

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de métallurgie

***Projet de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en
métallurgie***

Thème

***Etude comparative du comportement électrochimique de
fils industriels en (CuZn37) et de fils de substitution en
(ZnSn10), destinés à l'électroérosion.***

***Proposé par :
Professeur Fatah HELLAL***

***Réalisé par :
Monsieur Rafik L'HADDAD***

Promotion Juin 2013

Ecole Nationale Polytechnique, avenue Hassen BADI, El Harrach, Alger

Tél : (+213) 21.52.10.27, Mail : enp@enp.edu.dz

Dédicaces

A mon défunt père que dieu lui accorde sa miséricorde,

A ma mère,

A qui je dois ce que je suis,

*Qu'ils trouvent dans ce travail, le fruit de leurs sacrifices consentis
pour mon éducation, et l'expression de mon amour et de ma gratitude
pour la bienveillance avec laquelle ils m'ont entouré.*

A mes sœurs,

A mes frères,

A toute ma famille,

A tous ceux qui me sont chers.

Rafik.

Remerciements

Il m'aura été impossible de commencer la rédaction de ces remerciements sans rendre grâce en premier lieu à ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, la volonté et le courage pour mener à bien ce modeste travail.

La réalisation du présent projet est le fruit d'efforts conjugués de plusieurs personnes dont les différentes contributions ont marqué le cheminement de mon parcours scolaire du primaire au supérieur.

Je ne saurai les citer toutes de façon individuelle, cependant qu'elles soient rassurées du fait que toute ma reconnaissance leur est due.

Je ne saurai non plus laisser passer sous silence ma gratitude à mon directeur de projet, monsieur Fatah HELLAL pour avoir encadré et dirigé mon projet de fin d'études, ainsi qu'au président et aux membres de jury pour l'évaluation de ce travail.

Merci à tous.

Résumé

Ce travail fait partie d'un Projet National de Recherche (PNR), qui porte sur la « Caractérisation du fil destiné à l'électroérosion de matrices métalliques, chez l'entreprise BCR, en vue de son optimisation ». Il consiste, d'une part, en une série d'essais électrochimiques poussés sur le fil (CuZn37), en jouant sur la tension mécanique et la température du milieu, d'autre part, en une comparaison du comportement électrochimique avec le fil (ZnSn10), en tant que matériau proposé pour la substitution.

Mots Clés : *Electroérosion, Comportement électrochimique, alliage (CuZn37), alliage (ZnSn10).*

ملخص

هذا العمل هو جزء من مشروع وطني للبحوث (PNR), والذي يركز على « دراسة خصائص الأسلاك المستعملة في عملية قطع الصفائح المعدنية بواسطة التآكل الكهربائي، لدى مجمع BCR, من أجل رفع المردود ». والذي يتعلق من جهة في مجموعة من التجارب الكهروكيميائية المعمقة على سلك من (CuZn37)، تحت تأثير تواترات ودرجات حرارة وسط مختلف. ومن جهة أخرى مقارنة بالسلوك الكهروكيميائي مع سلك من (ZnSn10)، مقترح كخليط بديل.

كلمات مفتاحية : *القطع بالتآكل الكهربائي، سلوك كهروكيميائي، خليط (CuZn37)، خليط (ZnSn10).*

Abstract

This work is part of a National Research Project (NRP), which focuses on « Characterization of wire used for electrical discharge machining of metal matrices, in the company BCR, for its optimization ». It consists, first, on a series of electrochemical extensive testing of the wire (CuZn37) by acting on the tension and the temperature of medium. On the other, in a comparison with the electrochemical behavior of wire (ZnSn10), proposed such as substitute material.

Keywords : *Electrical discharge machining, electrochemical behavior, alloy (CuZn37), alloy (ZnSn10).*

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique, rien ne fonctionne et personne ne sait pourquoi. »

Albert EINSTEIN (1879-1955).

Table des matières

Table des matières

Introduction générale.....	1
Première partie : Synthèse bibliographique	3
I. Electroérosion par fil	3
I.1. Historique	3
I.2. Principe	3
I.2.1. Principe physique.....	3
I.2.2. Principe mécanique.....	4
I.3. La polarité	5
I.4. Matériaux pour fil.....	6
I.5. Fluides diélectriques	7
I.6. Domaines d'application.....	8
II. Eléments théoriques d'électrochimie	10
II.1. Approche thermodynamique	10
II.1.1. Description de STERN	10
II.1.2. Loi de NERNST.....	11
II.1.3. Diagramme de POURBAIX	12
II.2. Approche cinétique	13
II.2.1. Equation de BUTLER-VOLMER.....	14
II.2.2. Droites de TAFEL	15
II.2.3. Loi de FARADAY	16
III. Propriétés du cuivre, de l'étain et du zinc.....	18
III.1. Propriétés du cuivre	18
III.2. Propriétés de l'étain.....	19
III.3. Propriétés du zinc	21
III.4. Alliage cuivre zinc.....	22
III.5. Alliage zinc étain.....	23
Deuxième partie : Matériaux et méthodes	25
IV. Présentation des matériaux utilisés	25
IV.1. Alliage industriel (CuZn37)	25
IV.1.1. Composition chimique	25

IV.1.2. Microstructure	25
IV.2. Alliage de substitution (ZnSn10)	26
IV.1.1. Composition chimique	26
IV.1.2. Microstructure	26
V. Techniques expérimentales.....	29
V.1. Mesure électrochimique	29
V.1.1. Chaîne électrochimique	29
V.1.2. Techniques de dépouillement.....	30
V.1.2.1. Extrapolation des droites de TAFEL	30
V.1.2.1. Résistance de polarisation de STERN-GEARY	31
V.2. Mesure de la résistivité électrique des fils	32
V.3. Mesure de la conductivité électrique du milieu	33
Troisième partie : Résultats et interprétations	34
VI. Présentation des résultats	34
VI.1. Résultats des polarisations pontentiostatiques.....	34
VI.1.1. Echantillons en (CuZn37) sous contraintes de traction	34
VI.1.2. Echantillons en (CuZn37) avec chauffage du milieu.....	39
VI.1.3. Echantillons en (ZnSn10) à différents états	45
VI.2. Résultats de la mesure de la résistivité des échantillons	49
VI.3. Résultats de la mesure de conductivité du milieu	50
VII. Interprétations des résultats	52
VII.1. Effet de la tension mécanique sur le comportement électrochimique du fil (CuZn37)	52
VII.2. Effet du chauffage du milieu sur le comportement électrochimique du fil (CuZn37)	53
VII.3. Effet du cycle de production sur le comportement électrochimique de l'alliage (ZnSn10).....	55
VII.4. Comparaison entre (CuZn37) et (SnZn10)	56
Conclusion générale	60
Références bibliographiques	62

Liste des figures

Liste des figures

Première partie : Synthèse bibliographique

Figure I.1. Principe physique de l'électroérosion par fil.....	4
Figure I.2. Principe mécanique de l'électroérosion par fil.....	5
Figure I.3. La polarité dans l'électroérosion par fil.....	6
Figure I.4. Evolution de la température du fil en fonction du temps d'exposition à la zone fondue.....	7
Figure I.5. Evolution de la température du fil en fonction du coefficient de convection du diélectrique	8
Figure II.1. Distribution des espèces à l'interface solide électrolyte	11
Figure II.2. Transport du courant dans une chaîne électrochimique.....	12
Figure II.3. Les différentes frontières du diagramme POURBAIX	13
Figure II.4. Droites anodique et cathodique de TAFEL	16
Figure III.1. Diagramme de POUBAIX du cuivre	19
Figure III.2. Diagramme de POUBAIX de l'étain	20
Figure III.3. Diagramme de POUBAIX du zinc	22
Figure III.4. Diagramme d'équilibre des phases de l'alliage cuivre zinc	23
Figure III.5. Diagramme d'équilibre des phases de l'alliage zinc étain	24

Deuxième partie : Matériaux et méthodes

Figure IV.1. Micrographie optique de l'alliage (CuZn37).....	25
Figure IV.2. Micrographie optique de l'alliage (ZnSn10) brut (Ø 5,6 mm).....	27
Figure IV.3. Micrographie optique de l'alliage (ZnSn10) non traité (Ø 1 mm).....	27
Figure IV.4. Micrographie optique de l'alliage (ZnSn10) traité (Ø 1 mm).....	28
Figure V.1. Potentiostat de type EGG Princeton 263.....	29
Figure V.2. Agitateur chauffant de type IKA RET	30
Figure V.3. Courbes de polarisation d'un couple redox.....	31
Figure V.4. Courbes de polarisation globale	32
Figure V.5. Dispositif de mesure de la résistivité électrique des fils	32
Figure V.6. Conductimètre de type HANNA Instruments EC215.....	33

Troisième partie : Résultats et interprétation

Figure VI.1. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec une contrainte de 0 MPa	35
Figure VI.2. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec une contrainte de 50 MPa	35
Figure VI.3. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec une contrainte de 100 MPa	36
Figure VI.4. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec une contrainte de 150 MPa	36
Figure VI.5. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec une contrainte de 200 MPa	37

Liste des figures

Figure VI.6. Superposition des courbes de polarisation des échantillons en (CuZn37) sous contraintes	37
Figure VI.7. Evolution des $(i_{Cor})_{CuZn37}$ en fonction de la contrainte appliquée.....	38
Figure VI.8. Evolution des $(E_{Cor})_{CuZn37}$ en fonction de la contrainte appliquée.....	39
Figure VI.9. Configuration des sources de chaleurs lors de l'usinage.....	40
Figure VI.10. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec un chauffage de 25 °C	41
Figure VI.11. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec un chauffage de 40 °C	41
Figure VI.12. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec un chauffage de 55 °C	42
Figure VI.13. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec un chauffage de 70 °C	42
Figure VI.14. Superposition des courbes de polarisation des échantillons en (CuZn37) avec chauffage	43
Figure VI.15. Evolution des $(i_{Cor})_{CuZn37}$ en fonction de la température du milieu	44
Figure VI.16. Evolution des $(E_{Cor})_{CuZn37}$ en fonction de la température du milieu	44
Figure VI.17. Polarisation d'une pastille en (ZnSn10) à l'état brut.....	45
Figure VI.18. Polarisation d'un fil en (ZnSn10) avant traitement de recuit final.....	46
Figure VI.19. Polarisation d'un fil en (ZnSn10) après traitement de recuit final	46
Figure VI.20. Superposition des courbes de polarisation des échantillons en (ZnSn10) à différentes états.....	47
Figure VI.21. Evolution des $(i_{Cor})_{ZnSn10}$ à différentes états	48
Figure VI.22. Evolution des $(E_{Cor})_{ZnSn10}$ à différentes états.....	48
Figure VI.23. Résistivité électrique des différents échantillons étudiés	49
Figure VI.24. Conductivité du milieu après essais sur des échantillons en (CuZn37)	50
Figure VI.25. Conductivité du milieu après essais sur des échantillons en (ZnSn10)	51
Figure VII.1. Polarisations des échantillons (CuZn37) $\varnothing 0,25$ mm et (ZnSn10) $\varnothing 1$ mm après recuit	57
Figure VII.2. Comparaison de $(i_{Cor})_{CuZn37} \varnothing 0,25$ mm et $(i_{Cor})_{ZnSn10} \varnothing 1$ mm après recuit.....	58
Figure VII.3. Comparaison de $(E_{Cor})_{CuZn37} \varnothing 0,25$ mm et $(E_{Cor})_{ZnSn10} \varnothing 1$ mm après recuit	58

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Première partie : Synthèse bibliographique

Tableau II.1. Classes des cinétiques de corrosion	17
Tableau III.1. Propriétés physiques du cuivre	18
Tableau III.2. Propriétés mécaniques du cuivre	18
Tableau III.3. Propriétés physiques de l'étain	19
Tableau III.4. Propriétés mécaniques de l'étain	20
Tableau III.5. Propriétés physiques du zinc	21
Tableau III.6. Propriétés mécaniques du zinc	21
Tableau III.7. Similitude indices, compositions chimiques et températures de formation ...	24

Deuxième partie : Matériaux et méthodes

Tableau IV.1. Composition chimique du (CuZn37)	25
Tableau IV.2. Composition chimique du (ZnSn10)	26

Troisième partie : Résultats Et Interprétation

Tableau VI.1. Domaines de variation du potentiel appliqué	34
Tableau VI.2. Similitude masses contraintes appliquées	34
Tableau VI.3. Dépouillement des courbes de polarisation des échantillons en (CuZn37) sous contraintes	38
Tableau VI.4. Dépouillement des courbes de polarisation des échantillons en (CuZn37) avec chauffage	43
Tableau VI.5. Dépouillement des courbes de polarisation des échantillons en (ZnSn10) à différents états	47
Tableau VI.6. Les résultats des mesures de résistivité électrique	49
Tableau VI.7. Les résultats des mesures de conductivité du milieu pour les échantillons en (CuZn37)	50
Tableau VI.8. Les résultats des mesures de conductivité du milieu pour les échantillons en (ZnSn10)	51

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie de transformation a connu ces dernières années une demande croissante en mécanismes de mise en forme par enlèvement de matière, permettant de conférer à une pièce dures et difficile à usiner, des dimensions et un état de surface (écart de forme et rugosité) situés dans une fourchette de tolérance donnée.

Cette forte requête a sollicité la naissance d'un nombre de méthodes se basant sur le domaine mécanique, chimique, électrochimique, thermique et physicothermique, dont l'électroérosion par fil qui est considérée comme étant l'une des rares applications faisant appel à un amorçage d'étincelles pour l'usinage.

Le but du présent travail est d'explicitier le comportement électrochimique, en vue de faire une étude comparative, d'un fil industriel DacoCut (CuZn37) utilisé dans l'usinage par électroérosion, par le groupe (BCR) de Bordj Menaïel, et un fil de substitution (ZnSn10), élaboré au niveau du Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux (LSGM) de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Pour accomplir cette caractérisation, nous avons effectué les travaux suivants :

- Un suivi du comportement électrochimique du fil industriel DacoCut (CuZn37) sous l'action d'un ensemble de contraintes de traction (50, 100, 150 et 200 méga Pascal).
- Un autre suivi du même fil, mais sous l'influence de l'évolution de la température du milieu (eau distillée neuve comme diélectrique à 25, 40, 55 et 70 degrés Celsius).
- Une caractérisation du comportement électrochimique de l'échantillon de substitution élaboré (ZnSn10) à différents états (brut, tréfilé avant et après traitement de recuit).
- Des mesures de résistivité électrique sur les différents échantillons en (CuZn37) Et (ZnSn10).
- Des évaluations de la conductivité électrique du milieu (eau distillée) avant et après essais électrochimiques.

Il est à noter que cette étude présente une continuité aux travaux effectués par M. Y. BENMIRADI [5], lesquels ont mis en évidence l'impact des décharges électriques (fil usagé) et l'évolution de la composition du milieu (milieu usagé) sur la détérioration des propriétés électrochimiques du fil (CuZn37).

Ce travail est agencé en trois grandes parties :

- **Une première partie :** Qui regroupe diverses informations sur les principes de base de l'usinage par électroérosion par fil, sur les connaissances d'éléments théoriques

Introduction générale

d'électrochimie et sur les propriétés des constituants d'alliage des fils qui seront étudiés.

- **Une deuxième partie :** Qui décrit les matériaux et l'appareillage expérimental utilisé, allant des dispositifs de mesures aux méthodes théoriques de la caractérisation électrochimique et électrique.
- **Une troisième partie :** Consacrée à la présentation des résultats obtenus qui seront par la suite analysés et discutés tout en se référant aux travaux réalisés auparavant dans le cadre de ce Projet National de Recherche (PNR).

Enfin et sur la base des résultats obtenus, ce travail sera terminé par une conclusion générale faisant apparaître la comparaison entre le fil industriel DacoCut (CuZn37) et fil de substitution élaboré (ZnSn10), et l'influence des paramètres environnementaux.

Première partie : Synthèse bibliographique

Cette première partie regroupe notre recherche bibliographique où sont reportées, d'une manière non exhaustive, diverses informations sur les principes de bases de l'usinage par électroérosion par fil, des connaissances d'éléments théoriques sur la corrosion et l'électrochimie et en fin un ensemble de propriétés concernant les constituants d'alliage des échantillons qui seront étudiés.

I. Electroérosion par fil

I.1. Historique

En 1750, l'américain Benjamin FRANKLIN (1706-1790) découvre la nature électrique des éclairs.

En 1770, le chimiste britannique Josef PRIESTLEY (1733-1804) découvre l'effet érodant des décharges électriques.

En 1811, le britannique Humphry DAVY (1778-1829) produit le premier arc électrique artificiel stable.

En 1881, le français Auguste DE MERITENS (1834-1898) invente la soudure qui marque la première utilisation technique concrète des décharges électriques.

En 1943, les deux savants russes Boris LAZARENKO et Natalya LAZARENKO mirent au point un procédé d'usinage de métaux basé sur l'effet destructif des décharges.

En 1969, les premières machines d'usinage par électroérosion par fil (étincelage érosif par fil) sont réalisées en Hollande par Philips Research Laboratories.

Depuis, de nombreux perfectionnements ont été apportés aux machines et générateurs d'usinage du fait des progrès de l'électronique, et l'usinage par électroérosion par fil est maintenant une technique largement utilisée dans de nombreux secteurs de l'industrie [1].

I.2. Principe

I.2.1. Principe physique

L'usinage par étincelage érosif par fil est une technique procédant par la création d'un arc électrique sans contact, grâce à un jet de fluide diélectrique, entre deux électrodes, l'une étant l'outil (fil), l'autre étant la pièce à usiner. On distingue trois étapes :

- **Initiation de la décharge** : Sous l'action du champ électrique, on a une élévation de la température (3000 à 12000 Kelvin), ceci va permettre la formation, par ionisation du diélectrique, d'un canal conducteur (plasma) entre les deux électrodes (**Figure I.1A**).
- **Fusion et vaporisation de la matière** : Les particules positives et négatives se dirigent respectivement vers la cathode et l'anode. La décharge est fortement concentrée dans un canal de petite section, et il en résulte des densités de courant très

Synthèse bibliographique

élevées (10^6 Ampères par centimètre carré). Celles-ci entraînent l'échauffement et la dégradation locale des électrodes (pièce et fil) et du diélectrique (**Figure I.1B**).

- **Ejection de la matière** : Le circuit électrique est coupé, le front de fusion des électrodes régresse. La bulle de vapeur (3000 à 20000 Kelvin) entourée de liquide et de solides froids implose, entraînant l'éjection d'une partie du métal encore fondu dans le diélectrique sous formes de petites sphérules (**Figure I.1C**) [2].

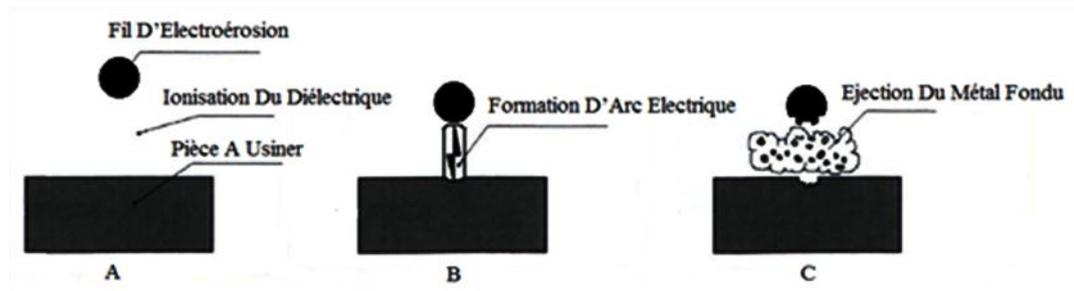


Figure I.1. Principe physique de l'électroérosion par fil (A : Initiation de la décharge. B : Fusion et vaporisation de la matière. C : Ejection de la matière.) [3].

I.2.1. Principe mécanique

Une électrode outil en forme de fil est présente face à une pièce. Une succession d'étincelles est réalisée grâce à un générateur, ce qui érode le fil et la pièce. Le fil, guidé et tendu, est renouvelé en permanence, tandis que la pièce est creusée d'un sillon (**Figure I.2**).

La distance d'étincelage, appelée gap, est inférieure à $10\ \mu\text{m}$. On injecte dans le gap du diélectrique (neuf ou filtré) sous pression pour évacuer les résidus de l'usinage et pour refroidir le fil. La pièce est déplacée par rapport au fil pour réaliser le sillage selon le contour voulu grâce à un bond mobile.

Remarque : Un programme informatique permet de réguler la vitesse de coupe par électroérosion, en maintenant le gap à une distance de claquage constante. Cette distance est fonction de la tension d'amorçage, la rigidité de la pièce à usiner et de la nature du diélectrique [4].

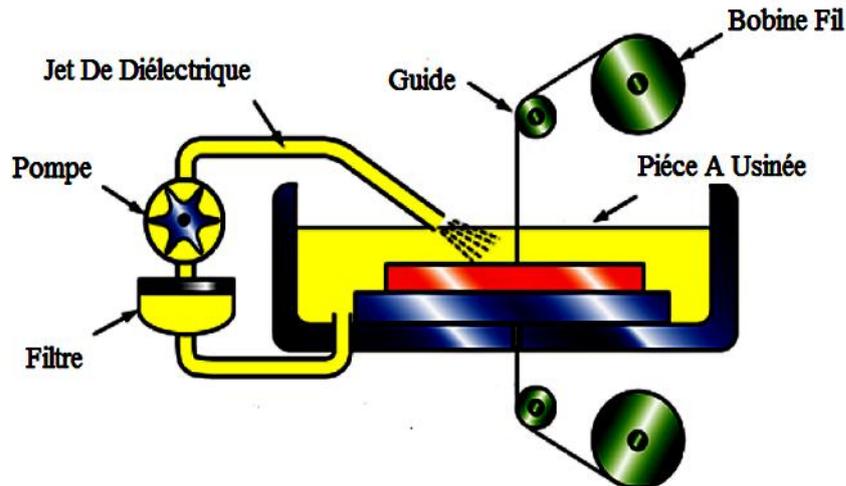


Figure I.2. Principe mécanique de l'électroérosion par fil [5].

II.3. La polarité

En général, les matériaux de la pièce à usiner et le fil sont de natures différentes. L'enlèvement de matière inégal, sur le fil et sur la pièce, recherché par l'électroérosion, résulte à la fois des propriétés différentes des matériaux constituant la pièce et le fil, et de la polarité à laquelle l'un et l'autre sont portés.

L'influence de la polarité peut être expliquée qualitativement en s'appuyant sur le mécanisme d'initiation à la décharge, sur le mode d'action de l'étincelle et sur l'enlèvement résultant en partie de la fusion et de l'évaporation de la matière sous l'effet de l'apport de chaleur.

Cet échauffement provient du bombardement des surfaces du fil et de la pièce, par des particules dont l'énergie cinétique, qui dépend de leurs masses et de leurs vitesses, est convertie en chaleur.

Les particules négatives (électrons), qui sont relativement légères se déplacent à très grande vitesse vers l'électrode positive, d'autre part des particules positives (ionisation du diélectrique) de masses supérieures et donc de vitesses faibles se déplacent vers l'électrode négative.

L'élévation de température et l'enlèvement de matière consécutif, est plus grand sur l'électrode positive (plus faible sur l'électrode négative). Par conséquent, c'est principalement la polarité négative qui est utilisée pour le fil de manière à minimiser l'usure (**Figure I.3**) [6].

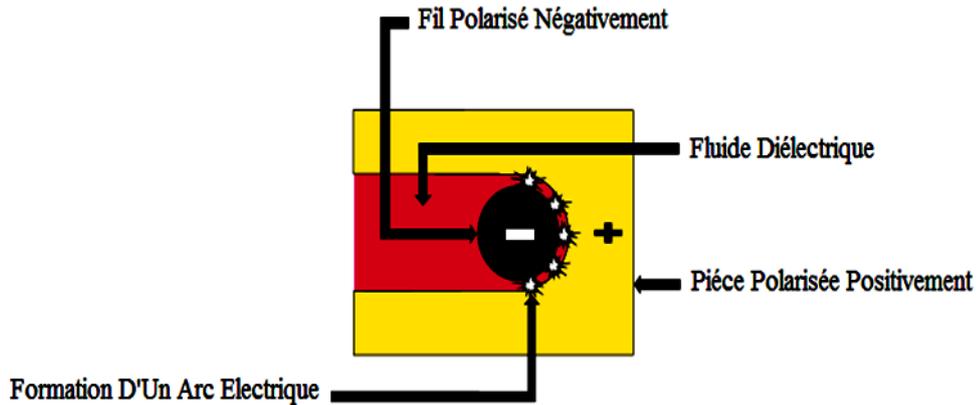


Figure I.3. La polarité dans l'électroérosion par fil [7].

I.4. Matériaux pour fil

On utilise pour les fils des matériaux difficiles à usiner par électroérosion, pour qu'ils résistent à l'usure, mais aussi faciles à fabriquer par les procédés conventionnels, pour la production. Ainsi, les caractéristiques de base des matériaux d'électrode sont:

- **Haute conductivité électrique :** Elle permet une émission importante des électrons à des températures plus basses, et par conséquent un chauffage électrique plus important.
- **Haute conductivité thermique :** Pour l'évacuation rapide d'énergie thermique due à l'effet joule par conduction, ce qui abaisse la dégradation locale du fil.
- **Haute densité :** Pour la même charge de chaleur, le débit de matière au niveau de la pièce sera plus importante que celui au niveau du fil.
- **Haute usinabilité :** Une fabricabilité facile, implique un coût moins important donc un prix plus bas.
- **Faible point de vaporisation :** Dans le cas où il y a rupture on préfère que le fil soit vaporisé plutôt que fondu pour éviter la formation de sphérules solides difficiles à évacuer.
- **Haute résistance à la traction :** Pour éviter la rupture du fil, cette qualité permet aussi une meilleure rigidité du fil entre les guides fil [8].

Synthèse bibliographique

- **Haut point de fusion** : Pour résister le plus possible à l'énergie thermique qui dépend du chauffage local et du temps d'exposition du fil à la zone fondue (**Figure I.4**) (plus la vitesse du fil est grande, moins l'échauffement est important) [9].

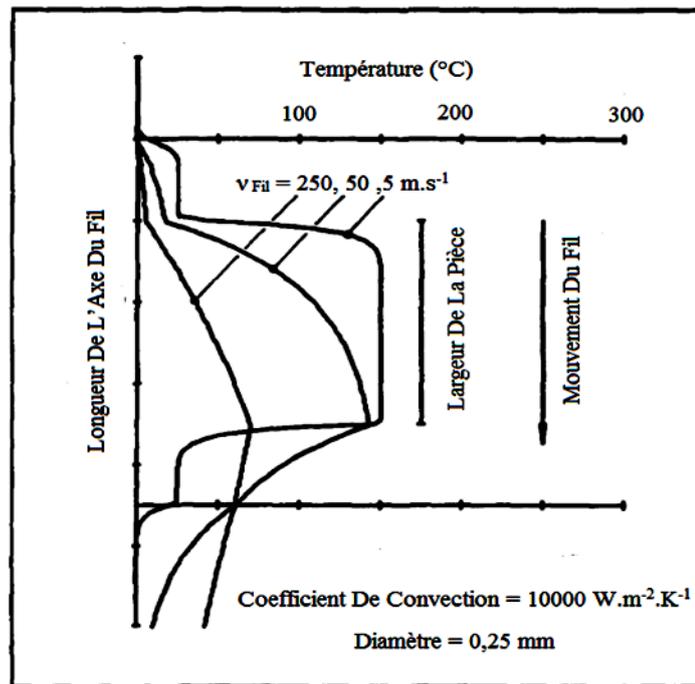


Figure I.4. Evolution de la température du fil en fonction du temps d'exposition à la zone fondue [9].

Exemple : Fils à nus (laiton, tungstène et molybdène), fils revêtus (âme en acier voilée d'un revêtement en laiton ou âme en laiton voilée d'un revêtement en zinc).

I.5. Fluides diélectriques

Les premières machines d'électroérosion utilisaient de l'air ambiant comme diélectrique, mais il s'avéra cependant très rapidement que les fluides offraient des avantages non négligeables, qui peuvent être résumés en ce qui suit :

- **L'isolation** : Le fluide diélectrique doit en tout premier lieu isoler la pièce de l'électrode. La décharge disruptive doit avoir lieu le plus près possible, ainsi, on augmente l'intensité d'érosion et la précision de reproduction.
- **L'ionisation** : Le fluide diélectrique doit créer le plus rapidement possible des conditions nécessaires à la formation d'un champ électrique, et permettre un canal d'ionisation très restreint pour que la densité de flux d'énergie obtenue soit élevée.

Synthèse bibliographique

- **L'évacuation des particules enlevées** : Le fluide diélectrique doit avoir un faible indice de viscosité pour pouvoir évacuer les particules ôtées lors de l'usinage par électroérosion, afin d'éviter tout problème dans le procédé [10].
- **Le refroidissement** : Etant donné que l'étincelle électrique entre en contact avec la pièce à une température d'environ 8000 à 12 000 °C, le fluide diélectrique doit avoir un coefficient de convection (h) notable, pour pouvoir refroidir électrode et pièce (**Figure I.5**) (plus le coefficient de convection est grand, moins l'échauffement du fil est important) [11].

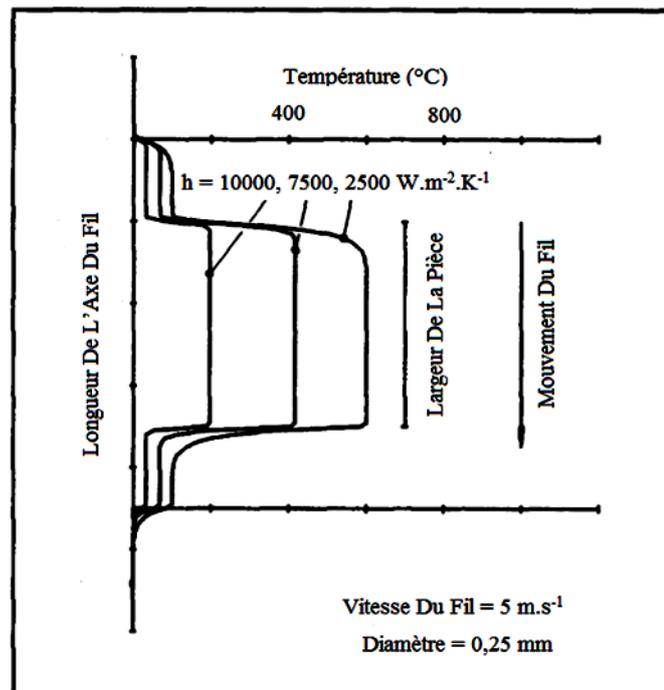


Figure I.5. Evolution de la température du fil en fonction du coefficient de convection du diélectrique [11].

Exemple : Les hydrocarbures, les huiles minérales, les produits de synthèse, les solutions aqueuses, l'eau déminéralisée et distillée.

I.6. Domaines d'application

Les différentes applications de l'électroérosion résultent des caractéristiques fondamentales du procédé qui sont :

- **Usinage des matériaux durs** : L'usinabilité ne dépend pas des caractéristiques mécaniques des matériaux mais seulement, dans une certaine mesure, de leurs propriétés physiques.

Synthèse bibliographique

- **Usinage après traitement thermique :** Cette possibilité présente un intérêt considérable, car elle supprime les risques de déformation et de fissuration des pièces dues aux efforts de bridage.
- **Usinage sans sollicitation mécanique :** La pièce usinée ne subit pratiquement aucune sollicitation mécanique, cela permet l'usinage de détails très fins dans des matériaux très fragiles.
- **Usinage de grande précision :** Cela lui donne l'aptitude de produire des formes quelconques, spéciales et très complexes, tout en préservant un excellent état de surface.
- **Usinage lent :** Ce qui restreint ses applications dans le domaine de la fabrication unitaire ou de petite série des matériaux difficiles à usiner par les procédés conventionnels.

Exemple : Les pièces prototypes (matrices de découpe et moules), les pièces d'outillage (électrode, mèches et fraises), les pièces pour la mécanique générale (automobile ou aéronautique), les pièces d'appareillage médical [12].

II. Éléments théoriques d'électrochimie

Les métaux se trouvent en principe à l'état d'oxydes, de sulfates et de carbonates. Une fois réduits à leurs états métalliques, ils ont tendance à revenir à leurs états initiaux, qui sont thermodynamiquement stables. C'est ce phénomène chimique qui est appelé la corrosion [13].

II.1. Approche thermodynamique

II.1.1. Description de STERN

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe une séparation de charge. La distribution de charge à l'interface dépend alors de nombreux facteurs tels que les propriétés électroniques du solide, l'adsorption des molécules d'eau et des cations hydratés, et la chemisorption des anions.

Dans un système à électrode idéalement bloquante, chargée négativement, la distribution du potentiel dans la couche diffuse est décrite, suivant le modèle de STERN, par trois régions (**Figure II.1**) :

- **La première région** : Ou couche interne, elle correspond à la région la plus proche du solide. Elle contient les molécules d'eau et certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées, et s'étend jusqu'aux centres de ces dernières, qui représentent le plan interne d'HELMHOLTZ (PIH).
- **La deuxième région** : Appelée couche de STERN, elle est réservée aux ions solvatés. Cette région s'étend de la distance de contact entre les ions adsorbés et les ions solvatés jusqu'au centre des ions solvatés. Le centre des ions solvatés le plus proche de la surface du solide est appelé plan externe de HELMHOLTZ (PEH).

La chute de potentiel entre l'électrode et la solution dans ce cas est linéaire et l'interface est équivalente du point de vue électrique à un condensateur plan parallèle.

- **La troisième région** : Appelée couche diffuse, elle comprend les ions non spécifiquement adsorbés et s'étend du plan externe de HELMHOLTZ jusqu'au sein de l'électrolyte. L'extension de cette région dépend du potentiel et de la concentration en ions [13].

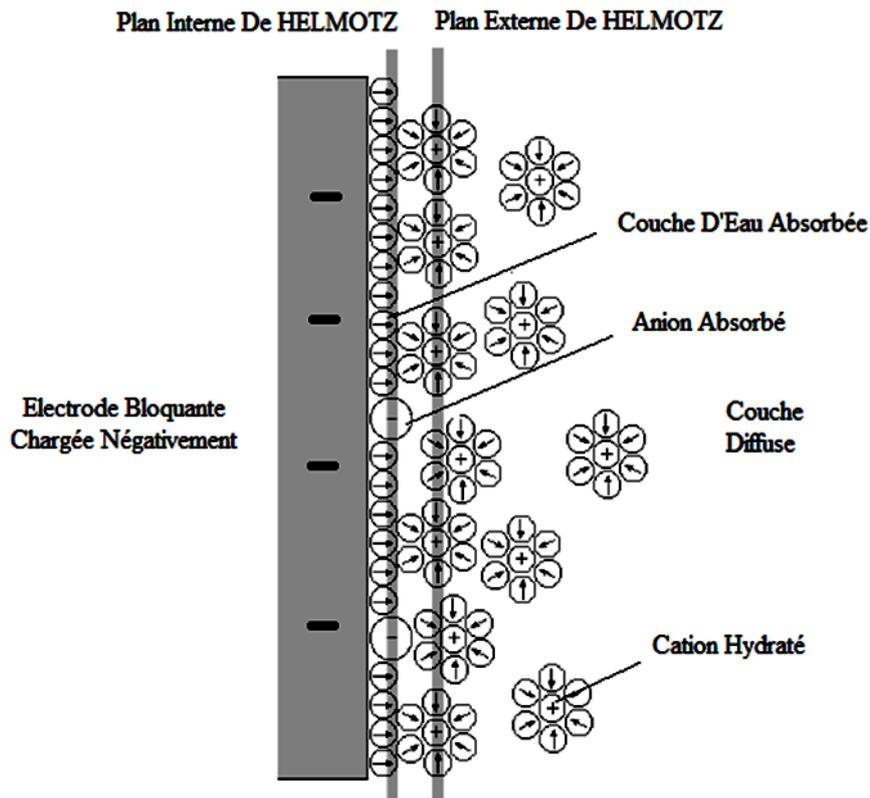


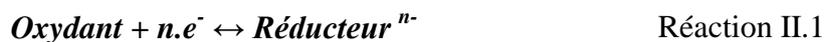
Figure II.1. Distribution des espèces à l'interface solide électrolyte [13].

II.1.2. Loi de NERNST

Dans tout processus électrochimique, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'une électrode (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique).

Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique qui obéit au schéma réactionnel suivant :

Réduction →



← *Oxydation*

Il se crée alors un équilibre thermodynamique qui correspond à une différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte (**Figure II.2**), dit potentiel d'équilibre, décrit par la loi de NERNST comme suit :

Synthèse bibliographique

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right] \quad \text{Equation II.1.}$$

E^0 : Potentiel standard de l'électrode de travail, le métal.

n : Nombre d'électrons.

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

F : Nombre de FARADAY ($96500 \text{ C. mol}^{-1}$).

T : Température absolue (K).

C_{Ox} et C_{Red} : Concentration des espèces oxydantes et réductrices en solution.

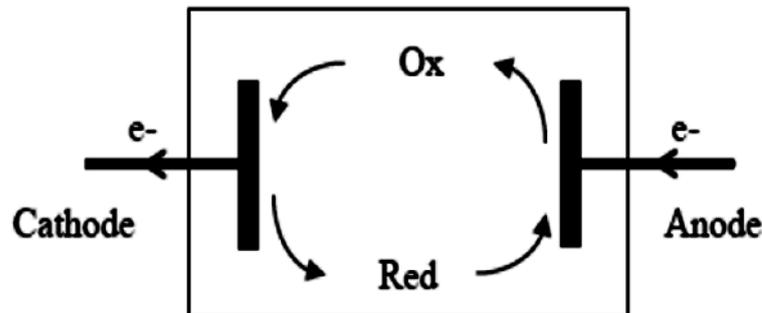


Figure II.2. Transport du courant dans une chaîne électrochimique [14].

Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsque le courant (I) dans la solution est nul, dans le cas contraire ($E \neq E_{eq}$) [14].

II.1.3. Diagramme de POURBAIX

Lorsqu'on plonge un métal dans une solution, il existe une différence de potentiel entre le métal et la solution qui est appelée potentiel d'électrode par rapport à une électrode de référence.

Lorsque ces deux couples sont mis en jeu, au bout d'un temps suffisamment important pour qu'un régime stationnaire soit établi, il se crée une différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution appelé potentiel de corrosion.

Le métal a un potentiel qui dépend fortement de son environnement. Si on fait varier le (pH) de la solution, On trace ainsi le diagramme de POURBAIX ($E = f(\text{pH})$) à partir des équations d'équilibre donnant le potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction, issues de l'équation de NERNST.

Il faut noter qu'il s'agit d'un diagramme permettant de déterminer les domaines de stabilité des espèces, et le sens des réactions possibles. Mais en aucun cas, ces prévisions ne font intervenir des considérations cinétiques.

Synthèse bibliographique

La portée de ces diagrammes est restreinte par le fait qu'ils sont tracés dans un liquide idéal, à 25 °C, pour un métal aussi pur que possible, mais jamais pour un alliage.

Dans ce diagramme, les différentes frontières représentées correspondent respectivement aux valeurs ($E = F(\text{pH})$) pour lesquelles une espèce est stable, suivant POURBAIX (Figure II.3) :

- **Zones de corrosion** : C'est la concentration à partir de laquelle on peut considérer qu'il y a solubilité du métal.
- **Zones de passivité** : C'est la concentration à partir de laquelle le métal peut se recouvrir d'une couche insoluble.
- **Zones d'immunité** : C'est la concentration qui correspond à l'inertie chimique du métal [14].

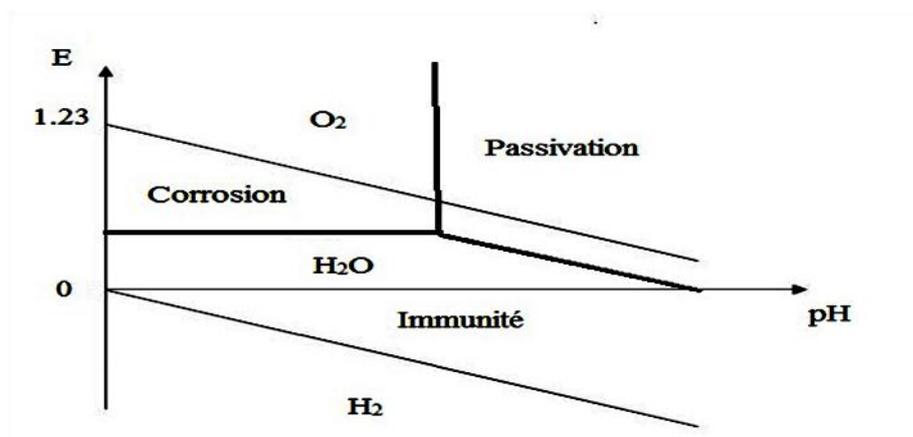


Figure II.3. Les différentes frontières du diagramme POURBAIX [15].

II.2. Approche cinétique

La thermodynamique ne peut expliquer à elle seule le processus de corrosion électrochimique. C'est une réaction d'oxydoréduction constituée d'une succession d'étapes élémentaires, dont deux processus cinétiques (le transfert de charge et le transfert de matière), qui s'associent pour former une réaction en chaîne [14].

II.2.1. Equation de BUTLER-VOLMER

La loi de NERNST nous a permis de relier l'évolution du système à la différence de potentiel entre deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode.

Synthèse bibliographique

Lorsqu'un courant circule dans une cellule électrochimique, le système est nécessairement hors équilibre. La vitesse des réactions électrochimiques est reliée à une densité de courant et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel défini. On peut donc relier le courant, paramètre cinétique, et le potentiel, paramètre thermodynamique.

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique solution. On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques.

En supposant qu'il n'y a pas d'agitation de l'électrolyte (pas de convection), la vitesse de la réaction électrochimique du système métal électrolyte dépendra de la cinétique du transfert d'électrons et de la cinétique du transfert de masse (diffusion) qui contrôlent les concentrations interfaciales.

Pour une réaction d'oxydoréduction, à l'équilibre la vitesse est nulle.

$$v_{Red} = v_{Ox} = v_0 \quad \text{Avec} \quad v_0 = \frac{i}{nF} \quad \text{Equation II.2.}$$

La densité de courant électrique traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus.

$$\frac{i}{nF} = k_{Ox}C_{Red} - k_{Red}C_{Ox} \quad \text{Equation II.3.}$$

$$k_{Ox} = k \times \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF(E-E^0)}{RT}\right] \quad \text{Equation II.4.}$$

$$k_{Red} = k \times \exp\left[\frac{-\alpha nF(E-E^0)}{RT}\right] \quad \text{Equation II.5.}$$

A : Aire de l'électrode en (cm²).

k_{Ox} et k_{Red} : Constantes de vitesse du processus d'oxydation et de réduction.

C_{Ox} et C_{Red} : Concentrations de l'oxydant et de réducteur à la surface de l'électrode.

La notion de potentiel d'électrode est liée à la notion d'équilibre. Les conditions hors équilibre se caractérisent par la production constante d'entropie interne (deuxième principe de la thermodynamique).

Synthèse bibliographique

Hors équilibre, il existe une différence entre le potentiel (E), lorsqu'un courant circule, et le potentiel de repos (E^0) appelée surtension (η), qui est relié directement à la variation de l'énergie libre de GIBBS.

$$\eta = E - E^0 \quad \text{Equation II.6.}$$

En posant les hypothèses d'une cinétique de premier ordre.

$$v_{Red} = \frac{i_{Red}}{nF} \quad \text{Equation II.7.}$$

$$v_{Ox} = \frac{i_{Ox}}{nF} \quad \text{Equation II.8.}$$

En reliant à l'équation de NERNST, aux conditions limites, on obtient l'équation de BUTLER-VOLMER simplifiée, qui démontre le lien existant entre le courant de la cellule et le potentiel du système [14].

$$i = i^0 \left(\exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right) \quad \text{Equation II.9.}$$

II.2.2. Droites de TAFEL

Lorsque la différence entre le potentiel (E) et (E^0), appelée surtension (η), est suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation devient négligeable.

Pour une surtension anodique (η_a), et une surtension cathodique (η_c).

$$i = i_a = i^0 \exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a \right) \quad \text{Equation II.10.}$$

$$i = i_c = i^0 \exp \left(-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c \right) \quad \text{Equation II.11.}$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de TAFEL anodique et cathodique.

Synthèse bibliographique

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{Et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad \text{Equation II.12.}$$

$$\eta_a = \beta_a \text{Ln}(i_a / i^0) \quad \text{Et} \quad \eta_c = -\beta_c \text{Ln}(i_c / i^0) \quad \text{Equation II.13.}$$

Pour les branches anodiques et cathodiques.

$$\log_{10}(i_a) = \eta_a / (2,3\beta_a) + \log_{10}(i^0) \quad \text{Equation II.14.}$$

$$\log_{10}(i_c) = -\eta_c / (2,3\beta_c) + \log_{10}(i^0) \quad \text{Equation II.15.}$$

Ces relations sont les droites de TAFEL anodique et cathodique (**Figure II.4**) qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de BUTLER-VOLMER [14].

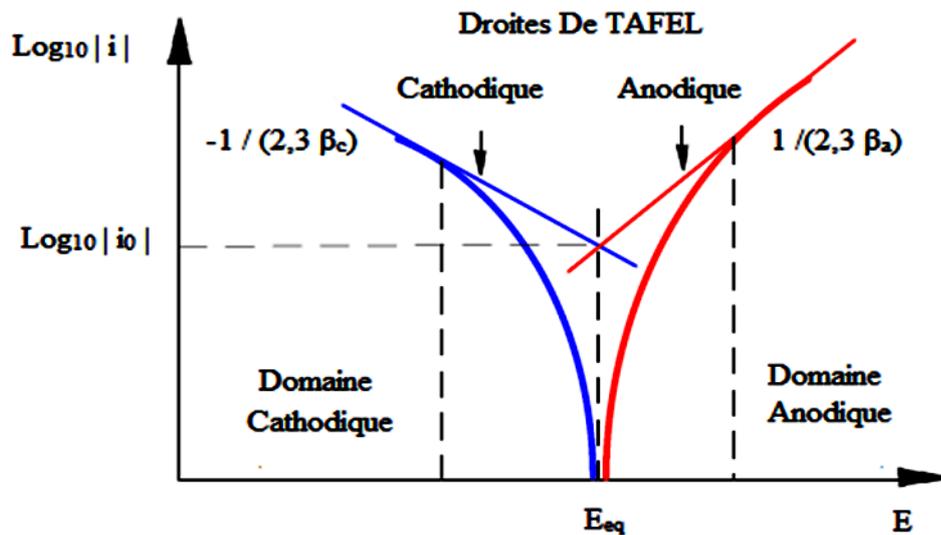


Figure II.4. Droites anodique et cathodique de TAFEL [15].

II.2.3. Loi de FARADAY

La corrosion d'un métal se traduit par une perte de masse. Pour déterminer la durée de vie d'une structure soumise à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer en fonction du temps la quantité de métal passé en solution.

Synthèse bibliographique

La loi de FARADAY permet la détermination de cette perte de masse.

$$m = \frac{A i_{Cor} t}{nF}$$

Equation II.16.

A : Masse atomique du métal (g).

i_{cor} : Intensité du courant de corrosion (A),

t : Temps (s),

n : Nombre d'électrons de valence.

F : Constante de FARADAY (96500 C.mol⁻¹).

Cette relation montre que pour un métal donné, la perte de masse est proportionnelle au courant de corrosion. Dans la pratique, la résistance d'un métal en service dans un électrolyte, se caractérise par la cinétique de corrosion exprimée en millimètres par an [14].

On classe les métaux en quatre catégories :

Tableau II.1. Classes des cinétiques de corrosion [14].

Vitesses de corrosion [mm.an ⁻¹]	Résistances à la corrosion
Inferieur à 0,05	Très résistant
Inferieur à 0,5	résistant
Entre 0,5 et 1	Peu résistant
Supérieur à 1	Non résistant

Synthèse bibliographique

III. Propriétés du cuivre, de l'étain et du zinc

III.1. Propriétés du cuivre

Le cuivre est l'élément chimique de symbole (Cu) et de numéro atomique 29. Il est naturellement présent dans la croûte terrestre, et présente à l'état pur sur ses surfaces une teinte rose saumon.

C'est un métal ductile, très malléable, résistant à la corrosion, possédant des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés, et lui permettent d'intervenir comme élément d'addition dans de nombreuses compositions d'alliages [16,17].

➤ Propriétés physiques

Tableau III.1. Propriétés physiques du cuivre [18].

Structure cristalline	Masse atomique [u]	Masse volumique [g.cm ⁻³]	Point de fusion [°C]	Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	Résistivité électrique [Ω.m]
Cubique à faces centrées	63,54	8,96	1 085	390 (20 °C)	17·10 ⁻⁹ (20 °C)

➤ Propriétés mécaniques

Tableau III.2. Propriétés mécaniques du cuivre [18].

Dureté MOHS	Coefficient de POISSON	Module de YOUNG [GPa]
3	0,343	124

➤ Oxydation du cuivre

Les diagrammes (E = F (pH)) permettent de distinguer divers domaines correspondants aux différents composés stables du cuivre vis à vis de la corrosion. Passage en solution du métal, éventuelle passivation (hydroxyde ou oxyde), immunité lorsqu'il est sous forme métallique.

D'après le diagramme de POURBAIX (**Figure III.1**) le cuivre ne se corrode pratiquement pas en solution aqueuse peu oxydante, le potentiel d'oxydoréduction du

Synthèse bibliographique

couple (Cu/Cu⁺) étant plus positif que celui du couple (H⁺/H₂) dans un large domaine de (pH).

Le potentiel d'oxydoréduction du couple (O₂/H₂O) est plus positif que celui du couple (Cu/Cu⁺). La présence d'oxygène dissous augmente donc suffisamment le pouvoir oxydant de l'eau et favorise ainsi la corrosion [19].

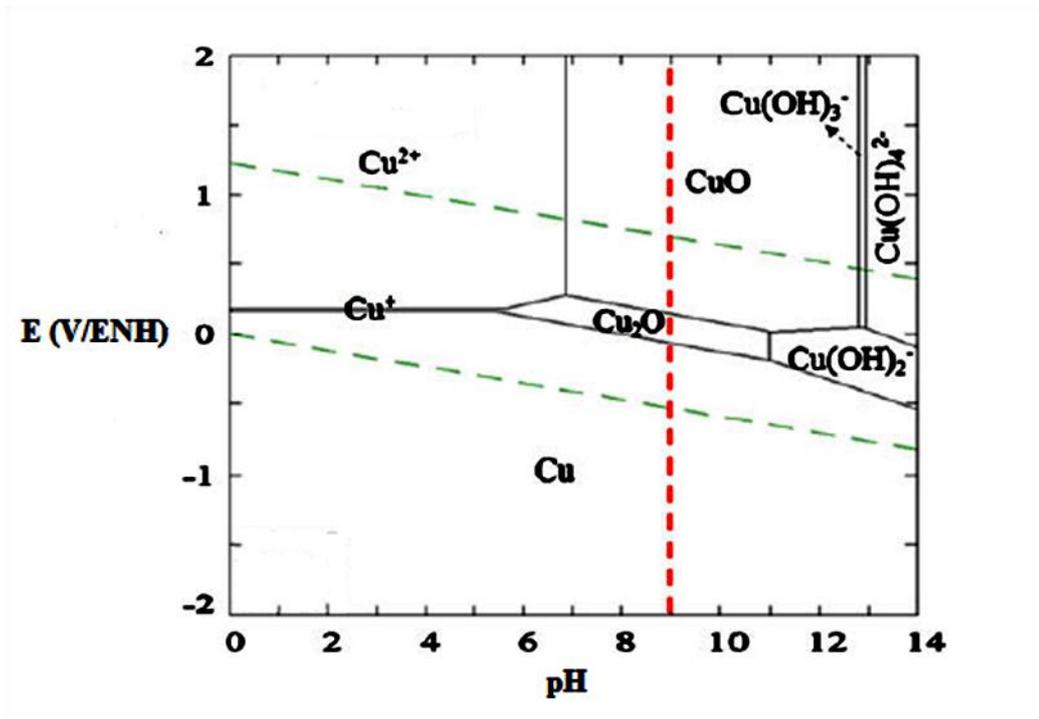


Figure III.1. Diagramme de POUBAIX du cuivre [19].

III.2. Propriétés de l'étain

L'étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole (Sn) et de numéro atomique 50. C'est un métal gris argent, malléable, moyennement ductile à température ambiante et hautement cristallisé (phénomène de maillage) [16].

➤ Propriétés physiques

Tableau III.3. Propriétés physiques de l'étain [18].

Structure cristalline	Masse atomique [u]	Masse volumique [g.cm ⁻³]	Point De fusion [°C]	Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	Résistivité électrique [Ω.m]
Blanc (β) quadratique	118,71	7,29	231,9	62,8	11.10 ⁻⁹
Gris (α) cubique	118,71	5,77	231,9	62,8	300.10 ⁻⁹

Synthèse bibliographique

➤ Propriétés mécaniques

Tableau III.4. Propriétés mécaniques de l'étain [18].

Dureté MOHS	Coefficient de POISSON	Module de YOUNG [GPa]
1.5	0,357	41,5

➤ Oxydation de l'étain

D'après le diagramme de POURBAIX (Figure III.2), le domaine de stabilité de l'étain métallique ne comporte aucune zone commune avec celui de l'eau.

Ce métal est ainsi non noble et peut être oxydé avec formation d'oxyde stannique, qui constitue le principal minéral d'étain, de la cassitérite (SnO_2), ou avec formation de dérivés solubles, tels les ions de l'étain (Sn^{2+}) aux conditions extrêmes de (pH).

Le recouvrement de l'étain par la cassitérite (SnO_2) a lieu par simple exposition du métal à l'air. La formation de ce composé par oxydation directe du métal n'est pas cinétiquement favorable [19].

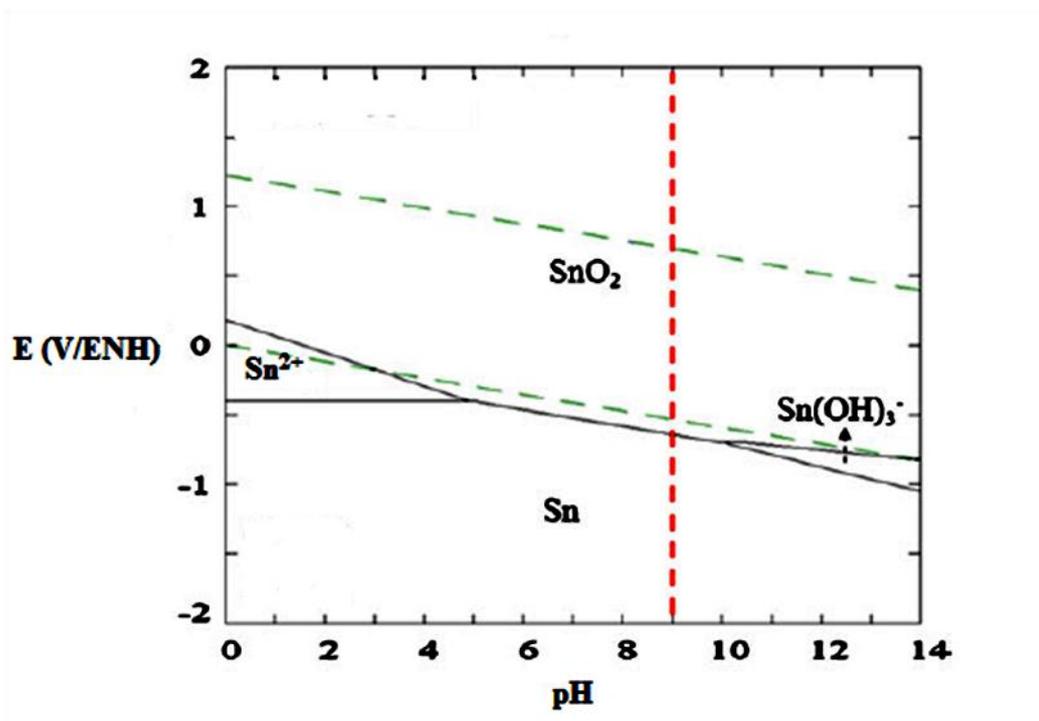


Figure III.2. Diagramme de POURBAIX de l'étain [19].

Synthèse bibliographique

III.3. Propriétés du zinc

Le zinc est l'élément chimique de symbole (Zn) et de numéro atomique 30. C'est un métal de couleur bleu gris, moyennement réactif et possède un fort comportement anodique, une grande électronégativité, d'où son utilisation pour la protection contre les corrosions suivant divers procédés [17].

➤ Propriétés physiques

Tableau III.5. Propriétés physiques du zinc [18].

Structure cristalline	Masse atomique [u]	Masse volumique [g.cm ⁻³]	Point De fusion [°C]	Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	Résistivité électrique [Ω.m]
Hexagonale compacte	65,38	7,13	419,5	116 (20°C)	60·10 ⁻⁹ (20°C)

➤ Propriétés mécaniques

Tableau III.6. Propriétés mécaniques du zinc [18].

Dureté MOHS	Coefficient de POISSON	Module de YOUNG [GPa]
2.5	0,249	78 (20 °C)

➤ Oxydation du zinc

Dans le cas du zinc, le diagramme de POURBAIX (**Figure III.3.**) fait apparaître trois domaines. Un domaine de corrosion en solution acide, qui prévoit la dissolution du zinc et la formation d'ions zinciques (Zn²⁺), tandis qu'en solution alcalines, le zinc est sous forme d'ions zincates (ZnOH⁺), ou bizincates (ZnOH₂).

Un domaine de passivité qui permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes, qui protègent ce métal en réduisant considérablement la vitesse de corrosion, et enfin un domaine d'immunité où coexiste la forme la plus stable du métal (Zn).

Remarque : Le zinc peut réagir avec les éléments ambiants (humidité, oxygène, dioxyde de carbone) pour former une couche insoluble, adhérente et protectrice appelée patine ou rouille blanche (ZnCO₃) [19].

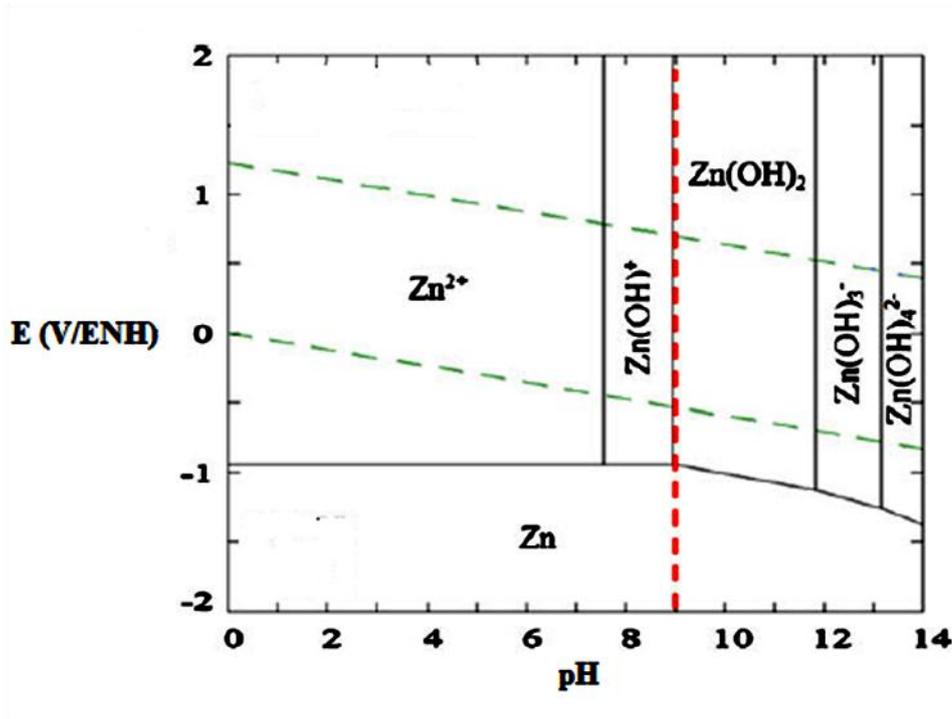


Figure III.3. Diagramme de POURBAIX du zinc [19].

III.4. Alliage cuivre zinc

Cet alliage, un des plus anciens utilisé par l'homme, présente un diagramme d'équilibre des phases très complexe et fait l'objet d'un grand nombre de recherches.

De l'ensemble de ces recherches, il en ressort que le système binaire cuivre zinc présente un diagramme d'équilibre des phases (Figure III.4) comportant deux solutions terminales et sept phases intermédiaires.

La température eutectique a été reportée à 227 °C, alors que différentes évaluations de ce système sont en désaccord sur la valeur exacte de la composition eutectique qui varie entre 91 et 93 % de zinc.

Les alliages cuivre zinc sont distingués par une bonne résistance à la corrosion dans de nombreux milieux, et des propriétés mécaniques croissantes avec la teneur en zinc [20].

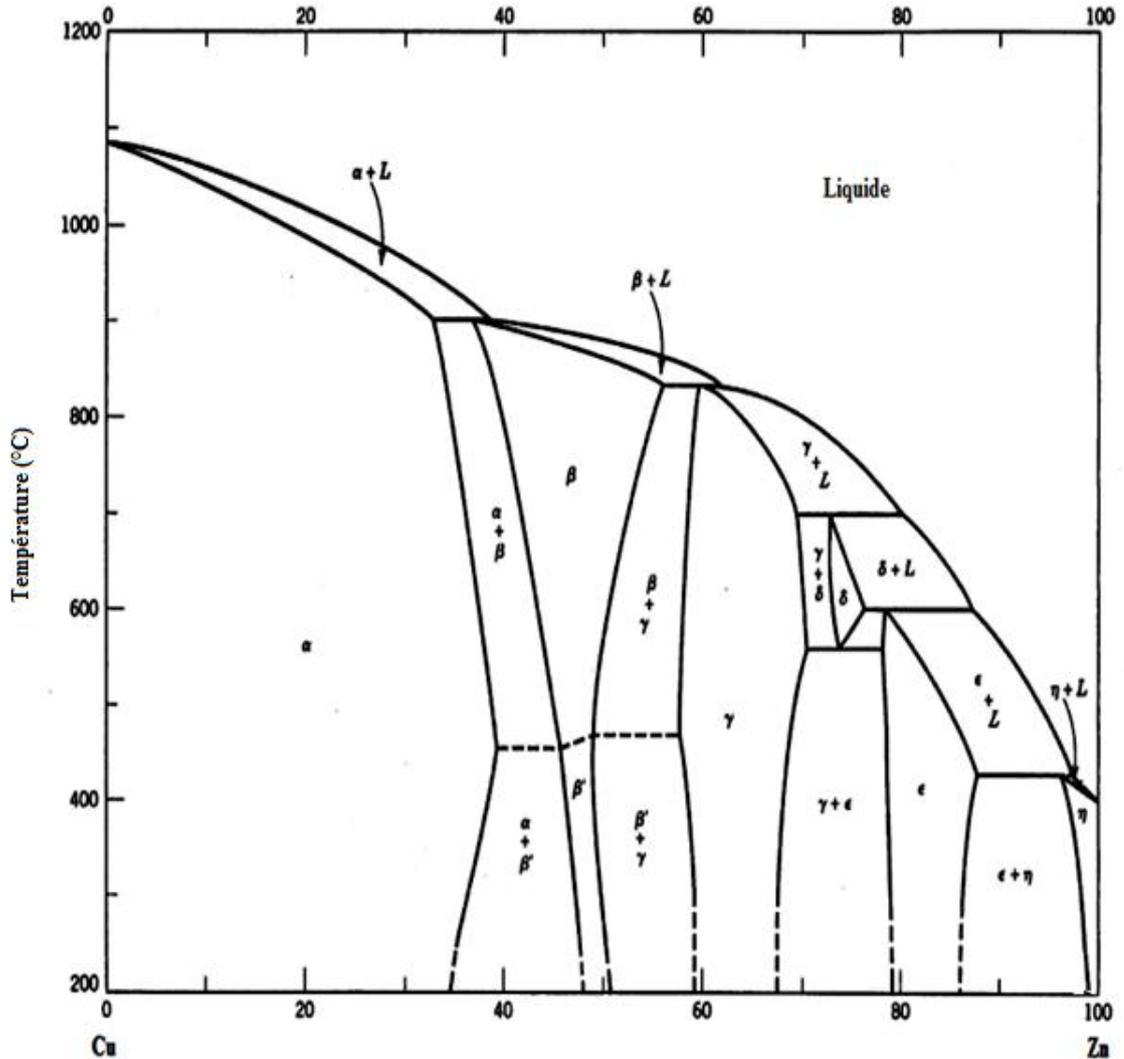


Figure III.4. Diagramme d'équilibre des phases de l'alliage cuivre zinc [20].

III.4. Alliage zinc étain

Le diagramme d'équilibre de l'alliage zinc étain (**Figure III.5**) est plus simple que le précédent. Il présente deux solutions solides extrémales très étroites et un point eutectique à 198 °C, de composition 92 % de zinc et 8 % d'étain.

Les alliages zinc étain résistent bien à la corrosion, et présentent, malgré la limite de solubilité de l'étain dans le zinc (inférieure à 0,05 %), des propriétés complémentaires (on recommande, par exemple, d'ajouter l'étain lors de la coulée du zinc pour réduire les contractions de solidification) [20].

Synthèse bibliographique

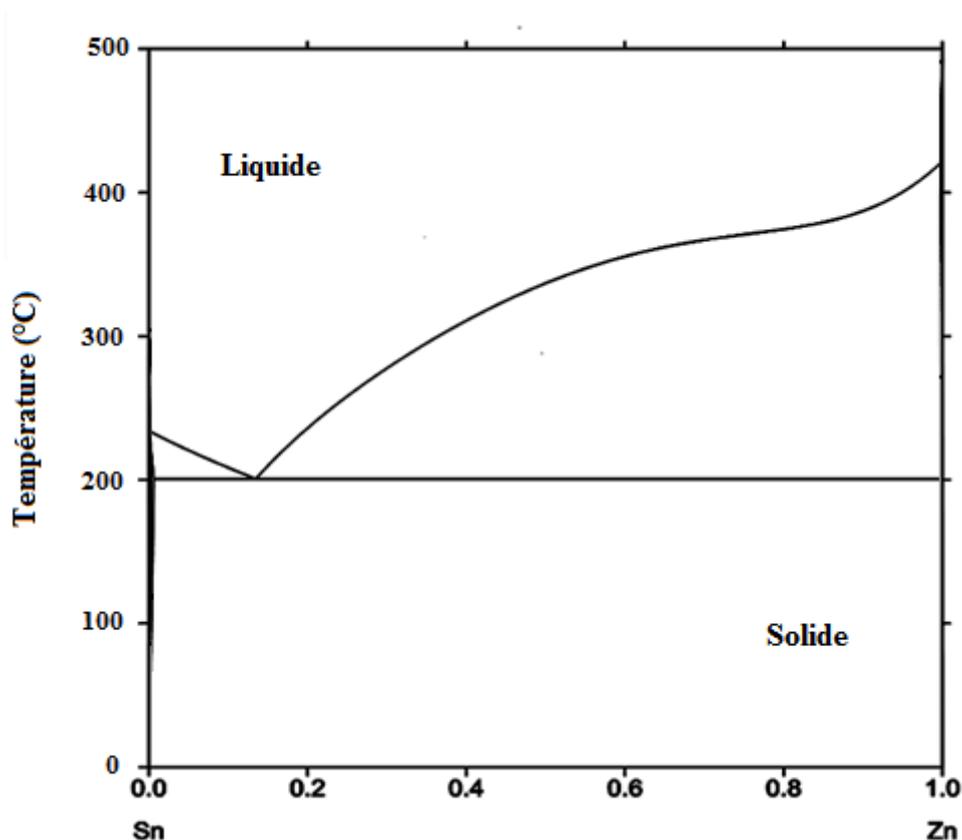


Figure III.5. Diagramme d'équilibre des phases de l'alliage zinc étain [21].

Remarque : Dans certains cas, la présence de l'aluminium en très faible quantité permet la formation de composés ternaires (ZnSnAl) d'indices (A5) et (A4) dont les compositions chimiques et les températures de formation sont représentées dans le (Tableau III.7) suivant :

Tableau III.7. Similitude indices, compositions chimiques et températures de formation [21].

Indices	A4 (Diamant)	A5 (TC)
Températures de formation (°C)	Entre 0 et 13	Entre 13 et 471
Compositions chimiques	86.5Sn 12.9Zn 0.6Al	88.8Sn 10.2Zn 1.0Al

Deuxième partie : Matériaux et méthodes

Cette deuxième partie a pour but de présenter la composition chimique et la microstructure des matériaux utilisés, et les différentes méthodes expérimentales d'essais et d'analyses permettant la quantification électrochimiques, et les mesures de conductivité électrique des échantillons et du milieu (eau distillée neuve).

IV. Présentation des matériaux utilisés

IV.1. Alliage industriel (CuZn37)

IV.1.1. Composition chimique

Cet alliage industriel est un alliage de cuivre zinc, avec 37 % de zinc, qui se présente sous forme d'un fil destiné à l'électroérosion de 0,25 mm de diamètre. Sa composition chimique est représentée dans le (Tableau IV.1).

Tableau IV.1. Composition chimique du (CuZn37) [5].

Eléments chimiques	Cu	Zn	Pb	Fe	Ni	Si	Al
Pourcentages massiques (%)	62,75	37,00	Inferieur à 0,05	Inferieur à 0,05	Inferieur à 0,02	Inferieur à 0,05	Inferieur à 0,02

IV.1.2. Microstructure

L'étude de la microstructure de l'alliage (CuZn37) (Figure IV.1) a été effectuée par M. O.TERHA [6]. Un faisceau de fils est réalisé afin d'agrandir la surface examinée, puis enrobé dans une résine à froid.

L'échantillon subit une préparation métallographique (polissage aux papiers émeris et attaque chimique avec l'acide nitrique), suivi d'une observation au microscope optique Zeiss Universal, équipé d'un système de traitement et d'analyse d'images Aphelion.

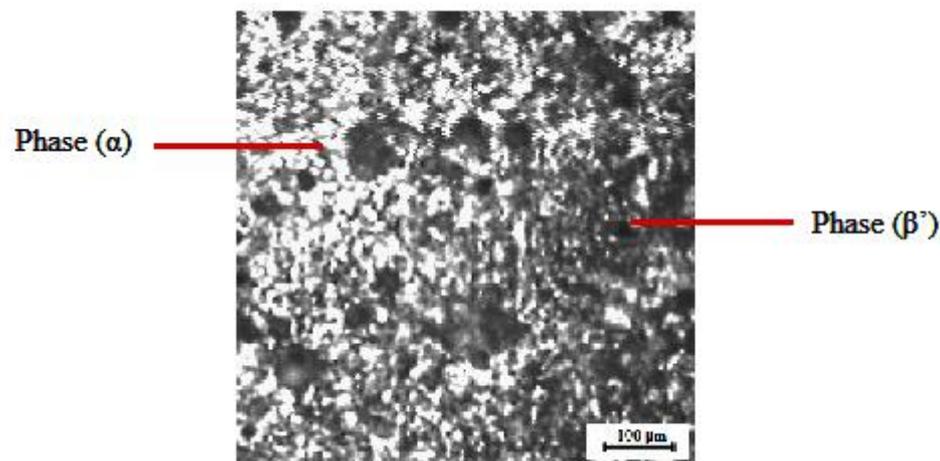


Figure IV.1. Micrographie optique de l'alliage (CuZn37) [6].

La (**Figure IV.1**) montre que notre fil est un alliage (CuZn37) biphasé ($\alpha + \beta'$). La phase blanche est la phase (α) de structure cubique à faces centrées, tandis que celle en noir est la phase (β') de structure cubique centrée.

L'apparition de la phase (β') fait augmenter la dureté, ce qui confère à cet alliage biphasé ($\alpha + \beta'$) une faible ductibilité à froid qui s'améliore avec l'augmentation de la température, en raison de la plasticité de la phase (β') à chaud.

IV.2. Alliage de substitution (ZnSn10)

IV.2.1. Composition chimique

Cet alliage est élaboré au niveau du Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux (LSGM) de l'Ecole Nationale Polytechnique, afin de substituer à l'alliage industriel (CuZn37).

L'élaboration est faite suivant des méthodes conventionnelles de fonderie. Fusion dans un four à creuset en graphite suivi d'une coulée dans un moule en pierre réfractaire.

L'alliage obtenu est soumis à des cycles répétitifs de traitement de recuit (2 heures à une température de 100 °C) et de tréfilage jusqu'à l'obtention d'un diamètre de 1 mm. Sa composition chimique est représentée dans le (**Tableau IV.2**).

Tableau IV.2. Composition chimique du (ZnSn10).

Eléments chimiques	Zn	Sn
Pourcentages massiques (%)	90	10

IV.2.2. Microstructure

L'étude de la microstructure de l'alliage (ZnSn10) a été effectuée par M. M. AICHOUB et M. T. MAROUF. Trois échantillons sont prélevés à différents stades de l'élaboration.

- Un échantillon de l'alliage brut avant tréfilage et traitement de recuit de diamètre 5,6 mm (**Figure IV.2**).
- Un échantillon de l'alliage tréfilé de diamètre 1 mm, avant traitement de recuit final (**Figure IV.3**).
- Un échantillon de l'alliage tréfilé de diamètre 1 mm, après traitement de recuit final (**Figure IV.4**).

Ces trois échantillons sont enrobés et préparés (polissage aux papiers émeris et attaque chimique avec du nital), puis observés à l'aide d'un microscope optique de type Optika équipé d'un système de traitement et d'analyse d'image Optika View.

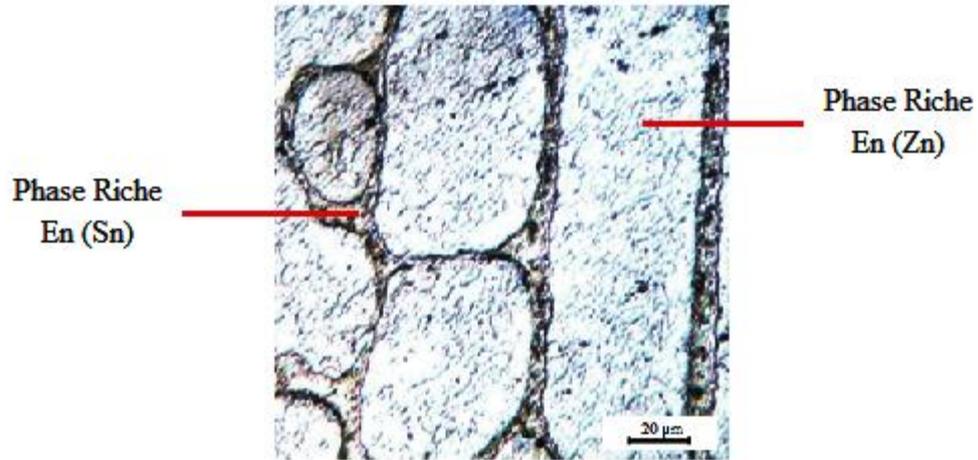


Figure IV.2. Micrographie optique de l'alliage (ZnSn10) brut (Ø 5,6 mm).

La (**Figure IV.2**) présente une microstructure constitué d'une phase mère blanche riche en (Zn), dans laquelle immerge au niveau de joints de grains une phase noir riche en étain.

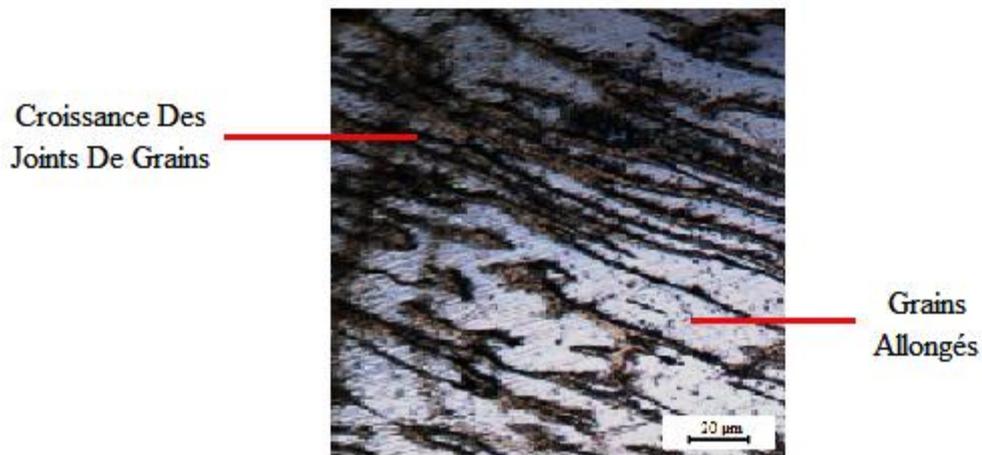


Figure IV.3. Micrographie optique de l'alliage (ZnSn10) non traité (Ø 1 mm).

La (**Figure IV.3**) montre l'allongement des grains suivant la direction de tréfilage, ainsi qu'une diminution de leurs tailles moyennes, ce qui indique qu'un mécanisme d'adoucissement a eu lieu.

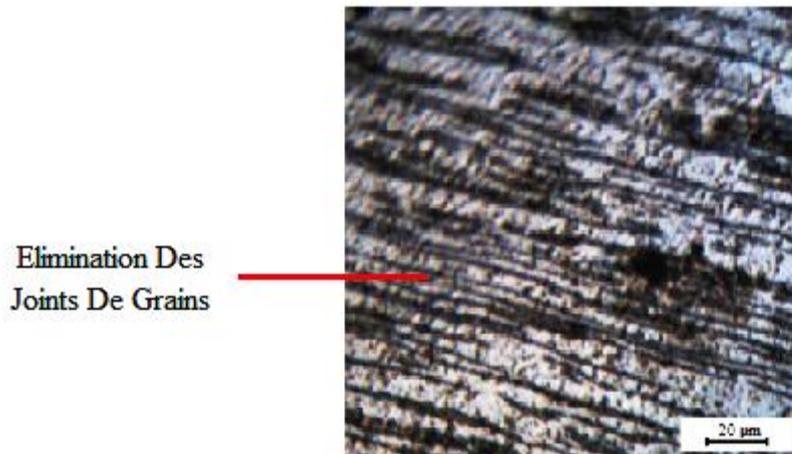


Figure IV.4. Micrographie optique de l'alliage (ZnSn10) traité (\varnothing 1 mm).

On remarque sur la (**Figure IV.4**) que le traitement de recuit de 2 heures à une température de 100 °C, favorise l'élimination des joints de grains au profit de la formation d'une structure en bandes.

V. Techniques expérimentales

Les investigations sur les propriétés des différents fils ont été menées grâce à plusieurs dispositifs.

V.1. Mesure électrochimique

V.1.1. Chaîne électrochimique

- **Potentiostat (galvanostat) :** Le potentiostat utilisé est de type EGG Princeton 263 (**Figure V.1**), il permet d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodiques et anodiques.



Figure V.1. Potentiostat de type EGG Princeton 263.

- **Cellule électrochimique :** Deux cellules en pyrex de 200 ml et 1000 ml sont utilisées suivant l'essai effectué (température ou contrainte). Elles sont munies de 4 orifices permettant de supporter les accessoires suivants :
 - Une électrode de travail.
 - Une électrode auxiliaire.
 - Une électrode de référence.
 - Un thermomètre de l'agitateur chauffant.
- **Electrode auxiliaire :** Ou contre électrode, c'est une tige en graphite de 6 mm de diamètre et 30 cm de longueur, immergée dans le milieu de travail pour assurer une meilleure répartition des lignes de courant.
- **Electrode de référence :** C'est une électrode au calomel saturée (ECS), sa constitution et sa composition sont constantes, donc son potentiel est fixe, il est de 0,2412 V/ENH à 25 °C. L'électrode de référence est reliée au milieu de travail par l'intermédiaire d'un pont rempli d'une solution saturée de chlorure de potassium (KCl), et placée à une

Matériaux et méthodes

faible distance par rapport à l'électrode de travail, pour minimiser l'influence de la chute ohmique.

- **Electrolyte** : Les essais sont effectués dans de l'eau distillée neuve produite par un distillateur au niveau du laboratoire, ou procurée au niveau du commerce. La solution aérée est agitée à 250 ou 500 tr/min suivant l'essai effectué (température ou contrainte), et dans certains essais chauffée afin de simuler les conditions réelles de travail au niveau de la zone de coupe.
- **Agitateur** : Un agitateur chauffant IKA RET basic (**Figure V.2**) permet de maintenir l'agitation du milieu (250 ou 500 tr/min) et de conserver la température (entre 25 et 70 °C) pendant l'essai qui dure environ 1 heure.

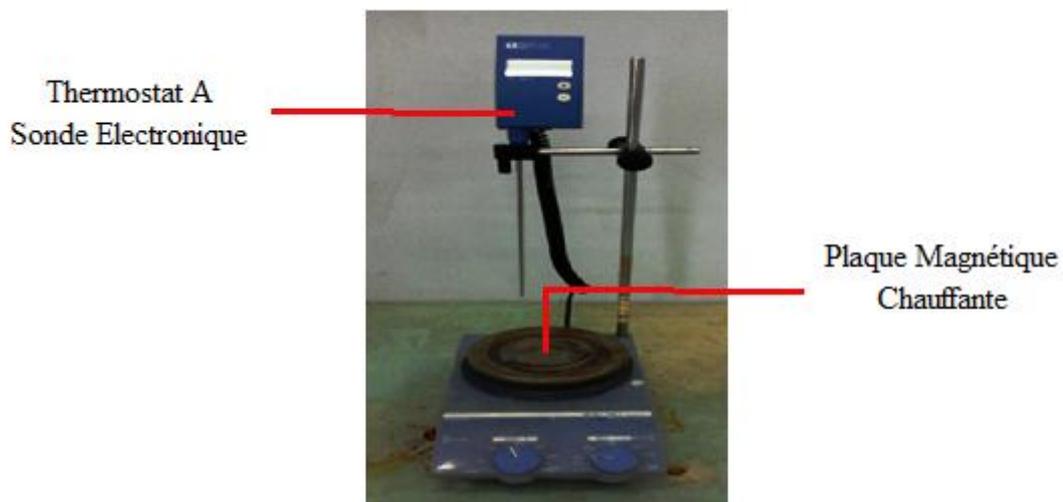


Figure V.2. Agitateur chauffant de type IKA RET.

V.1.2. Méthodes de dépouillement

Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné, il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales telles que la nature, la concentration et la température de l'électrolyte.

Pour la mesure du potentiel de corrosion on peut utiliser les deux méthodes suivantes :

V.1.2.1. Extrapolation des droites de TAFEL

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du réducteur, et l'autre à la réduction de l'oxydant.

A la place de la densité de courant d'échange à l'équilibre et du potentiel d'équilibre d'électrode, on parlera dans ce cas de densité de courant de corrosion (i_{Cor}) et de potentiel de corrosion (E_{Cor}).

Ces deux paramètres (E_{Cor} et i_{Cor}) sont obtenus à partir des coordonnées (abscisse et ordonnée) du point d'intersection de l'extrapolation des droites de TAFEL anodique et cathodique, de la courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmiques ($\log_{10} |i| = F(E)$) (**Figure V.3**) [14].

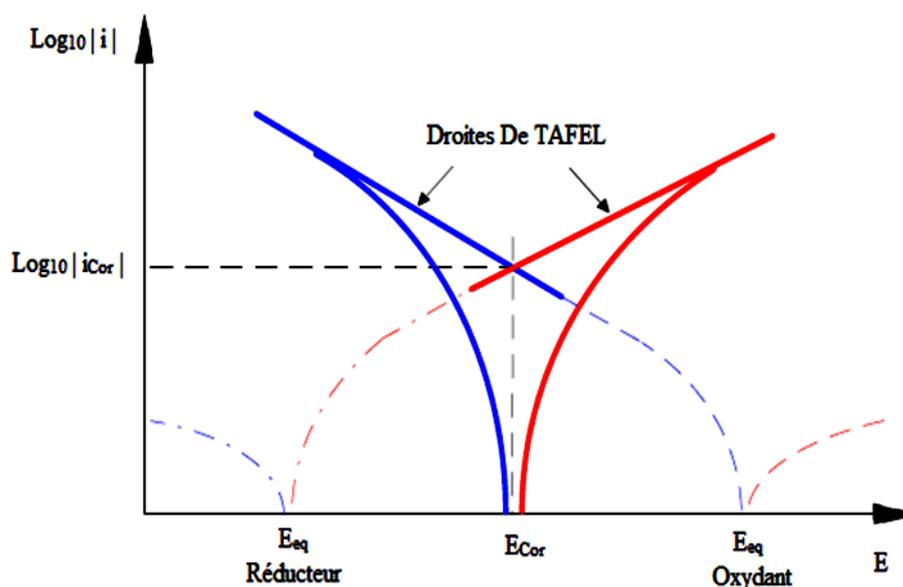


Figure V.3. Courbes de polarisation d'un couple redox [15].

V.1.2.1. Résistance de polarisation de STERN-GEARY

C'est une autre technique pour déterminer le potentiel de corrosion. Aucune condition cinétique particulière n'est requise pour déterminer la résistance de polarisation (R_p), seule une polarisation anodique ou cathodique de quelques millivolts au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon en est suffisante.

La résistance de polarisation (R_p) est déterminée à partir de la pente de la courbe de polarisation globale ($E = F(i)$) (**Figure V.4**), tel que :

$$R_p = \left. \frac{dE}{di} \right|_{E = E_{Cor}} \quad \text{Equation V.1}$$

Matériaux et méthodes

La résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion. Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible [22].

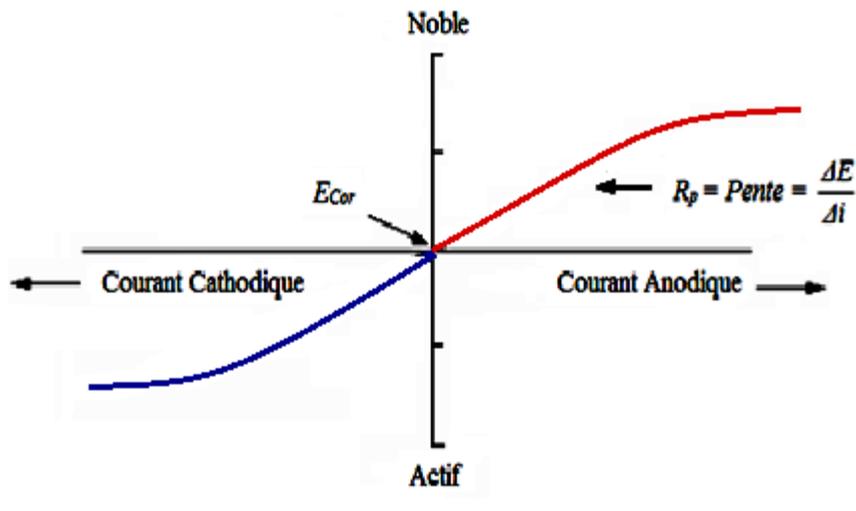


Figure V.4. Courbes de polarisation globale [22].

V.2. Mesure de la résistivité électrique des fils

Les mesures de la résistivité électrique est effectuée par les dispositifs qui sont présentés sur la (Figure V.5). Ces dispositifs sont composés d'un générateur numérique stabilisé qui fournit un courant continu qui peut être compris entre 0.1 à 9.9 A, et d'un multimètre digital pour mesurer la tension.



Figure V.5. Dispositif de mesure de la résistivité électrique des fils.

Matériaux et méthodes

On prend notre échantillon (fil) et on le relie au générateur grâce à des pinces (rouge négatif, noir positif). Deux crochets sont par suit placés sur l'échantillon, séparés par une distance (L) mesurable par une règle.

On fait passer un courant continu (I) dans notre circuit et relève la tension (U) affichée sur la partie digitale de millivoltmètre. Connaissant la section du fil (S), on peut calculer la résistivité électrique (ρ) comme suit :

$$\rho = \frac{U}{I} \times \frac{S}{L}$$

Equation V.2

V.3. Mesure de la conductivité électrique du milieu

Pour la mesure de la conductivité électrique du milieu, nous avons utilisé un conductimètre de type HANNA Instruments EC215 (**Figure V.6**).



Figure V.6. Conductimètre de type HANNA Instruments EC215.

Les mesures sont prises au début et à la fin des expériences électrochimiques, dont l'objectif est de détecter une éventuelle évolution du milieu après polarisation, par simple immersion de l'électrode dans la cellule.

Troisième partie : Résultats et interprétations

Cette troisième partie est consacrée à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus à partir des essais réalisés au niveau du Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux (LSGM) de l'Ecole Nationale Polytechnique, sur les échantillons en (CuZn37) et (ZnSn10).

Résultats et interprétations

VI. Présentation des résultats

VI.1. Résultats des polarisations potentiostatiques

Une courbe de polarisation potentiostatique est obtenue en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode référence, et en mesurant le courant résultant dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode.

Tous les potentiels sont référencés par rapport à l'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium de symbole (ECS) ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) | \text{Cl}^-$). Les domaines de variations du potentiel appliqué sont représentés dans le (**Tableau VI.1**) :

Tableau VI.1. Domaines de variation du potentiel appliqué.

Echantillons	(CuZn37)		(ZnSn10)	
	Min	Max	Min	Max
Potentiels appliqués (mV/ECS)	-1000	+3000	-2000	+3000

VI.1.1. Echantillons en (CuZn37) sous contraintes de traction

Ces essais ont pour but de comprendre l'effet de la tension de traction, appliquée par la machine d'électroérosion, sur la dégradation du fil et qui vaut environ 1000 g.

Pour ce faire nous avons réalisé des suivis de polarisations potentiostatiques en appliquant différentes contraintes (0, 50, 100, 150 et 200 MPa), à l'aide d'une série de masses (**Tableau VI.2**) attachées à des fils immergés dans des solutions d'eau distillée neuve à température ambiante.

Tableau VI.2. Similitude masses contraintes appliquées.

Masses (g)	0	250	500	750	1000
Contraintes (MPa)	0	50	100	150	200

Les résultats obtenus sont représentés sur les (**Figures VI.1, VI.2, VI.3, VI.4 et VI.5**).

Résultats et interprétations

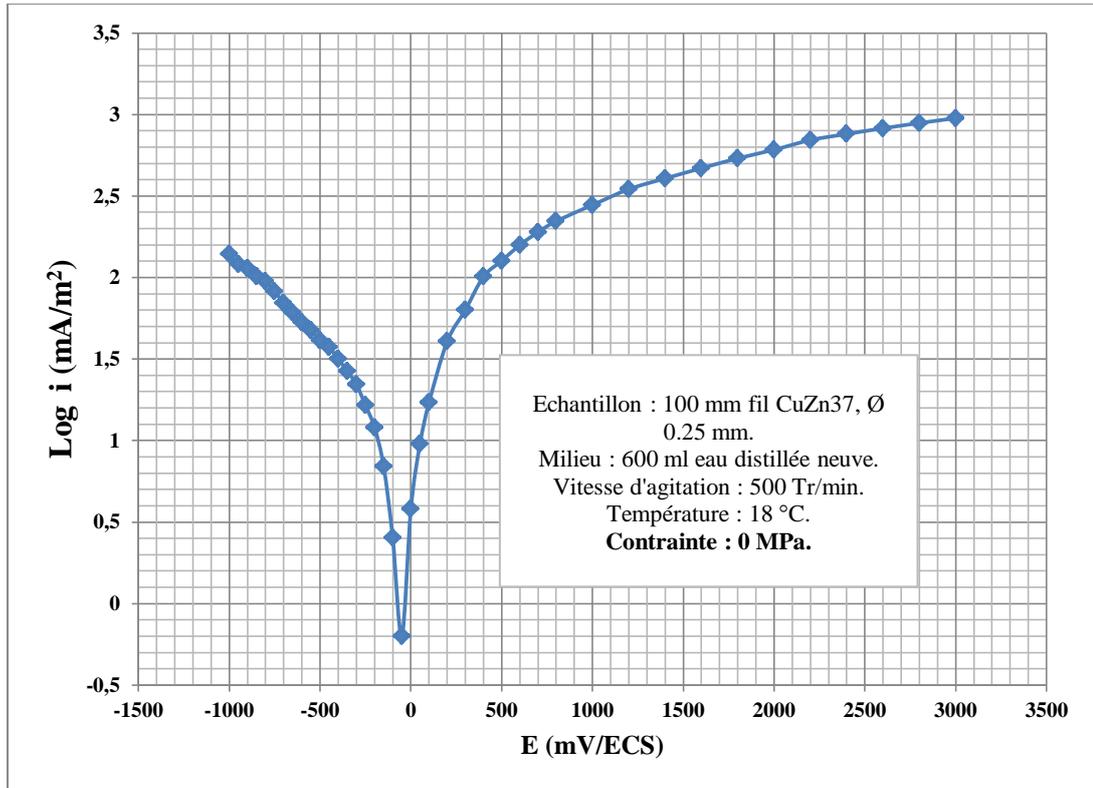


Figure VI.1. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec une contrainte de 0 MPa.

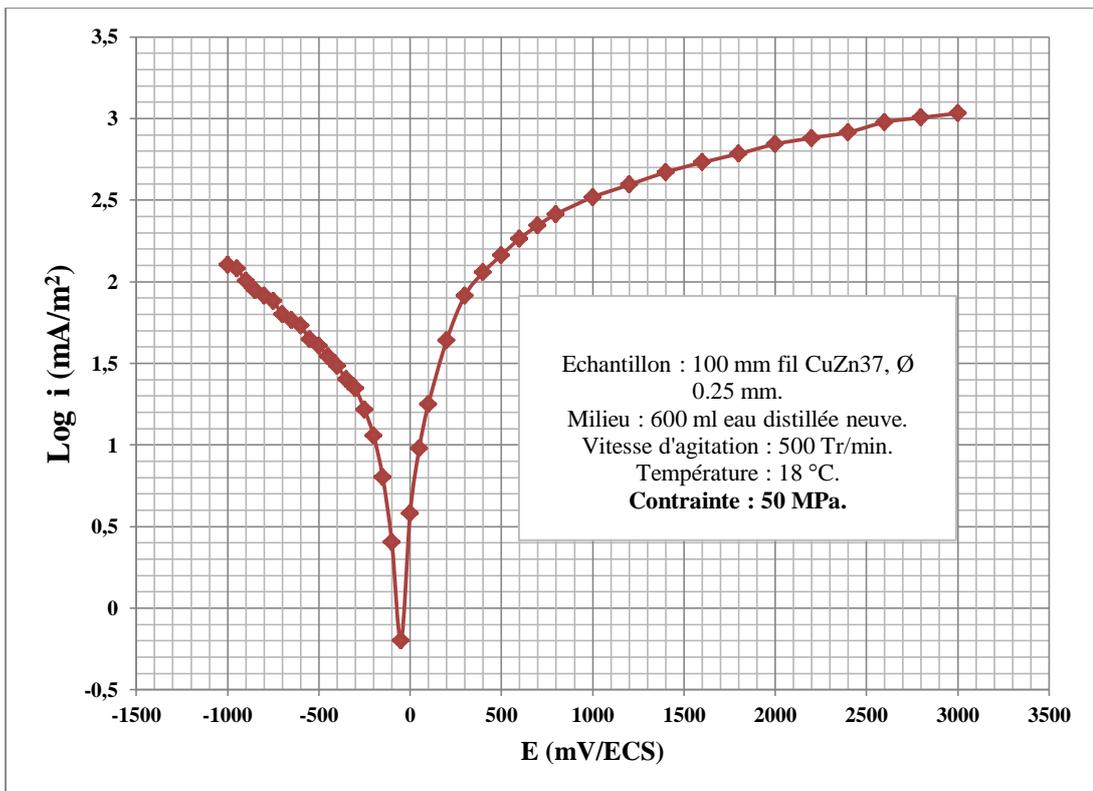


Figure VI.2. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec une contrainte de 50 MPa.

Résultats et interprétations

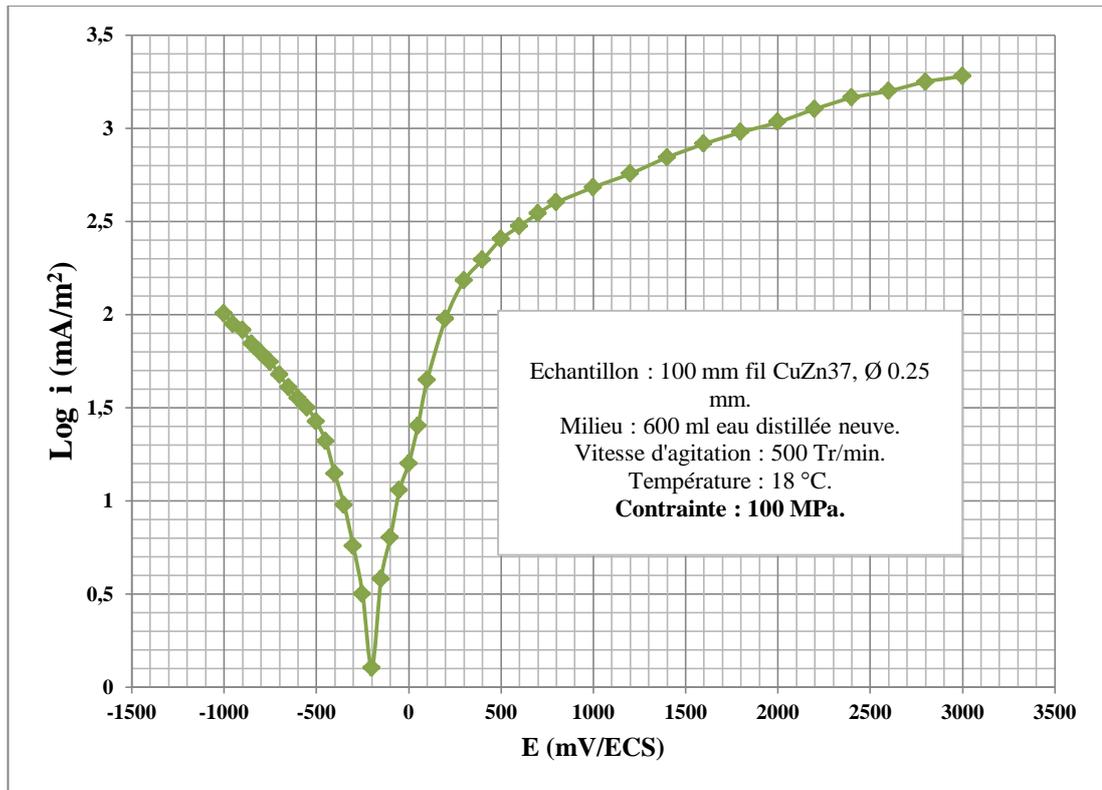


Figure VI.3. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec une contrainte de 100 MPa.

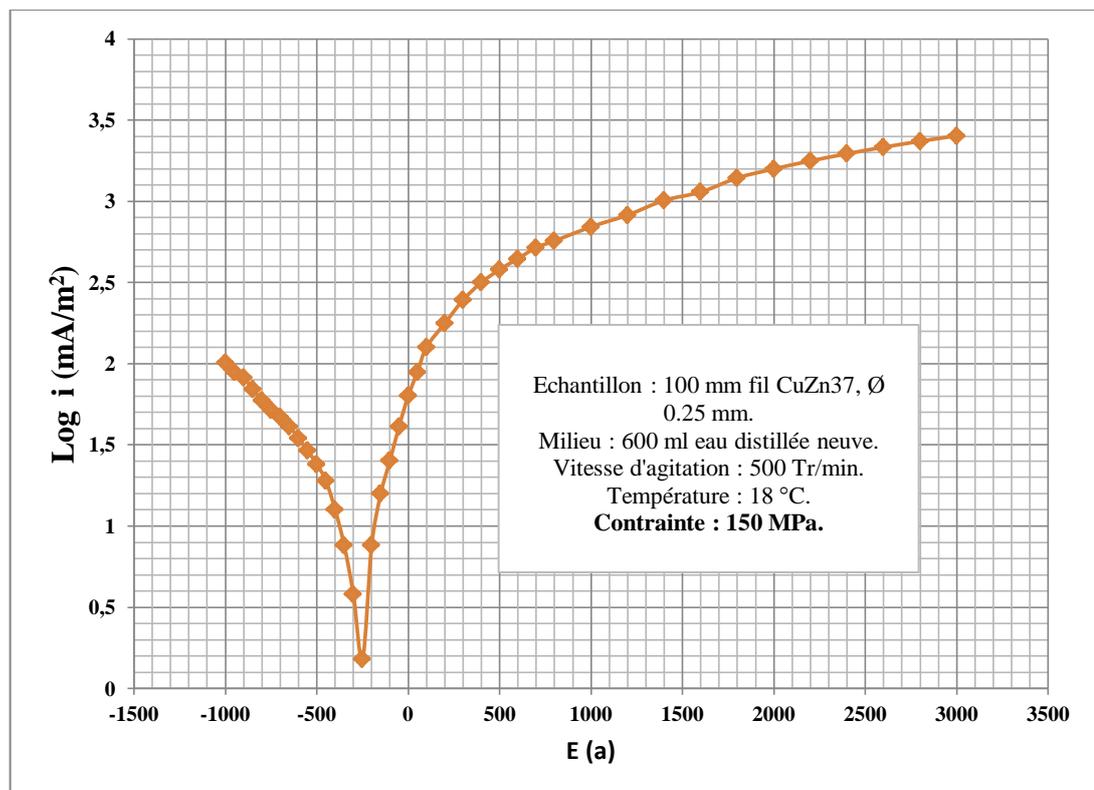


Figure VI.4. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec une contrainte de 150 MPa.

Résultats et interprétations

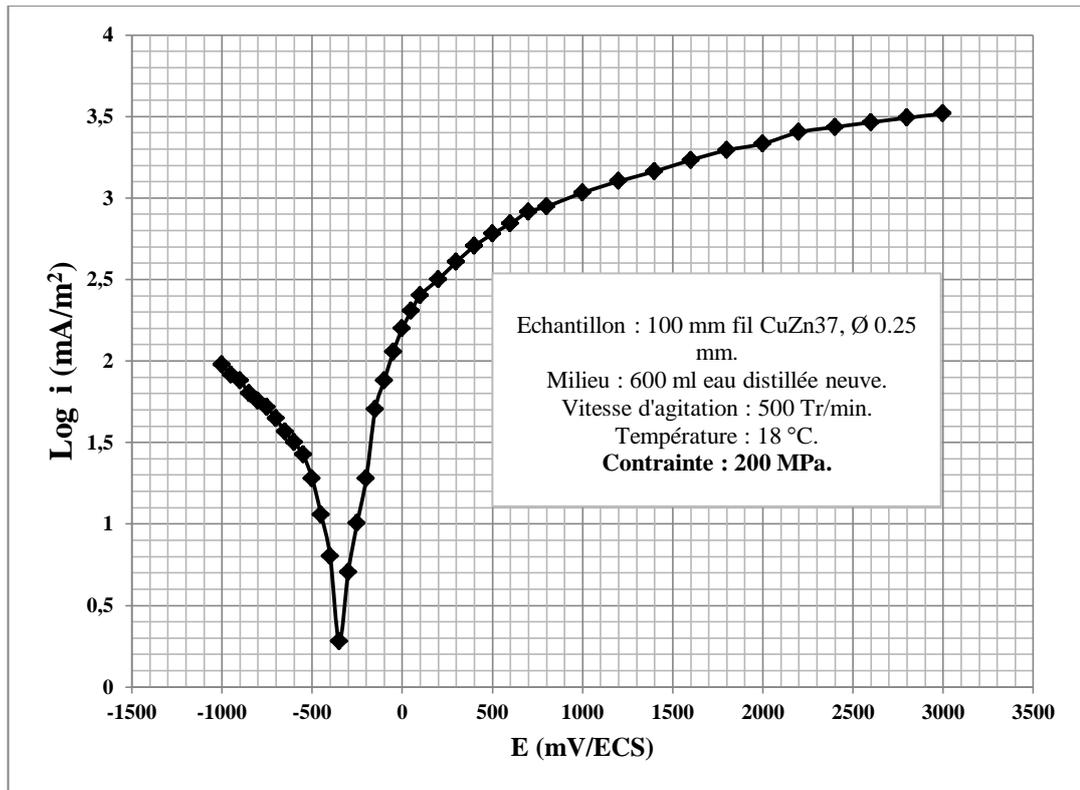


Figure VI.5. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec une contrainte de 200 MPa.

La superposition de ces courbes est montrée sur la (Figure VI.6) suivante :

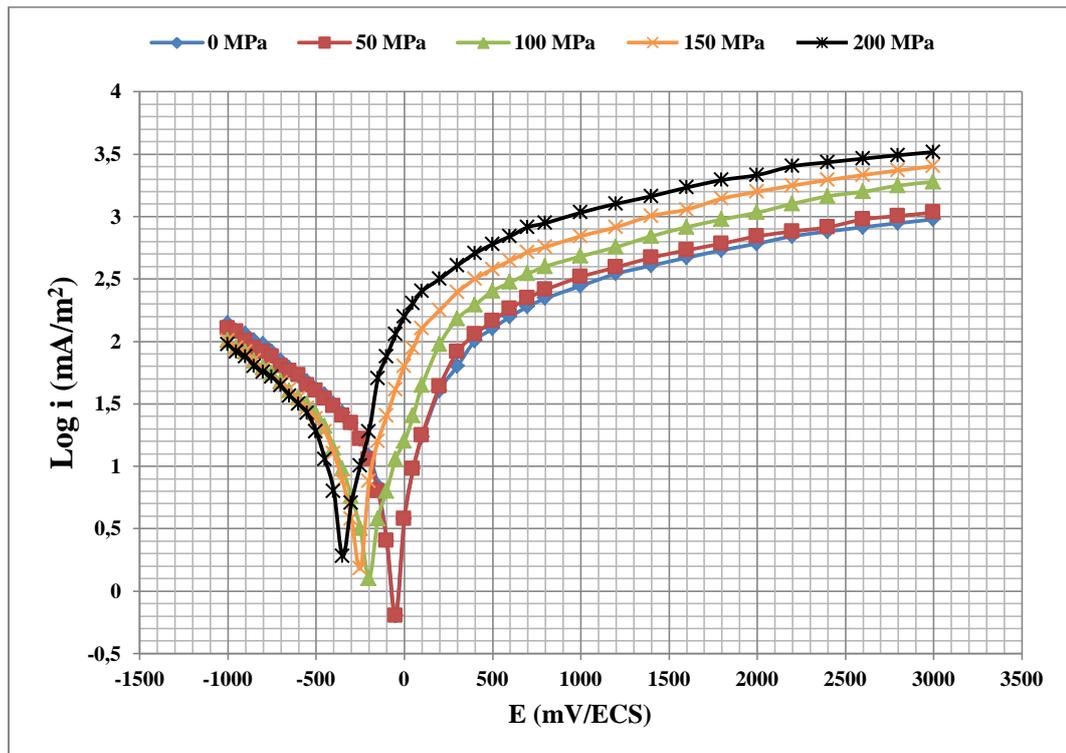


Figure VI.6. Superposition des courbes de polarisation des échantillons en (CuZn37) sous contraintes.

Résultats et interprétations

Le dépouillement des courbes par la méthode de TAFEL et celle de STERN-GEARY, détaillées auparavant, a permis l'obtention des résultats concernant la densité de courant et le potentiel de corrosion pour chaque essai (**Tableau VI.3**).

Tableau VI.3. Dépouillement des courbes de polarisation des échantillons en (CuZn37) sous contraintes.

Méthodes	TAFEL		STERN-GEARY		
	E_{Cor} [mV/ECS]	i_{Cor} [mA/m ²]	R_p [Ω / m ²]	E_{Cor} [mV/ECS]	i_{Cor} [mA/m ²]
0 MPa	-50	8,912	3,628	-50	13,779
50 MPa	-50	11,220	3,241	-50	15,424
100 MPa	-200	12,589	1,954	-200	102,312
150 MPa	-250	14,125	1,457	-250	171,550
200 MPa	-350	15,848	1,089	-350	321,248

L'évolution de la densité de courant et du potentiel de corrosion en fonction des contraintes appliquées, obtenues par la méthode de TAFEL, sont représentées sur les (**Figures VI.7 Et VI.8**).

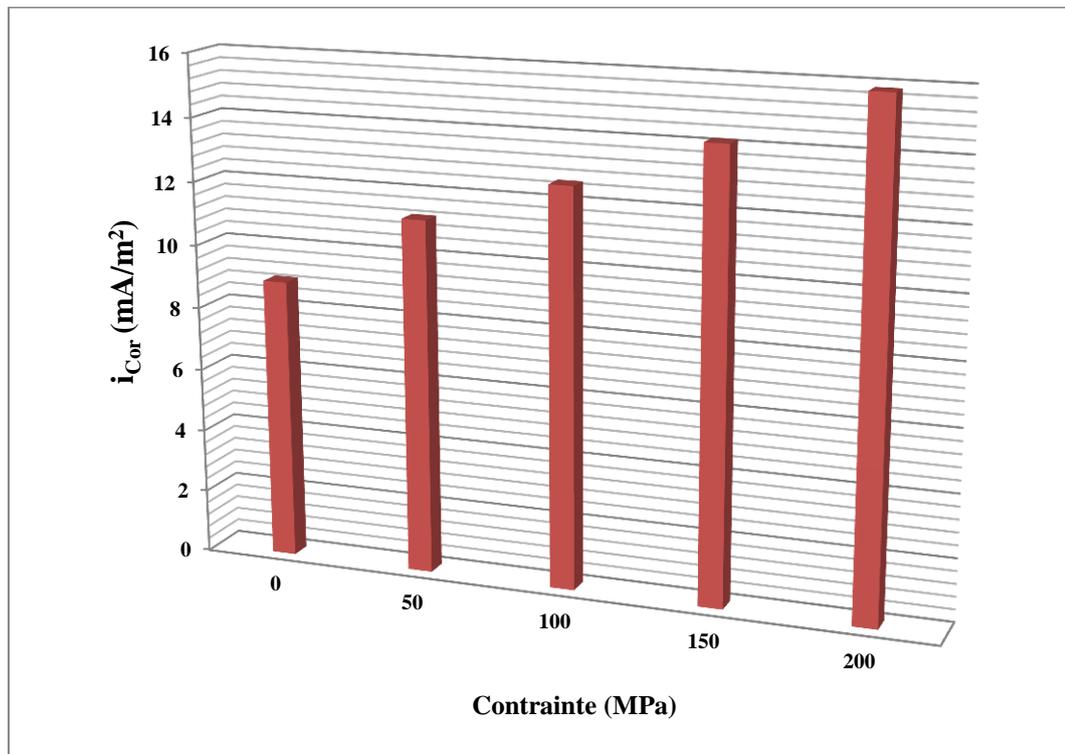


Figure VI.7. Evolution des (i_{Cor})_{CuZn37} en fonction de la contrainte appliquée.

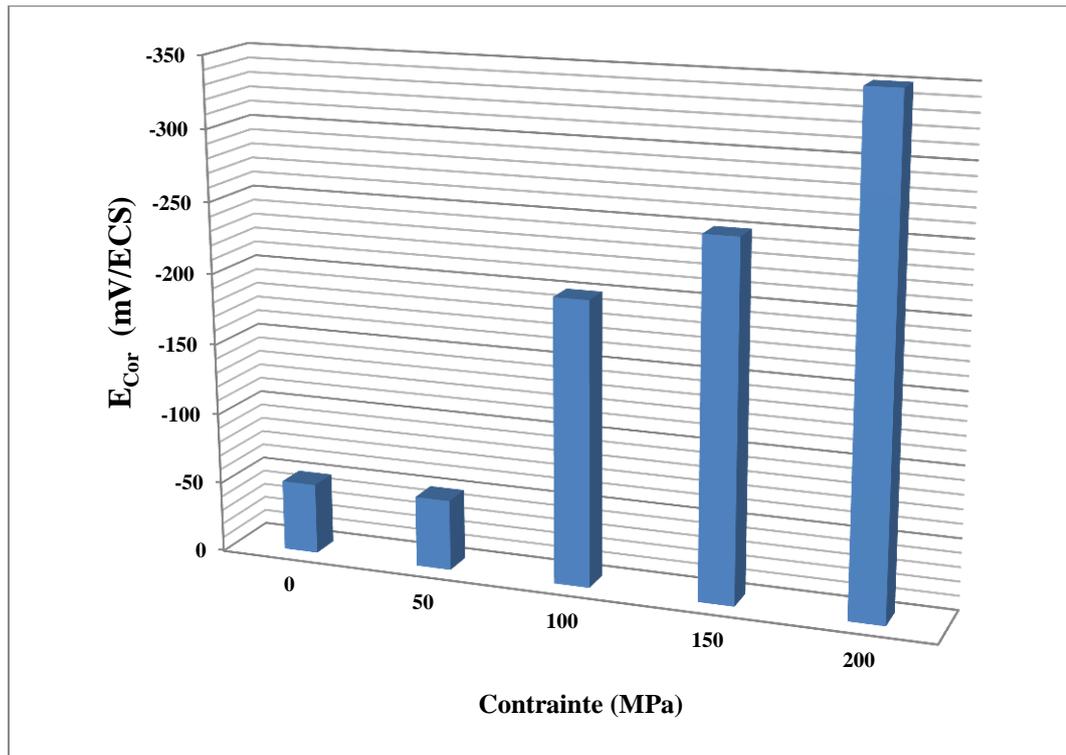


Figure VI.8. Evolution des (E_{Cor})_{CuZn37} en fonction de la conainte appliquée.

VI.1.1. Echantillons en (CuZn37) avec chauffage du milieu

Au moment de l'usinage par étincelage érosif, le fil électrode et le fluide diélectrique (eau distillée) subissent un chauffage dû aux décharges électrique et à l'effet JOULE qu'il en résulte.

Il est à noter que cette évolution de température représente l'un des facteurs qui entraîne des changements sur le comportement agressif du milieu ce qui se traduit par une dégradation rapide du fil.

La configuration des sources de chaleurs qui influent sur le développement de la température du fil électrode ainsi que le fluide diélectrique, est représentée sur la (Figure VI.9).

Résultats et interprétations

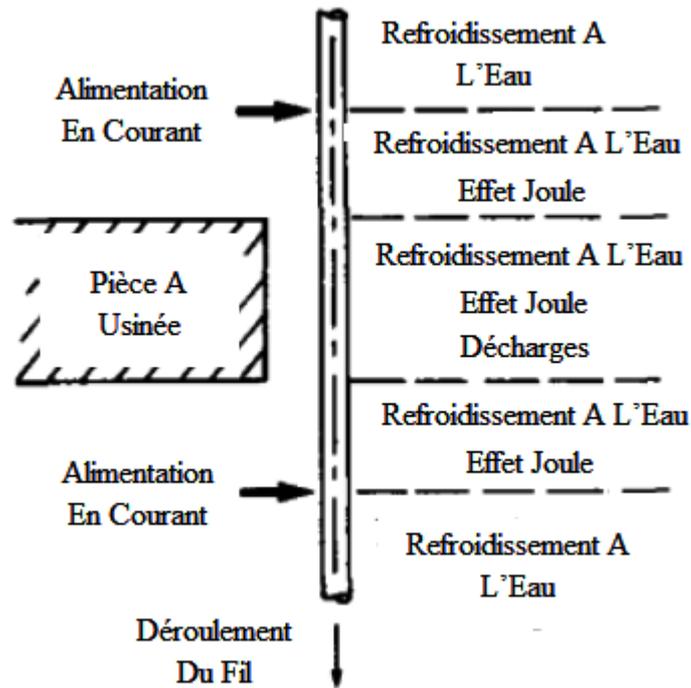


Figure VI.9. Configuration des sources de chaleurs lors de l'usinage [11].

La présente étape consiste à suivre l'évolution des courbes de polarisations potentiostatiques en fonction de la température du milieu (**Figure VI.10, VI.11, VI.12 Et VI.13**), pour pouvoir assimiler l'influence d'échauffement du milieu sur le degré de dégradation du fil.

Le choix des températures (25, 40, 55 et 70 °C) prend en considération l'ensemble des paramètres suivants :

- La limite de fiabilité de l'électrode de référence en verre à haute température (80 °C).
- Le coefficient de convection de l'eau distillée (250 à 1000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) et la vitesse de défilement du fil (5 à 250 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).
- Le filtrage et le refroidissement en continu du milieu.

Résultats et interprétations

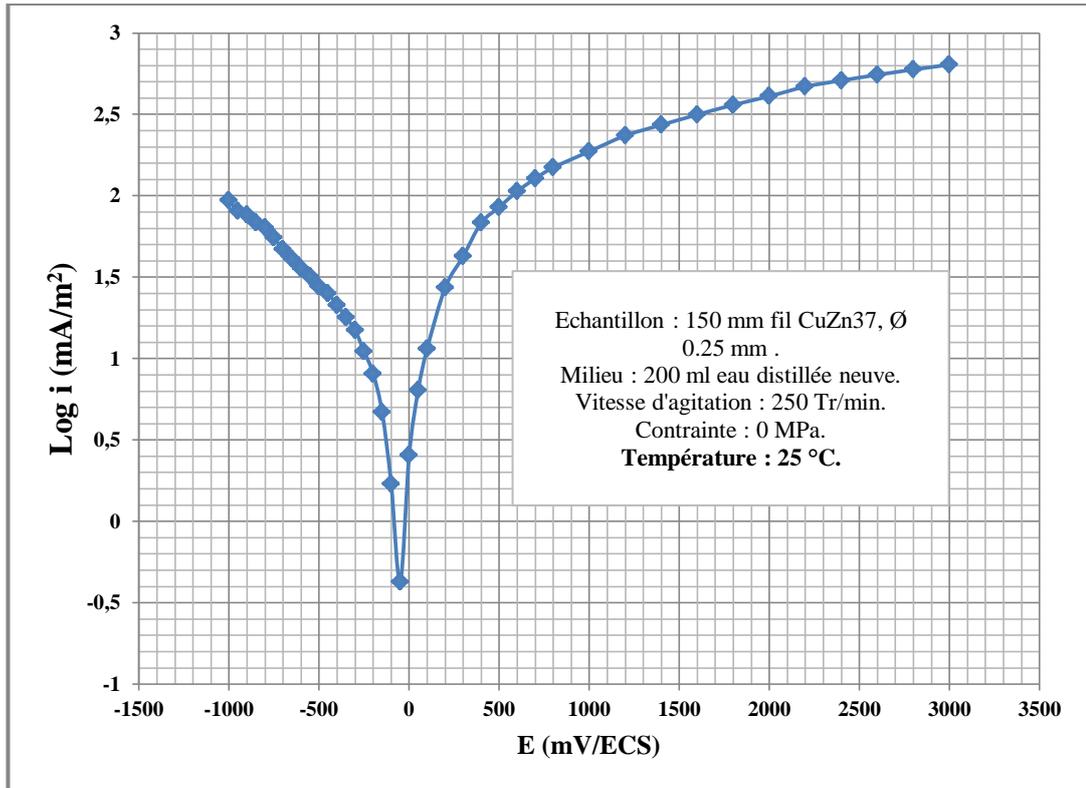


Figure VI.10. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec un chauffage de 25 °C.

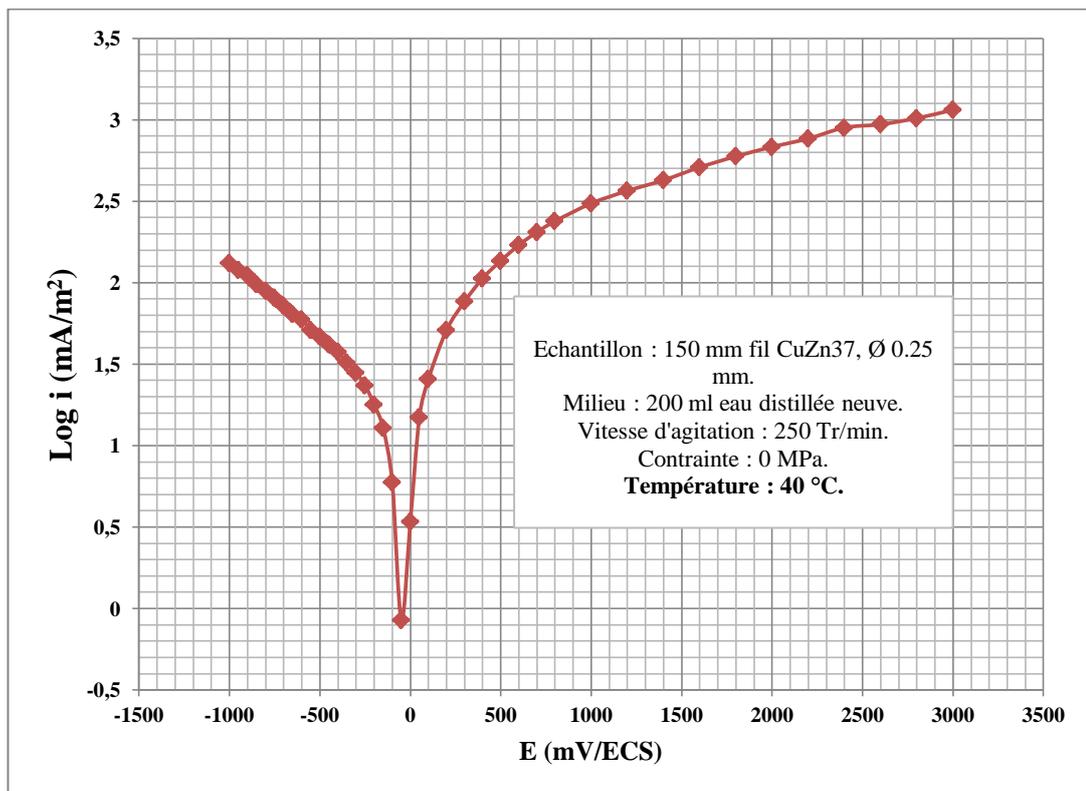


Figure VI.11. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec un chauffage de 40 °C.

Résultats et interprétations

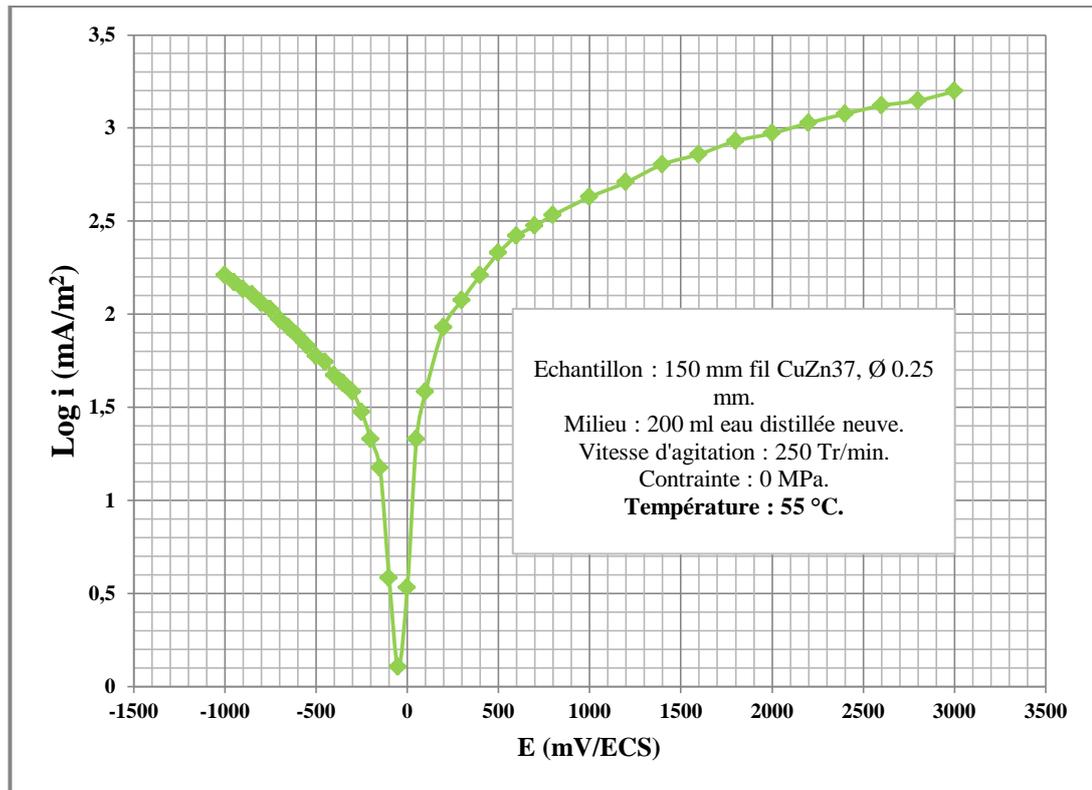


Figure VI.12. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec un chauffage de 55 °C.

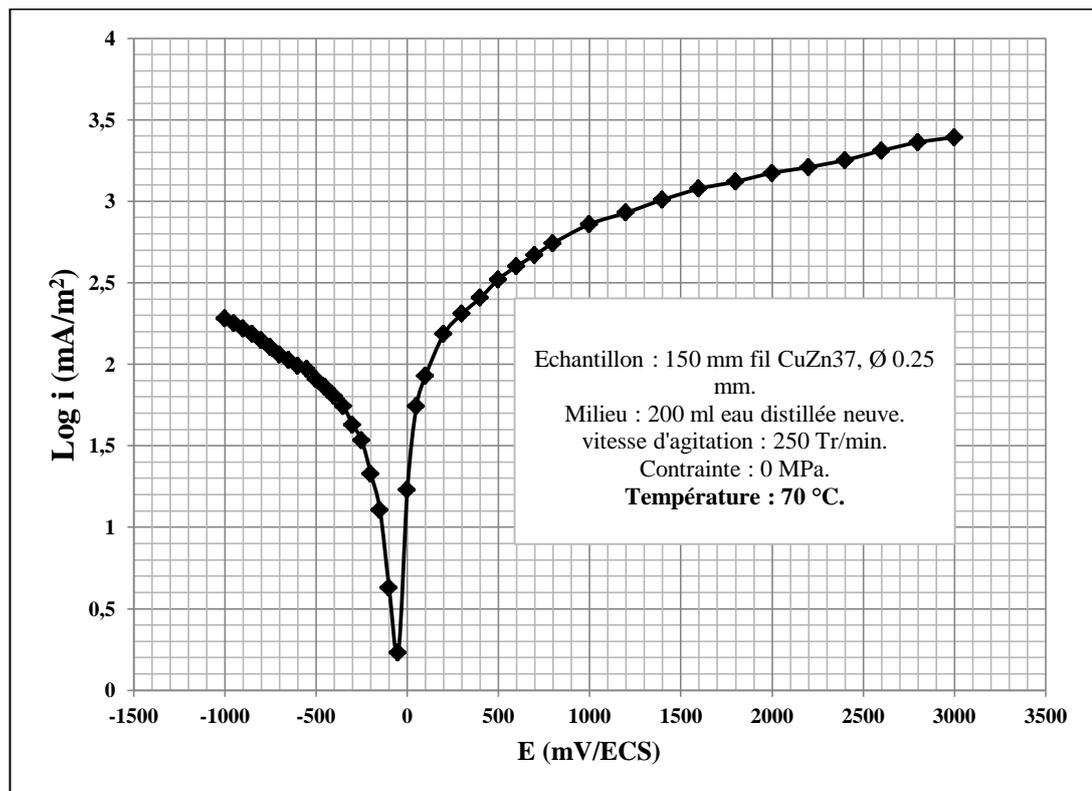


Figure VI.13. Polarisation d'un fil en (CuZn37) avec un chauffage de 70 °C.

Résultats et interprétations

La superposition des ces courbes est montrée sur la figure (**Figure VI.14**) suivante :

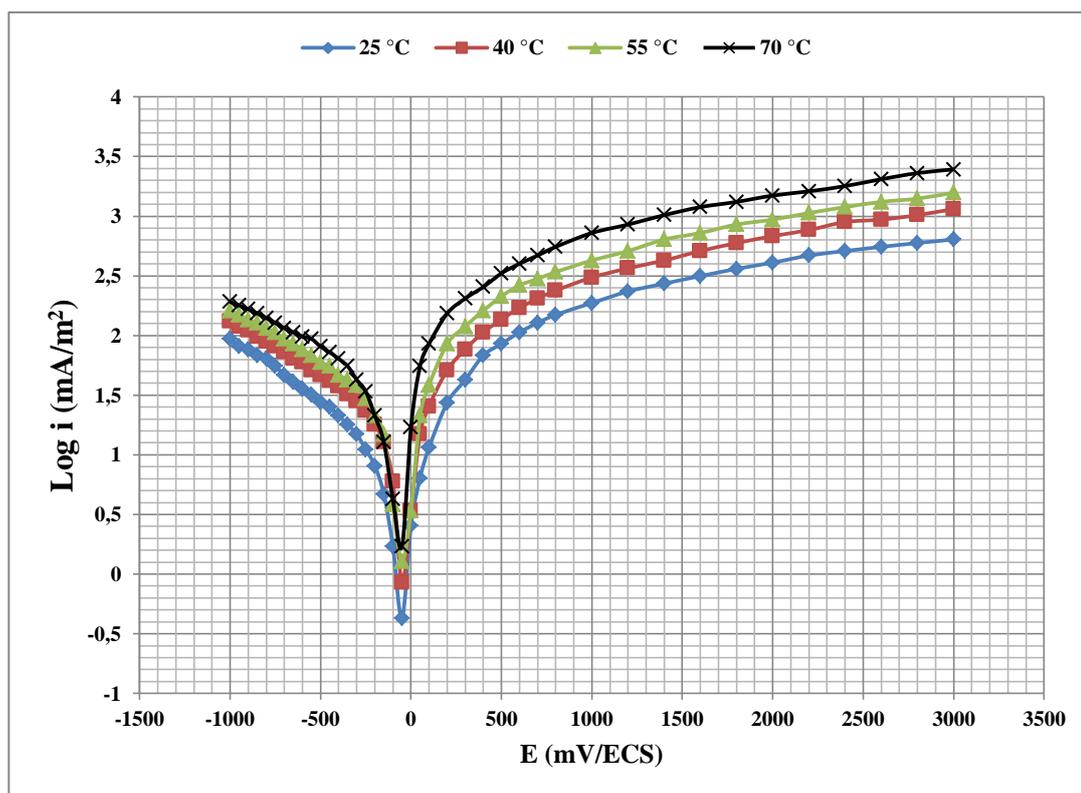


Figure VI.14. Superposition des courbes de polarisation des échantillons en (CuZn37) avec chauffage.

Le (**Tableau VI.4**) montre les résultats prélevés à partir des courbes de polarisations potentiostatiques des échantillons en (CuZn37) en fonction de l'évolution de la température du milieu (eau distillée).

Tableau VI.4. Dépouillement des courbes de polarisations des échantillons en (CuZn37) avec chauffage.

Méthodes	TAFEL			STERN-GEARY	
	E_{Cor} [mV/ECS]	i_{Cor} [mA/m ²]	R_p [Ω/ m ²]	E_{Cor} [mV/ECS]	i_{Cor} [mA/m ²]
25°C	-50	8,912	3,628	-50	13,779
40°C	-50	15,848	3,164	-50	15,798
55°C	-50	19,952	2,304	-50	21,692
70°C	-50	31,622	1,482	-50	33,729

L'évolution de la densité de courant et du potentiel de corrosion en fonction de la température du milieu, obtenues par la méthode de TAFEL, sont représentés sur les (**Figures VI.15 et VI.16**).

Résultats et interprétations

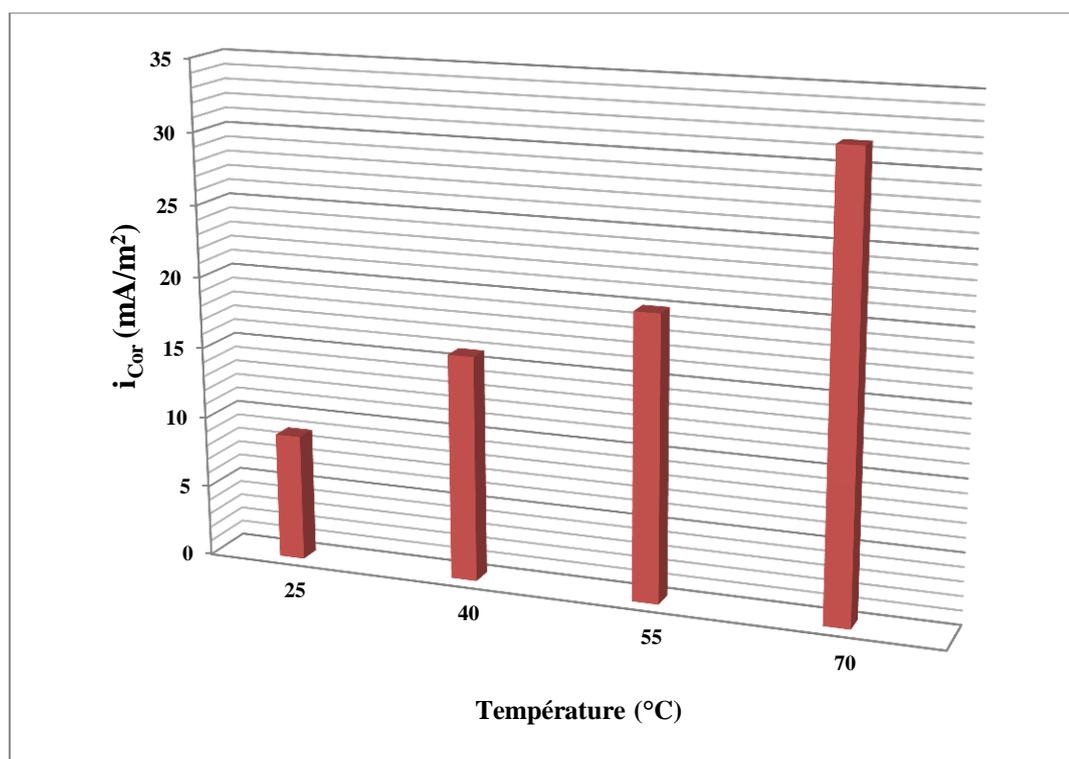


Figure VI.15. Evolution des (i_{Cor})_{CuZn37} en fonction de la température du milieu.

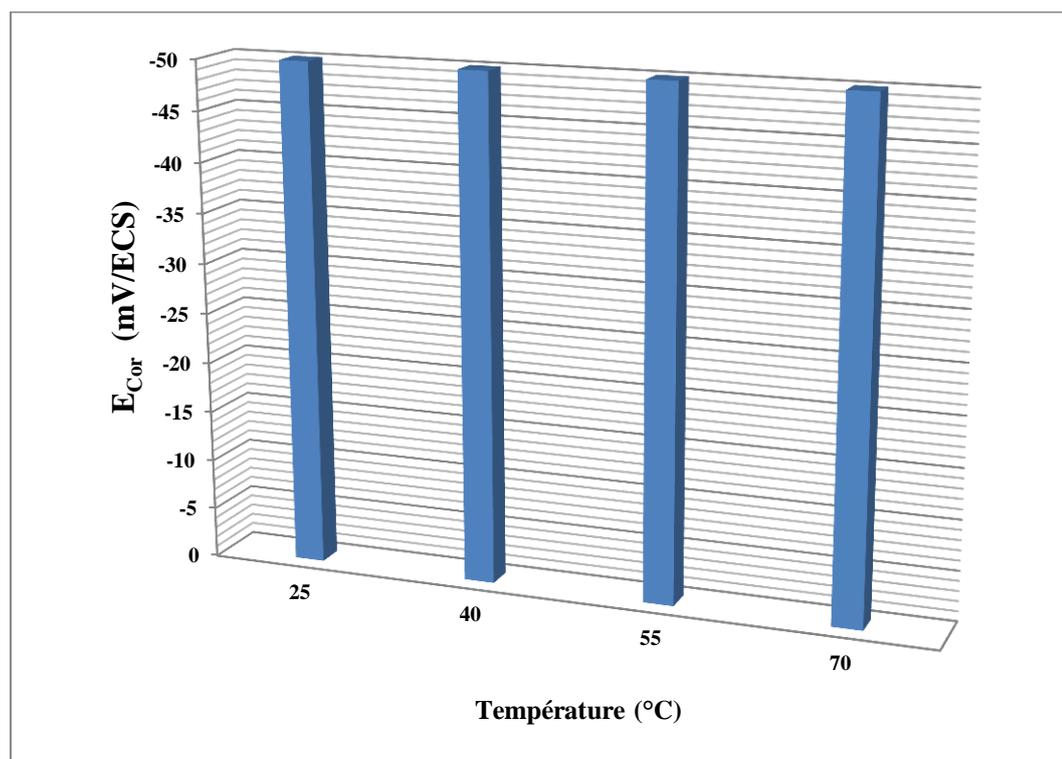


Figure VI.16. Evolution des (E_{Cor})_{CuZn37} en fonction de la température du milieu.

Résultats et interprétations

VI.1.3. Echantillons en (ZnSn10) à différents états

Ce qu'on se propose à atteindre par le biais de ces expériences est la compréhension de l'influence des opérations cycliques de traitements thermiques (recuit pendant 2 heures à 100 °C) et de tréfilages, sur le comportement électrochimique du fil élaboré.

Pour cela une série de polarisations potentiostatiques est effectuées, dans une eau distillée neuve à température ambiante et sans contrainte de traction, sur les échantillons suivant :

- Une pastille de l'alliage brut avant tréfilage et traitement de recuit de diamètre 5,6 mm (**Figure VI.17**).
- Un échantillon de l'alliage tréfilé de diamètre 1 mm, avant traitement de recuit final (**Figure VI.18**).
- Un échantillon de l'alliage tréfilé de diamètre 1 mm, après traitement de recuit final (**Figure VI.19**).

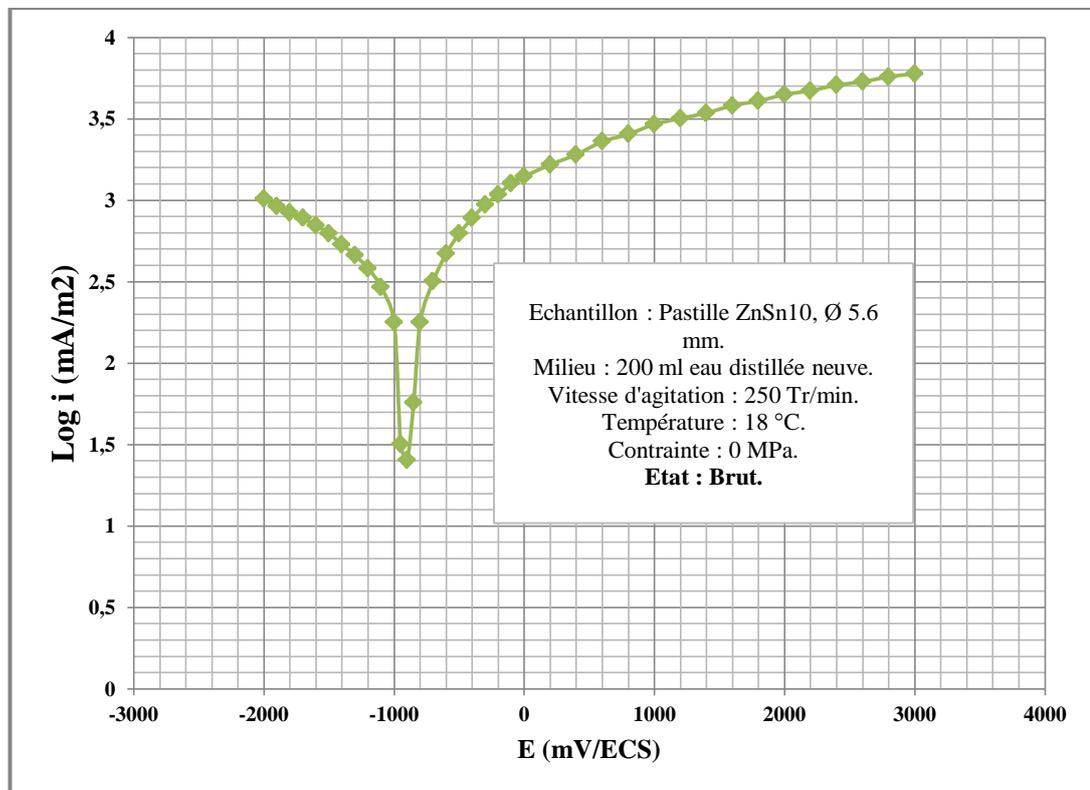


Figure VI.17. Polarisation d'une pastille en (ZnSn10) à l'état brut.

Résultats et interprétations

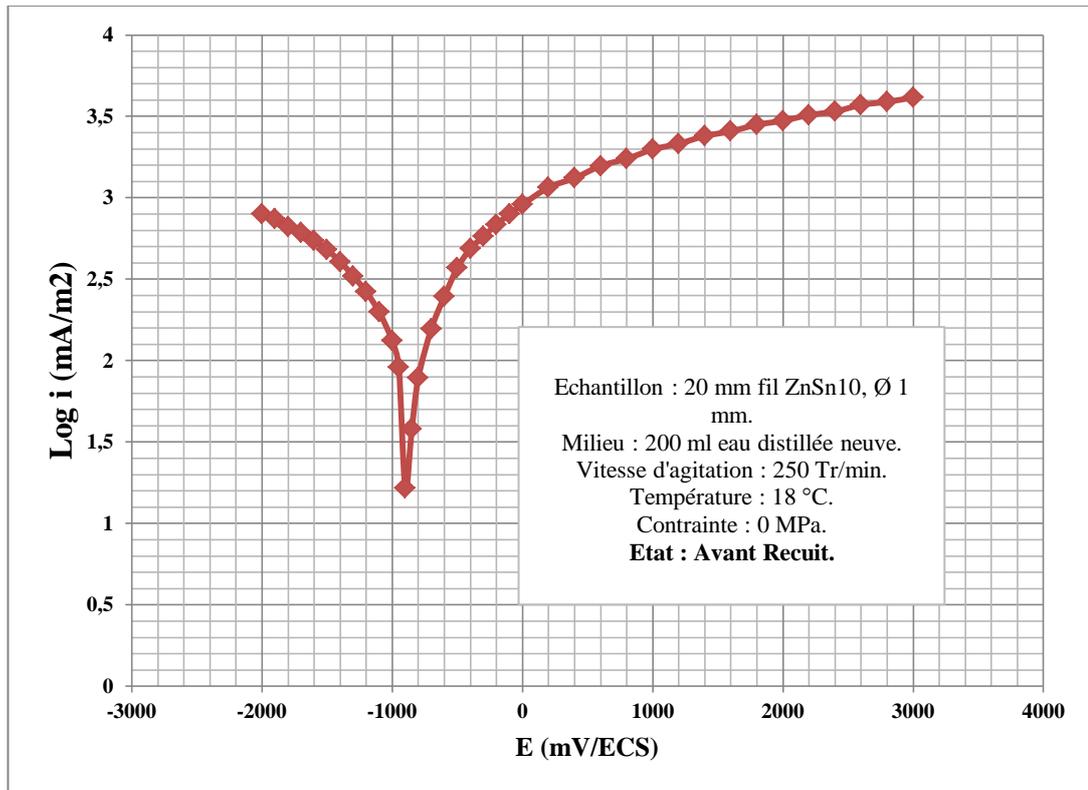


Figure VI.18. Polarisation d'un fil en (ZnSn10) avant traitement de recuit final.

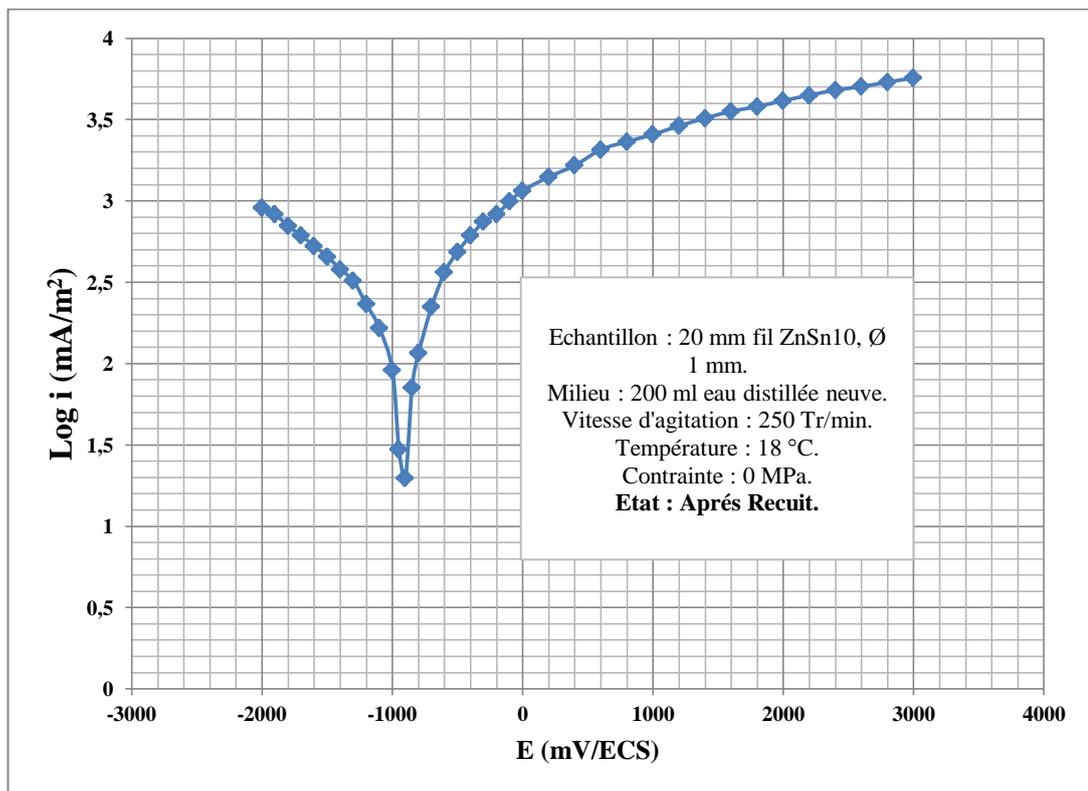


Figure VI.19. Polarisation d'un fil en (ZnSn10) après traitement de recuit final.

Résultats et interprétations

La superposition de ces courbes est montrée sur la figure (**Figure VI.20**) suivante :

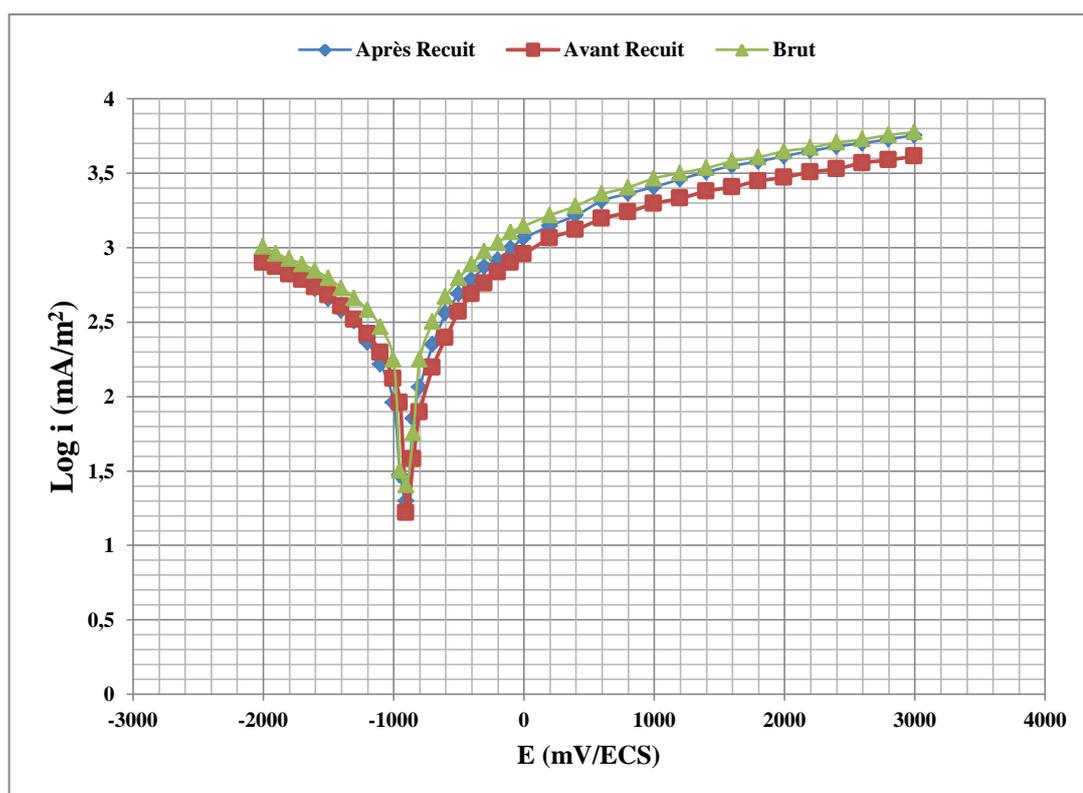


Figure VI.20. Superposition des courbes de polarisation des échantillons En (ZnSn10) à différents états.

L'exploitation des courbes de polarisations potentiostatiques, par la méthode de TAFEL et celle de STERN-GEARY, des échantillons en (ZnSn10) à différents états donne le (**Tableau VI.5**).

Tableau VI.5. Dépouillement des courbes de polarisations des échantillons en (ZnSn10) à différents états.

Méthodes	TAFEL			STERN-GEARY	
	E_{Cor} [mV/ECS]	i_{Cor} [mA/m ²]	R_p [Ω/ m ²]	E_{Cor} [mV/ECS]	i_{Cor} [mA/m ²]
Après Recuit	-900	158,489	0,735	-900	1224,156
Avant Recuit	-900	141,253	0,987	-900	911,023
Brut	-900	251,188	0,684	-900	1314,060

L'évolution de la densité de courant et du potentiel de corrosion en fonction des différents états, obtenues par la méthode de TAFEL, sont représentées sur les (**Figures VI.21 et VI.22**).

Résultats et interprétations

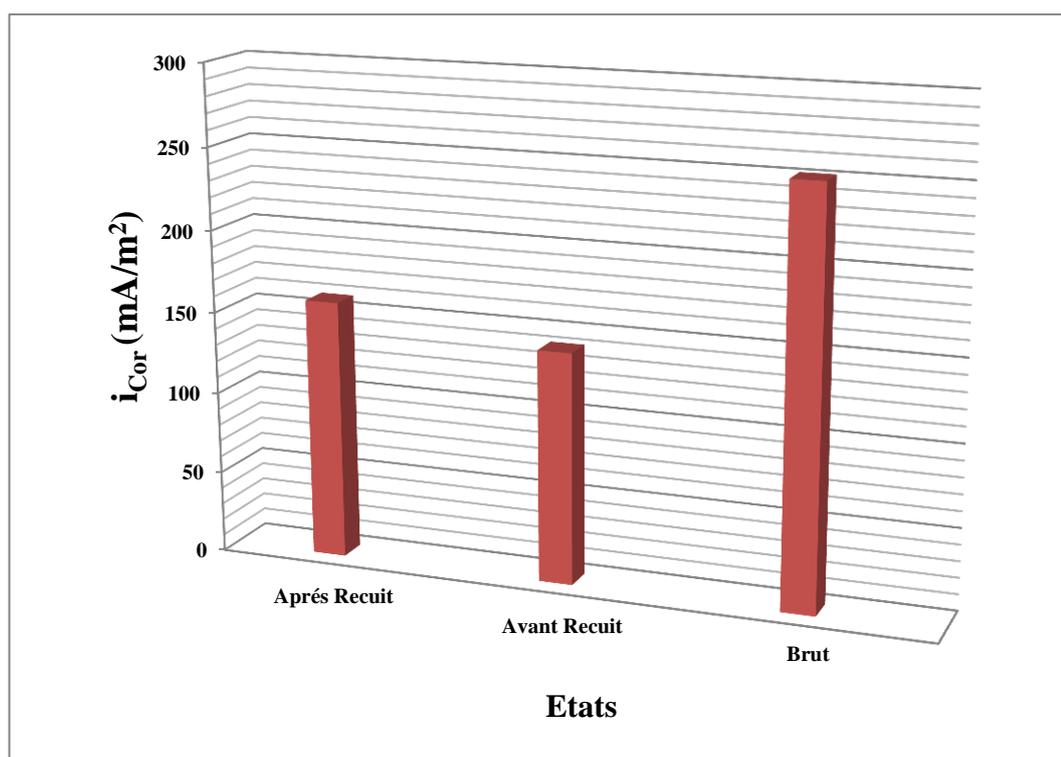


Figure VI.21. Evolution des (i_{Cor})_{ZnSn10} à différentes états.

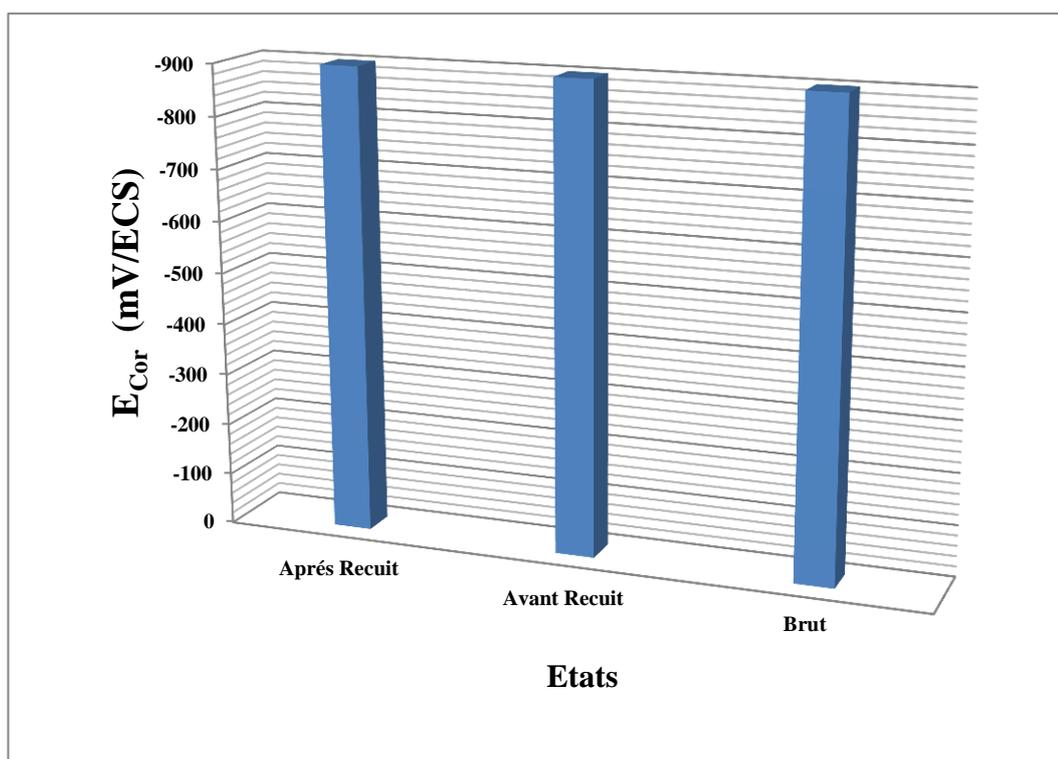


Figure VI.22. Evolution des (E_{Cor})_{ZnSn10} à différentes états.

Résultats et interprétations

VI.2. Résultats de la mesure de la résistivité des échantillons

La détermination de la résistivité électrique (ρ) de nos échantillons en (CuZn37) et en (ZnSn10) a nécessité la mesure de quatre paramètres (la tension, le courant, la section et la longueur).

Chaque mesure a été répétée maintes fois, puis un calcul de la moyenne a permis l'obtention des résultats qui sont résumés dans le (**Tableau VI.6**) suivants :

Tableau VI.6. Les résultats des mesures de résistivité électrique.

Matériaux	CuZn37	ZnSn10 Après Recuit	ZnSn10 Avant Recuit	ZnSn10 Brut
Résistivités Electriques [$\mu\Omega.cm$]	6,38	9,21	9,44	6,96

La (**Figures VI.23**) montre la comparaison des résistivités électriques des quatre matériaux cités dans le (**Tableau VI.6**) ci-dessus.

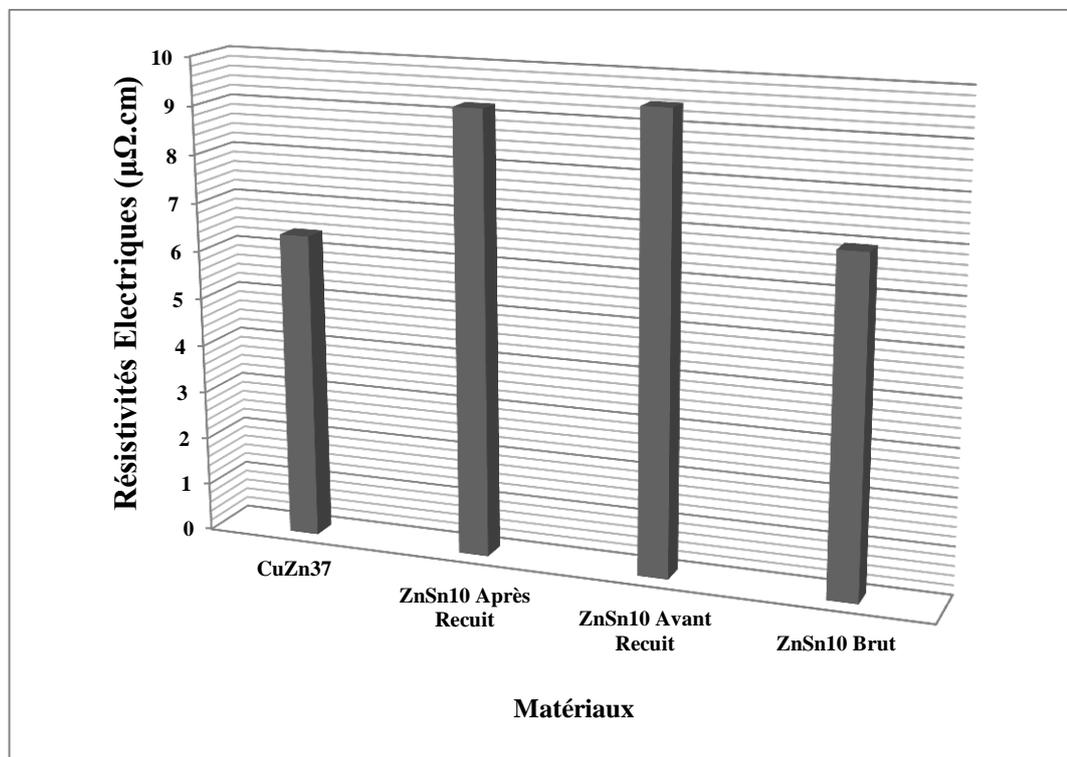


Figure VI.23. Résistivité électrique des différents échantillons étudiés.

Résultats et interprétations

VI.3. Résultats de la mesure de conductivité du milieu

La conductivité du milieu est une mesure de la capacité de l'eau distillée à conduire un courant électrique, donc une mesure indirecte de la teneur de l'eau distillée en ions (plus l'eau distillée contient des ions, plus la conductivité mesurée est élevée).

Il est à noter que l'eau distillée provenait de deux sources différentes :

- Une eau distillée commerciale pour les essais de polarisation potentiostatiques des échantillons en (CuZn37), dont la conductivité est de $0,8 \text{ mS. cm}^{-2}$ (**Tableau VI.7**).

Tableau VI.7. Les résultats des meures de conductivité du milieu pour les échantillons en (CnZn37).

Conditions D'Essais	18 °C, 0 MPa	18 °C, 50 MPa	70 °C, 0 MPa
Conductivités [mS.cm ⁻²]	0,8	1,1	1,2

La comparaison des conductivités électriques du milieu concernant les essais sur les échantillons en (CuZn37) est représentée sur (**Figures VI.24**).

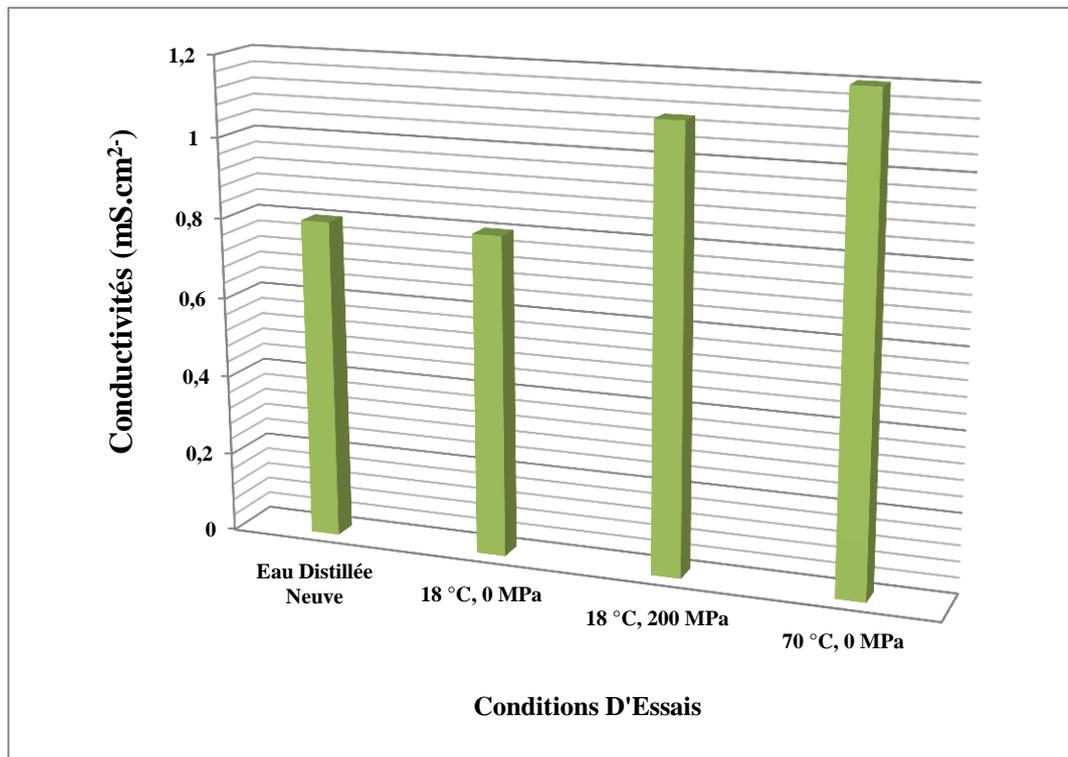


Figure VI.24. Conductivité du milieu après essais sur des échantillons en (CuZn37).

Résultats et interprétations

- Une eau distillée obtenue à l'aide d'un distillateur au niveau du laboratoire pour les essais de polarisation potentiostatiques des échantillons en (ZnSn10), dont la conductivité est de $54 \mu\text{S.cm}^{-2}$ (**Tableau VI.8**).

Tableau VI.8. Les résultats des mesures de conductivité du milieu pour les échantillons en (ZnSn10).

Conditions D'Essais	Après Recuit	Avant Recuit	Brut
Conductivités [$\mu\text{S.cm}^{-2}$]	62	58	72

La comparaison des conductivités électriques du milieu des essais effectués sur les échantillons en (ZnSn10) est représentée sur (**Figures VI.25**).

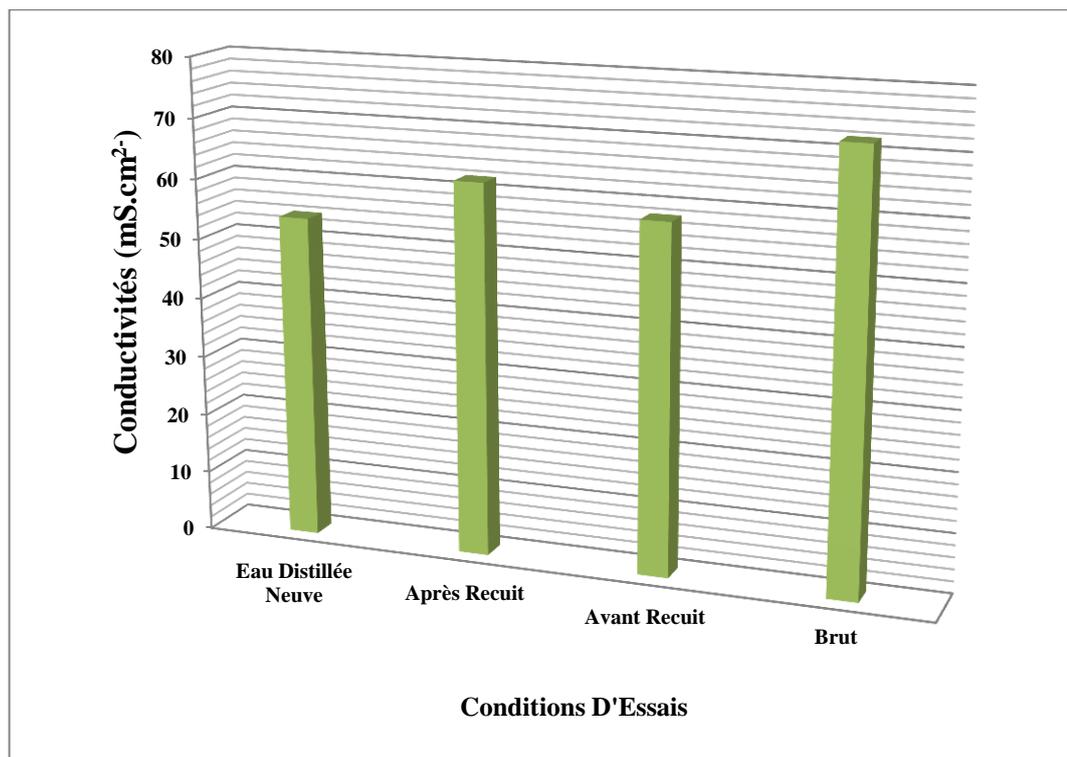


Figure VI.25. Conductivité du milieu après essais sur des échantillons en (ZnSn10).

VII. Interprétations des résultats

VII.1. Effet de la tension mécanique sur le comportement électrochimique du fil (CuZn37)

En superposant les courbes potentiostatiques des échantillons en (CuZn37) sous l'action des contraintes (**Figure VI.6**), on peut remarque que l'influence des charges se traduit par :

- Un déplacement du potentiel de corrosions vers les valeurs les moins nobles.
- Une augmentation de la densité de courant donc de la vitesse de corrosion.

Ceci n'est vrai que si on dépasse une contrainte seuil qui est de 50 MPa (250 g), dont la courbe de polarisation est presque superposable avec celle de la contrainte nulle (0 g).

On peut expliquer cette croissance par le fait qu'il y'ait en plus de la corrosion uniforme généralisée, qui se traduit par une diminution de l'épaisseur par unité de temps ou une perte de masse par unité de surface, d'autres mécanismes intervenant dans l'amorçage et développement du processus. On peut citer :

- **La corrosion sélective :** Ou la dézincification, qui se manifeste par une dissolution globale de l'alliage (CuZn37) suivie d'un dépôt des atomes de cuivres sous formes d'une couche adhérente, conductrice mais poreuse, et la précipitation du zinc sous forme d'hydroxyde.

D'après le diagramme POURBAIX du zinc (**Figure III.3**), la dissolution sélective n'est pas exclue en vertu du fait que le potentiel de dissolution du zinc est très bas.



Par contre, le diagramme POURBAIX du cuivre (**Figure III.1**) montre que pour un (pH) égal à 7 (eau distillée), l'oxydation du cuivre ne peut avoir lieu sauf si on atteint une valeur de potentiel de dissolution d'environ -0,098 V/ECS (-0,15 V/ENH).



Résultats et interprétations

Ceci explique la superposition des deux courbes potentiostatiques des contraintes 0 et 50 méga Pascal, dont les potentiels de corrosion sont de -0,05 V/ECS (inférieur à -0,098 V/ECS).

La dissolution préférentielle suivie de la formation des plages cuivre zinc justifie la diminution du potentiel de corrosion, vu que l'action galvanique due aux piles locales est particulièrement intense compte tenu de la différence de potentiel entre ces deux phases.



- **La corrosion sous contrainte :** Ou corrosion sous tension, elle concerne le métal et ne dépend pas de la nature du milieu, elle est de type intergranulaire (se propagent le long des joints de grains) ou transgranulaire (se propage à travers les grains).

Cette corrosion diffère nettement de la corrosion intergranulaire par le fait que dans le premier cas la corrosion concerne les zones de contrainte maximale et se propage suivant son axe, tandis que dans le second la corrosion est uniformément distribuée à travers le métal sans direction préférentielle.

Il est à noter que les contraintes de traction appliquées favorisent la formation de défauts (ponctuels, surfaciques et volumiques), qui promeuvent le mécanisme diffusionnel de la corrosion sélective.

➤ **Remarques**

- L'élévation de la température du fil en conditions réelles de travail réduit souvent les sollicitations mécaniques critiques nécessaires à la corrosion sous tension.
- Il faut prendre en considération le fait que l'immersion des masses dans la cellule électrochimique, peut prendre part dans la polarisation et influencer les résultats obtenus.

VII.1. Effet du chauffage du milieu sur le comportement électrochimique du fil (CuZn37)

La superposition des courbes potentiostatiques des échantillons en (CuZn37) avec chauffage du milieu (**Figure VI.14**), a permis d'apercevoir :

- Une régularité du potentiel de corrosion.
- Une évolution de la densité du courant de corrosion.

Résultats et interprétations

On peut justifier ces changements par les mécanismes suivants :

- **Le dégazage thermique :** La solubilité de l'oxygène dans l'eau distillée varie en fonction de la température. Une eau distillée froide peut contenir une concentration plus élevée d'oxygène dissous qu'une eau distillée chaude.



Le chauffage va accélérer le dégazage d'oxygène et favoriser le mécanisme de dégradation en introduisant une réaction cathodique supplémentaire qui s'accompagne d'une formation d'un oxyde de cuivre poreux et conducteur.



Ces réactions d'oxydations du cuivre avec formation de (Cu_2O et CuO) contribuent à la création d'une couche passive, laquelle explique la constance du potentiel de corrosion de cet alliage.

Il est à noter que la présence d'oxygène n'est pas nécessaire lors de la corrosion sélective, étant donné que cette réaction est possible avec dégagement d'hydrogène seulement. Hors le dégazage d'oxygène s'accompagne d'une production d'un double volume d'hydrogène ce qui accroît ce mécanisme.



- **L'agitation thermique :** La densité de courant de corrosion est reliée à un ensemble de réactions électrochimiques, qui deviennent de plus en plus rapides lorsque la température augmente.

Ce phénomène est décrit sous le nom de la théorie ARRHENIUS ou théorie du complexe activé, selon laquelle une réaction ne se produit que si les réactifs acquièrent suffisamment d'énergie pour qu'ils puissent dépasser un seuil d'activation, qui permet la rupture de certaines liaisons et la formation de d'autres.

$$k = A \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation VII.1.}$$

Résultats et interprétations

k : Coefficient de vitesse.

A : Facteur préexponentiel.

E_a : Energie d'activation de la réaction.

R : Constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T : La température du milieu (K).

L'apport énergétique est assuré par la différence d'entropie due à la collision entre les atomes par agitation thermique lors du chauffage du milieu (eau distillée).

➤ **Conductivité du milieu** : Le chauffage thermique améliore la mobilité des ions donc la conductivité du milieu (eau distillée) ce qui favorise les échanges électrochimiques qui se traduisent par une augmentation de densité de courant de corrosion.

➤ **Remarque**

- En conditions réelles de travail le chauffage thermique au niveau de la zone de coupe est plus important ce qui aggrave la corrosion sélective.
- Il est à noter la limite de fiabilité de l'électrode de référence en verre ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) peut fausser les résultats obtenus lors du chauffage.

L'accroissement de corrosion se traduit par une perte de matière sous forme d'ions, ce qui augmente la capacité du milieu (eau distillée) à conduire le courant électrique. Ceci explique l'allure de la (**Figure VI.24**) qui montre la comparaison de la conductivité électrique de l'eau distillée après polarisation de trois fils en (CuZn37), pour différentes conditions d'essais.

VII.3. Effet du cycle de production sur le comportement électrochimique de l'alliage (ZnSn10)

La superposition des courbes potentiostatiques des échantillons en (ZnSn10) à différentes états (**Figure VI.20**), nous permet de dire que :

- Les cycles de traitements thermiques et de tréfilages influent, de façon modérée, sur la densité de courant de corrosion (vitesse de corrosion).
- La constance du potentiel de corrosion montre que la dégradation s'accomplit par un mécanisme prédominant (corrosion galvanique).

Ces changements peuvent être reliés aux causes suivantes :

➤ **Résistivité du matériau** : Lors de la déformation à froid par tréfilage, les grains de la structure brute se subdivisent et s'allongent, selon la direction de sollicitation (de tréfilage), donnant naissance à une structure en bandes constituée de parois riches en dislocations qui gênent la mobilité des électrons, ce qui augmente la résistivité électrique du matériau.

Résultats et interprétations

Les traitements de recuits se traduisent par un grossissement des grains du fil tréfilé et un appauvrissement en contraintes résiduelles dues aux cycles de passes, ce qui facilite la migration des électrons et abaisse la résistivité électrique (**Figure VI.23**).

Etant donné que la polarisation potentiostatique est une mesure électrochimique, la diminution de la résistivité se manifeste directement par un accroissement de la densité de courant de corrosion. Ceci explique le fait que :

- Le passage de l'état brut de diamètre 5,6 mm à l'état tréfilé de diamètre 1 mm avant traitement de recuit final, s'accompagne d'une diminution de la corrosion
 - Le passage de l'état tréfilé de diamètre 1 mm avant traitement à celle d'après traitement de recuit final, s'accompagne d'une augmentation de la corrosion.
- **La corrosion galvanique :** La microstructure des échantillons en (ZnSn10) montre qu'il est composé d'une phase mère riche en zinc dont laquelle immerge une phase riche en étain.

La différence du potentiel de dissolution entre les deux phases dissemblables plongées dans l'eau distillée permet l'établissement d'un courant galvanique, où le zinc de potentiel plus bas -1,30 V/ECS (-1,06 V/ENH) joue le rôle de l'anode, et l'étain de potentiel plus haut -0,68 V /ECS (-0,44 V/ENH) celui de la cathode.



- **Remarque :** On ne peut prévoir le comportement électrochimique éventuel de l'alliage (ZnSn10), lors de son passage du diamètre 1 à 0,25 mm (cycles de tréfilages et traitements thermiques de recuit), en raison de l'évolution structurale qui peut survenir.

Ces mécanismes de corrosion qui opèrent sur alliage (ZnSn10) se traduisent par une augmentation de la concentration d'ions dans le diélectrique (eau distillée) ce qui explique l'accroissement de la conductivité du milieu (**Figure VI.25**).

VII.3. Comparaison entre (CuZn37) et (SnZn10)

Comme il a été évoqué précédemment, le choix du matériau pour fil prend en considération un ensemble de critères. On se propose dans ce qui suit, de faire une

Résultats et interprétations

comparaison électrochimique d'un fil en (CuZn37) de diamètre 0,25 mm et un fil en (ZnSn10) de diamètre 1 mm, traité.

La superposition des courbes de polarisations potentiostatiques de ces deux fils, à température ambiante et sous aucune tension de traction, a permis l'obtention de la (Figure VII.1) suivante :

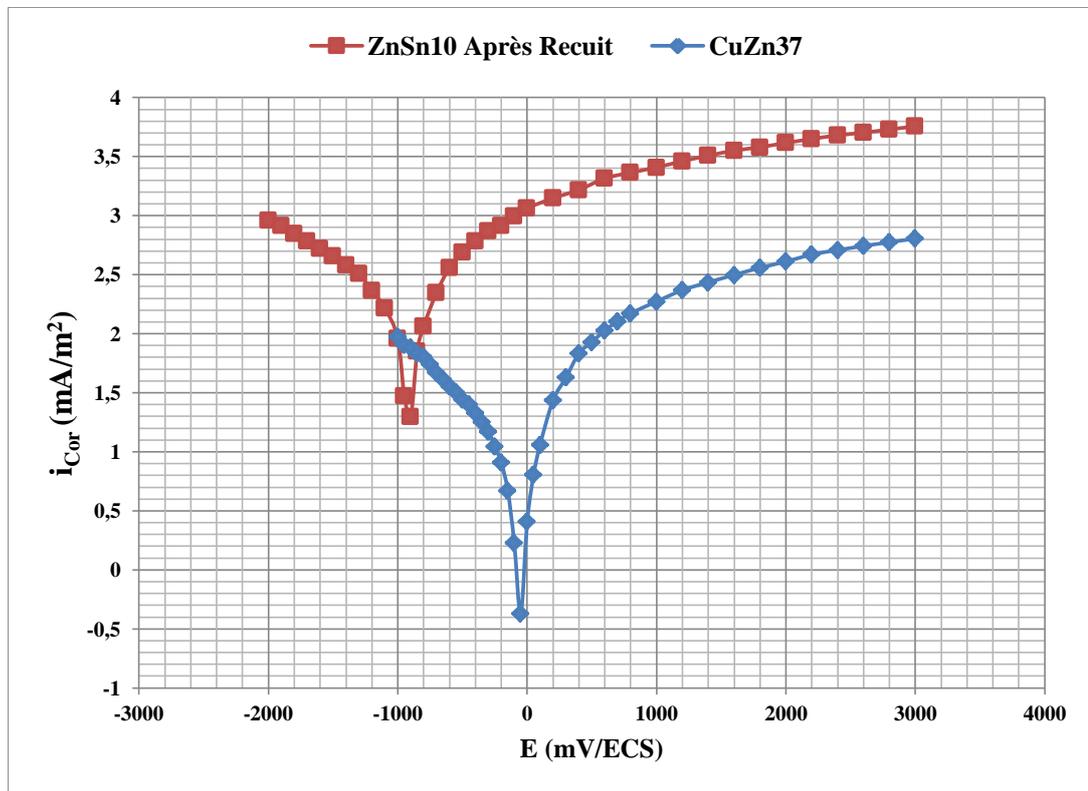


Figure VII.1. Polarisation des échantillons (CuZn37) \varnothing 0,25 mm et (ZnSn10) \varnothing 1 mm après recuit.

On peut dire que :

- **Le fil en (ZnSn10) est moins noble que le fil en (CuZn37) :** Le potentiel de corrosion de (ZnSn10) (-900 mV/ECS) est plus faible que celui en (CuZn37) (-50 mV/ECS) (Figure VII.2).
- **Le fil en (ZnSn10) se corrode plus rapidement que le fil en (CuZn37) :** La densité de courant de corrosion du fil en (ZnSn10) (158,489 mA/m²) est plus importante que celle du fil en (CuZn37) (8,912 mA/m²) (Figure VII.3).

Résultats et interprétations

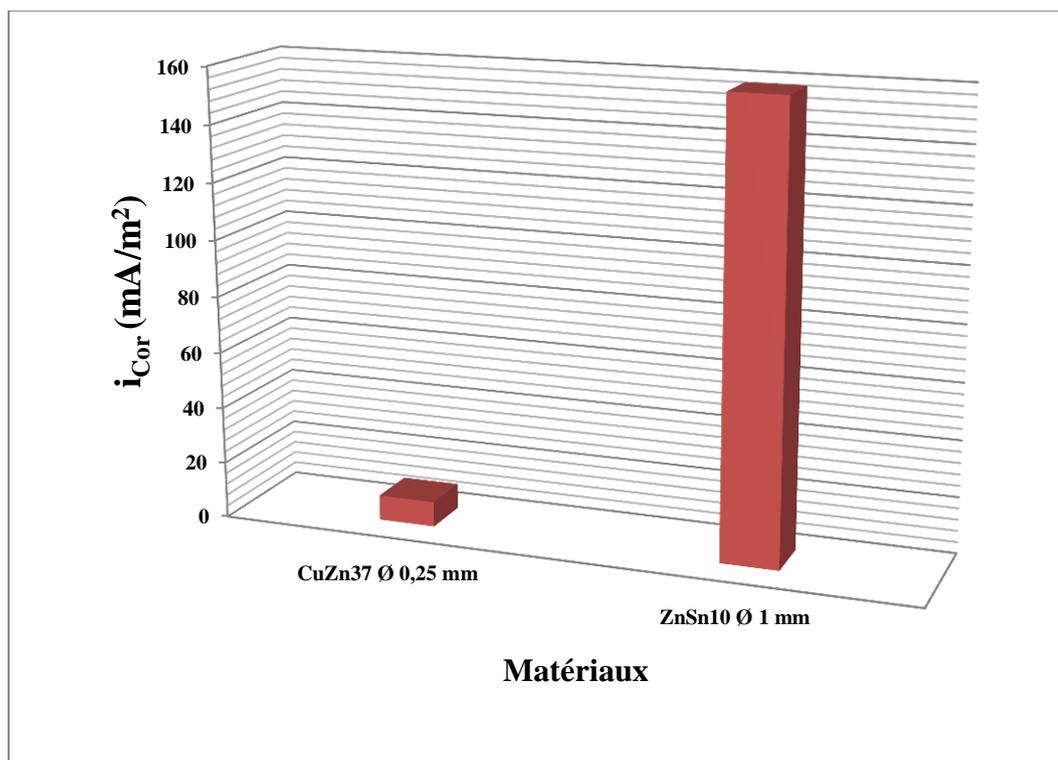


Figure VII.2. Comparaison de (i_{Cor})_{CuZn37 Ø 0,25 mm} et (i_{Cor})_{ZnSn10 Ø 1 mm} après recuit.

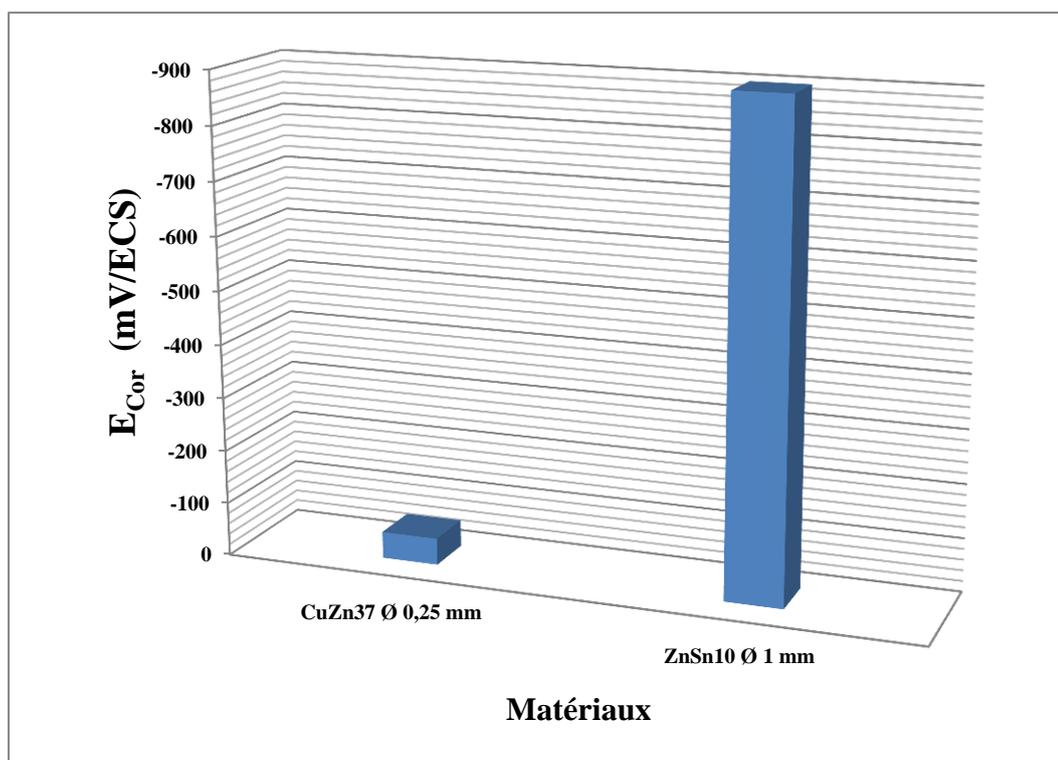


Figure VII.3. Comparaison de (E_{Cor})_{CuZn37 Ø 0,25 mm} et (E_{Cor})_{ZnSn10 Ø 1 mm} après recuit.

Résultats et interprétations

➤ Remarques

- ✓ **Conductivité électrique :** La résistivité électrique du fil en (ZnSn10) ($9,21 \mu\Omega.cm$) est plus grande que celle du fil en (CuZn37) ($6,38 \mu\Omega.cm$) (**Figure VII.3**).
- ✓ **Point de fusion :** La température de fusion du fil en (ZnSn10) (environ $400 \text{ }^\circ\text{C}$) est plus faible que celle du fil en (CuZn37) (environ $900 \text{ }^\circ\text{C}$) (**Figures III.4 Et III.5**).
- ✓ **Point de vaporisation :** La température de vaporisation du fil en (ZnSn10) est aussi basse que celle du fil en (CuZn37).
- ✓ **Résistance à la traction :** La résistance à l'étirement du fil en (ZnSn10) est plus faible que celle du fil en (CuZn37).
- ✓ **Fabricabilité :** La production des fils en (ZnSn10) est d'autant plus facile que celle des fils en (CuZn37).

A partir de ce qui a été dit, on peut conclure que le fil en (ZnSn10), s'il peut remplacer le fil commercial en (CuZn37) au niveau électrique et mécanique, reste encore moins intéressant au niveau électrochimique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'usinage par électroérosion est une technique relativement récente, pour laquelle un certain nombre de fil électrode a été développée dans le but d'accroître la productivité et d'amoinrir le cout de fabrication.

La présente étude avait pour but de faire des caractérisations électrochimiques d'un fil DacoCut industriel (CuZn37) et un fil de substitution élaboré (ZnSn10), il en ressorte les résultats suivants :

- La polarisation des fils (CuZn37) est fortement influencée par les tensions d'étirage appliquées par la machine d'électroérosion, en dépit de la forte résistance de traction qu'affiche cet alliage et qui vaux environ 380 méga Pascal.
- L'échauffement du fil d'électroérosion par effet joule dû aux décharges électriques dépend en patrie du coefficient de convection du diélectrique et du temps d'exposition du fil à la zone fondue.
- Lors de l'usinage par électroérosion la montée en température du fil en (CuZn37) se traduit par une diminution de la résistance à la corrosion, donc une forte dégradation, ce qui peut causer la rupture.
- Les cycles de tréfilage que l'alliage en (ZnSn10) subit pour atteindre un diamètre de 1 mm se révèlent avantageux en ce qui concerne les propriétés électrochimiques et inversement pour celles électriques.
- Les traitements de recuit de 2 heures à 100 °C après chaque passe de tréfilage se traduisent par un gain en caractéristiques électriques les quelles engendrent une diminution en celles électrochimiques.
- La comparaison électrochimique et les données obtenues par la littérature permettent de dire que le fil en (ZnSn10) montre une nette faiblesse comparant au fil en (CuZn37).

Enfin nous soulignons le fait que ce travail reste à enrichir en exploitant d'autres pistes concernant les aspects suivants :

- L'évaluation de comportement électrochimique tout en prenant en considération le mécanisme de corrosion érosion qui dépend de la nature du matériau, la composition et la force du jet diélectrique.
- La prise en considération l'effet du courant à haute fréquence pendant le processus d'électroérosion en effectuant des mesures d'impédances.
- La réalisation de modifications concernant la composition du fil et les traitements thermiques dans le but de conférer à l'alliage (ZnSn10) présent une meilleure caractéristique électrique toute en gardant une haute immunité contre la corrosion.

Conclusion générale

- Le suivi du comportement corrosif de l'alliage (ZnSn10) mais en travaillant dans d'autres milieux diélectriques dont les caractéristiques peuvent remédier aux inconvénients de cet alliage.
- Enfin, l'exploitation d'autres alliages (par exemple les aciers) pour la fabrication des fils de substitution pour lesquelles le coût compétitif et la commodité seraient les arguments les plus prépondérants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. C. JOSEPH.
Contribution à l'accroissement des performances du processus de l'électroérosion par l'utilisation d'un robot à dynamique élevée et de haute précision.
DOCTORAT ; EPFL-Lausanne ; 2005.
- [2]. D.KREMER.
Usinage par électroérosion ; Technique d'Ingénieur ; BM7251.
- [3]. P. GAGNON.
Développement d'une électrode composite thermofrangible pour le procédé d'électroérosion dans l'air.
MAITRE ES SCIENCE ; UL-Québec ; 2010.
- [4]. M. LY.
Etude des fils électrodes pour l'usinage par étincelage érosif.
DOCTORAT ; ENSM-Paris ; 2005.
- [5]. Y. BENMIRADI.
Caractérisations électrochimiques de fils destinés à l'électroérosion.
PFE ; ENP-Alger ; 2012.
- [6]. O. TERHA.
Etude structurale d'un fil de laiton destiné à l'électroérosion et effet du traitement thermique.
PFE ; ENP-Alger ; 2012.
- [7]. M.A. BINTI HASSAN.
Performance evaluation of wire Electrical Discharge Machining on tungsten carbide.
MASTER ; UT-Malaysia ; 2006.
- [8]. S.K. DEWANGAN.
Experimental investigation of machining parameters for Electrical Discharge Machining using (U) shaped electrode of (AISI) (P20) tool steel.
MASTER ; NIT-Rourkela ; 2010.
- [9]. W. DEKEYSER, R. SNOEYS, M. JENNES.
A thermal model to investigate the wire rupture phenomenon for improving performance in Electrical Discharge Machining wire cutting; Journal of Manufacturing Systems ; 1985.
- [10]. M. STORR.
L'électroérosion par enfonçage ce qu'il faut savoir ; Human Technology ; 2006.

Références bibliographiques

- [11]. S. SAHA, M. PACHON, A. GHOSHAL, M.J. SCHULZ.
Finite element modeling and optimization to prevent wire breakage in Electrical Discharge Machining; Mechanics Research Communications ; 2004.
- [12]. E. RIGAL, L. BIANCHI.
Usinage par électroérosion ; Technique d'Ingénieur ; B7310.
- [13]. B. TORBIERO.
Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide.
DOCTORAT ; INSA-Toulouse ; 2006.
- [14]. I. VERVISCH FORTUNÉ.
Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton.
DOCTORAT ; UT-Toulouse ; 2009.
- [15]. S. KHIRECHE.
Elaboration et études de la corrosion des alliages (AlZn) et (AlZnSn) dans une solution de (NaCl).
MAGISTER ; UMM-Tizi Ouzou ; 2011.
- [16]. J. MULLER.
Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes en milieu sulfaté.
DOCTORAT ; ICMPE-Créteil ; 2010.
- [17]. B. ASSOULI.
Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage (Cu60Zn40) en milieux neutre et alcalin.
DOCTORAT ; INSA-Lyon ; 2002.
- [18]. N. CHIHANI.
Etude des propriétés électriques de tréfilés en alliages du système (SnZn), en vue de remplacer l'alliage (CuZn37).
PFE ; ENP-Alger ; 2012.
- [19]. U. TABRIZI, R. PARVIZI, A. DAVOODI, M. H. MOAYED.
Influence of heat treatment on microstructure and passivity of (CuZn30Sn1) alloy in buffer solution containing chloride ions ; 2009.

Références bibliographiques

[20]. M. RECHCHACH.

Etude thermodynamique des systèmes ternaires (InSnZn), (BiSnCu) et (BiSnNi) comme matériaux pour soudure sans plomb.

DOCTORAT ; FS-Rebat ; 2011.

[21]. B. SMETANA, S.ZLA, A. KROUPA, J. DRAPALA, R. BURKOVIC, D. PETLAK.

Phase transition temperatures of (SnZnAl) system and their comparison with calculated phase diagrams; 2013.

[22]. L. ROUIBAH.

Etude électrochimique et morphologique de la piqûration de l'acier inoxydable austénitique (316L).

PFE ; ENP-Alger ; 2006.