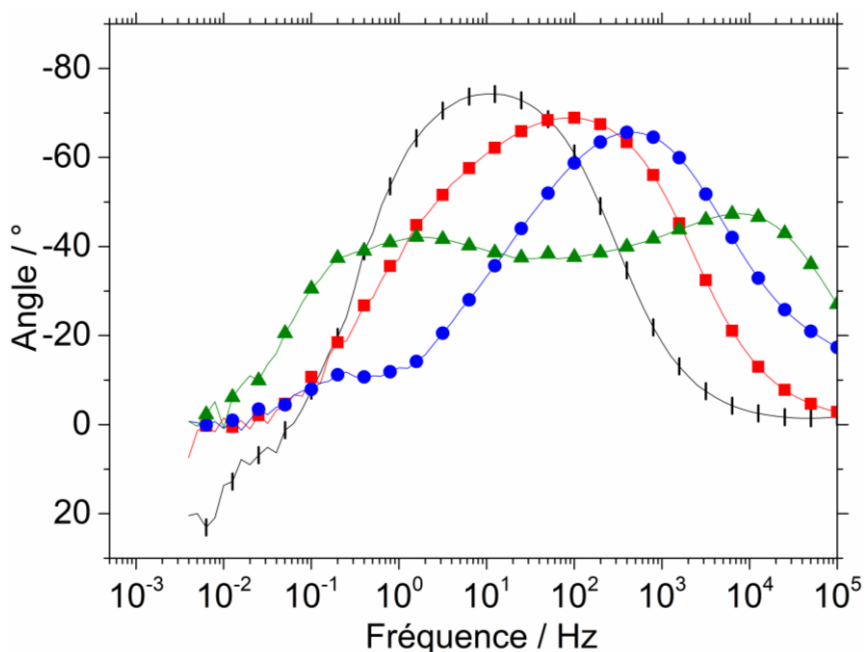


Figure V.7. Diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion après 6 heures d'immersion en solution NaCl 0,1 M des couches d'oxyde formées à la surface de l'alliage AS12

Tableau V.2. Facteurs d'amélioration de tenue à la corrosion « A » acquis par anodisation de l'alliage AS12

	Sulfurique	OMA continu	OMA pulsé
“A” à 10 ³ Hz	0,2	1,0	0,8
“A” à 10 ⁻² Hz	0,1	0,4	-0,1

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

À basse fréquence, la valeur du module de l'impédance semble être légèrement améliorée dans le cas dans l'anodisation microarc en régime continu. Par contre, aucune différence significative n'est observée par rapport à l'échantillon non traité dans les cas de l'anodisation en milieu sulfurique ou de l'anodisation microarc en régime pulsé (Figure V.7.a) et (Tableau V.1). Concernant la phase (Figure V.7.b), elle semble rester négative à basse fréquence quel que soit le type de revêtement anodique alors qu'une induction à basse fréquence (valeurs positives de la phase), souvent reliée à l'adsorption d'espèces à l'interface, est observée sur le substrat non revêtu [99].

A 10^3 Hz, l'amélioration apportée par l'anodisation en milieu sulfurique est très faible ($A = 0,2$) alors qu'elle semble beaucoup plus significative pour les anodisations microarc, avec des facteurs d'amélioration calculés autour de 1.

D'une manière générale, les valeurs des facteurs d'amélioration calculés à partir des réponses en impédance à $f = 10^3$ Hz semblent corrélées avec le test en bouillard salin à durée moyenne ($t = 96$ heures). Une corrélation pourrait ainsi être établie entre l'étude qualitative se basant sur l'aspect visuel des échantillons et l'étude quantitative à travers le suivi de l'évolution de l'impédance en fonction de la fréquence sur plusieurs cycles.

Afin de mieux comprendre l'effet de la morphologie et la composition du revêtement sur la résistance à la corrosion, des observations par MEB en coupe pour les échantillons exposés au bouillard salin pendant une durée de 240 heures ont été réalisées (Figure V.8).

Pour l'éprouvette anodisée en milieu acide sulfurique, la couche anodique ne semble pas être dégradée dans son ensemble et aucun front d'oxydation homogène ne dépasse l'épaisseur du revêtement. Par contre, des piqûres locales très profondes sont observées, jusqu'à $500 \mu\text{m}$ (Figure V.8b) soit beaucoup plus profondes que sur le substrat nu. Elles semblent se propager autour des lamelles de silicium métallique dans le substrat (Figure V.9) et entraînent la dégradation locale du revêtement anodique et la formation superficielle de produits de corrosion.

Dans le cas de l'anodisation de l'AS12 en milieu alcalin, la couche anodique n'est pas non plus dégradée dans son ensemble. Le phénomène de piqûration observé est très localisé, en surface comme en profondeur. Les piqûres observées ne dépassent pas $30 \mu\text{m}$ en profondeur (Figure V.8.c et d) du silicium en surface.

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

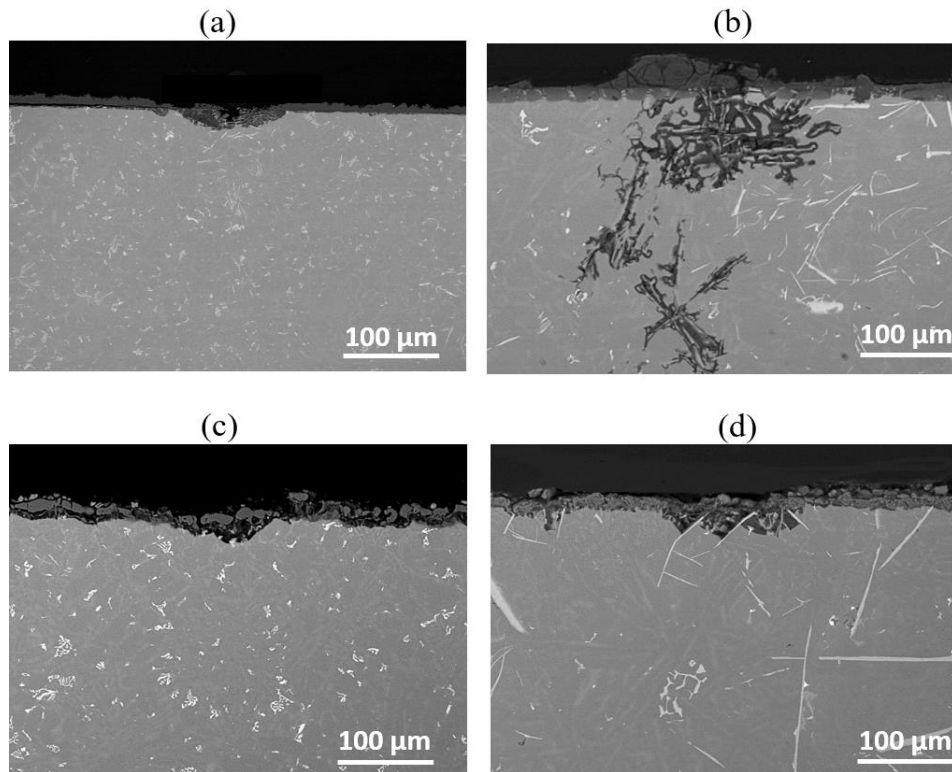


Figure V.8. Micrographies en coupe des piqures observées à la surface des échantillons en AS12 exposés pendant 240 heures au bouillard salin à une solution NaCl 50 g L^{-1} (a) AS12 non traité, (b) AS12 anodisé sulfurique, (c) AS12 OMA continu et (d) AS12 OMA pulsé

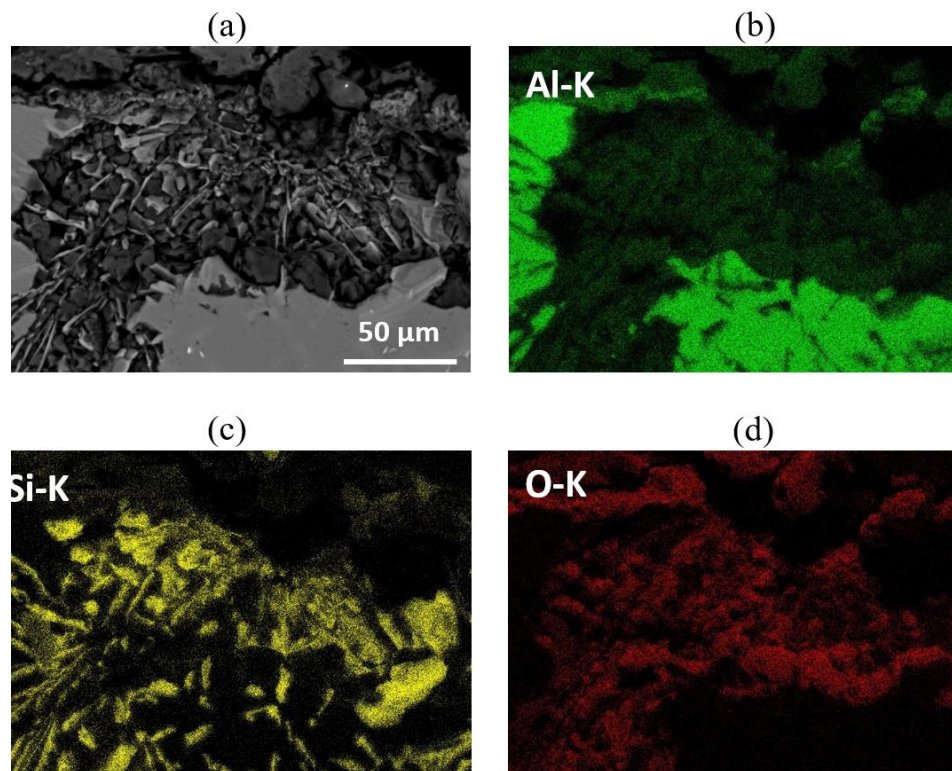


Figure V.9. Observations en coupe par MEB d'une piqure à l'issue de l'exposition de l'AS12 anodisé en H_2SO_4 au B.S en NaCl 50 g.L^{-1} pendant 240 heures et analyses EDS des éléments (b) Aluminium, (c) Silicium et (d) Oxygène

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

V.2.3. Effet du colmatage sur la tenue à la corrosion des revêtements

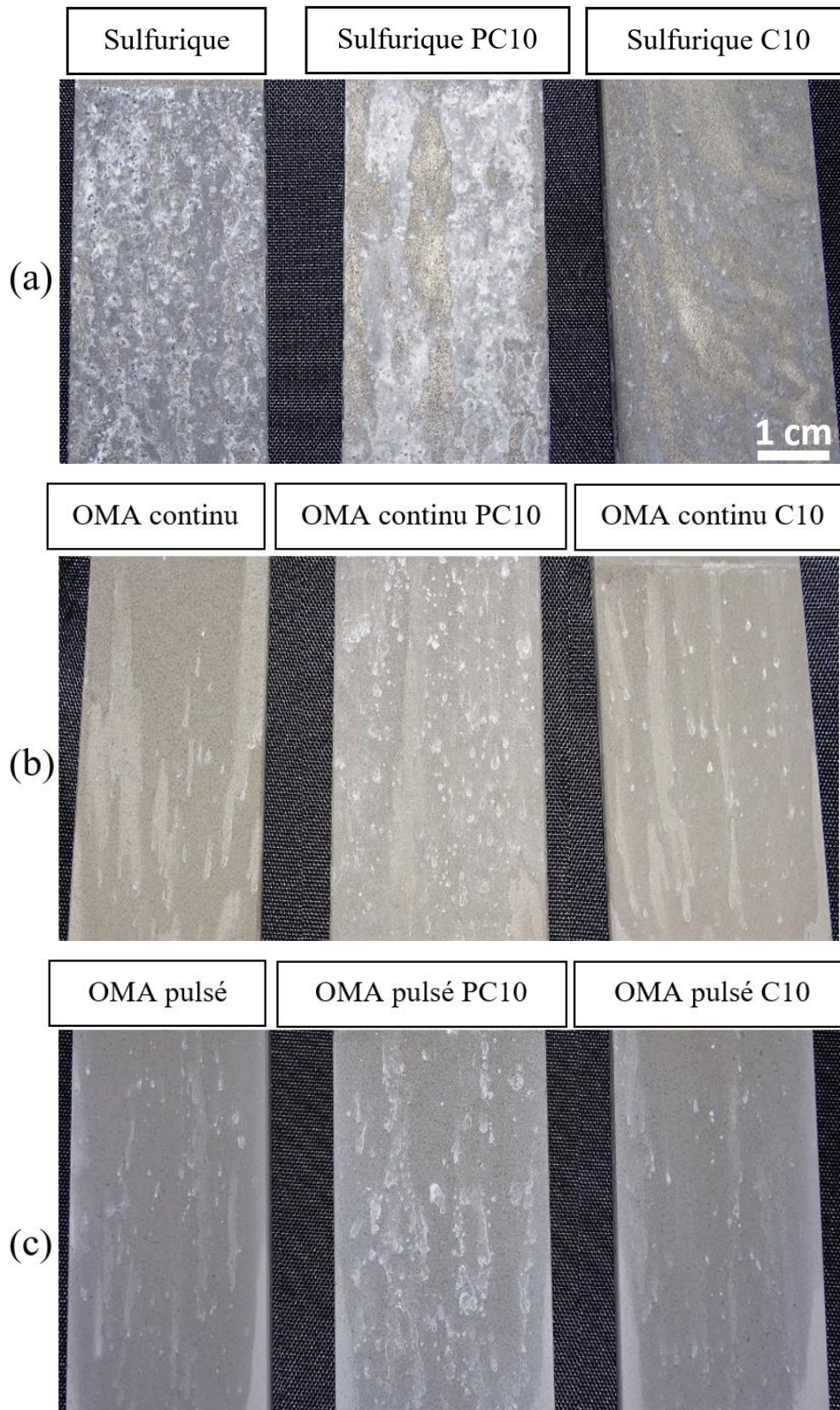


Figure V.10. Photographies de l'alliage AS12 traité sous plusieurs conditions après 96 heures d'exposition en solution NaCl 50 g.L⁻¹ en bouillard salin (a) anodisation en milieu sulfurique, (b) anodisation par OMA continu et (c) anodisation par OMA pulsé

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

Tableau V.3. Tenue à la corrosion de l'alliage AS12 traité sous plusieurs conditions après 240 H d'exposition en brouillard salin en NaCl 50 g.L⁻¹

	t = 6 heures	t = 96 heures	t = 240 heures
AS12 non traité	Corrodé ++	Corrodé ++	Corrodé ++
Sulfurique	Corrodé	Corrodé +++	Corrodé +++
Sulfurique C ₁₀	Non corrodé	Corrodé	Corrodé +
Sulfurique PC ₁₀	Non corrodé	Corrodé +++	Corrodé +++
OMA continu	Non corrodé	Corrodé	Corrodé +
OMA continu C ₁₀	Non corrodé	Corrodé	Corrodé +
OMA continu PC ₁₀	Non corrodé	Corrodé	Corrodé +
OMA pulsé	Non corrodé	Corrodé	Corrodé +
OMA pulsé C ₁₀	Non corrodé	Corrodé	Corrodé +
OMA pulsé PC ₁₀	Non corrodé	Corrodé	Corrodé +

L'impact du procédé de colmatage sur la tenue à la corrosion des revêtements développés à la surface de l'AS12 a été analysé pour les éprouvettes anodisées en milieu acide sulfurique et en milieu alcalin.

L'état de dégradation des échantillons a été visuellement évalué au cours de leur exposition au brouillard salin sur une durée totale de 240 heures. Des photos ont été prises pour les échantillons étudiés chaque 24 heures (Figure V.10). Une indication de l'« intensité de la corrosion » est donnée (Tableau V.3).

Pour une courte période en brouillard salin (t = 6 heures), les colmatages à l'acide décanoïque et à l'acide sulfurique ne modifient pas la résistance à la corrosion des échantillons anodisés par microarc (qui était très bonne) mais améliorent largement la résistance à la corrosion de l'échantillon anodisé en milieu sulfurique.

Cette amélioration de la résistance se confirme sur les plus longues durées d'exposition dans le cas du colmatage à l'acide décanoïque de l'échantillon anodisé en milieu acide. Dans tous les autres cas, le colmatage ne semble pas apporter de modification significative de l'aspect des pièces anodisées (Figure V.10).

En plus des tests au brouillard salin, l'étude du comportement électrochimique des revêtements anodiques développés à la surface de l'alliage AS12 a été effectué au sein du milieu corrosif NaCl 0,1 M.

Les résultats (modules d'impédance sur toute la gamme de fréquence) relatifs aux échantillons anodisés en milieu acide sulfurique puis éventuellement colmatés sont présentés (Figure V.11) ainsi que les facteurs d'amélioration par rapport à l'échantillon non traité calculés à 10⁻² Hz et 10³ Hz (Tableau V.4).

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

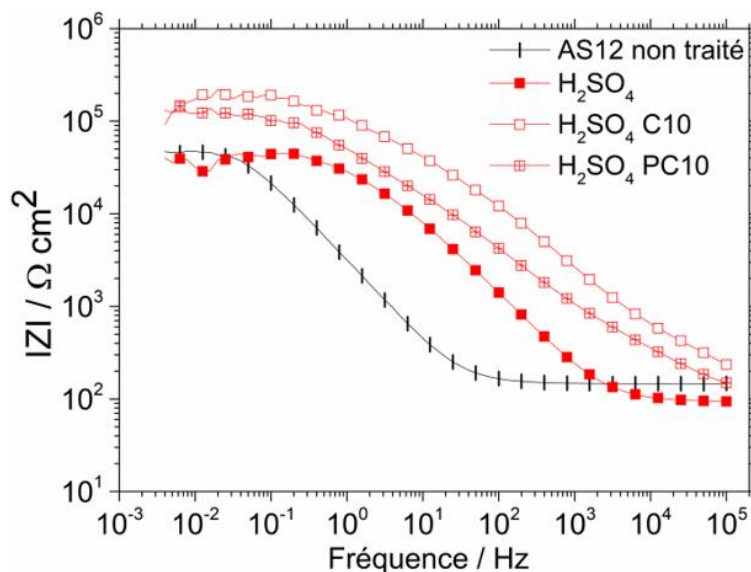


Figure V.11. Diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion après 6 heures d'immersion en solution NaCl 0,1 M de l'AS12 anodisé en milieu acide sulfurique et colmaté en solution C₁₀ et PC₁₀

Tableau V.4. Facteur d'amélioration de tenue à la corrosion « A » pour l'AS12 anodisé en milieu acide sulfurique et colmaté en solution C₁₀ et PC₁₀

Echantillon	"A" à 10 ⁻² Hz	"A" à 10 ³ Hz
H ₂ SO ₄	0,1	0,2
H ₂ SO ₄ C ₁₀	0,6	1,3
H ₂ SO ₄ PC ₁₀	0,4	0,8

La réponse de l'impédance des couches colmatées est nettement supérieure par rapport à celle de la couche non colmatée (Figure V.11) et (tableau V.4) sur toute la gamme de fréquence exploitée. Cette amélioration est particulièrement notable dans le cas du colmatage à l'acide décanoïque, surtout 10³ Hz, où le facteur d'amélioration dépasse 1 (tableau V.4). Cette observation semble corroborer les résultats enregistrés au bouillard salin (Figure V.11) et (tableau V.4) montrant une tenue à la corrosion largement augmentée par ce post-traitement.

Dans le cas des échantillons anodisés par microarc, ils sont dotés de modules d'impédances à 10³ Hz améliorés et d'une tenue à la corrosion en bouillard salin augmentée par rapport au substrat AS12 non traité

Par rapport aux échantillons anodisés dans ces conditions, aucune modification significative n'est apportée dans le comportement électrochimique évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure V.12). Cette observation est confirmée à travers le calcul des facteurs d'améliorations que ce soit à haute et à basse fréquence (tableau V.5). Comme observé au cours de l'exposition au brouillard salin, le colmatage des AS12 anodisés microarc n'apporte pas une amélioration significative de la résistance à la corrosion :

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

Tableau V.5. Facteur d'amélioration de tenue à la corrosion « A » selon le traitement effectué à la surface de l'alliage AS12

Echantillon	"A" à 10^{-2} Hz	"A" à 10^3 Hz
OMA continu	0,4	1
OMA continu C ₁₀	0,1	0,8
OMA continu PC ₁₀	0,1	0,8
OMA pulsé	-0,1	0,8
OMA pulsé C ₁₀	-0,2	1,4
OMA pulsé PC ₁₀	-0,2	0,8

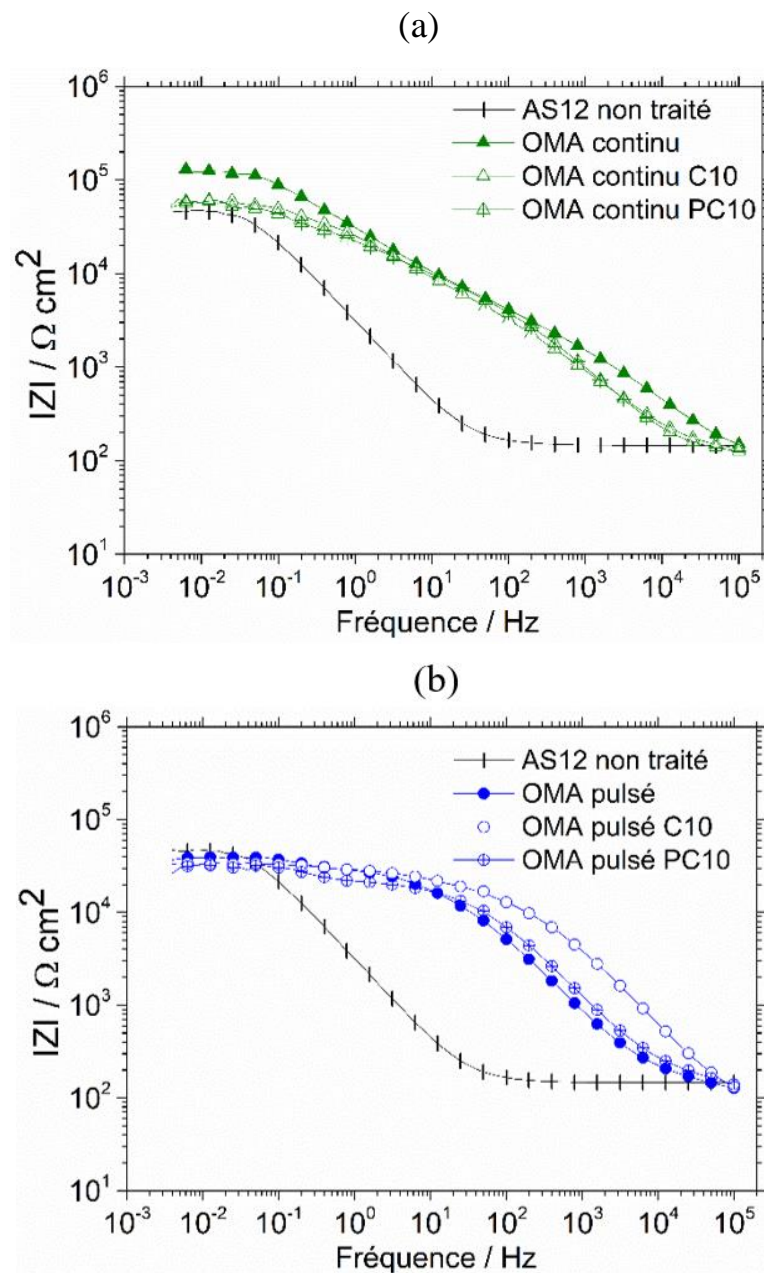


Figure V.12. Diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion après 6 heures d'immersion en solution NaCl 0,1 M de l'AS12 anodisé et colmaté en solution C₁₀ et PC₁₀(a) OMA régime continu et (b) OMA régime pulsé et (c)

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

V.2.4. Bilan du comportement en corrosion de l'AS12 traité par anodisation et colmaté

D'une manière générale, la tenue à la corrosion de l'alliage traité dépend essentiellement de la morphologie du revêtement et de sa composition. Dans le cas de cette étude, selon le type de l'anodisation employée, la morphologie ainsi que la composition de la couche d'oxyde formée varient. En effet, l'anodisation en milieu acide sulfurique fait croître une couche d'alumine nanoporeuse dans laquelle sont incorporées les lamelles de silicium métalliques du substrat, certaines débouchantes. La morphologie résultante présente de nombreux défauts : des fissures longitudinales dans les lamelles de silicium qui peuvent se prolonger et provoquer des macroporosités dans le revêtement, en particulier aux interfaces silicium/alumine. La diffusion de l'électrolyte à travers la couche d'oxyde est possible et le couplage galvanique aluminium/silicium dans les zones localisées à l'interface couche anodique/substrat se trouve exacerbé. La résistance à la corrosion de l'échantillon anodisé en milieu sulfurique est finalement encore moins bonne que celle du substrat non traité. Néanmoins, le colmatage de ces revêtements améliore nettement la résistance à la corrosion de l'échantillon surtout dans le cas de colmatage avec les C₁₀. En effet, les fissures causées par le silicium métallique dans la couche anodique seraient partiellement recouvertes par la solution colmatante qui empêcherait la diffusion de l'électrolyte et mènerait à une meilleure résistance à la corrosion, au moins pour les courtes durées d'exposition.

Dans le cas de l'anodisation en milieu alcalin, le silicium est oxydé à l'interface substrat/oxyde et passivé sous la forme SiO₂. La couche interne formée par anodisation conventionnelle est ainsi composée d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de silicium à la fois. De ce fait, la morphologie et la composition de la couche interne limitent le phénomène de couplage galvanique à l'interface substrat/couche anodique et la résistance à la corrosion de l'échantillon AS12 est améliorée. Par contre, même dans le cas d'un régime anodique pulsé, les larges pores engendrés par la formation de canaux de décharge dans la partie externe de la couche anodique rend leur colmatage difficile et aucune amélioration significative de la résistance à la corrosion n'est possible avec le colmatage.

Finalement, la tenue à la corrosion offerte par l'échantillon colmaté aux C₁₀ suite à l'anodisation en milieu acide sulfurique est comparable à celle donnée par l'anodisation en milieu alcalin (avec ou sans colmatage).

Les résultats EIS à 10³ Hz semblent représenter un bon indicateur des performances anti-corrosion des alliages AS12 anodisés suite à la corrélation avec les résultats du B.S.

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

V.3. Résistance à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12

V.3.1. Effet du type de l'anodisation sur la teneur à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12

L'anodisation de l'AS12 permet d'abaisser la rugosité arithmétique moyenne à sa surface par rapport au métal non traité. La nature de l'électrolyte et sa composition ainsi que le régime de courant employé affectent l'état de surface de l'alliage anodisé. D'une part, l'anodisation en milieu acide sulfurique engendre une couche clairement moins rugueuse que celle obtenue en OMA en milieu basique. D'autre part, l'application du régime de courant pulsé en oxydation micro-arcs implique une légère diminution de la rugosité en surface de l'alliage AS12 en comparaison avec l'emploi du régime de courant continu (Tableau V.6). Ces décalages de rugosité sont essentiellement causés par les morphologies différentes des revêtements. En effet, le film anodique formé en milieu acide est doté d'une taille de pores moyenne de 15 à 20 nm (Chapitre III) alors que la taille de pores pour la couche anodique développée en milieu alcalin varie entre 5 et 10 μm avec une surface moins poreuse pour le film d'oxyde obtenu au biais du régime de courant pulsé. Ces différences de morphologies pourraient expliquer la variation de la rugosité entre les échantillons. La rugosité arithmétique moyenne pour chaque échantillon (AS12 non traité et AS12 anodisé dans différentes conditions) a été mesurée et reportée (Tableau V.6).

Tableau V.6. Rugosité arithmétique moyenne de l'alliage AS12 anodisé en plusieurs conditions

	Ra
AS12 non traité	2,32 +/- 0,04
Sulfurique	0,71 +/- 0,01
OMA continu	2,07 +/- 0,2
OMA pulsé	1,96 +/- 0,15

Afin d'étudier la réponse au frottement et à l'usure de ces couches, des essais de glissement rotatif continu ont été effectués pendant 60minutes (1000 cycles = 10 minutes de frottement). Les variations des coefficients de frottement sont représentées sur la (Figure V.13).

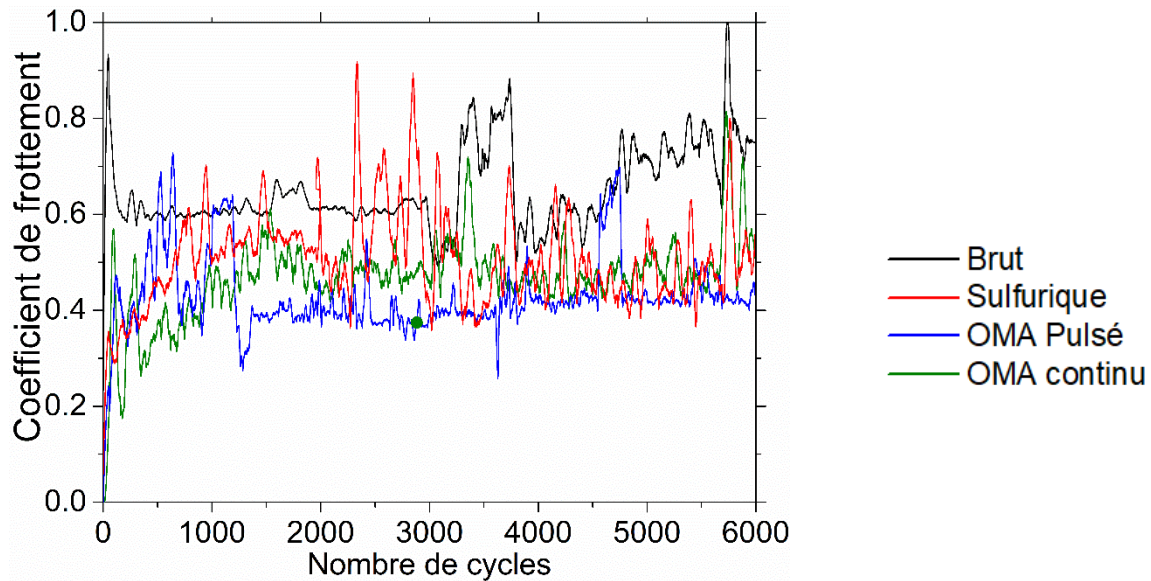


Figure V.13. Évolution du coefficient de frottement suivant le type de l'anodisation à la surface de l'AS12

D'une manière générale, l'anodisation implique une diminution du coefficient de frottement enregistré par rapport à l'AS12 non traité tout au long des cycles de contact. De plus, les valeurs des coefficients de frottement enregistrés aux premiers cycles d'usure (0 – 100 cycles) augmentent avec les rugosités mesurées aux surfaces de l'AS12 anodisé, plus la rugosité est élevée, plus le coefficient de frottement à l'issue du contact de l'échantillon avec la bille en alumine compact sous une charge de normale 2 N est élevé. Par contre, les évolutions des coefficients de frottement au cours du temps subissent plusieurs variations indépendamment de la rugosité initiale des surfaces mais qui sont liés plutôt aux propriétés physico-chimiques et structurales des couches d'oxyde [48-50]. En effet, après un certain temps, l'effet de la rugosité est éliminé. Globalement, il s'agit d'une phase transitoire où ces coefficients augmentent progressivement et d'une phase plus ou moins permanente qui suit. Pendant cette phase, le coefficient de frottement est généralement peu variable suite à une chute (cas des OMA continu et OMA pulsé) ou suite à une stabilisation (cas de l'échantillon anodisé en milieu sulfurique). Le passage de la phase transitoire à celle permanente n'est pas synchrone pour les échantillons traités. Il dépend des mécanismes d'usure développés sur chaque éprouvette et de l'évolution du troisième corps suite au frottement. Afin de mieux interpréter ces mécanismes, des mesures de profondeurs d'usures ont été réalisées tout au long des cycles de frottement (Figure V.14).

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

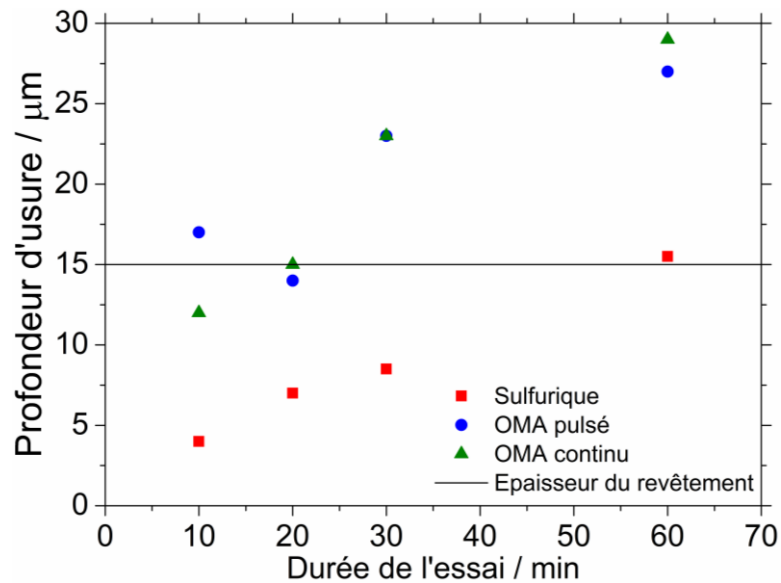


Figure V.14. Résistance à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12 en milieu acide sulfurique, en milieu alcalin en mode courant continu et pulsé

Chaque 1000, 2000, 3000 et 6000 cycles de frottement, les échantillons anodisés sont analysés par un profilomètre tactile pour évaluer les profondeurs d'usures maximales tracées à la surface des couches d'oxyde (Figure V.14). Ces mesures révèlent que le métal anodisé en milieu sulfurique est doté d'une meilleure résistance à la pénétration par rapport à celui traité en milieu alcalin (quel que soit le régime de courant). En effet, la profondeur d'usure moyenne pour l'échantillon traité en H_2SO_4 ne dépasse 15 µm (épaisseur du revêtement anodique) qu'à partir de 6000 cycles de frottement (Figure V.14). Par contre, cette profondeur d'usure est dépassée à 2000 cycles dans le cas de l'alliage anodisé en milieu alcalin en régime courant continu (Figure V.14). Notons que la perforation de la couche anodique est accompagnée par une chute du coefficient de frottement entre 1500 et 2000 cycles (Figure V.13). De plus, dans le cas de l'échantillon anodisé en milieu alcalin en régime courant pulsé, un contact substrat nu/ bille est déjà observé à 1000 cycles (Figure V.14) avec aussi une corrélation à la chute du coefficient de frottement entre 500 et 1000 cycles (Figure V.13).

D'une manière générale, l'évolution des profondeurs d'usure mesurées est croissante au cours du temps ; plus le nombre de cycles de frottement est élevé, plus l'usure marquée est caractérisée par une piste plus profonde, sauf dans le cas de l'AS12 anodisé en milieu alcalin en mode courant pulsé, où la profondeur d'usure enregistrée à 2000 cycles est inférieure à celle enregistrée à 1000 cycles. Dans le but de mieux analyser les mécanismes d'usure ayant lieu sur les surfaces en AS12 anodisées, des observations au biais du MEB ont été réalisées (Figure V.15). Les photos ainsi choisies pour chaque traitement correspondent aux cycles qui suivent le dépassement de la couche d'oxyde. Il s'agit dans ce cas d'un contact bille/ AS12 nu selon

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

les évolutions d'usure (Figure V.14). La couche anodique est partiellement arrachée et le métal est visible sur certaines zones pour l'AS12 anodisé en milieu sulfurique et ayant subi 6000 cycles de frottement (Figure V.15.a), pour l'alliage traité en milieu alcalin, la piste d'usure engendre l'apparition d'une phase relativement claire (substrat nu visuellement) et une phase plus sombre pas trop adhérente (Figure V.15.b.c).

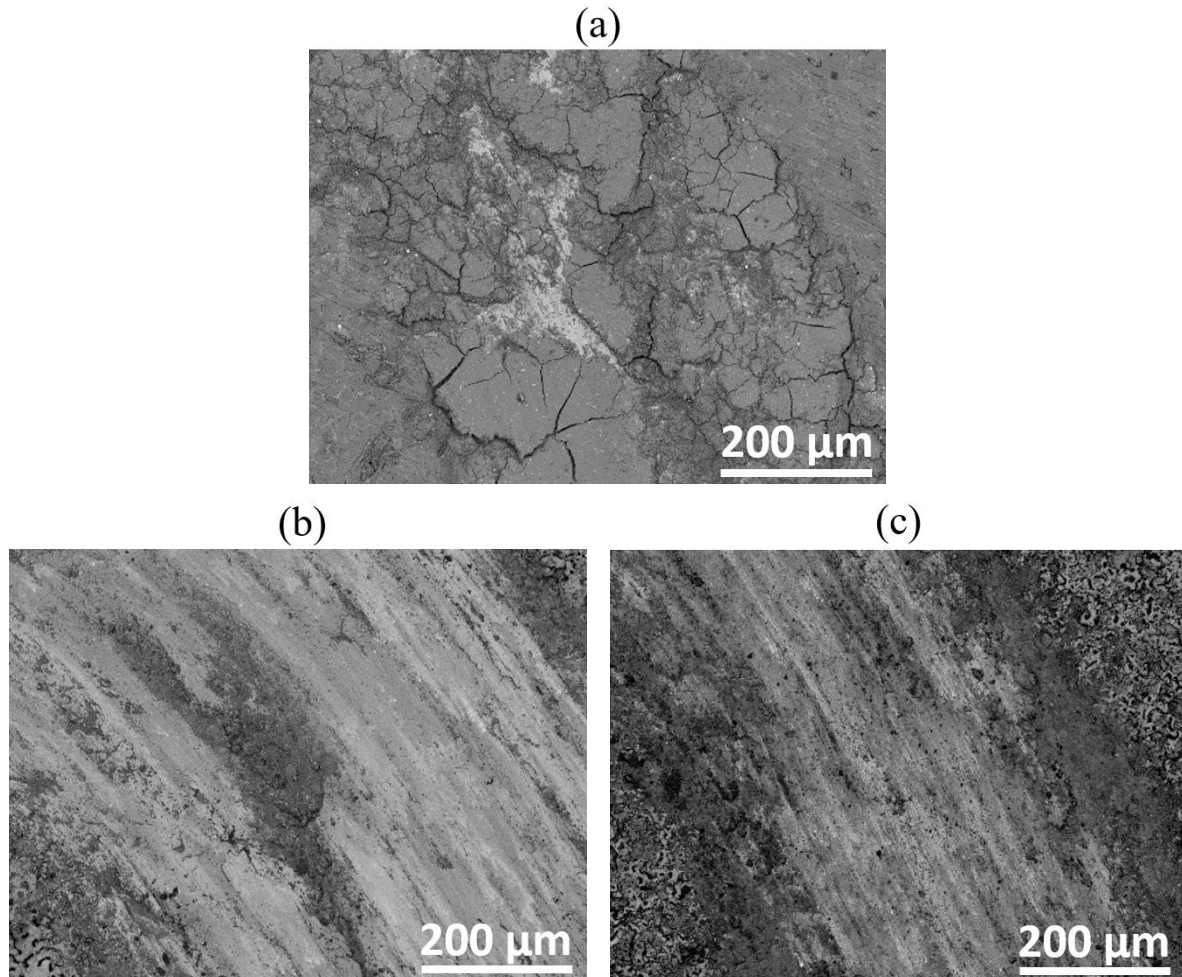


Figure V.15. Observations des pistes d'usure à la surface des échantillons en AS12 anodisés (a) Sulfurique après 6000 cycles de frottement, (b) OMA continu après 3000 cycles de frottement et (c) OMA pulsé après 1000 cycles de frottement

Afin d'avoir une interprétation plus complète, des analyses EDS ont été réalisées au niveau des traces d'usure (Figure V.16). Dans le cas du traitement de l'AS12 en milieu acide sulfurique après 6000 cycles de frottement, on retrouve la couche anodique à la surface composée essentiellement d'alumine Al_2O_3 (Figure V.16.a.a1.a2.a3) avec l'apparition du métal nu dans certaines zones suite à l'arrachement de matière. Néanmoins, pour les échantillons anodisés en milieu alcalin (OMA continu après 3000 cycles de frottement et OMA pulsé après 1000 cycles de frottement), il s'agit d'une prédominance de la phase claire correspondant au substrat nu (Figure V.16.b.b1.c.c1) au-dessus duquel repose une couche d'alumine répartie sous forme de

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

lignes plus ou moins droites (Figure V.16.b₁.b₂.c₁.c₂). En effet, cette répartition est à l'issue de la redéposition de la couche d'oxyde abrasée et non éjectée puisqu'il s'agit d'une piste d'usure circulaire issu d'un mouvement rotatif continu et cyclique. De ce fait, l'évolution non uniforme des profondeurs d'usure au cours du temps pour certaines conditions d'anodisation (Figure V.145) est expliquée.

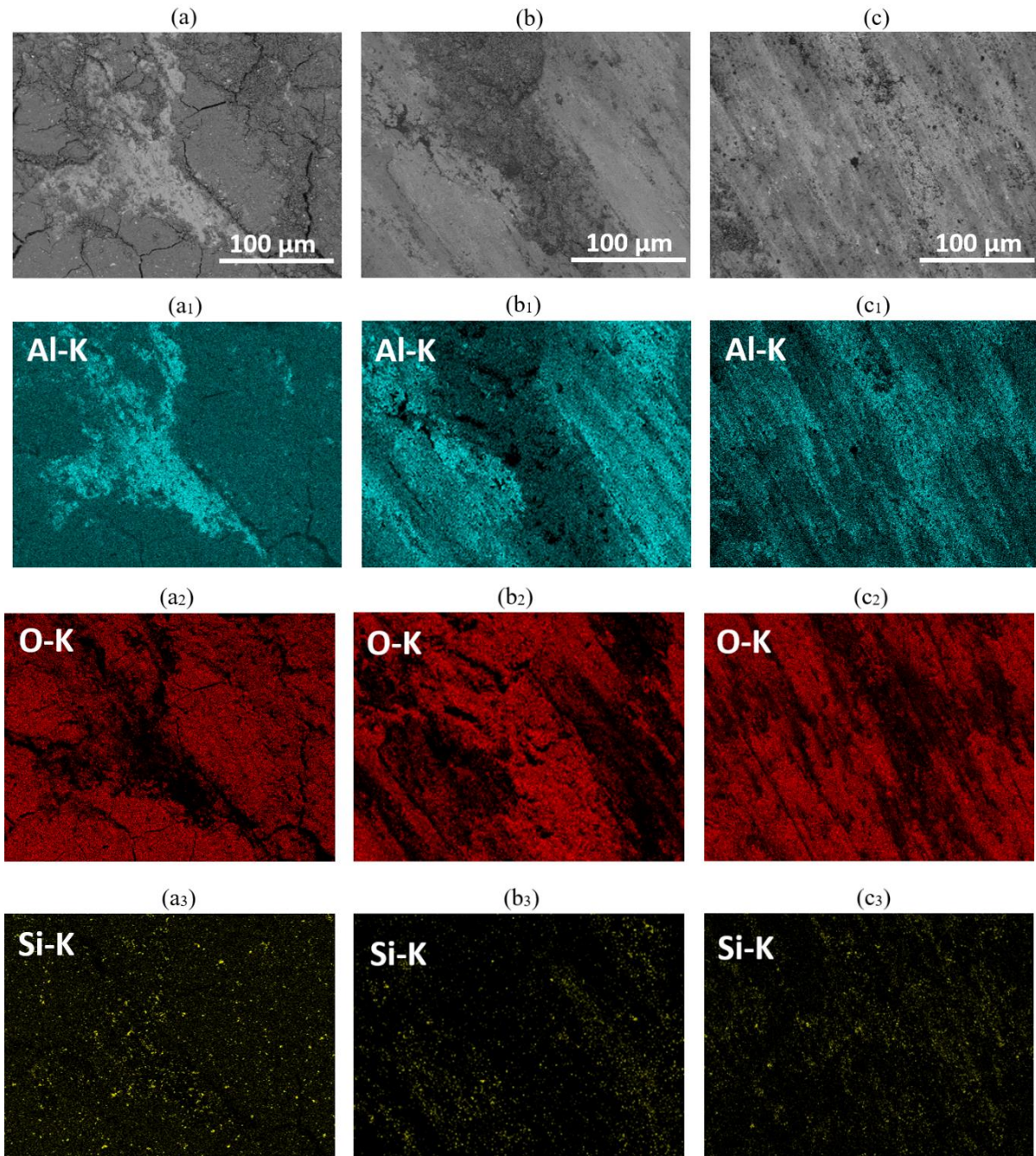


Figure V.16. Observations des pistes d'usure à l'issue du frottement avec l'AS12 anodisé (a) Sulfurique après 6000 cycles de frottement, (b) OMA continu après 3000 cycles de frottement et (c) OMA pulsé après 1000 cycles de frottement et leurs analyses EDS (a₁, b₁, c₁) Aluminium, (a₂, b₂, c₂) Oxygène et (a₃, b₃, c₃) Silicium

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

V.3.2. Effet du colmatage sur la tenue à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12

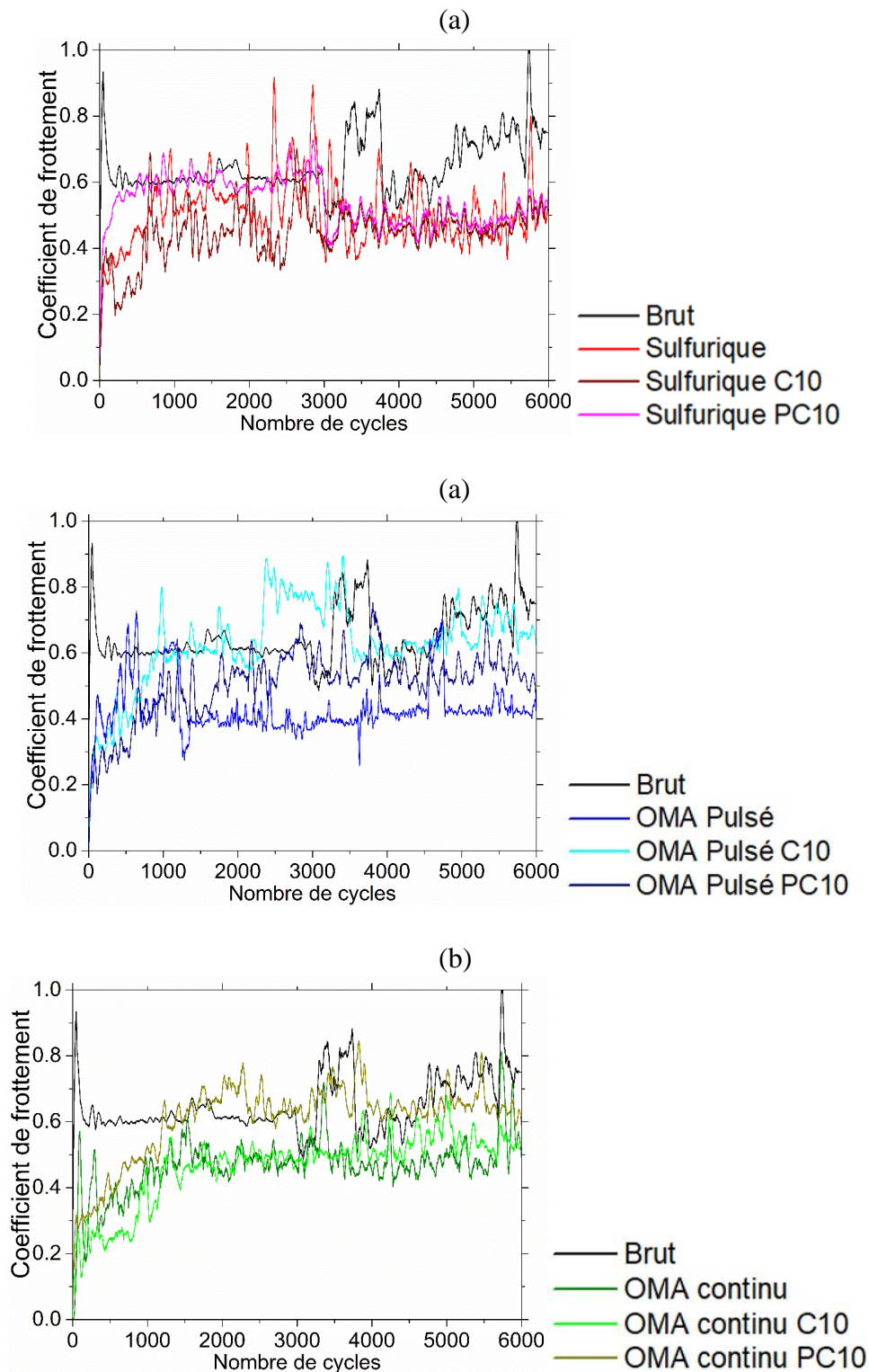


Figure V.17. Évolution du coefficient de frottement à la surface de l'AS12 (a) anodisé en milieu acide sulfurique, (b) anodisé par OMA pulsé et (c) anodisé par OMA continu

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

Tableau V.7. Rugosité arithmétique moyenne à la surface de l'AS12 anodisé en plusieurs milieux et colmaté en solutions C₁₀ et PC₁₀

	Ra
AS12 non traité	2,32 +/- 0,04
Sulfurique	0,71 +/- 0,01
Sulfurique C ₁₀	0,69 +/- 0,04
Sulfurique PC ₁₀	0,73 +/- 0,03
OMA pulsé	1,96 +/- 0,30
OMA pulsé C ₁₀	1,93 +/- 0,20
OMA pulsé PC ₁₀	2 +/- 0,30
OMA continu	2,07 +/- 0,10
OMA continu C ₁₀	2,2 +/- 0,10
OMA continu PC ₁₀	2,69 +/- 0,10

D'une manière générale, le colmatage des échantillons n'apportent pas de modifications remarquables au niveau de l'état de surface des échantillons. En effet, les rugosités arithmétiques moyennes des surfaces pour les échantillons colmatés sont peu variables par rapport à ceux anodisés (Tableau V.7).

L'évolution du coefficient de frottement entre la bille d'alumine et l'AS12 traité sous plusieurs conditions a été enregistrée pendant 60 minutes (Figure V.17). Il s'agit d'une charge normale de 2 N et d'une vitesse de rotation de 100 tr/min sur une piste de 10 mm de diamètre.

Dans le cas de l'anodisation en milieu acide sulfurique, le colmatage avec les C₁₀ implique une légère diminution du coefficient de frottement enregistré au début du cycle du frottement (0-1000 cycles). Quant au colmatage avec les PC₁₀, le coefficient de frottement observé est légèrement supérieur par rapport à l'échantillon non colmaté pour les mêmes cycles de frottement. Entre 1000 et 3000 cycles, les coefficients de frottement des échantillons anodisés et anodisés colmatés commencent à se stabiliser et à partir de 3000 cycles de frottement, ils deviennent superposés et très peu variables (Figure V.17.a).

Pour l'anodisation par OMA pulsé, le procédé de colmatage quel que soit en acide phosphonique ou décanoïque engendre une diminution du coefficient de frottement avant 500 cycles. Entre 500 cycles et 1000 cycles, le coefficient de frottement subit une chute puis se stabilise pour l'échantillon anodisé alors que les coefficients de frottement continuent à évoluer pour les échantillons colmatés dépassant celui de l'AS12 anodisé. Contrairement à l'échantillon anodisé, les coefficients de frottement des échantillons colmatés subissent plusieurs variations au cours du temps (Figure V.17.b). Par ailleurs, on s'attend à observer des mécanismes d'usure différents.

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

Pour l'anodisation par OMA continu, le colmatage au biais des C₁₀ mène à une très légère diminution du coefficient de frottement avant 1000 cycles par rapport à l'échantillon anodisé alors que celui au biais des PC₁₀ implique une légère augmentation pour ce coefficient. L'évolution des coefficients de frottement continue à augmenter jusqu'à 1500 cycles, où une stabilisation des valeurs mesurées a été remarquée ; l'échantillon anodisé et celui anodisé colmaté C₁₀ sont caractérisés par deux coefficients de frottement presque superposés. Dans le cas de l'échantillon anodisé colmaté PC₁₀, il est doté d'un coefficient de frottement légèrement supérieur à ces derniers après stabilisation (Figure V.17.c). Par conséquent, un mécanisme d'usure similaire est prévu pour les trois échantillons.

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes d'usure, une étude de la profondeur d'usure de l'ensemble des échantillons a été effectuée en se basant sur des mesures de profondeurs d'usure sur les pistes de contact bille/échantillon en plusieurs cycles. Pour ce faire, un test au biais d'un profilomètre tactile 2D a été exécuté chaque 1000, 2000, 3000 et 4000 cycles (Figure V.18).

Dans le cas de l'anodisation en milieu acide sulfurique, la profondeur d'usure est presque inchangée suite au colmatage que ce soit en C₁₀ ou en PC₁₀ par rapport à l'échantillon anodisé, elle ne dépasse l'épaisseur du revêtement (15 µm) qu'après 6000 cycles de frottement (Figure V.18.a).

Pour l'anodisation par OMA pulsé, le colmatage améliore la résistance à la pénétration pour l'AS12 anodisé. En effet, la profondeur d'usure dépasse l'épaisseur du revêtement avec l'emploi des PC₁₀ après 2000 cycles de frottement et après 6000 cycles de frottement pour la fonctionnalisation avec les C₁₀ au lieu de 1000 avec l'échantillon anodisé non colmaté. La profondeur d'usure continue à évoluer puis elle est le siège d'une régression dans le cas de l'utilisation des PC₁₀ comme solution de fonctionnalisation (Figure V.18.b).

De même que l'anodisation en milieu acide sulfurique, le colmatage des échantillons anodisés par OMA continu n'améliore pas la résistance à la pénétration des revêtements développés ; la profondeur d'usure est à la limite de l'épaisseur du revêtement pour les échantillons anodisés et anodisés colmatés à la fois (Figure V.18.c).

Généralement, l'évolution des profondeurs d'usure au cours du temps est croissante pour la plupart des échantillons traités. Néanmoins, la valeur de la profondeur d'usure est le siège d'une régression dans certains cas tels que l'AS12 anodisé par OMA continu colmaté C₁₀, l'AS12 anodisé par OMA pulsé colmaté PC₁₀ et non colmaté (Figure V.18.b.c). Ceci est dû au phénomène de recompactage de la couche d'oxyde déjà arrachée (comme expliqué dans la partie V.3.1).

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

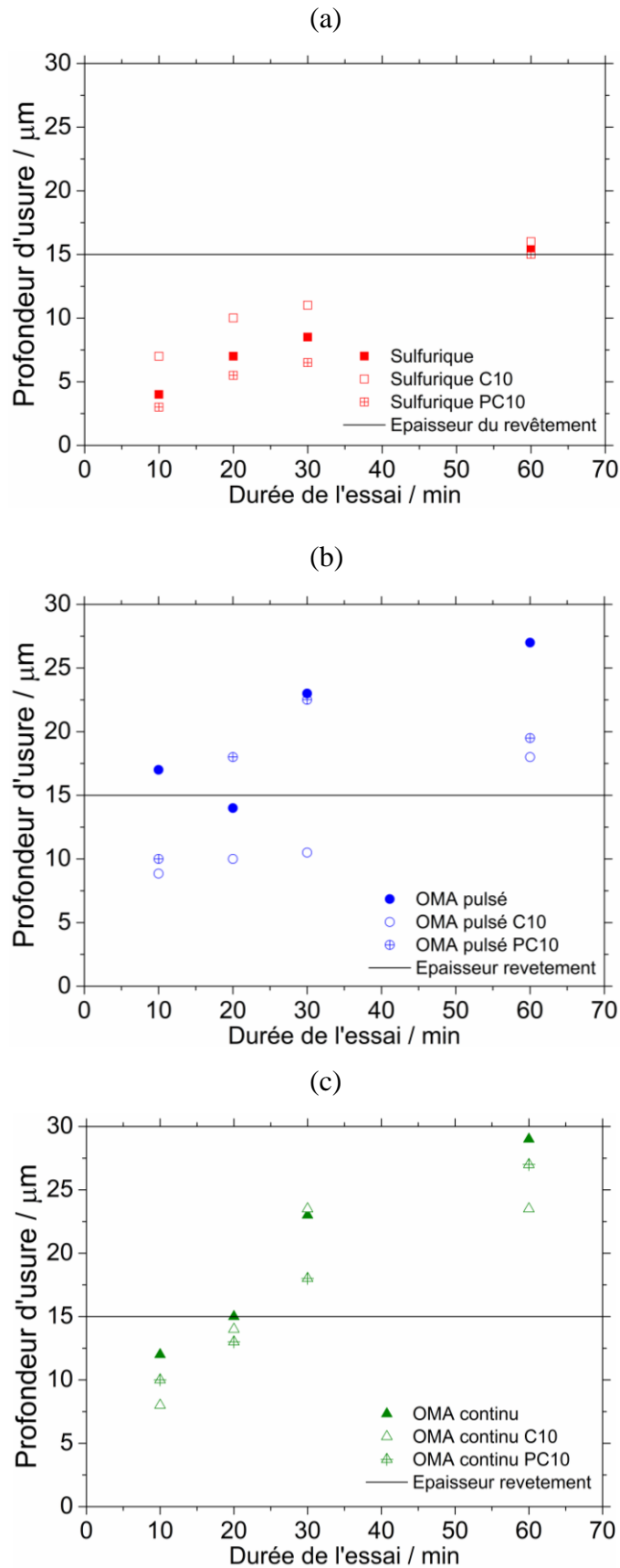


Figure V.18. Résistance à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12 (a) par anodisation en milieu acide sulfurique, (b) par anodisation en milieu alcalin en mode courant pulsé et (c) par anodisation en milieu alcalin en mode courant continu

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

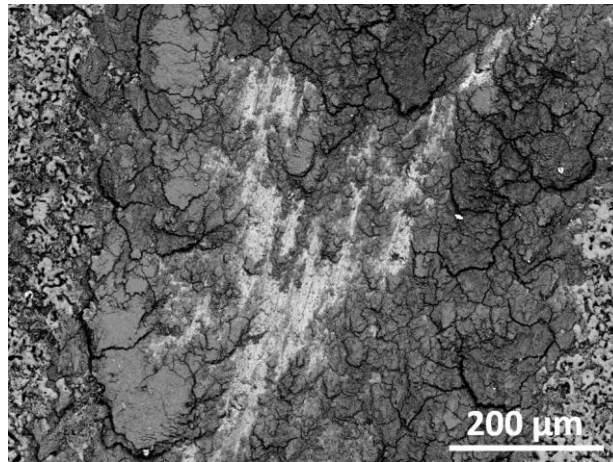


Figure V.19. Observation MEB en surface de la piste d'usure marquée sur l'ASI2 anodisé par OMA pulsé colmaté C₁₀ après 6000 cycles de frottement

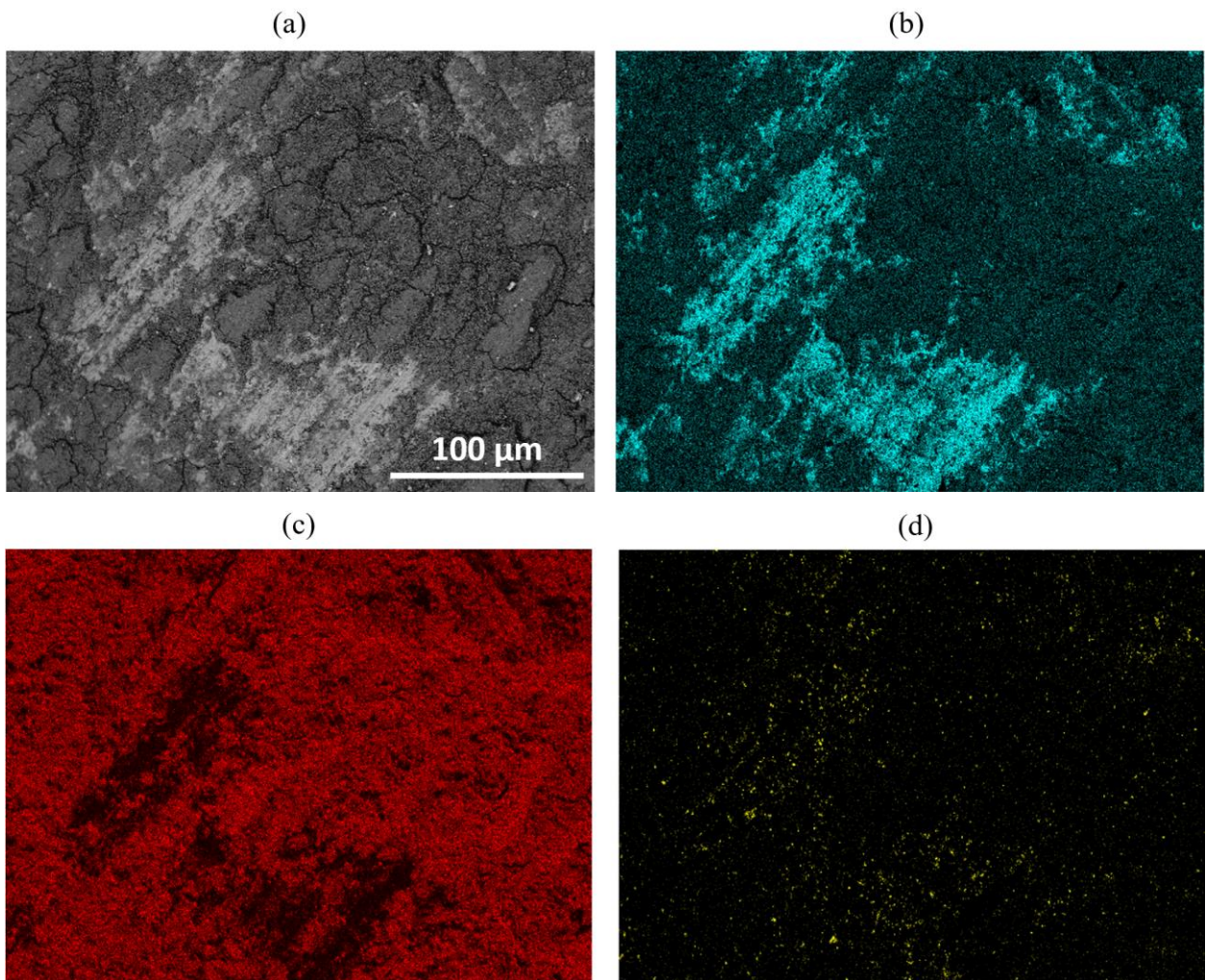


Figure V.20. (a) Observations MEB en surface de la piste d'usure marquée sur l'ASI2 anodisé par OMA pulsé colmaté C₁₀ après 6000 cycles de frottement avec les analyses EDS (b) Aluminium, (c) Oxygène et (d) Silicium

Suite aux 6000 cycles de frottement, la piste d'usure marquée sur l'échantillon anodisé par OMA pulsé colmaté C₁₀, qui présente une résistance à la pénétration nettement supérieure par

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

rapport à l'échantillon anodisé non colmaté a été observée par MEB pour analyser sa morphologie et sa composition (Figure V.19) et (Figure V.20).

Les photos MEB en surface (Figure V.19 et Figure V.20.a) montrent l'apparition de zones grises claires représentant le métal nu et de zones grises plus sombres représentant la couche d'oxyde partiellement arrachée. Cette hypothèse est appuyée à travers les analyses EDS (Figure V.20.b.c.d) qui révèlent que la zone claire est riche en aluminium alors que la zone sombre contient à la fois l'aluminium et l'oxygène avec des coefficients stœchiométriques correspondant à l'alumine Al_2O_3 .

V.3.3. Bilan tenue à l'usure des revêtements formés à la surface de l'AS12

Généralement, la tenue à l'usure des revêtements développés à la surface de l'AS12 dépend essentiellement de leurs morphologies. Composée majoritairement d'oxyde d'aluminium, la taille de pores et la distribution du réseau poreux de la couche anodique joue un rôle primordial au niveau de sa résistance à l'usure. Autrement dit, le type d'anodisation exécuté affecte cette résistance puisqu'il implique des couches d'oxyde à morphologies différentes. Dans le cas de cette étude, l'anodisation en milieu acide sulfurique implique un revêtement doté d'une taille de pores nanométrique. Quant à l'anodisation en milieu alcalin, il s'agit d'un réseau poreux à la surface du film anodique de taille micrométrique. Grâce à la répartition et la taille de son réseau poreux, l'échantillon anodisé en milieu acide sulfurique est doté d'une meilleure tenue à l'usure que celui anodisé en milieu alcalin

Afin de donner un aspect autolubrifiant aux films anodiques et d'améliorer leurs performances, une fonctionnalisation basée sur le procédé de colmatage a été envisagée.

Dans le cas de cette étude, ce procédé a été exécuté au biais de deux solutions acides à longues chaînes carbonées, l'acide décanoïque C_{10} et l'acide phosphonique PC_{10} . D'une manière générale, le colmatage avec les PC_{10} n'apporte aucune valeur ajoutée remarquable au niveau de la tenue à l'usure des revêtements formés. Par contre, le colmatage avec les C_{10} fait preuve d'une meilleure efficacité dans le cas de l'anodisation en milieu alcalin surtout en régime pulsé. Globalement, suite au frottement, 3 phases d'usure pourraient être observées :

- Une première phase caractérisée par le contact bille d'alumine/ couche d'oxyde (Figure. V.21.a). Dans ce cas, le revêtement anodique recouvre totalement le substrat en AS12 et il s'agit d'un contact alumine/ alumine.
- La deuxième phase représente le contact à la limite de la profondeur du revêtement entre la bille et l'échantillon traité (Figure. V.21.b). Dans ce cas, le film anodique est complètement détruit dans la piste d'usure. Néanmoins, ce film adhère à certaines zones

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

de la surface de l'AS12 sans qu'il soit totalement éjecté de la zone de contact. Il s'agit ainsi d'un contact mixte bille/ couche d'oxyde/ AS12 non traité.

- La troisième phase est marquée par l'enlèvement de toute la couche d'oxyde formée et donc d'un contact direct sur l'AS12 non traité (Figure. V.21.c). Cependant, vu le mécanisme de frottement circulaire, la couche anodique pourrait être non évacuée en dehors de la piste d'usure. Ainsi, un troisième corps intermédiaire est créé (couche anodique non adhérente). Le contact est alors entre la bille et ce troisième corps doté d'une texture en poudre. Ce phénomène explique l'évolution arbitraire du coefficient de frottement et de la profondeur d'usure dans certains cas. Plutôt le revêtement est enlevé, plus ce phénomène a tendance à apparaître.

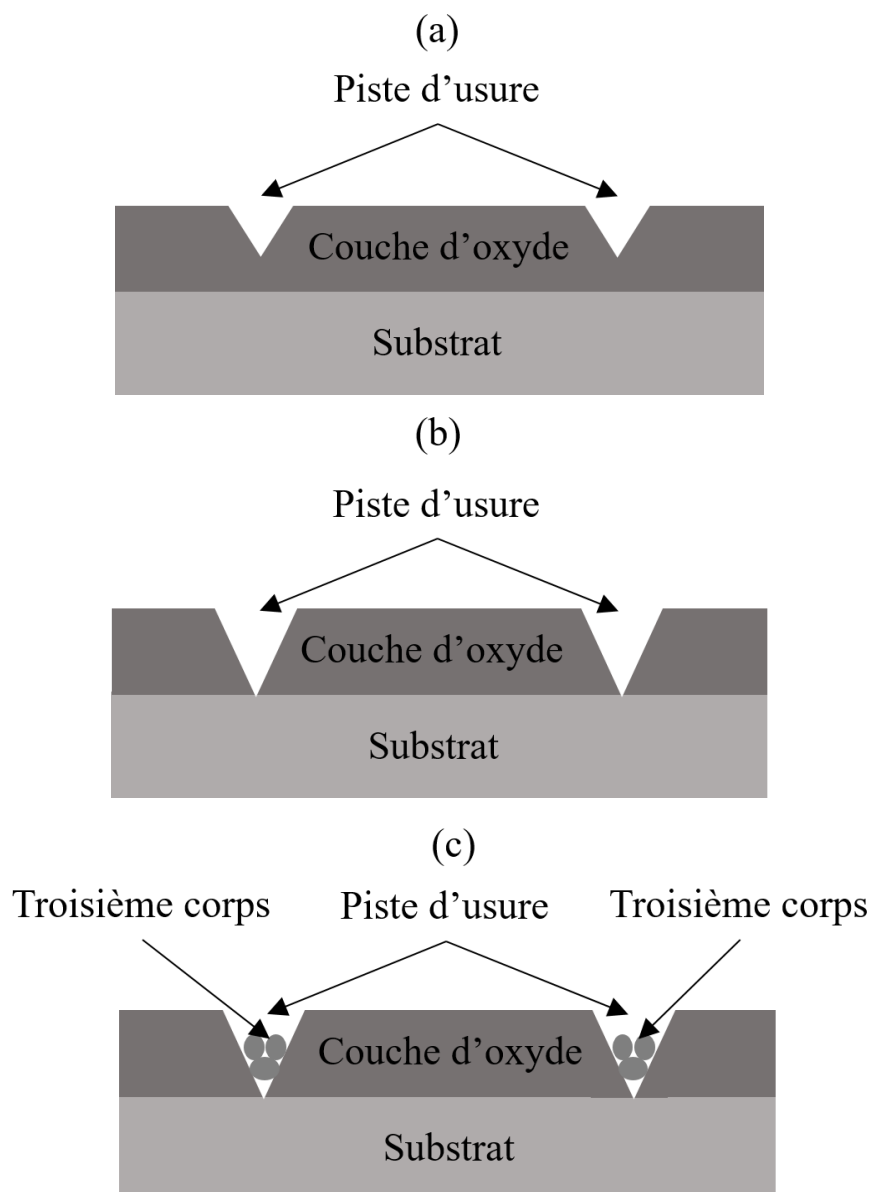


Figure V.21. Phases d'usure à la surface de l'AS12 traité

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

Globalement, la taille de pores dans la couche anodique affecte non seulement la tenue à l'usure mais aussi le mécanisme d'éjection des débris. En effet, contrairement aux échantillons traités en milieu acide sulfurique, pour les échantillons anodisés en milieu alcalin, la large taille des pores facilite le piégeage et le compactage des débris de la couche d'oxyde arrachée et son repassage sur la piste d'usure créant ainsi un troisième corps et empêchant le contact bille / substrat. Ce phénomène implique un coefficient de frottement et un mécanisme d'usure difficile à contrôler.

De plus, le colmatage n'a pas généralement un effet remarquable sur les mécanismes d'usure sauf dans le cas de l'échantillon anodisé en milieu alcalin en régime courant pulsé et colmaté C₁₀. Dans ce cas, la tenue à l'usure est nettement améliorée.

V.4. Conclusions chapitre V

L'anodisation en milieu acide sulfurique implique une couche d'oxyde duplex composée d'alumine et de silicium métallique. La présence du silicium cause des fissures au niveau du revêtement et facilite la pénétration de l'électrolyte par diffusion et par la suite l'endommagement de l'échantillon. Néanmoins, la taille de pores nanométrique impliquée à l'issue de cette oxydation engendre une bonne tenue à l'usure et à la corrosion. Le colmatage de ces échantillons mène à une amélioration remarquable de la résistance à la corrosion surtout avec les C₁₀. Par contre, aucune valeur ajoutée pour le colmatage au niveau de la résistance à l'usure.

Dans le cas de l'oxydation microarc, la couche d'oxyde résultante est plus compacte et homogène grâce à l'oxydation du silicium et sa transformation en SiO₂, d'où l'amélioration de la résistance à la corrosion. Par contre la taille micrométrique des pores à la surface du film anodique formé facilite sa détérioration suite au frottement mécanique et affaiblit sa tenue à l'usure. Vue cette large taille des pores, le colmatage des couches anodisées en milieu alcalin n'apporte pas une amélioration significative ni au niveau de la résistance à la corrosion ni au niveau de la tenue à l'usure à l'exception de l'échantillon anodisé en régime pulsé et colmaté C₁₀ où un excellent comportement a été observé. L'interprétation de ce résultat fera objet d'un travail abordé comme perspective de cette étude.

Chapitre V : Caractérisation des revêtements

Références bibliographiques

[99] BRETT, C. M. A., GOMES, I. A. R., et MARTINS, J. P. S. Inhibition of aluminium corrosion in chloride media: an impedance study. *Journal of applied electrochemistry*, 1994, vol. 24, no 11, p. 1158-1163.

[100] FRENE, J. et ZAIDI, H., Introduction à la tribologie. *Techniques de l'ingénieur*. p. 17, 2011.

Conclusions générales

L'étude portant sur l'anodisation de l'AS12 que ce soit en milieu acide ou en milieu alcalin met en évidence la relation entre la microstructure de l'alliage étudié et la couche anodique résultante du traitement. En effet, la présence du silicium dans la matrice de cet alliage affecte non seulement la cinétique de croissance des revêtements mais aussi leur composition. Contrairement à l'aluminium pur et aux alliages d'aluminium faiblement alliés, qui sont dotés d'une couche d'oxyde uniforme en alumine, l'AS12 dispose d'un film anodique duplex dont les propriétés dépendent de la nature de l'électrolyte et de sa concentration.

Dans le cas de l'anodisation en milieu acide (sulfurique ou phosphorique), ce film se compose d'alumine et de lamelles de silicium métalliques recouvertes d'une couche nanométrique d'oxyde de silicium SiO_2 ayant une épaisseur dépendante du type de l'acide employé et du potentiel d'anodisation imposé.

Par contre, dans le cas de l'anodisation en milieu alcalin, il s'agit d'une couche d'oxyde composée à la fois d'alumine et d'oxyde de silicium SiO_2 , il n'y a plus de silicium métallique au niveau du revêtement formé. L'évolution et la croissance de cette couche d'oxyde est nettement affectée par l'ajout de certains additifs tels que les silicates et surtout les fluorures dans l'électrolyte qui améliorent son homogénéité et lui permettent d'acquérir des épaisseurs plus importantes. En plus de l'ajout des additifs, le régime de courant utilisé en OMA affecte aussi la morphologie de la couche d'oxyde. Le passage du régime courant continu au régime courant pulsé permet de diminuer la taille des porosités visibles en surface, vraisemblablement en assurant une régulation de l'énergie des micro-décharges pendant l'étape d'arcs.

Dans le but d'augmenter la tenue à la corrosion et à l'usure des revêtements formés par anodisation, un procédé de colmatage au biais de solutions à longues chaînes carbonées a été envisagé. Pour les échantillons anodisés en milieu acide sulfurique, ce procédé mène à la formation d'un film superficiel recouvrant non seulement les pores nanométriques issus de l'anodisation mais aussi les fissures causées par les lamelles de silicium métallique qui traversent le revêtement. Pour les échantillons traités par OMA, vue la large taille de pores à la surface des couches d'oxyde, aucun effet n'a été remarqué suite au procédé de colmatage.

Le type d'anodisation (OMA ou acide sulfurique) affecte clairement la tenue à la corrosion et à l'usure du revêtement formé. En effet, la présence du silicium sous forme de lamelles métalliques au niveau de la couche d'oxyde dans le cas de l'anodisation en milieu acide sulfurique provoque

Conclusions générales

l'apparition de fissures horizontales au niveau de la couche d'oxyde. Ces fissures facilitent la migration de l'électrolyte vers le substrat à travers un mécanisme de diffusion causant sa corrosion prématurée par couplage galvanique. Néanmoins, la taille de pores nanométrique des couches d'oxyde obtenues par anodisation en milieu acide sulfurique permet une amélioration remarquable de la tenue à l'usure de l'AS12. Le colmatage de ces échantillons mène au bouchage des fissures causées par le silicium métallique et par la suite à l'amélioration de la tenue à la corrosion. Par contre, aucun effet significatif au niveau de la tenue à l'usure.

Grâce à l'oxydation totale des lamelles de silicium en SiO_2 , les performances en corrosion de l'AS12 anodisé par OMA sont nettement améliorées. Néanmoins, au niveau du comportement en usure, la taille de pores micrométrique à la surface de ces couches d'oxyde affaiblit leur tenue à l'usure. De plus, vue cette taille de pores assez large, aucun effet significatif n'est remarqué suite au colmatage ni au niveau de la tenue à la corrosion, ni au niveau de la tenue à l'usure de ces échantillons

Résumé

Titre : Anodisation multifonctionnelle d'alliage Al-Si

Les alliages aluminium-silicium de fonderie sont fréquemment utilisés pour la fabrication de pièces pouvant avoir des géométries complexes ayant des applications diverses (automobiles/ pistons/ électroménager). Suite à la préparation des échantillons par polissage mécanique, une couche d'oxyde poreuse de quinze microns est déposée à la surface de l'AS12 par anodisation en milieu acide ou basique. Après anodisation, un colmatage avec des acides carboxyliques et phosphoniques est effectué dans le but d'augmenter les performances mécaniques et anti-corrosion des échantillons anodisés. Afin d'évaluer les performances des couches élaborées plusieurs techniques de caractérisation ont été employées : la microscopie (MEB/ MET) pour l'analyse morphologique, les analyses EDS pour la composition, les mesures électrochimiques (SIE) et non électrochimiques au bouillard salin pour l'évaluation de la tenue à la corrosion et les tests tribologiques pour la caractérisation de la tenue à l'usure. À cause des fissures dues au silicium traversant la couche d'oxyde, les échantillons anodisés en milieu acide sulfurique ont montré une tenue à la corrosion réduite par rapport à ceux oxydés en milieu alcalin où le silicium est totalement oxydé en surface. Par contre, la taille nanométrique des pores issues de l'anodisation sulfurique offre une meilleure tenue à l'usure. Le colmatage des échantillons anodisés en milieu sulfurique mène au bouchage des fissures engendrées par le silicium métallique et par la suite à l'amélioration de la tenue à la corrosion. Néanmoins, vue la large taille des pores issus de l'anodisation en milieu alcalin, aucune amélioration significative au niveau de la tenue à la corrosion n'a été constatée. De point de vue tenue à l'usure, le colmatage n'apporte pas de valeur ajoutée remarquable aux échantillons anodisés.

Mots clés :Aluminium-silicium, anodisation, corrosion, usure

Title : Multifunctional anodizing of Al-Si alloys

Aluminum-silicon alloys are widely used for the manufacture of parts with complex geometries for various applications (automotive / pistons / household appliances). Following the preparation of the samples by mechanical polishing, a porous oxide layer of fifteen microns is grown on the surface of the AS12 by anodization in acid or basic medium. After the anodization, a process known as sealing with long-chain carboxylic or phosphonic acids is carried out in order to increase the mechanical and anti-corrosion performances of the anodized samples. In order to evaluate the samples, several techniques were used: microscopy (SEM/ TEM) for morphological characterization, EDS analysis for composition, electrochemical (EIS) and non-electrochemical salt spray measurements for corrosion resistance evaluation and tribological tests for wear resistance characterization. Because of the cracks due to the silicon crossing the oxide layer, the samples anodized in sulfuric acid medium are characterized by a reduced corrosion resistance compared to those oxidized in alkaline medium where the silicon is completely oxidized on the surface. On the other hand, the nanometric size of the pores resulting from the sulfuric anodization offers a better resistance to wear. The sealing of the anodized samples in sulfuric medium leads to the plugging of the cracks generated by the metallic silicon and subsequently to the improvement of the corrosion resistance. However, due to the large size of the pores resulting from the anodization in alkaline medium, no significant improvement in the corrosion resistance is obtained. From the wear resistance point of view, the sealing does not bring any remarkable added value to the anodized samples.

Key words :Aluminium-silicon, anodization, corrosion, wear

العنوان : التحويل الأنودي لسبائك الألومنيوم-السيليكون

تستخدم سبائك الألومنيوم-سيليكون على نطاق واسع في تصنيع أجزاء ذات جسيمات معقدة لتطبيقات مختلفة (السيارات/المكابح/الأجهزة المنزلية). وبعد تحضير العينات عن طريق التلميع الميكانيكي ، نزرع على سطح AS12 طبقة من الأكسيد المسامية تبلغ خمسة عشر ميكرون عن طريق التحويل الأنودي. وبعد ذلك ، تُجرى عملية تعرف باسم التسنيد بأحماض كربوكسيلية أو فوسفونية طويلة السلسلة من أجل تحسين الخصائص الميكانيكية والمضادة للتآكل في العينات المعالجة عن طريق التحويل الأنودي. ومن أجل تقييم العينات ، استخدمت عدة تقنيات: الفحص المجهرى (SEM/TEM) من أجل تحديد الخصائص المورفولوجية ، وتحليل EDS من أجل التركيب ، وقياسات رذاذ الملح غير الكهروكيميائي من أجل تقييم مقاومة التآكل والاختبارات التربولوجية من أجل تحديد خصائص مقاومة التآكل الميكانيكي. وبسبب الشقوق الناتجة عن عبور السيليكون لطبقة الأكسيد ، تتميز العينات المعززة ب التحويل الأنودي في وسط حمض الكبريتيك بانخفاض مقاومة التآكل مقارنة بتلك المؤكسدة في الوسط القلوي حيث يتأكسد السيليكون تماما على السطح. ومن ناحية أخرى ، فإن الحجم النانومتري للمسام الناتجة عن إضافة الأنودين الكبريتي يوفر مقاومة أفضل ضد التآكل الميكانيكي. ويؤدي ختم العينات المعززة في وسط الكبريتيك إلى توصيل الشقوق الناتجة عن السيليكون المعدني ومن ثم إلى تحسين مقاومة التآكل. ومع ذلك ، ونظرا لكبير حجم المسام الناتجة عن إضافة الأنودة في الوسط القلوي ، لا يتم الحصول على أي تحسن كبير في مقاومة التآكل. ومن وجهة نظر مقاومة التآكل الميكانيكي ، فإن التسنيد لا يجلب أي قيمة مضافة ملحوظة للعينات المعززة عن طريق التحويل الأنودي.

الكلمات الرئيسية: الألومنيوم - السيليكون ، التحويل الأنودي ، التآكل .