

Anodisation sulfo-tartrique et anodisation sulfurique « diluée » ou « couche mince » :

Etude du faïencage, de la tenue à la corrosion, de la mise en peinture et de la fatigue.

Arnold Mauduit, Hervé Gransac, François Frascati

CETIM CERTEC (CRAI : centre de référence de l'aluminium – Pole matériaux et procédés – CRT)

Bourges – Orléans.

Téléphone : 02 38 69 60 61

1. Contexte - Introduction

Un grand nombre de traitements de surface des métaux a recours au chrome hexavalent (CrVI) que ce soit dans les phases de décapages, de revêtement, de conversion chimique ou électrochimique. Le chrome hexavalent est un agent dit CMR (cancérogène, mutagène, toxique pour la reproduction). De fait, des réglementations et spécifications viennent encadrer l'utilisation de ce dernier dans les traitements de surface. L'interdiction ou la limitation du CrVI pousse l'industrie à trouver des solutions alternatives, notamment à l'anodisation chromique (très largement utilisée dans le secteur aéronautique). Ainsi, dans ce contexte, de nouveaux procédés ont trouvé leur place telles l'oxydation anodique sulfo-tartrique (OAST) et l'oxydation anodique sulfurique diluée ou couche mince (OASD).

L'OAST a été développée par la société italienne ALENIA qui a déposé un brevet en 2002 mais l'a retiré en 2004. Ce procédé a été amélioré, suite aux recherches de EADS Innovation Works. L'OAST est maintenant exploité sans brevet depuis environ 8 ans chez AéroliA (1^{ère} cuve implantée en septembre 2006). L'anodisation sulfo-tartrique « standard » est pratiquée avec les paramètres du tableau 1 [1] [2].

Paramètres	Valeurs pour OAST standard
Composition du bain	Acide tartrique 80 g/l (± 10 g/l) Acide sulfurique 40 g/l (± 5 g/l) Eau désionisée conductivité < 20 μ S/cm
Paramètres électriques	Tension 13 à 18 V (suivant les alliages) Densité de courant 0,5 à 1 A/dm ²
Température du bain	37 à 43°C
Durée du traitement	20 à 30 min (5 min de montée en tension + 15 à 25 min en plateau)
Agiter le bain – Utiliser une filtration – Cathodes en plomb ou acier inoxydable – Teneur en Al dissous limitée à environ 4 g/l.	

Tableau 1 : Paramètres OAST standard.

Dans l'étude présentée, nous comparons l'OAST « standard » à une anodisation sulfo-tartrique réalisée à température ambiante ainsi qu'à l'OASD. Cette comparaison se fera sur la base de quatre critères : le faïencage, la corrosion, la mise en peinture et la tenue en fatigue.

Un seul alliage le 2017A a été utilisé pour l'ensemble des anodisations. L'état T4 a été employé pour les essais concernant le faïençage, la tenue à la corrosion et la mise en peinture. En effet, c'est l'état classique des tôles fines laminées d'où sont tirées les éprouvettes d'essais. L'état T3 a quant à lui été utilisé pour les essais de tenue en fatigue puisque les éprouvettes sont usinées dans des barres étirées.

Bien entendu, l'ensemble de la préparation de surface (sans CrVI) est identique pour toutes les gammes d'oxydations anodiques.

2. Anodisation et critères d'étude

2.1 Gammes d'anodisation

La gamme d'OAST standard utilisé pendant les essais est conforme au tableau 1.

La gamme d'OAST à température ambiante a été mise au point par une technique de plan d'expérience. La gamme retenue est indiqué au tableau 2.

L'OASD est réalisée dans les mêmes conditions que l'OAST à température ambiante (voir tableau 2).

Paramètres	OAST à température ambiante	OASD
Composition du bain	Acide tartrique 80 g/l (± 10 g/l) Acide sulfurique 115 g/l (± 5 g/l)	Acide sulfurique 115 g/l (± 5 g/l)
Paramètres électriques	Tension 17 à 22 V (suivant les alliages) Densité de courant 0,5 à 1 A/dm ²	
Température du bain	19 \pm 1°C	
Durée du traitement	20 à 30 min (montée en tension 4 à 5 min)	
Agiter le bain – Cathodes en plomb		

Tableau 2 : paramètres pour l'OAST à température ambiante et l'OASD.

Avec ces trois gammes, les épaisseurs visées sont d'environ 3 à 4 μ m sur l'alliage 2017A T4. Lors des essais, la teneur en aluminium dissous était d'environ 2 g/l pour l'ensemble des bains. Toutes les anodisations sont suivies d'un colmatage à l'eau déminéralisée ou sans colmatage pour mise en peinture dans les 48 heures (apprêt époxy-vynile suivi d'une peinture de finition polyuréthane).

2.2 Critères d'étude – essais

Les essais concernant le faïençage ne sont pas normalisés. Nous avons donc choisi une sollicitation thermique qui consiste en une montée en température jusqu'à 205°C (rampe de 15°C/min) suivie d'un palier de 10 heures ; puis retour des éprouvettes à température ambiante par un simple refroidissement à l'air libre. Le faïençage a été évalué par le taux de micro-fissuration c'est-à-dire (sur une aire représentative de la couche anodique) la surface (ramené en pourcentage) des micro-fissures (et écailles) comparativement à la surface de couche anodisée saine.

Les essais de tenue à la corrosion sont réalisés conformément à la norme NF EN ISO 9227 : il s'agit d'un essai de brouillard salin neutre. Le critère de conformité choisi est de 5 piqûres maximum pour 1,5 dm² (environ).

La mise en peinture est étudiée au travers des essais de quadrillage (suivant la norme NF EN ISO 2409) afin de juger de l'adhérence peinture à l'état initial ainsi qu'après immersion dans l'eau déminéralisée pendant 14 jours. Elle est également étudiée par l'évaluation du degré de décollement autour d'une rayure après brouillard salin neutre (24 jours) suivant la norme NF EN ISO 4628-8.

L'évaluation de la tenue en fatigue est réalisée par des essais en flexion rotative (à moment constant) suivant la norme ISO 1143. Deux méthodes sont utilisées pour déterminer la limite d'endurance à 10^7 cycles : la méthode itérative et le modèle d'ajustement ($\ln(N) = A \ln(S) + B$ où N est le nombre de cycles à rupture et S la contrainte appliquée en MPa). Les résultats seront exprimés par un abattement en fatigue c'est-à-dire la diminution (en %) de la limite d'endurance à 10^7 cycles du matériau nu à laquelle on doit s'attendre avec l'anodisation considérée.

3. Résultats et analyses

3.1 Résultats préliminaires

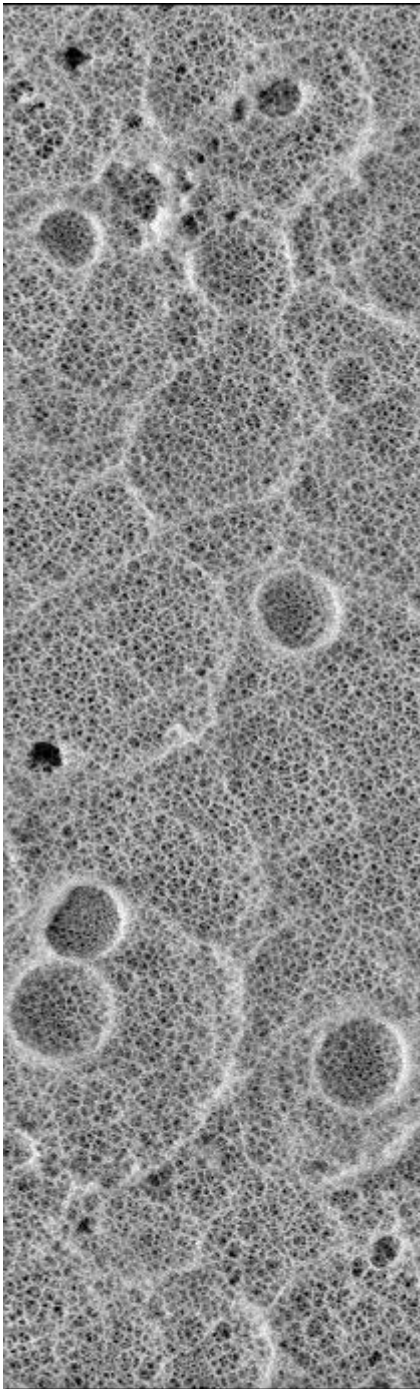
Pour ces trois anodisations, nous nous intéressons à la prise de masse due au colmatage, aux épaisseurs obtenues ainsi qu'à la « compacité » de la couche anodique.

Le tableau 3 résume les valeurs obtenues.

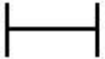
	Paramètres Alliage 2017A T4	Poids de couche de l'anodisation seule (en mg/dm ²)	Prise de masse due au colmatage (en mg/dm ²)	Epaisseur (en μm)	« Compacité » de la couche anodique seule (en g/cm ³)
OAST standard	14V – 0,65A/dm ² – 39°C – 30 min	81,7	23,4	4	≈ 2,0
OAST temp. ambiante	22V – environ 0,75A/dm ² – 19°C – 20 min	80,3	16,3	4	≈ 2,0
OASD	22V – environ 0,75A/dm ² – 19°C – 20 min	64,2	14,6	3,75 – 4	≈ 1,7

Tableau 3 : Colmatage, épaisseur, compacité des trois anodisations.

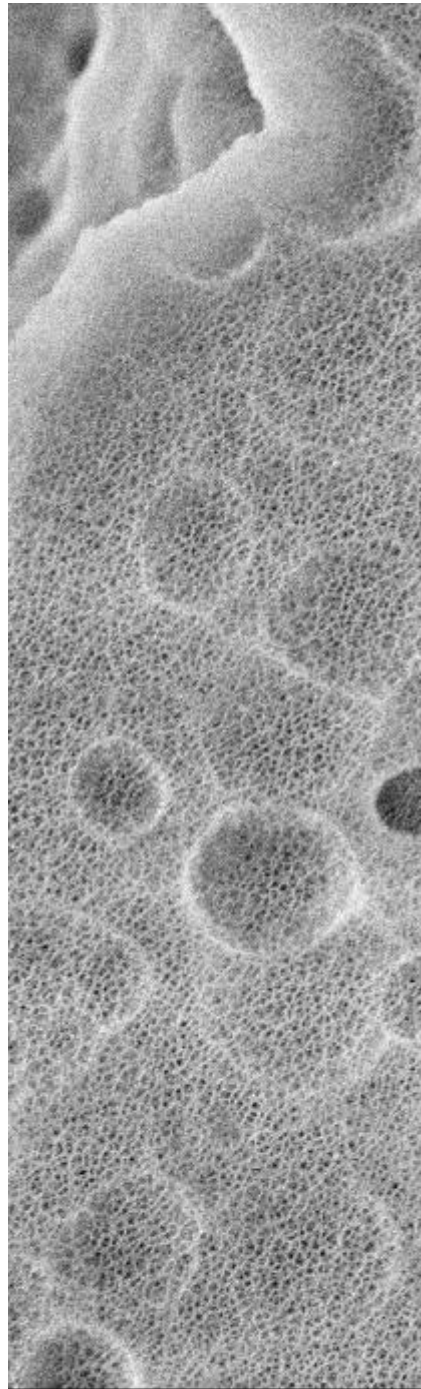
Tout d'abord, on observe que les épaisseurs obtenues sont conformes à nos attentes soit entre 3 et 4 μm ; d'ailleurs plus proche de 4 μm. D'autre part, on note que les deux OAST présentent un poids de couche d'anodisation seule proche et supérieur d'environ 25% par rapport à l'OASD ; ce qui se traduit (du fait d'épaisseur équivalente pour toutes les anodisations) par une compacité meilleure pour les deux OAST. En prenant l'OAST (à température ambiante) et l'OASD réalisée dans les mêmes conditions, on constate que la porosité est plus faible dans le cas de l'OAST.



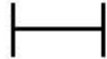
200 nm



OAST (à température ambiante)



200 nm



OASD (même condition que l'OAST à température ambiante)

Figure 1 : Observations par MEB-FEG de la surface des couches anodiques non colmatées.

La figure 1 ne met pas en évidence une différence de morphologie de la couche anodique entre l'OAST (à température ambiante) et l'OASD. Ainsi, la différence de compacité que nous avons constatée précédemment n'est pas expliquée de façon évidente par une différence de morphologie des deux couches anodiques.

Dans la littérature [3], il est noté que la porosité des couches anodiques sulfo-tartriques est plus faible comparativement aux couches anodiques sulfuriques et cela est confirmé par des observations MEB-FEG où l'on constate des différences de morphologie évidente. Le film formé par OASD possède des pores non cylindriques et leur distribution n'est pas régulière, en certaine zone de la surface de la couche les pores semblent avoir coalescés. A contrario, la structure poreuse en surface de la couche anodique formée par OAST est beaucoup plus ordonnée et régulière. Cette différence n'est pas observée dans notre étude.

C'est l'acide tartrique qui serait à l'origine de la diminution de la porosité. Celui-ci est connu comme étant un acide ayant un faible pouvoir dissolvant envers l'aluminium et son oxyde et il nécessite des tensions plus élevées (>150V) et de hautes températures pour fournir une action dissolvante similaire à celle de l'acide sulfurique. Ainsi, il apparaît que l'acide tartrique ne contribue pas ou peu à la formation de la couche anodique sous des tensions de 13 à 22V ; et donc c'est l'acide sulfurique qui est principalement impliqué dans la croissance de la couche d'oxyde. L'acide tartrique pourrait limiter la dissolution chimique à la surface de la couche barrière au niveau des sites précurseurs de pores. Ce « blocage » diminuerait sensiblement l'action dissolvante de l'acide sulfurique et de ce fait le volume poreux de la couche anodique [3].

D'autre part, le colmatage des couches anodiques sulfuriques diluées apparaît de moins bonne « qualité ». Alors que l'OASD est plus poreuse que l'OAST, sa prise de masse au colmatage est moins importante (14,6 mg/dm² contre 16,3 mg/dm²) pour une durée égale (20 min). On a un colmatage moins efficace d'environ 10% dans le cas de l'OASD. Cette observation est en accord avec la littérature. Ainsi, le degré de colmatage de la structure poreuse est plus élevé dans le cas de l'OAST, ceci malgré sa plus faible porosité.

3.2 Résultats – critères d'études

Le tableau 4 suivant résume l'ensemble des résultats obtenus.

Type d'anodisation	Taux de micro-fissuration (en %)	Tenue à la corrosion	Peinture	Abattement en fatigue (en %)
OAST standard	6,9	Conforme à 336 heures (≈ 3p/dm ²)	Initial : classe 0 Après 14j : classe 0 Décollement : 0,2 / 0	0 à -2,5% (selon la méthode)
OAST température ambiante	< 0,5	Juste conforme à 336 heures (≈ 5p/dm ²)	Initial : classe 0 Après 14j : classe 1 Décollement : 1,15 / 0,45	0 à -2,5% (selon la méthode)
OASD	< 0,5	Limite de conformité à 336 heures (≈ 4-6p/dm ²)	Initial : classe 0 Après 14j : classe 1 Décollement : 1,05 / 0,8	-2 à -8% (selon la méthode)

Tableau 4 : résultats – critères d'études.

Le faïençage est un réseau de micro-fissures qui affecte la couche anodique et qui peut se dégrader vers l'écaillage ou la desquamation avec comme résultats la dégradation des propriétés optiques, des tenues à la corrosion, des caractéristiques mécaniques, ...

La figure 2 montre un exemple de faïençage dû à une sollicitation thermique sur une couche anodique sulfurique conventionnelle (soit une épaisseur d'environ 10 µm).

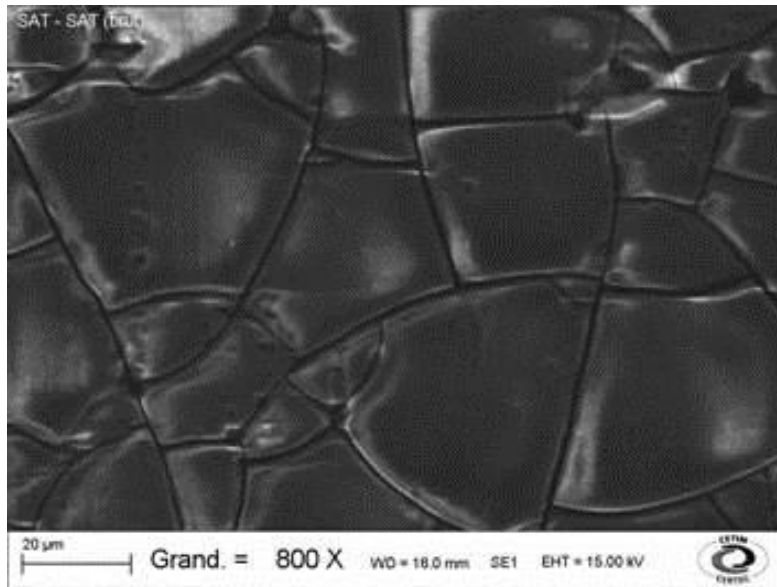


Figure 2 : Faïençage d'une couche anodique sulfurique conventionnelle.

Les sollicitations thermiques provoquent la fissuration de la couche anodique (faïençage) sous l'effet de deux contraintes [5] [6] :

- La première, généralement admise comme jouant un rôle prédominant est attribué à la différence des coefficients de dilatation entre la couche d'oxyde et le métal sous-jacent. Cette différence de coefficient implique des contraintes en traction dans la couche pour des températures supérieures à 20°C.
- La seconde est une déshydratation progressive différentielle dans l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Pour éviter ou minimiser le faïençage, il faut :

- Limiter l'épaisseur de couche.
- Limiter l'aptitude à l'hydratation de la couche d'oxyde.
- Améliorer les propriétés mécaniques intrinsèques de la couche d'anodisation en choisissant des tensions élevées et des températures basses.

On constate de faible valeur du taux de faïençage pour toutes les anodisations. En effet, pour comparaison l'anodisation sulfurique conventionnelle (épaisseur 10 µm) présente un taux de faïençage de l'ordre de 10 à 15%. Plusieurs éléments peuvent expliquer un taux plus élevé de faïençage pour l'OAST standard. Tout d'abord le degré de colmatage est plus élevé pour l'OAST standard que pour les deux autres anodisations or pour limiter le faïençage il faut réduire l'aptitude à l'hydratation de la couche anodique pour éviter la déshydratation différentielle progressive dans l'épaisseur de la couche. Ainsi, l'OASD avec la plus faible prise de masse due au colmatage est de ce point de

vue la meilleure anodisation. En outre, il a été montré que la taille des cellules de la couche anodique augmente avec la tension d'anodisation mais la taille des pores reste inchangée. Ceci a pour effet de diminuer la densité surfacique de pores, mais également d'accroître l'épaisseur de paroi des cellules [4 [6]]. Ainsi, une augmentation de la tension semble favorable aux caractéristiques mécaniques de la couche d'anodisation en augmentant l'épaisseur de paroi et en la rendant moins sensible aux sollicitations thermiques. De plus, en augmentant la tension on diminue la densité surfacique de pores (comme mentionné précédemment) ce qui réduit d'autant les possibilités de colmatage et donc limite l'aptitude à l'hydratation de la couche. A contrario, l'augmentation de la température favorise l'augmentation de la taille des pores (sans modification de la taille de la cellule) diminuant ainsi l'épaisseur de paroi des cellules. Ceci n'est à priori pas favorable aux caractéristiques mécaniques de la couche. L'OAST standard avec une température de 39°C et une tension de 14V va à l'inverse des deux autres anodisations en ajoutant un degré de colmatage bien plus élevé : on a toutes les raisons expliquant le moins bon comportement au faïençage de l'OAST standard comparativement à l'OAST à température ambiante et à l'OASD.

Mais ce comportement de l'OAST standard explique les meilleurs résultats de celle-ci pour les autres critères d'études notamment pour la tenue à la corrosion. Le colmatage est essentiel pour obtenir une bonne résistance à la corrosion d'une couche anodique. Or comme on l'a déjà constaté l'OAST standard présente le plus haut degré de colmatage des trois anodisations, vient ensuite l'OAST à température ambiante et en dernier l'OASD. Ce classement est exactement celui obtenu après essais de corrosion. En simplifiant une couche anodique dense, épaisse et parfaitement colmatée résiste bien à la corrosion. L'OAST standard répond le mieux à ces critères d'où sa tenue bonne tenue à la corrosion [6].

L'anodisation sulfo-tartrique standard obtient les meilleurs résultats pour la mise en peinture. Les deux autres anodisations sont assez équivalentes. On peut, à nouveau, expliquer ce résultat par une densité surfacique de pores plus faibles pour l'anodisation sulfo-tartrique à température ambiante et l'OASD comparativement à l'OAST standard. En outre, comme déjà indiqué précédemment, l'augmentation de la température favorise l'augmentation de la taille des pores. Ainsi, avec une densité surfacique de pores plus élevée et des tailles de pores plus grandes, les couches de l'OAST standard assure une bonne adhérence peinture.

Pour l'abatement en fatigue, les deux anodisations sulfo-tartriques présentent des résultats identiques et d'un bon niveau [6]. Une couche dense et bien colmatée (sans porosité après colmatage) offre une meilleure résistance aux sollicitations de fatigue. Cependant, on aurait pu s'attendre à des résultats un peu supérieurs pour l'OAST à température ambiante puisque l'augmentation de la tension réduit la densité surfacique de pores offrant à priori une couche plus résistante aux sollicitations mécaniques mais également plus rigide. L'OASD montre un abatement plus

important bien que relativement faible surtout si on le compare à celui d'une OAS conventionnelle qui est d'environ - 20%.

Au final, les deux anodisations sulfo-tartriques possèdent des comportements relativement proches et meilleurs que l'OASD.

3.3 Consommation énergétique

Les deux anodisations sulfo-tartriques présentant des comportements proches, on peut donc s'intéresser à un critère plus économique qu'est la consommation énergétique.

Nous rappelons les cycles d'anodisation (tableau 5) :

	OAST standard	OAST température ambiante
Préparation de surface	20 min	20 min
Anodisation	30 min	20 min
Colmatage	30 min	20 min
Total	80 min (soit 1,33 heures)	60 min (soit 1 heure)

Tableau 5 : Cycles d'anodisation OAST standard – OAST à température ambiante.

Une installation d'anodisation nécessite trois formes d'énergie différentes :

- Electrique
- Frigorifique
- Thermique

En utilisant les formules classiques de calcul de ces énergies (notamment fournies par l'EWAA / EURAS), nous pouvons établir un bilan énergétique que nous présentons sous forme d'un graphique (figure 3).

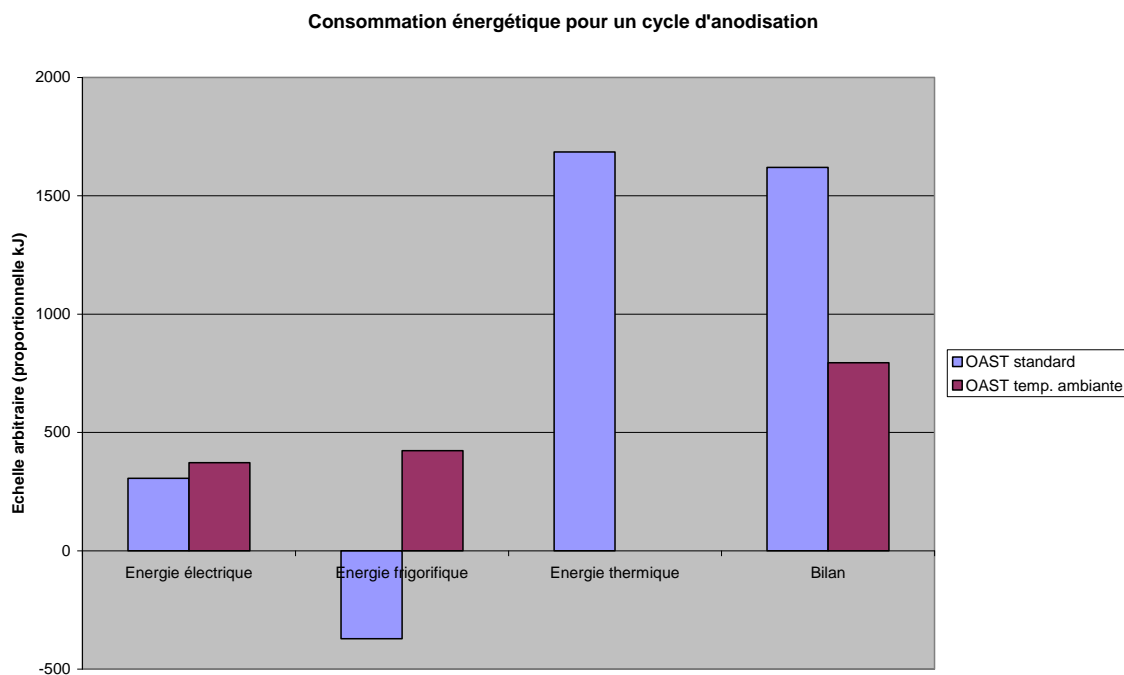


Figure 3 : Consommation énergétique pour un cycle d'anodisation.

Le bilan énergétique est clairement en faveur du bain d'OAST à température ambiante : on observe un gain d'énergie d'environ 50%. Et cela sans tenir compte de l'apport énergétique de départ nécessaire au bain d'OAST standard pour atteindre la température de fonctionnement de 39°C. Ainsi, on peut se poser la question de l'utilité de réaliser l'anodisation sulfo-tartrique en température (37 à 43°C) plutôt qu'à température ambiante (environ 19°C) d'autant que les caractéristiques ne sont pas dégradées. Certes, le bain d'OAST à température ambiante demande une quantité d'acide sulfurique plus importante que le bain d'OAST standard cependant cette différence ne compense pas le coût énergétique. En effet, cela engendre un surcoût lors du montage du bain négligeable. D'autre part, une augmentation de la concentration en acide sulfurique pourra sans doute permettre de réduire les équipements de maintenance du bain d'OAST standard (traitement UV, filtration nécessaire à l'élimination des bactéries, champignons, algues, ...) ; ce qui générera encore une réduction des coûts.

4. Conclusion

Les trois anodisations étudiées présentent de bons comportements par rapport aux quatre critères d'étude. Les deux OAST ont un petit avantage sur l'OASD. Cependant, le plus remarquable est de bien comprendre que les paramètres d'anodisation classique : composition chimique, tension / densité de courant, température et durée permettent en les ajustant de favoriser telle ou telle propriété de la couche anodique formée.

Les tenues à la corrosion des trois anodisations qui peuvent paraître faibles comparativement à l'OAS conventionnelle ou à l'OAC peuvent encore être améliorées par de nouveaux colmatages qui remplacent de façon efficace le colmatage au bichromate. Nous avons mené des essais de double colmatage (conversion chimique sans CrVI suivi d'un colmatage à l'eau) sur l'OAST à température ambiante et sur l'OASD et avons constaté qu'avec des expositions au brouillard salin neutre (norme ISO 9227) de 750 heures aucune trace de corrosion n'était apparue. Par contre, ce procédé ne semble pas favorable à la tenue au faïençage (solicitations thermiques).

Remerciements

Les auteurs remercient le CETIM (Centre Technique des Industries de la Mécanique) pour le financement et le soutien apportés à cette étude ; ainsi que le CITRA (Centre d'Ingénierie en Traitements et Revêtement de surface Avancés) et notamment Mr Aumaitre.

Références bibliographiques

[1] VILLATTE Martine (société EADS IW Suresnes). Anodisation TSA. Dans CETIM-CERTEC, *Colloque national : Les traitements de surface des alliages d'aluminium*, juin 2008, Bourges. Thème 1, conférence 13.

[2] AIPS 02-01-003 (Airbus Process Specification). Tartaric sulphuric anodising of aluminium alloys for corrosion protection and paint pre-treatment. Airbus S.A.S, may 2006, 15 p.

[3] BOISIER Grégory. *Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuse de l'environnement : applications aux couches d'anodisation colmatées*. Th. Doct. : Sciences et génie des matériaux. Toulouse : Institut national polytechnique de Toulouse, 2008, 209 p.

[4] Technique de l'ingénieur M1630. SAFRANY Jean Sylvestre. Anodisation de l'aluminium et de ses alliages.

[5] LELONG Pierre, HERENGUEL Jean. Le faïençage des surfaces en alliage d'aluminium traitées par oxydation anodique brillante et soumises à des échauffements. *Dans 6^e Congrès International des fabrications mécaniques*, juin 1956, Paris.

[6] MAUDUIT Arnold. Comparaison oxydation anodique sulfurique (OAS) « conventionnelle », « couche mince » et oxydation anodique sulfo-tartrique (OAST). *Dans 3^e conférence internationale : Le traitement des alliages légers – Etat des lieux sur le remplacement du chrome hexavalent. De la recherche à l'application industrielle*. Décembre 2013. Le Bourget.