

Illustration d'un cours de protection contre la corrosion des matériaux

Exemple d'une séance de TP sur l'anodisation de l'aluminium

par Florence VACANDIO, Marielle EYRAUD et Yvan MASSIANI

Laboratoire MADIREL

UMR CNRS-Université de Provence

Centre de Saint Jérôme - 13397 Marseille Cedex 20

vacandio@newsup.univ-mrs.fr

meyraud@newsup.univ-mrs.fr

ymass@newsup.univ-mrs.fr

RÉSUMÉ

Ces deux séances de travaux pratiques servent d'illustration à un cours sur les mécanismes de la corrosion électrochimique et la protection contre la corrosion. Ce cours est effectué en maîtrise de chimie-physique dans le cadre d'une option « physico-chimie des matériaux ». Cette séance, relativement simple à mettre en œuvre, permet d'appréhender à la fois un cas concret de la corrosion d'un métal : l'aluminium, mais aussi de voir comment pratiquement (et industriellement) on le protège.

INTRODUCTION

L'aluminium étant un métal très réactif : à l'air libre il est recouvert d'une couche d'oxyde natif d' Al_2O_3 . Il est dit « passif ». Cette couche étant fine (environ 10 nm) et assez hétérogène, on cherche à la renforcer en anodisant l'aluminium (préalablement décapé) afin de créer une couche d'oxyde plus épaisse et plus protectrice. La technique présentée ici consiste en un traitement d'anodisation en milieu d'acide sulfurique 15 %. Une telle anodisation dans ce milieu est dite « anodisation poreuse ». Il existe d'autres types d'anodisation utilisant des électrolytes différents.

Produits et matériel

- ◆ Solutions : Acide sulfurique à 15 % (environ 2,7 M) ; Acétone technique, Soude 10 M environ, Acide nitrique à 10 % (environ 1,7 M), eau ;
- ◆ Plaque d'aluminium (ou d'alliage d'aluminium type duralumin) d'environ 10 cm², contre-électrode en Plomb (ou grille Pt, Or, graphite...)
- ◆ Générateur de courant continu, Ohmmètre.

1. PRÉ-TRAITEMENTS

Avant anodisation la pièce doit être pré-traitée, de façon à enlever toute trace de graisse et d'oxyde natif. Elle est donc décapée par le traitement suivant :

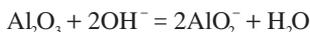
- dégraissage (acétone, trichloréthylène...) ;
- lavage à l'eau courante ;
- lavage (une minute) dans de la soude concentrée ;
- rinçage à l'eau courante ;
- lavage (une minute) dans l'acide nitrique à 10 % afin de neutraliser les restes de base, et de finir d'éliminer éventuellement l'alumine ;
- et enfin de nouveau rinçage à l'eau courante.

Réactions se déroulant lors de ces pré-traitements

◆ Aspect thermodynamique

En milieu basique concentré

En se référant au diagramme de Pourbaix [4] (cf. figure 1), on voit qu'en milieu basique, l'alumine Al_2O_3 passe en solution sous forme d'ions aluminates : AlO_2^- selon la réaction suivante :



Notons que cette réaction n'est pas une réaction d'oxydoréduction (pas de changement de degré d'oxydation de l'aluminium) mais une réaction acido-basique. En effet sur le diagramme de Pourbaix on traverse une verticale 1.

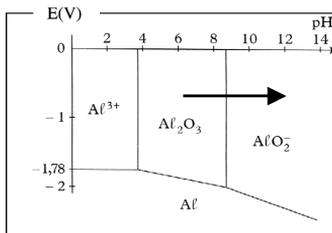


Figure 1 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium
(tracé pour une concentration d'espèces dissoutes de 10^{-6} mol.L⁻¹).

L'élimination totale de l'alumine est facilement décelable par un dégagement intense de dihydrogène : en effet l'aluminium en milieu basique OH^- s'oxyde en ions aluminates et dans un même temps, l'eau est réduite en dihydrogène. Il s'agit donc cette fois-ci d'une combinaison de deux demi-réactions d'oxydoréduction car l'aluminium passe d'un degré d'oxydation 0 à un degré d'oxydation +III dans l'ion aluminate. Il est clair sur le diagramme de Pourbaix (cf. figure 2 ci-contre) que le passage de l'aluminium de l'état métallique à l'état d'ions AlO_2^- est dû à la différence de potentiel des deux couples concernés (la droite en pointillés correspond à la réduction des ions hydronium ($E = -0,06$ pH)).

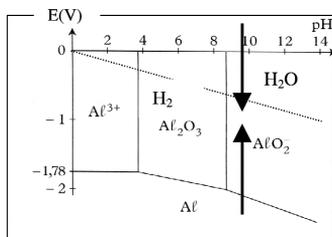
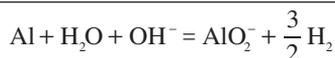
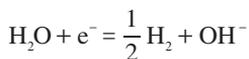
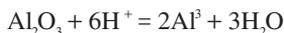
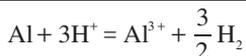
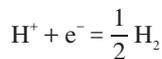
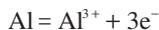


Figure 2 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium.

En milieu acide, de la même façon :



ensuite :



◆ Aspect cinétique

Il est à noter qu'une réaction « thermodynamiquement » possible peut être « cinétiquement » bloquée ou retardée du fait de l'existence de surtensions cathodiques ou anodiques. Il est ainsi important de ne pas seulement raisonner sur les diagrammes de Pourbaix (qui ne donnent qu'une indication thermodynamique des réactions possibles) mais d'étudier également la cinétique des réactions concernées donc leur vitesse. Ainsi le plus souvent sont utilisées des représentations densité de courant en fonction du potentiel appliqué (« i-E »).

Voici deux exemples de courbes de polarisation potentiodynamique obtenues (cf. figures 3 et 4) pour deux plaquettes d'aluminium préalablement décapées placées dans deux solutions peu agressives (afin de ne pas dégrader trop rapidement les échantillons) : une solution de KOH de pH égal à 9, puis dans une solution d'acide sulfurique de pH égal à 3. La vitesse de balayage était de 0,5 mV/s, le balayage s'effectuant des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques.

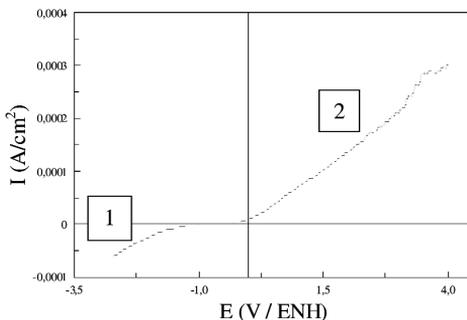
En milieu basique (pH = 9)

Figure 3 : Courbe i-E de l'aluminium en solution de KOH de pH = 9.

Deux parties sont remarquables sur cette courbe :

- ① *Dans la partie cathodique* de la courbe (courants négatifs) a lieu la réduction du milieu (H_2O) en dihydrogène, qui thermodynamiquement devrait avoir lieu à un potentiel $E = -0,06$ pH soit à $-0,54$ V/ENH. En réalité la réaction ne démarre qu'à environ -1 V indiquant la présence d'une surtension cathodique d'environ $0,46$ V.
- ② *Dans la partie anodique* : les deux réactions d'oxydation ont lieu : oxydation de l'aluminium en ions aluminates ainsi que l'oxydation de l'eau. La première oxydation devrait avoir lieu à environ $E = -2,15 - 0,08$ pH soit à $-2,87$ V [4]. Aucun courant anodique n'étant enregistré avant un potentiel de $-0,3$ V la surtension d'oxydation de l'aluminium semble être très importante ($2,6$ V). Cependant il est à noter que le départ de l'oxydation de l'aluminium peut être masqué par un courant cathodique provenant de la fin de la réduction des protons. De même le début de la réduction peut être masqué par un courant anodique provenant de l'oxydation de l'aluminium théoriquement possible dès $-2,9$ V. N'oublions pas qu'une réaction spontanée d'oxydoréduction peut avoir lieu entre l'oxydant H^+ et le réducteur Al.

L'oxydation de l'eau devrait théoriquement avoir lieu à $E = 1,23 - 0,06$ pH soit à $0,69$ V, mais il n'est pas possible de séparer le courant issu de l'une ou l'autre des oxydations donc de déterminer la surtension éventuelle d'oxydation de l'eau.

En milieu acide ($pH = 3$)

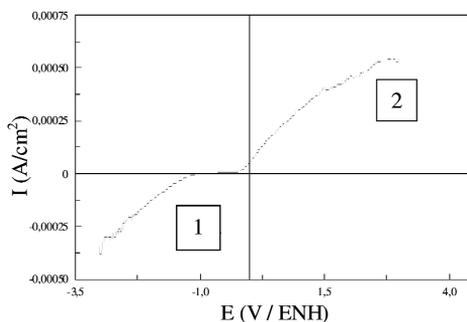


Figure 4 : Courbe i-E de l'aluminium en solution d' H_2SO_4 de $pH = 3$.

① *Sur la partie cathodique* : la densité de courant négative correspond à la réduction des ions hydronium de la solution.

Dans une solution de $pH = 3$ on s'attendrait à ce que cette réaction démarre à $E = -0,06 pH$ soit à $-0,18 V/ENH$ au lieu de $-1,2 V$ environ sur la courbe. Nous sommes en présence d'une forte surtension cathodique d'environ 1 V.

② *Sur la partie anodique* deux réactions d'oxydation peuvent se dérouler : l'oxydation de l'aluminium en ions Al^{3+} dont le potentiel standard d'oxydoréduction est égal à $-1,67 V$ et qui démarre en réalité à environ $-0,7 V$ (ce qui fait encore apparaître une surtension anodique), superposée dans la partie la plus anodique à l'oxydation de l'eau qui devrait avoir lieu à $E = 1,23 - 0,06 pH$ soit à 1,05 V.

2. ÉLECTROLYSE DE LA PLAQUE

Pour réaliser l'anodisation de la plaque, l'aluminium est placée en anode (borne positive) d'une cellule d'électrolyse dans une solution d'acide sulfurique à 15 % (cf. figure 5). On pourra utiliser comme cathode un métal (conducteur électronique) non dégradables dans le milieu acide utilisé : métal noble (feuille d'or ou grille de platine) ou un métal passivable (plomb). La densité de courant anodique est fixée à 60-70 mA/cm^2 environ et l'électrolyse maintenue pendant une demi-heure.

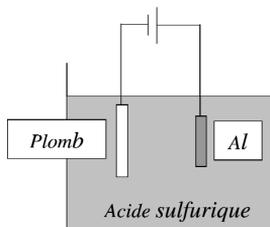


Figure 5 : Schéma du montage d'anodisation de l'aluminium.

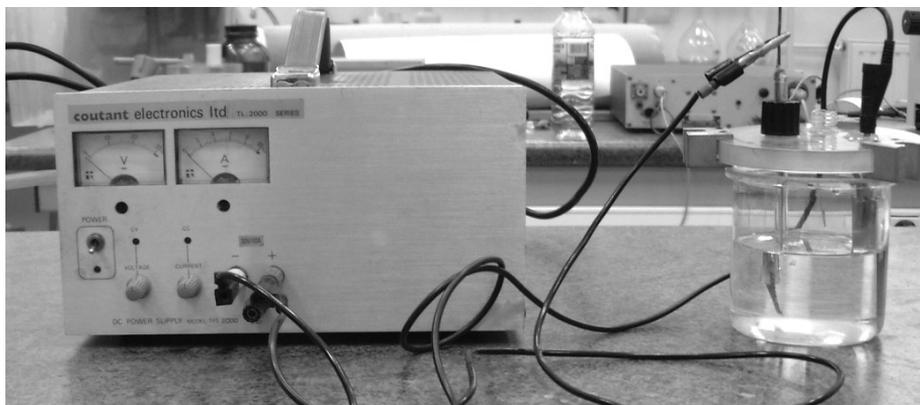


Photo 1 : Montage servant à l'anodisation de l'aluminium.

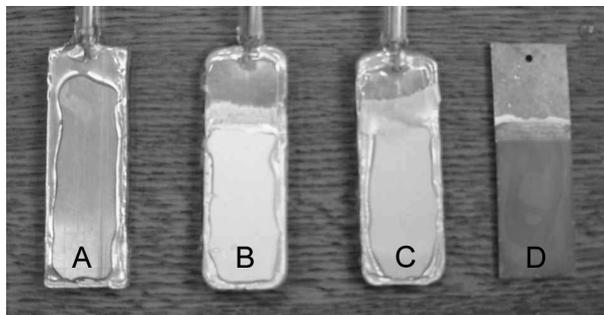


Photo 2 : Échantillons d'aluminium.

- A) non traité ;
- B) anodisé ;
- C) anodisé colmaté dans une solution de bichromate de potassium ;
- D) anodisé colmaté dans une solution d'alizarine.

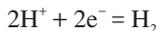
NDLR : Vous retrouvez la photo 2 en couleur dans le cahier publicitaire de ce même numéro du BUP.

Réactions se déroulant aux électrodes

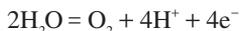
- ◆ La réaction de **réduction cathodique** est simple, il s'agit de la réduction des ions hydronium. Un dégagement gazeux de dihydrogène généralement important est observable à a cathode.
- ◆ Mais le mécanisme de la **réaction anodique** est plus complexe :
 - oxydation de l'aluminium ;
 - oxydation de l'eau.

En résumé :

Réaction cathodique



Réactions anodiques



L'aluminium se recouvre d'une couche d'alumine Al_2O_3 dont l'épaisseur est conditionnée par le courant appliqué. En effet, l'alumine formant une couche électriquement isolante, lorsque son épaisseur est trop importante, l'électrolyte n'arrive plus jusqu'à l'aluminium et ainsi la réaction d'oxydation de l'aluminium est stoppée. Pour ne pas être limitée en épaisseur, il est important que le transport des ions jusqu'à l'aluminium soit possible. C'est pourquoi on utilise un électrolyte acide pour favoriser la dissolution chimique de la couche. En effet en milieu acide : on a donc compétition entre deux réactions :

- l'élaboration de l'oxyde sous l'action du courant anodique ;
- la dissolution chimique de la couche (*cf.* partie 1).

Au début de l'anodisation, il se forme une couche d'oxyde barrière. Au moment où l'intensité commence à décroître, la dissolution de l'oxyde commence en de nombreux points. Mais l'oxyde continu à croître sous l'action du courant, et il se forme parallèlement de nombreuses microporosités. C'est pourquoi l'on parle d'**anodisation poreuse**.

L'épaisseur de la couche ainsi que la taille des pores sont directement liées au courant d'élaboration et à la nature de l'électrolyte : l'oxyde formé est anhydre et amorphe. Il n'est néanmoins pas possible d'augmenter indéfiniment l'épaisseur totale de la couche. La résistance électrique de la couche augmentant progressivement avec son épaisseur, elle ralentit la formation de l'oxyde. Il est théoriquement possible à l'aide de la loi de Faraday de calculer l'épaisseur de la couche formée pendant une demi-heure sous une intensité de 60 mA/cm² :

$$E_p = \frac{j \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho}$$

où E_p est l'épaisseur de la couche d' Al_2O_3 formée, j la densité de courant imposé (en A/cm²), M la masse molaire de l'alumine (102 g/mol), n le nombre d'électrons échangés au cours de l'anodisation (6), F le faraday (96500C) et enfin ρ la masse volumique de l'alumine (3,16 g/cm³).

Dans ces conditions on devrait obtenir une épaisseur théorique de l'ordre de 60,2 μm . En réalité seule une partie de la quantité d'électricité fournie sert à former l'alumine, car une certaine quantité sert à la décomposition de l'eau. De plus, il faut tenir compte de la redissolution chimique (lente) de la couche. En milieu sulfurique on peut tout de même atteindre des épaisseurs totales de l'ordre de plusieurs dizaines de μm .

3. DERNIÈRE ÉTAPE : LE COLMATAGE

Néanmoins : inconvénient majeur pour un revêtement anti-corrosion : cette couche d'alumine est poreuse et donc non étanche à une attaque du milieu extérieur. L'étape finale du processus d'anodisation consiste à utiliser la propriété de la couche d'alumine anhydre formée à s'hydrater dans l'eau bouillante. En effet en s'hydratant l'alumine gonfle, augmente de volume ce qui a pour effet de resserrer et ainsi colmater les pores.

On introduit donc finalement cette lame dans un béccher d'eau maintenue à ébullition cinq à dix minutes. Il est possible de rajouter des pigments dans l'eau bouillante type : alizarine ou bleu de méthylène (on peut bien sûr choisir d'autres colorants). On obtient ainsi de l'aluminium anodisé coloré en rouge ou bleu. On remarquera que la couleur ne se fixe que sur la partie de la lame anodisée.

Coloration des couches anodisées

La coloration proposée ci-dessus est une **coloration dite chimique** (cf. figure 6). C'est une coloration de surface plutôt utilisée pour les menuiseries intérieures. Une grande palette de couleurs peut être obtenue. Il existe également des procédés de **coloration électrolytique** : où la coloration s'effectue par électrolyse en réduisant un ou plusieurs cations métalliques en solution : $N^{n+} + ne = M_0$ au fond des pores. On utilise des sels de nickel, de cobalt ou d'étain majoritairement. Les couleurs sont relativement limitées, mais les couleurs obtenues résistent très bien aux ultraviolets et aux intempéries.

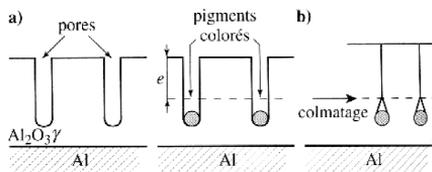


Figure 6 : Colmatage et coloration « chimique » d'une couche d'anodisation [1].

4. CONTRÔLE DE L'ANODISATION

Observations au microscope électronique à balayage.

Ces deux images de microscopie électronique à balayage (SEM) confirment la présence de pores dans la couche d'anodisation (cf. figure 7a ci-contre). Après le traitement de colmatage (cf. figure 7b ci-contre) la surface est nettement plus lisse, et il est clair que les pores sont refermés.

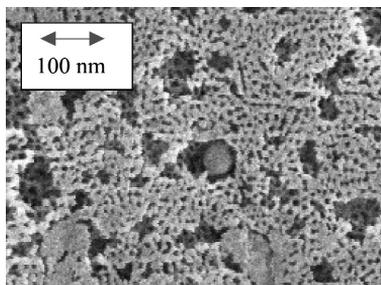


Figure 7a : Aluminium anodisé non colmaté.

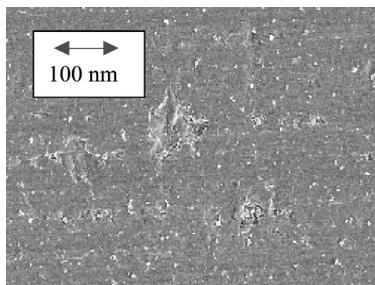


Figure 7b : Aluminium anodisé colmaté.

Conductivité électrique

Trois mesures à l'aide d'un ohmmètre sont proposées aux étudiants et montrent que :

- ◆ L'aluminium non traité avec sa couche d'oxyde natif possède une résistance électrique très faible caractéristique d'un bon conducteur électrique. Ceci valide le fait que la couche d'oxyde natif est très fine et non étanche.
- ◆ Par contre, la résistance électrique de la plaque d'aluminium après anodisation est quasiment infinie (en réalité on atteint la limite de l'appareillage soit environ $10^7 \Omega$), mettant en évidence le caractère isolant électrique de la couche d'alumine formée. Ainsi malgré l'existence des pores, la couche est tout de même nettement isolante.
- ◆ Il en est de même pour la plaque anodisée colmatée (résistance infinie).

Tests de résistance à la corrosion et conclusion

Cette séance de travaux pratiques est généralement couplée à une séance de tests de résistance à la corrosion (Mesure de potentiel de libre corrosion (*cf.* figure 8a ci-après), Tracé de courbes de polarisation potentiodynamique (*cf.* figure 8b ci-après)) afin de mettre en évidence la protection efficace apportée par le processus d'anodisation suivi d'un colmatage (éch. C) par rapport à une plaque d'aluminium recouverte uniquement de son oxyde natif (éch. A) ou encore d'une plaque d'aluminium anodisée mais non colmatée (éch. B). Les deux figures suivantes ont été obtenues en solution de NaCl (30 g/l). L'électrode de travail est l'échantillon à étudier, la contre-électrode une grille de platine, et la référence est une électrode au calomel saturée (ECS). La vitesse de balayage des courbes de polarisation potentiodynamique était de 0,5 mV/s en partant des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques.

Sur la figure 8a les évolutions des potentiels de corrosion (ou d'abandon) des différents échantillons en fonction du temps montrent que :

- les plaques d'aluminium traitées (B et C) ont un potentiel de corrosion plus noble que l'alliage brut non traité (A) avec une différence d'environ 150 à 200 mV, donc une meilleure résistance à la corrosion ;
- le potentiel correspondant à l'alliage ayant subi une simple anodisation (B) présente

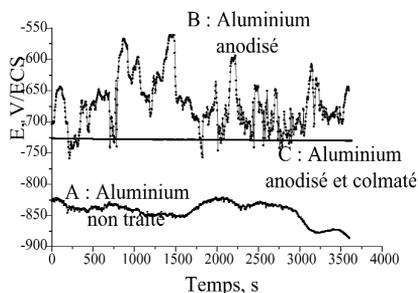


Figure 8a : Suivi du potentiel E_{corr} en fonction du temps.

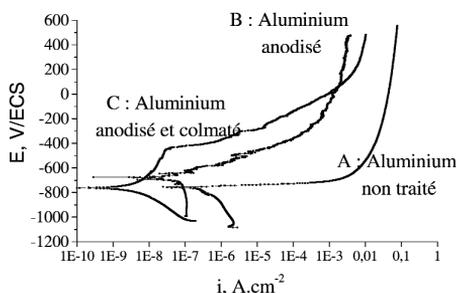


Figure 8b : Courbes de polarisation potentiodynamique.

une évolution accidentée due aux pores ouverts de la couche d'anodisation par lesquels l'accès de la solution corrosive est facile.

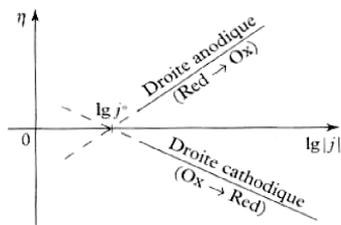
Sur la figure 8b on peut comparer les différentes courbes de polarisation potentiodynamique des trois échantillons. La partie cathodique ($E < E_{i=0}$) de chacune des courbes est relative à la réduction de la solution. Dans la partie anodique de la courbe ($E > E_{i=0}$) de l'aluminium non traité on constate une grande augmentation du courant, qui atteint ensuite une valeur quasi constante. Pour les deux autres échantillons B et C les courants augmentent régulièrement avec le potentiel appliqué tout en restant inférieurs à celui de l'aluminium non traité. La réduction du courant cathodique enregistré entre les échantillons traités B et C et l'échantillon non traité A vient du fait de la diminution de la surface conductrice (recouverte d'alumine) où le proton peut se réduire.

De cette figure 8b on peut tirer à l'intersection des droites de Tafel (cf. Rappels ci-contre et figure 9) le courant de corrosion au potentiel d'abandon : noté I_{corr} . Ce courant est calculé directement par le logiciel d'électrochimie utilisé. Plus le courant de corrosion est élevé et plus la corrosion est importante. Les résultats, reportés dans le tableau 1, montrent bien qualitativement l'efficacité dans un premier temps de l'anodisation, puis du colmatage.

Échantillons	A (Al non traité)	B (Al anodisé)	C (Al anodisé et colmaté)
I_{corr} , nA/cm ²	366	56	8

Tableau 1 : Courants de corrosion.

Remarquons que ce classement reste identique dans tout le domaine des potentiels anodiques en dessous de 0,2 V/ECS. Insistons encore une fois sur le fait que ce classement reste très qualitatif dans la mesure où nous sommes en présence de phénomènes de corrosion localisée pour laquelle en toute rigueur la méthode des droites de Tafel ne s'applique pas.



j : densité de courant d'oxydation ou de réduction du couple : $Ox + ne \rightleftharpoons Red$.

Figure 9 : Exemple de tracé de droites de Tafel.

Rappel : droites de Tafel

Moyennant quelques hypothèses (parmi lesquelles : 1- la cinétique doit être régit par le transfert de charge, 2- pour chaque réaction, on néglige les réactions inverses, et enfin 3- on néglige les réactions parasites (passivation...) l'équation de Butler-Volmer ci-dessous lie le potentiel appliqué E à la densité de courant j (en l'absence de phénomènes de diffusion) :

$$j = \left\{ j_{Metal}^o \cdot 10^{\frac{E - E_{eq,M}}{BA}} - j_{solution}^o \cdot 10^{-\frac{E - E_{eq,sol}}{BC}} \right\}$$

(ou j^o est la densité de courant d'échange, BA et BC les pentes anodiques et cathodiques de Tafel, E_{eq} le potentiel d'équilibre relatif au métal et à la solution).

Pour de fortes surtensions : η ($= E - E_{eq}$) supérieures à quelques dizaines de milli-Volts cette expression se simplifie et devient :

$$j = j_{corr} \cdot \left\{ 10^{\frac{E - E_{corr}}{BA}} - 10^{-\frac{E - E_{corr}}{BC}} \right\}$$

ce qui se traduit par des parties linéaires sur la courbe $E=f(\log j)$ dites droites de Tafel anodiques et cathodiques. j_{corr} , la densité de courant de corrosion se lit à l'intersection de ces deux droites.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Schéma tiré du sujet de l'épreuve de chimie du concours Chimie Centre, 1989.
- [2] AUDISIO S., CAILLET M., GALERIE A. et MAZILLE H. *Traitements des surfaces et protection contre la corrosion*. École d'été, Aussois. Les Ulis, Les éditions de Physique, 1987.
- [3] SARRAZIN J. et VERDAGUER M. *L'oxydoréduction, concepts et expériences*. Paris : Ellipses.
- [4] POURBAIX M. *Leçons en corrosion électrochimique*. Édité par le CEBELCOR (Centre BELge d'étude de la CORrosion), Bruxelles. [Bruxelles], M. POURBAIX, 1975.



Dr. VACANDIO Florence
Maître de Conférences
Université de Provence (Aix-Marseille I)



Dr. EYRAUD Marielle
Maître de Conférences
Université de Provence (Aix-Marseille I)
Laboratoire MADIREL



Pr. MASSIANI Yvan
Professeur à Université de Provence (Aix-Marseille I)
Directeur du Laboratoire MADIREL