

## Traitements de conversion électrolytique et Chimique

### Anodisation

L'anodisation est un traitement de surface de type conversion qui permet de protéger ou de décorer les matériaux non ferreux tels que l'aluminium (ou alliage), du titane (ou alliage) par oxydation anodique (couche électriquement isolante de 5 à 50  $\mu\text{m}$ ). L'oxydation électrolytique, plus connue sous le terme anodisation, est un processus électrochimique qui transforme la surface de l'aluminium en oxyde d'aluminium (Fig.1). La couche est relativement dure, inerte, isolante électriquement et peut absorber des substances. Une couche anodisée présente une excellente adhérence vu qu'elle fait partie intégrante de l'aluminium, ce qui n'est pas le cas des produits galvanisés par exemple. Les avantages de l'anodisation sont multiples :

Elle offre aux matériaux une meilleure résistance à l'usure, à la corrosion et à la chaleur. L'épaisseur varie en fonction de la destination du produit final.

L'opération consiste en une succession de bains suivis de rinçage: un premier pour préparer la surface, un second pour produire l'oxyde, un troisième pour la couleur éventuelle et enfin le dernier pour stabiliser.

Il est possible aussi de ne pas colmater la couche d'anodisation, notamment dans le cas où une couche de peinture est appliquée ultérieurement. En effet la couche poreuse servira de base d'adhérence mécanique à la peinture en réalisant un thermolaquage.

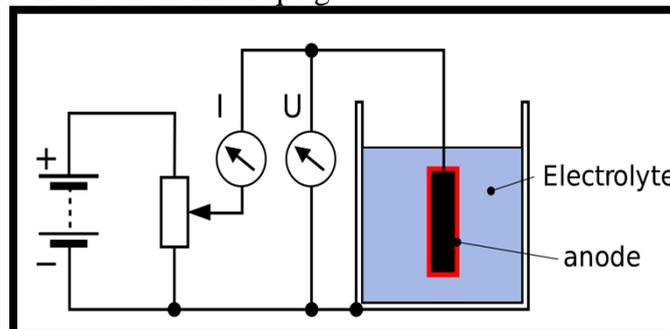


Fig.1. Traitement de surface d'anodisation [1].

Les différents traitements par conversion électrolytique d'anodisation sur l'aluminium

- Oxydation anodique sulfurique
- Oxydation anodique chromique
- Oxydation anodique dure

### Oxydation Anodique Sulfurique

L'oxydation anodique sulfurique O.A.S est une oxydation volontaire de la couche superficielle de l'aluminium (ou de ses alliages). Elle se réalise en milieu sulfurique et forme une mince couche d'oxyde d'aluminium, appelée l'alumine. Cette couche d'alumine peut être colorée à la demande du secteur industriel concerné.

Il est généralement mis en œuvre dans un bain contenant 150 à 250 g/l d'acide sulfurique, à une température comprise entre 16 à 24°C, sous une densité de courant de 1.2 à 1.8 A/dm<sup>2</sup>. La durée de traitement est de 20 à 60 min, l'épaisseur du film d'oxyde obtenu dépend de la composition chimique de l'alliage et varie en fonction de l'application recherchée et du secteur industriel concerné. Elle va généralement de 5 à 25  $\mu\text{m}$ . La microdureté des couches varie entre 200 - 250 HV<sub>0,050</sub>.

Le traitement conduit à un gonflement équivalent à 33 % de l'épaisseur du film et à une légère augmentation de la rugosité. La couche d'oxyde est principalement constituée d'une structure poreuse. Un traitement de colmatage, hydratation de la couche poreuse, est nécessaire pour atteindre le maximum de résistance à la corrosion, mais l'adhérence peinture diminue sensiblement.

La coloration de la couche est possible, une teinte vive, métallique, est obtenue : noire, rouge, bleue, vert, par coloration chimique. La coloration électrolytique, par dépôt de mélange oxydes / métaux, permet d'obtenir des teintes or, bronze et noire très solide à la lumière. L'étape de coloration se situe avant le colmatage [2]. La figure 2 montre une couche anodique duplex formée sur un substrat en alliage d'aluminium.

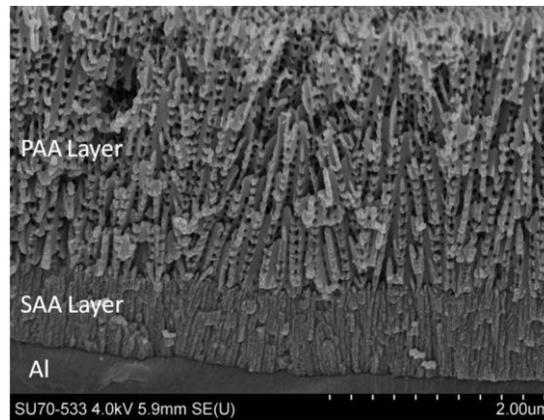


Fig.2. Couche anodique duplex formée sur un substrat en alliage d'aluminium [3].

Al-Substrat en aluminium, SAA Layer (Sulphuric acid anodising)- Couche anodique dans un bain sulfurique, PAA Layer (Phosphoric Acid Anodising)-

Nous donnons un exemple de pièce décorée, Mousquetons de fantaisie en aluminium anodisé (Fig.3)



Fig. 3. Mousquetons de fantaisie en aluminium anodisé [4].

### Oxydation Anodique Chromique

Ce traitement électrolytique de conversion s'applique aux alliages d'aluminium, ses caractéristiques sont les suivantes :

- Il forme un film d'oxyde de faible épaisseur (2 à 7  $\mu\text{m}$ ), utile dans les cas de pièces tolérancées, qui a l'avantage d'être souple et de présenter une meilleure aptitude au frottement que les couches d'oxyde réalisées en milieu sulfurique. L'acide chromique n'attaque ni l'aluminium ni l'alumine, ce qui élimine tout danger en cas de rétention sur des pièces moulées ou assemblées. Elle procure une forte résistance à la corrosion (tenue de 750 heures en brouillard salin neutre ISO 9227). Elle permet une bonne adhérence des systèmes de peinture.

### Oxydation Anodique Dure

L'anodisation dure a pour objectif d'épaissir la couche d'oxyde d'aluminium. Cela s'effectue par adaptation des paramètres de processus et des électrolytes. De ce fait, la couche d'oxyde présente d'autres propriétés que lors de l'anodisation technique. L'anodisation dure induit une résistance à l'usure et une dureté de surface très élevées. En outre, elle entraîne aussi une augmentation de la rugosité de la surface.

### Description du procédé

L'anodisation dure est un cas particulier de l'anodisation sulfurique. Ce procédé est généralement mis en œuvre dans un bain d'acide sulfurique de 10 à 20% (en volume), à basse température, généralement de -5 à 5°C.

L'utilisation de faible température autorise l'application de densités de courant plus élevées (typiquement 3 A/dm<sup>2</sup>) et minimise la dissolution de l'oxyde, ce qui permet d'atteindre des épaisseurs importantes (de 25 à 100  $\mu\text{m}$ ) et surtout des structures denses. On note, pour les couches formées en anodisation dure, une augmentation de la dureté, de la résistance à l'abrasion, de l'isolement électrique et thermique.

Ce traitement est donc particulièrement recommandé lorsque la résistance à l'usure abrasive ou érosive est primordiale. La coloration et le colmatage de la couche d'oxyde sont possibles mais, diminuent la

dureté et la résistance à l'usure. L'aspect des couches peut être gris, marron; coloration noire possible, l'épaisseur peut atteindre 5 à 60µm, et la dureté de 300 à 5000HV pour 50µm, selon l'alliage.

Ce procédé peut être appliqué aux substrats tels que les alliages d'aluminium avec un maximum de 4 à 5% de cuivre. L'alliage utilisé influe fortement sur le niveau de performance obtenu et l'aspect. Pour les alliages élaborés par fonderie sous pression, l'épaisseur est limitée à 20/25 µm.

Les applications sont limitées à plusieurs secteurs comme l'aéronautique, automobile, défense, électroménager. Compte tenu des épaisseurs importantes des oxydes formés en anodisation dure, il peut être nécessaire de tenir compte des variations de cotes des pièces. Il est parfois indispensable de rectifier la couche après anodisation pour restituer un état de surface. Le procédé utilisé est sans influence critique sur l'environnement, absence de métaux lourds, de solvants chlorés. Jusqu'à l'heure actuelle, il n'existe aucune menace sur la pérennité de ce procédé.

### **Traitements de conversion par voie chimique**

#### **Traitements de Phosphatation**

**Principe :** Le traitement de ^phosphatation est réalisé en milieu dilué d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  avec des phosphates métalliques primaires  $Me (H_2PO_4)_2$ , Me étant Zn, Ni, Mn, Ca et des accélérateurs, produits organiques ou minéraux oxydants, à une température comprise entre 60 et 95°C. Il se développe dans ces conditions sur la surface métallique une couche de phosphate [5].

#### **Phosphatation des aciers**

Les aciers aptes à la phosphatation sont les aciers d'usage général, de construction métallique et de construction mécanique. Les aciers qui contiennent beaucoup de chrome sont difficiles à phosphater tels que les aciers de nuance 30CrMoV12, aciers pour moules, et à outils contenant plus 5.00% et bien entendu les aciers inoxydables martensitiques. Cependant, la phosphatation s'applique essentiellement sur aciers non revêtus pour faciliter les opérations de déformation à froid et sur aciers revêtus de zinc pour faciliter l'accrochage des peintures [5].

La structure de la couche phosphatée dépend de la nature des cations présents dans les bains. Prenons l'exemple d'un acier galvanisé (Fe-Zn), la couche formée est de l'hopéite  $Zn_3 (PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , de structure orthorhombique de forme aciculaire. En revanche, pour un acier non revêtu, la couche est constituée de  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  de structure monoclinique en pavés [5].

#### **Phosphatation Manganèse**

La Phosphatation Manganèse (appelée aussi parkérisation) est utilisée pour protéger les pièces qui subissent un frottement mécanique. C'est un traitement de conversion chimique dénommé phosphatation Manganèse ou Fer-Manganèse. Ce traitement est réalisé par immersion dans un bain acide contenant des ions phosphates et des ions Manganèse. La dissolution partielle de l'acier et précipitation d'une couche de phosphates mixtes de Fer et Manganèse provoque la formation d'une couche  $[(Mn,Fe)_5 H_2(PO_4)_4, 4H_2O]$ .

La phosphatation Manganèse doit être suivie d'une lubrification pour éviter la corrosion de l'acier sous-jacent. On parle de "Phosphatation Manganèse grasse" ou de "Phosphatation Manganèse finition grasse". En effet, la structure cristallographique du dépôt (type rose des sables) permet une bonne rétention des huiles et graisses. Ce traitement est applicable sur des aciers avec une teneur en éléments d'alliages < 5%. Le traitement est plus délicat sur les aciers alliés avec une teneur en éléments d'alliages >5%.

Ces couches permettent, de par leur structure poreuse, une parfaite adhérence des peintures et d'excellentes possibilités de formage dans le cas de tôles prépeintes (pliage, agrafage, etc.). Elles n'ont en revanche que des propriétés d'anticorrosion médiocres et, pour être performantes, elles doivent être suivies d'un post- traitement de passivation du type chromique. Il se forme un composé Fer-Chrome à structure de spinelle. C'est ce composé qui joue le rôle d'inhibiteur de corrosion aux amorces [5].

Les couches de conversion au phosphate sont formées sur les métaux ferreux, l'aluminium, le zinc et leurs alliages (y compris l'acier électro-zingué et ses alliages, le cadmium et ses alliages), soit comme revêtements de finition définitive, soit comme couches intermédiaires pour servir de base à d'autres revêtements. Elles sont destinées à:

- a) conférer au métal une bonne résistance à la corrosion;
- b) améliorer l'adhérence aux peintures et autres finitions organiques;

- c) faciliter les opérations de formage à froid, du type tréfilage, étirage et extrusion de tubes;
- d) modifier les propriétés tribologiques et donc réduire les frictions.

Les couches de conversion au phosphate sont obtenues par traitement à l'aide de solutions dont les constituants principaux sont les orthophosphates dihydrogénés appropriés. Ces couches sont formées principalement sur les métaux ferreux, l'aluminium, le zinc et le cadmium et ont des masses surfaciques et des masses volumiques apparentes différentes selon:

- a) le matériau de construction et l'état de surface des articles;
- b) les traitements mécanique et chimique antérieurs des articles;
- c) les conditions de phosphatation.

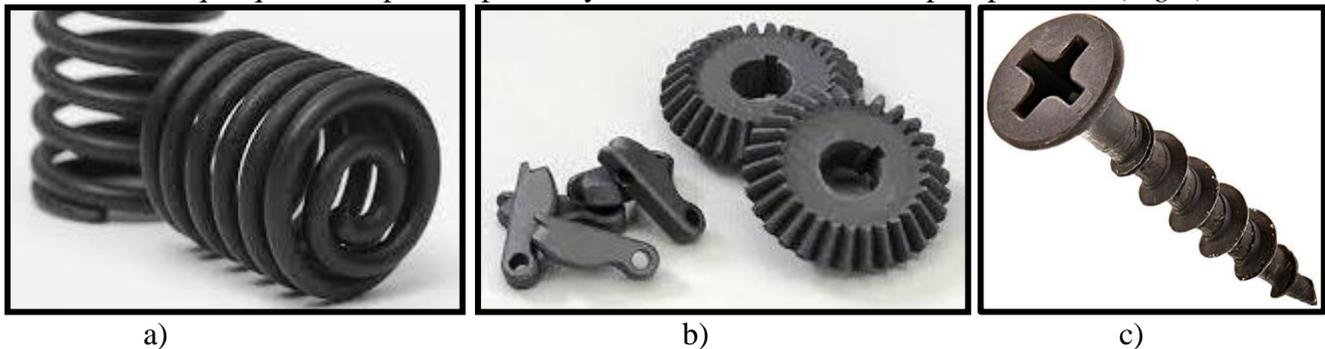
Toutes les couches de conversion au phosphate sont plus ou moins poreuses, mais peuvent être convenablement colmatées par des traitements complémentaires (Ex : Huile, graisse, laque, vernis, peinture ou lubrifiant sec [6]).

**Applications :**

Le traitement est préconisé pour des pièces pour lesquelles on a besoin:

- D'une capacité de frottement / glissement sous faible à moyenne charge (antifriction)
- D'une protection temporaire de stockage
- De la cohabitation de zones peintes et de zones non peintes fonctionnelles pour une application de frottement
- D'une coloration gris-noir recherchée

Nous donnons quelques exemples de pièces ayant subi un traitement de phosphatation (*Fig.4*).



**Fig. 4. Pièces phosphatées a) Ressort, b) engrenage, c) vis fileté**

**Bibliographie**

[1].<https://fr.wikipedia.org/wiki/Anodisation>]

[2]SGI, Société de Galvanoplastie Industrielle, Traitements de surfaces des pièces mécaniques, <http://www.galvanoplastie.fr/>].

[3].M. Whelan, Edmond Tobin, J. Cassidy, and B. Duffya Optimisation of Anodic Oxidation of Aluminium for Enhanced Adhesion and Corrosion Properties of Sol-Gel Coatings, *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (5) C1-C8 (2016) C.

[4]<https://fr.wikipedia.org/wiki/Anodisation>].

[5].Robert Lévêque, Traitements et Revêtements de Surfaces des Métaux, Edition DUNOD 2013, p.319-321.

[6]. Norme **ISO 9717:2017**