

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Métallurgie
Laboratoire Sciences et Génie des Matériaux



Département de Métallurgie

THESE DE DOCTORAT EN METALLURGIE

Présentée par :

Karima CHOUCANE épouse KAFI

Magistère en Elaboration et Physico - Chimie des Matériaux à l'EMP/ Bordj El Bahri

Intitulée :

Elaboration et caractérisation de dépôts autocatalitiques type Ni-P et Ni-Zn-P alliages d'aluminium AU4G

Soutenu publiquement le : 25 /01/ 2017 devant commission d'examen composé de :

Président : M. L. DJEGHLAL

Professeur : E.N.P

Directeur de thèse : N. MESRATI

Professeur : E.N.P

Examineur : F. MOHELLEBI

Professeur : E.N.P

Examineur : D. E AKRETCH

Professeur : U.S.T.H.B

Examineur : N. E. CHELLALI

Professeur : U .B.B.A

Examineur : N .SAOULA

Maitre de recherche /A C.D.T.A

Invité : J. P. CHOPART

Professeur : U . de Reims

ENP 2017

Ecole Nationale Polytechnique 10, Hassen Badi, El Harrach, ALGER

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Laboratoire Sciences et Génie des Matériaux



Département de Métallurgie

THESE DE DOCTORAT

EN METALLURGIE

Présentée par :

Karima CHOUCANE épouse KAFI

Magistère en Elaboration et Physico - Chimie des Matériaux à l'EMP/ Bordj El Bahri

Intitulée :

**Elaboration et caractérisation de dépôts autocatalitiques type Ni-P et Ni-Zn-P
alliages d'aluminium AU4G**

Soutenu publiquement le : 25 /01/ 2017 devant commission d'examen composé de :

Président : M. L. DJEGHLAL

Professeur : E.N.P

Directeur de thèse : N. MESRATI

Professeur : E.N.P

Examineur : F. MOHELLEBI

Professeur : E.N.P

Examineur : D. E AKRETCH

Professeur : U.S.T.H.B

Examineur : N. E. CHELLALI

Professeur : U .B.B.A

Examineur : N .SAOULA

Maitre de recherche /A C.D.T.A

Invité : J. P. CHOPART

Professeur : U . de Reims

ENP 2017

Ecole Nationale Polytechnique 10, Hassen Badi, El Harrach, ALGER

A la mémoire de mon père

A toute ma famille

Remerciements

Cette thèse est le fruit d'un travail qui a duré des années et qui n'aurais pu aboutir sans de nombreuses personnes. Cette première page de ce manuscrit va me permettre de leur exprimer ma gratitude et mes remerciements.

Je tiens à remercier en premier mon directeur de thèse le Pr N. Mesrati pour m'avoir aidé et guidé tous au long de ce travail. J'exprime particulièrement ma gratitude pour soutien et sa patience.

Mes remerciements vont aux personnes qui ont bien voulu accepter de consacrer du temps pour lire et juger ce travail. Ainsi je remercie le Pr M. L. Djeghlal d'avoir accepté de présider le jury. J'exprime aussi ma gratitude aux Pr F. Mohallebi, Pr D. E Akrech, Pr N. E. Chellali et Mme N. Saoula qui ont accepté d'examiner ce travail.

Une partie de ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie et de Corrosion de et au laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Militaire Polytechnique de Bordj El Bahri. Je remercie l'ensemble du personnel de ces deux laboratoires pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté dans la réalisation de ma thèse.

Les tests de nano indentation ont été réalisés au CDTA Baba Hacem. J'exprime mes plus vifs remerciements à mon amie D. Athmani pour son aide lors de ces tests ainsi que pour son soutien indéfectible. Mes pensées vont aussi vers F. Hayed Je la remercie du fond du cœur pour le temps qu'elle m'a consacré durant ces tests et j'exprime ma gratitude encore une fois pour Mme N. Souala cette fois ci pour avoir bien voulu accepter que je fasse ces tests au sein de son laboratoire.

Je remercie chaleureusement tous les membres du laboratoire LISM de l'université de Reims ; anciennement LACMTDI à leur tête le Directeur de laboratoire Mr J.P. Chopart pour avoir bien voulu m'accueillir au sein son équipe pour un stage de longue durée ou il a su m'orienter et me guider dans mes recherches. Je tiens à préciser que l'ensemble des caractérisations structurales et électrochimiques ont été réalisé dans ce laboratoire. Ma gratitude va envers A. Levêque, O. Aaboubi et S. Crequy. Je n'oublie pas P. Baudard pour sa disponibilité, P. Fricotaux, M. Noel, C. Rousse, V. Mancier et P. Douglague et A. Franchak pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté et l'amitié dont ils ont fait preuve envers moi tous au long de mon séjour.

Merci à mes amis et collègues pour leurs encouragements.

K. CHOUCANE

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى صناعة و تقييم أغلفة المعدنية المطبقة على الألمنيوم AU4G و ذلك لتحسين من الخصائص السطحية خاصة مقاومة التآكل. طريقتين للتصنيع اعتمدت، الأولى على قذف حراري حيث تمت تطبيق نوعين من الفولاذ على طبقات تحتية من الزنك و النيكل. الثانية هي طريقة التطبيق الكيميائي التحفيزي بأكسدة هيبوفوسفيد الصوديوم. طبيعة و تركيب الطبقات درست تحت المجهر الضوئي و الإلكتروني، و DRX دراسة المقاومة لتآكل تمت بقياس كمون الأكسدة ورسم منحنيات الاستقطاب و impedance في وسط ملحي بتركيز 30 غ / ل من كلور الصوديوم. الطبقات المصنع بالقذف الحراري لم تحسن من مقاومة التآكل الألمنيوم كان أكثر مقاومة. طبقات Ni-P و Ni-Zn-P حسنت مقاومة التآكل مع أحسن نتيجة بالنسبة ل Ni-P و Ni-ZnP الذي يحتوي علي 11.8 % من الفسفور.

مفاتيح: التآكل ، الألمنيوم، التغليف المعدني ، التطبيق الكيميائي التحفيزي

ABSTRACT

The work achieved in this present work deals with developing and characterizing coatings onto AU4G aluminum substrate. The main role of layers is to improve surface properties particularly the resistance to corrosion.

Two methods of deposition were adopted. The first one is thermal spraying of alloys of steel on tin and nickel under coat layer. The second is the electroless deposition of by reduction of sodium hypophosphite of six alloys of Ni-Zn-P.

Different techniques such as scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) and X-ray diffraction (XRD) were employed to characterize the morphology, composition and the structural properties of the resulting films. The corrosion properties of the prepared coatings was tested in 3% NaCl media, by means of current-potential curves, potential transients and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements.

Deposits made by thermal spraying have not made any improvement in corrosion resistance and the substrate was noblest without coating. The electroless layers improves resistance to corrosion with better behaviors for Ni-P and Ni-Zn-P with a rate of 11,8% of tin.

Key words: Corrosion, aluminum alloys, thermal spraying, electroless plating.

RÉSUMÉ

La présente étude vise à élaborer et à caractériser des revêtements par différents procédés sur l'alliage AU4G. Le rôle principal de ces revêtements est d'améliorer les propriétés de surface, particulièrement, la résistance à la corrosion.

Deux procédés de déposition ont été adoptés. Le premier est un procédé par projection thermique où deux nuances d'acier ont été élaborées sur sous-couches d'accrochage en zinc et en nickel. Le deuxième est le dépôt par voie chimique autocatalytique par réduction de l'hypophosphite de sodium de six (06) types d'alliage du nickel- zinc-phosphore.

Une caractérisation détaillée de la microstructure des dépôts est présentée dans cette étude, suivie de tests de corrosion.

La caractérisation microstructurale des couches pour l'ensemble des dépôts a été effectuée par microscopie optique (MO) et électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse (EDS) et la diffraction des rayons X (DRX). L'évaluation du comportement à la corrosion a été réalisée dans une solution chlorure de sodium à 3% par tracé des courbes du potentiel d'abandon et des courbes polarisations complété par les tests d'impédance.

Les dépôts réalisés par projection thermique n'ont pas apporté d'amélioration à la résistance à la corrosion et il s'est avéré que le substrat est plus noble sans revêtement. Les couches de Ni-P et Ni-Zn-P ont amélioré la résistance à la corrosion avec un meilleur comportement pour le Ni-P et le Ni-Zn-P obtenu avec un taux de zinc de 11,8%.

Mots Clés : Corrosion, alliages d'aluminium, projection thermique, dépôt chimique auto catalytique.

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE	14
<u>Chapitre I : Etude bibliographique.....</u>	16
I.1 Introduction.....	17
I.2 Les alliages d'aluminium.....	17
I.3 Série 2000 et alliage 2024.....	18
I.4 Corrosion de l'aluminium.....	19
I.4.1 Corrosion de l'alliage 2024.....	22
I.4.2 Corrosion Généralisée.....	24
I.4.3 Corrosion par piqûres... ..	24
I.4.4 Corrosion galvanique.....	25
I.4.5 Corrosion inter granulaire et intra granulaire.....	27
I.5 Prévention de la corrosion des alliages à base d'aluminium	27
I.5.1 La conversion électrochimique ou anodisation.....	28
I.5.2 La conversion chimique.....	28
I.5.3 Les inhibiteurs de corrosion	28
I.5.4 Les revêtements	29
I.6 Les revêtements métalliques auto catalytiques	29
I.6.1 Formulation de la réaction de dépôt	31
I.6.2 Procédé de réduction chimique	32
I.6.3 Oxydation de l'hypophosphite de sodium dans la réduction chimique des métaux	32
I.6.4 Nickelage chimique à partir de l'oxydation de l'hypophosphite de sodium	33
I.6.5 Mécanisme réactionnel	33
I.6.6 Paramètres contrôlant les bains chimiques	34
I.7 Elaboration de dépôts de nickel métallique sur aluminium – Etudes précédentes	36
I.8 Conclusion	37

<u>Chapitre II : Procédures expérimentales</u>	38
II.1 Introduction	39
II.2 Substrat étudié	39
II.3 Préparation de la surface	39
II.3.1 Dégraissage	40
II.3.2 Décapage	40
II.3.2.1 Décapage alcalin	40
II.3.2.2 Décapage acide	41
II.4 Elaboration des couches protectrices	41
II.4.1 Elaboration des revêtements par projection thermique	41
II.4.1.1 Le procédé de nickelage chimique par déplacement	41
II.4.1.2 Le procédé de zincage par déplacement	42
II.4.1.3 La projection thermique	43
II.4.2 Nickelage chimique par réduction	45
II.5 Caractérisation microstructurale	46
II.5.1 La microscopie optique et électronique à balayage	46
II.5.2 La diffraction des rayons x (XRD)	48
II.6 Caractérisation chimique	50
II.7 Caractérisation électrochimique	51
II.7.1 Le suivi du potentiel $E = f(t)$	51
II.7.2 Les courbes de polarisation potentiodynamiques	52
II.7.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	53
II.7.4 Cellule électrochimique	56
II.8 Caractérisation mécanique	56
II.8.1 Essais d'indentation	56
II.8.1.1 Micro dureté (essai Vickers)	57
II.8.1.2 Nano dureté (Indenteur Berckovitch)	58
II.8.2 Evaluation de l'adhérence	60

II.9 Conclusion	61
<u>Chapitre III : Etude des dépôts réalisés par projection thermique.....</u>	62
III.1 Introduction	63
III.2 Caractérisation des couches élaborées par projection thermique	63
III.2.1 Caractérisation métallographique	63
III.2.2 Tests de corrosion	66
III.2.3 Mesures des micro duretés	69
III.3 Conclusion	69
<u>Chapitre IV : Etude des dépôts auto catalytique Ni-P et Ni-P-Zn</u>	70
IV.1 Introduction	71
IV.2 Caractérisation métallographique et structurale	71
IV.3 Caractérisation électrochimique	77
IV.3.1 Mesure des potentiels d'abandon	77
IV.3.2 Courbes de polarisation	78
IV.3.3 tests d'impédance	80
IV.4 Caractérisation mécanique	87
IV.4.1 Mesure de la micro dureté	87
IV.4.2 Essais de nano indentation	88
IV.5 Conclusion	90
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	92
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Famille d'alliages d'aluminium	17
Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage AU4G	38
Tableau II.2 : Les conditions opératoires de la projection thermique	43
Tableau II.3 : Composition chimique des matériaux utilisés dans la projection thermique ...	43
Tableau III.1 : Micro dureté des dépôts de thermanit et de l'acier au chrome	68
Tableau VI.1 : Composition chimique des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P	70
Tableau IV.2 : Paramètres de corrosion calculés à partir des courbes de polarisation	78
Tableau IV.3 : Paramètres optimisés obtenus à partir des données d'impédance	80
Tableau IV.4 : dureté des dépôts-substrat obtenue par nano indentation	88

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Diagramme binaire Al – Cu	19
Figure I.2 : Diagramme d'équilibre potentiel – pH du système aluminium – eau à 25 °C [Pou 63]	20
Figure I.3 : Représentation schématique de la formation du film de Al ₂ O ₃ par déprotonation de l'eau : (a) dissolution d'un cation et déprotonation (b) répétition du processus (c) pontage entre sites voisins (d) film partiellement formé (e) film consolidé par déprotonation et formation d'un pont au point de dissolution facile. Le résultat est un film moins hydraté [Dab94]	21
Figure I.4 : Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion et à la fatigue des alliages d'aluminium [PAY01]	22
Figure I.5 : Représentation de l'interaction particule/matrice pour une particule [Per07] (a) cathodique et b) anodique	24
Figure I.6 : Corrosion par piqûres de l'alliage 7075 T7351, après 2 h d'immersion dans une solution 0,1 M de Na ₂ SO ₄ + 0,1 M de NaCl [Yes12]	25
Figure I.7 : Micrographie optique de l'interface d'un couple galvanique Al pur / Cu pur après 24 h d'immersion en milieu Na ₂ SO ₄ 10 ⁻³ M [Jor08].....	26
Figure I.8 : Moyens de protection contre la corrosion [Jon96, Uhl71]	27
Figure I.9 : Influence des différents paramètres du bain sur le potentiel de Nerst [Jos95]	34
Figure II.1 : mise en œuvre de la projection thermique [Aud99]	43
Figure II.2 : Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon [Sel70]	47
Figure II.3 : Diffraction des Rayons X [Brag28]	49
Figure II.4: Diffractomètre Bruker D8 Advance	50
Figure II.5 : Courbe potentiodynamique et droites de Tafel	53
Figure II.6 : Schéma de principe de l'impédance électrochimique [Gab02]	54
Figure II.7: Exemples de représentation de l'impédance (a) Représentation de Bode, b) Représentation de Nyquist [Hit86]	55
Figure II.8 : Essai de microdureté de Vickers	57
Figure II.9 : Représentation schématique d'une section sous indentation	58
Figure II.10 : Donnée du test de nano indentation : a) Courbe de chargement-déchargement classique définissant les paramètres utilisés Par Oliver et Pharr [Oli04]	58

Figure III.1 : Examen métallographique des sous couches en zinc (a) 03 min de traitement (b) 08 min de traitement	63
Figure III.2 : Examen métallographique de la sous couche en nickel	64
Figure III.3 : Coupe métallographique des dépôts réalisés par projection thermique	65
Figure III.4 : Evolution du potentiel d'abondant (a) : Acier au chrome/Zn (b) Acier au chrome/ Ni(c) : Thermanite/Zn (d) Thermanit/ Ni	67
Figure III.5 : Courbes de polarisation (a) : Acier au chrome/Zn (b) Acier au chrome/ Ni (c) : Thermanite/Zn (d) Thermanit/ Ni	68
Figure IV.1: Micrographie optique des couches : a) NIZ0 b) NIZ1 c) NIZ2 d) NIZ3 e) NIZ4 f) NIZ5	71
Figure IV.2: Evolution de l'épaisseur en fonction de la concentration de ZnSO4 en g/l	72
Figure IV.3 : Etat de surface des dépôts (a) NiZ0 (b) NiZ1 (c) NiZ2 (d) NiZ3 (e)NiZ4 (f) NiZ5	73
Figure IV.4 : petit grossissement des états de surface et spectres EDX des dépôts (a) NiZ0 (b) NiZ5	73
Figure IV.5 : Diffractogrammes des DRX des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P	75
Figure IV.6: Cartographie EDX de la surface du dépôt NiZ0 des éléments Al, O, P, et Ni	76
Figure IV.7: Cartographie EDX de la surface du dépôt NiZ0 des éléments Al, O, P, Zn, et Ni.....	76
Figure IV.8 : Mesure des potentiels d'abandon des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P	77
Figure IV.9 : courbes de polarisation des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P	78
Figure IV.10: Courbes d'impédance des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P	80
Figure IV.11 Représentation du circuit équivalent	81
Figure VI.12: Evolution des capacités en fonction de la concentration de ZnSO4 dans le bain	82
Figure IV.13 : Evolution de l'épaisseur et de la densité de courant de corrosion des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P en fonction de la concentration de ZnSO4 dans le bain	83
IV.14 : Cartographie du NIZ0 déposé et après 5 heures d'immersion dans une solution de NaCl 3% massique	84
IV.15 : Cartographie du NIZ1 déposé et après 5 heures d'immersion dans une solution de NaCl 3% massique	84
IV.16 : Cartographie du NIZ2 déposé et après 5 heures d'immersion dans une solution de NaCl 3% massique	85

IV.17 : Cartographie du NIZ3 déposé et après 5 heures d'immersion dans une solution de NaCl 3% massique	85
IV.18 : Cartographie du NIZ4 déposé et après 5 heures d'immersion dans une solution de NaCl 3% massique	86
IV.19 : Cartographie du NIZ5 déposé et après 5 heures d'immersion dans une solution de NaCl 3% massique	88
Figure IV.20 : Evolution de la micro dureté de Vickers des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P en fonction de la concentration de ZnSO4 dans le bain	87
Figure IV.21 : Exemples de Courbes charge en fonction de la profondeur d'indentation	89

Introduction générale

Les alliages d'aluminium et notamment ceux de la série 2000 occupent une place très importante dans le domaine aéronautique. Ces alliages possèdent une faible masse volumique qui constitue un atout pour la réduction de masse des avions. En outre, ils présentent de hautes caractéristiques mécaniques ce qui permet leur utilisation en tant que matériaux de structure. La résistance mécanique de ces alliages est accrue par le phénomène de durcissement structural qui implique des traitements thermiques ou thermomécaniques spécifiques [FAR14, Yes12]. Ces différents traitements entraînent une hétérogénéité de la microstructure qui sensibilise le matériau à divers modes de corrosion [Var99, Jor18].

La corrosion de ce matériaux présent dans la structure des avions est constatée après seulement quelques années de service, différentes formes sont constatées [Etc06]. La dégradation peut se faire en surface comme elle peut aller au cœur d'une pièce selon différents processus (corrosion par piqûres, corrosion inter granulaire, corrosion feuilletante) [Pay01]]. Dans le dernier cas sa détection n'est pas forcément évidente et peut rester inaperçu jusqu'au stade de détérioration d'une pièce. Les répercussions d'un tel phénomène peuvent être très graves pour la sécurité aéronautique.

Dans cette optique, on se propose dans ce travail de thèse d'élaborer des couches de revêtements protecteurs afin d'améliorer les propriétés de surface de l'alliage 2024. Notre choix s'est porté sur deux procédés d'élaboration : par projection thermique de deux aciers et par dépôts auto catalytiques d'alliages de nickel. L'élaboration et la caractérisation de ces dépôts constituent l'objectif de ce travail.

Le chapitre I présente une synthèse bibliographique permettant de faire d'exposer les connaissances sur les différents points relatifs à ce travail. Une première partie de ce chapitre traite des alliages de la série 2024, des films passifs et du mode de corrosion de cet alliage. La seconde concerne des procédés d'élaboration par projection thermique et par voie chimique auto catalytique, ainsi que des propriétés des dépôts d'alliages de nickel.

Le chapitre II est consacré à la présentation de l'ensemble des protocoles expérimentales réalisés, des matériaux utilisés, des procédés et des conditions opératoires mis en œuvre lors d'élaboration des revêtements, des méthodes de caractérisation microstructurale et des techniques électrochimiques.

Introduction générale

Dans le chapitre III, on a présenté l'étude structurale des dépôts réalisés par projection thermique ainsi que l'étude de leur comportement à la corrosion et l'influence des sous couches d'accrochage sur les propriétés finales du matériau.

Le chapitre VI présente les résultats inhérents aux couches préparées par voie chimique auto catalytique du point vue microstructure, composition, résistance à la corrosion et duretés.

Des conclusions partielles sont données à la fin de chaque chapitre. Les points forts de l'étude sont rappelés dans la conclusion générale.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

L'étude bibliographique constitue la première étape de compréhension des principes généraux. Elle vise en premier lieu, de présenter les alliages de la série 2000 et les propriétés plus particulièrement le matériau de l'étude, à savoir, l'alliage 2024. Une seconde partie est consacrée aux revêtements d'alliages de nickel, aux mécanismes entrant en jeu lors de l'élaboration et aux facteurs influençant les procédés de mise en œuvre. Enfin, une dernière partie présente les principaux résultats bibliographiques concernant ce type de revêtement, leurs propriétés les plus communément associées ainsi que le rôle des couches dans la protection des alliages d'aluminium.

I.2 Les alliages d'aluminium

L'aluminium est un métal blanc argenté malléable, de masse volumique $2,7 \text{ g/cm}^3$, qui fond à 660 °C et bout à 2056 °C . Très répandu dans la nature, puisqu'il représente 8 % de l'écorce terrestre, l'aluminium est extrait essentiellement de la bauxite et des latérites. L'aluminium, dont la production industrielle a commencé au début du siècle seulement, est devenu le métal le plus utilisé après le fer et l'acier. Cependant, ce métal arrive en seconde position dans l'utilisation des matériaux métalliques. Il doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable [Var99] : faible densité, bonnes conductivités, thermique et électrique, proches de celles du cuivre, résistance à la corrosion, aptitude aux traitements de surface et facilité de mise en œuvre et de recyclage.

L'aluminium pur à 99,5% et plus a de faibles propriétés mécaniques. L'addition d'éléments d'alliages associée à des traitements thermiques adaptés permet d'améliorer considérablement les caractéristiques mécaniques de l'aluminium tout en préservant sa faible masse volumique initiale [Bar02]. C'est pour cela que les métallurgistes ont élaboré des nuances d'alliages en y incorporant des éléments capables de s'allier avec l'aluminium [Var99]. Les recherches menées dans le secteur de la métallurgie de l'aluminium, portant sur la composition, les gammes de transformation et les conditions des traitements thermiques ont abouti à proposer une large palette d'alliages qui ont été classés selon l'élément d'addition en huit séries et en deux grandes familles selon le mode de durcissement (tableau I.1). La première famille, à durcissement par écrouissage est composée des séries 1000, 3000, 5000 et 8000. La deuxième à durcissement structural, comporte les séries 2000, 4000, 6000 et 7000.

Tableau I.1 : Famille d'alliages d'aluminium

	Série	Elément d'alliage	% massique	Eléments d'addition possible
Durcissement par écouissage	1000	Aucun	-	Cuivre
	3000	Manganèse	0,5 – 1,5	Cuivre – magnésium
	5000	Magnésium	0,5 – 5	Manganèse - chrome
	8000	Fer et silice	Si : 0,3 – 1 Fe : 0,6 - 2	Nickel
Durcissement structural	2000	Cuivre	2 – 6	
	4000	Silicium	2 - 6	
	6000	Magnésium et silicium	Mg : 0,5 – 1,5 Si : 0,5 – 1,5	Silicium – magnésium manganèse
	7000	Zinc et magnésium	Zn : 5 – 7 Mg : 1 - 2	Cuivre

I.3 Série 2000 et Alliage 2024 :

Le système aluminium-cuivre a été l'un des premiers à être industriellement exploité sous l'appellation « duralumin » qui a été, pendant longtemps, la dénomination commerciale et usuelle des alliages d'aluminium à 4 % de cuivre de la famille 2000. La solubilité du cuivre, dans l'aluminium à l'état solide décroît de 5,7 % depuis la température eutectique de 547 °C jusqu'à la température ambiante où elle n'est plus que de 0,5 % [Bor42] (Figure I-1).

L'alliage 2024 peut se présenter soit sous forme de tôle mince le plus souvent plaquée, soit sous forme épaisse (limitée à 80 mm), soit sous forme de profilé filé. L'addition du cuivre améliore les caractéristiques mécaniques de l'aluminium [Dix98 et Asa06] mais diminue de façon notable sa résistance à la corrosion. La tolérance de l'alliage 2024 au dommage fait qu'il soit utilisé dans les structures des avions.

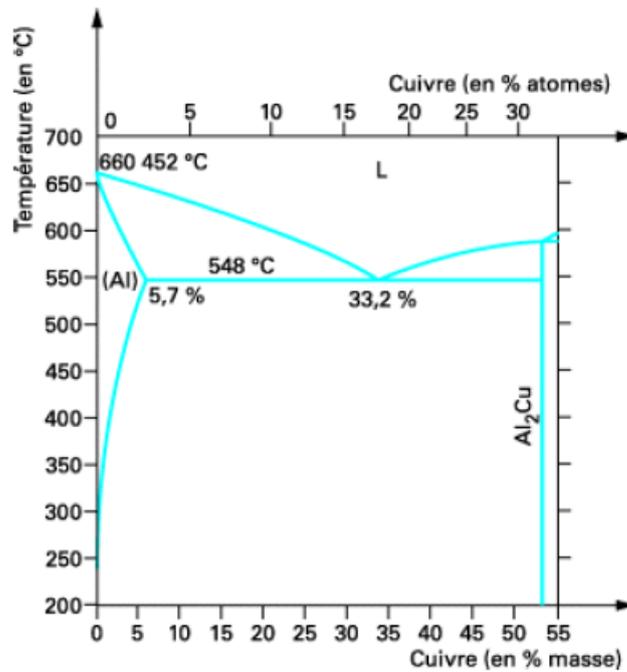


Figure I.1 : Diagramme binaire Al – Cu [Bor42]

I.4 Corrosion de l'aluminium

Parmi les nombreux avantages de l'aluminium et de ses alliages, leur excellente résistance à la corrosion généralisée. La résistance à la corrosion de ce matériau dans l'eau pure peut être caractérisée en première approximation par le diagramme de Pourbaix ou diagramme potentiel-pH à 25 °C (Figure I.2).

L'aluminium apparaît comme un métal peu noble puisque son domaine d'immunité se situe à des potentiels largement en dessous de la plage de potentiel du domaine de stabilité de l'eau et ne peut être atteint naturellement en solution aqueuse. Ainsi, selon le pH, trois cas peuvent se présenter. Pour des pH inférieurs à 4, l'acidité de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al³⁺ selon la réaction (I-1) alors que pour des pH supérieurs à 9, il se dissout sous forme d'ions AlO₂⁻ selon la réaction (I-2) [Var99] :



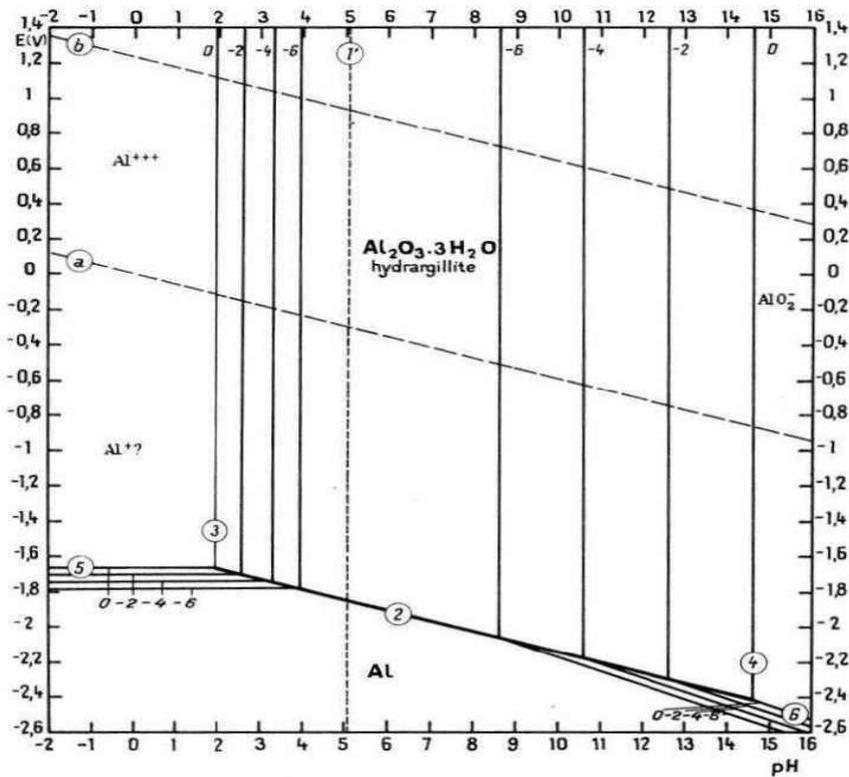


Figure I.2. Diagramme d'équilibre potentiel pH du système aluminium – eau à 25 °C [Pou 63]

Dans les deux cas, la dissolution du métal s'accompagne d'une décomposition de l'eau avec un dégagement gazeux d'hydrogène [Pou63]. Pour des pH compris entre 4 et 9, l'aluminium se recouvre d'une fine couche d'oxyde Al_2O_3 de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur. Cette couche confère au métal un caractère passif qui est à l'origine de l'excellente résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium. Toutefois, la nature et la protection apportées par cette couche passive sont fortement liées aux conditions extérieures (temps d'immersion, pH et température). Exposée à l'air, elle est amorphe et n'est pas hydratée. Au contact de l'eau, elle peut se présenter sous deux formes : la böehmite liée à une molécule d'eau ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlO}(\text{OH})$), l'hydrargillite et la bayérite toutes deux combinées à trois molécules d'eau ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Ces dernières se forment par vieillissement de la böehmite au contact de l'eau et constituent les films les plus stables en solution aqueuse [Pou63]. La Figure I-3 donne une représentation schématique de la formation du film par déprotonation de l'eau. L'énergie libre de cette réaction d'oxydation, -1675 kJ, est l'une des plus élevées qui soit, ce qui explique la très grande réactivité de l'aluminium vis-à-vis de l'oxygène. Le rôle prépondérant de ce film d'oxyde est connu depuis 1896 [Ric96].

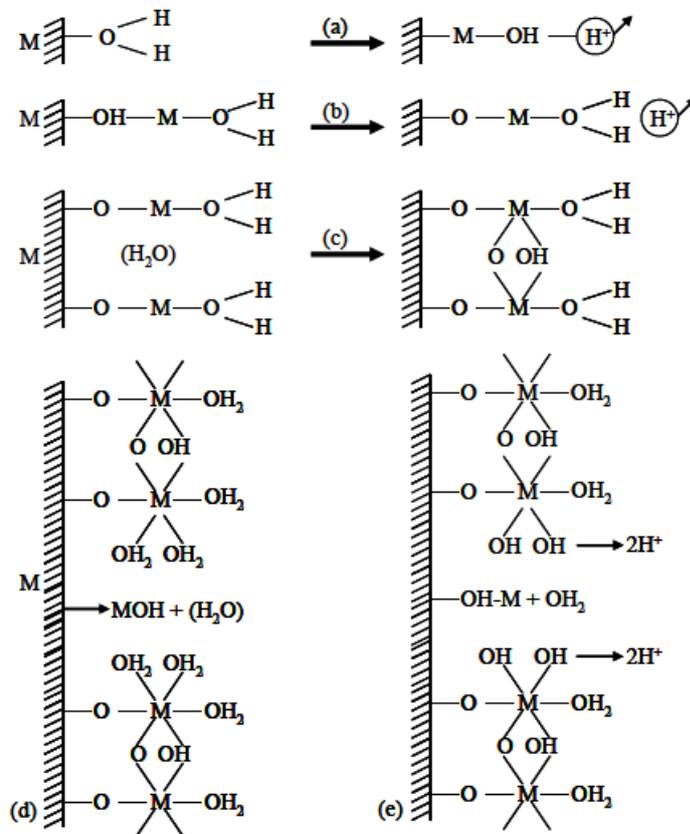


Figure I.3 : Représentation schématique de la formation du film de Al_2O_3 par déprotonation de l'eau : (a) dissolution d'un cation et déprotonation (b) répétition du processus (c) pontage entre sites voisins (d) film partiellement formé (e) film consolidé par déprotonation et formation d'un pont au point de dissolution facile. Le résultat est un film moins hydraté [Dab94].

Le film mince qui recouvre l'aluminium contient habituellement un nombre important de défauts mécaniques [Tho82] ($10^4/cm^2$), le plus souvent sous forme de microfissures [Tho82]. Le film d'oxyde s'hydrolyse en milieu humide. De ce fait, l'aluminium est habituellement protégé par une couche double d'oxyde : une couche d'oxyde anhydre et amorphe côté métal et une couche d'oxyde hydratée côté environnement. La couche hydratée est moins protectrice que la couche anhydre. Cette perte de protection sera automatiquement compensée par une oxydation du métal formant une couche d'oxyde plus épaisse correspondant au nouvel équilibre entre le métal et l'environnement humide.

I.4.1 Corrosion de l'alliage 2024

La spécificité des alliages de la série 2XXX réside dans une résistance mécanique élevée obtenue après un processus de durcissement structural. Les propriétés mécaniques sont significativement augmentées, notamment dans le cas des alliages appartenant aux séries 2XXX et 7XXX, lorsque le traitement thermique est adapté [Bar02]. Lors du durcissement structural de l'alliage 2024, la formation de multiples hétérogénéités, n'ayant pas la même composition chimique que la matrice, provoque un micro couplage galvanique due à la différence de potentiel existant entre la matrice et les intermétalliques (figure I.4). Les phases moins nobles que la matrice se dissolvent en formant une cavité. Les phases plus nobles que la matrice jouent le rôle de cathodes entraînant la dissolution de la matrice environnante, ce qui peut conduire au déchaussement de la particule et donc à la formation d'une cavité.

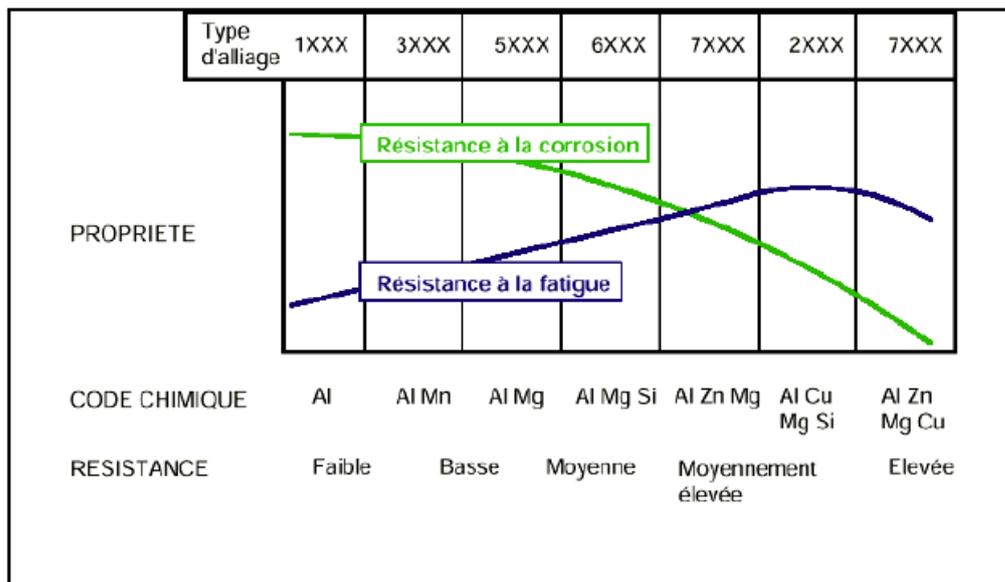


Figure I.4 : Effet des éléments d'addition sur la résistance à la corrosion et à la fatigue des alliages d'aluminium [PAY01]

La morphologie et le comportement en corrosion de ces composés intermétalliques dans l'alliage 2024 sont très différents :

- Les particules Al_2Cu sont de forme irrégulière et de petites tailles, d'environ $1\mu m$ de diamètre. Elles se situent préférentiellement au niveau des joints de grains. Elles sont cathodiques par rapport à la matrice [Wei98]. Ainsi, la zone pauvre en cuivre adjacente à ces précipités va se dissoudre préférentiellement dans un milieu corrosif.
- Les particules intermétalliques grossières ($>10\mu m$) riches en fer Al-Cu-Mn-Fe-(Si), provenant de la solidification, sont cathodiques par rapport à la matrice d'aluminium

[Cam02; Che96a ; Gui99; Lia99] lorsqu'il y a corrosion, c'est la matrice autour qui est dissoute (figure I.5). Une différence de potentiel de 150 à 180 mV a été mesurée entre la particule et la matrice [Cam02]. De plus, des dépôts nodulaires de cuivre ont été observés sur ces particules [Che96a]. Ceci confirme leur comportement cathodique, qui entraîne la réduction des ions Cu^{2+} dissous dans la solution.

- Les phases Al_2CuMg sont sphériques et régulières avec une taille plus importante allant de 5 à 10 μm de diamètre. Elles germent préférentiellement aux joints de grains et ont un comportement électrochimique moins bien défini. Anodiques vis-à-vis de la matrice [Wei98], elles deviendraient cathodiques au cours de leur dissolution [Gui99]. Des mesures de potentiel libre sur des alliages-modèles montrent en effet, que le potentiel de la phase S (Al_2CuMg) évolue au cours du temps : anodique par rapport à la matrice, il devient cathodique [Li, 2005]. Plusieurs mécanismes sont évoqués:
 - Le « dealloying » : dissolution sélective de l'aluminium et du magnésium qui, en laissant le cuivre, rend la région cathodique [Che96a ; Gui9 ; Sha03 ; Wei98] ;
 - La redéposition du cuivre [Wei98] ;
 - La présence de bi-particules Al-Cu-Mn-Fe à coeur et Al-Cu-Mg en peau [Cam02] pour des trempes non immédiates après la mise en solution (délais de 54 s). Il semblerait que pendant le passage à l'air libre, les particules Al-Cu-Mg se dissolvent, puis le cuivre et le magnésium diffusent et précipitent à l'interface entre les particules Al-Cu-Mn-Fe et la matrice.
 - La présence d'une zone dénudée en précipités autour de la particule, anodique par rapport à la particule et à la matrice [Gui99] ;
 - La réduction cathodique associée à la dissolution de la particule Al-Cu-Mg alcalinise les bords de la piqûre, ce qui entraîne leur dissolution [Zhu03].

En observant les particules au MEB avant et après corrosion, on relève que la taille des piqûres est toujours supérieure à celle des particules, ce qui revient au final à considérer qu'elles ont toujours un comportement cathodique par rapport à la matrice, quelle que soit leur nature chimique. Des dépôts de cuivre sur les particules « anodiques » et « cathodiques » ont également été observés, montrant que toutes les particules tendent à se comporter de la même manière, c'est à dire cathodiquement [Che96].

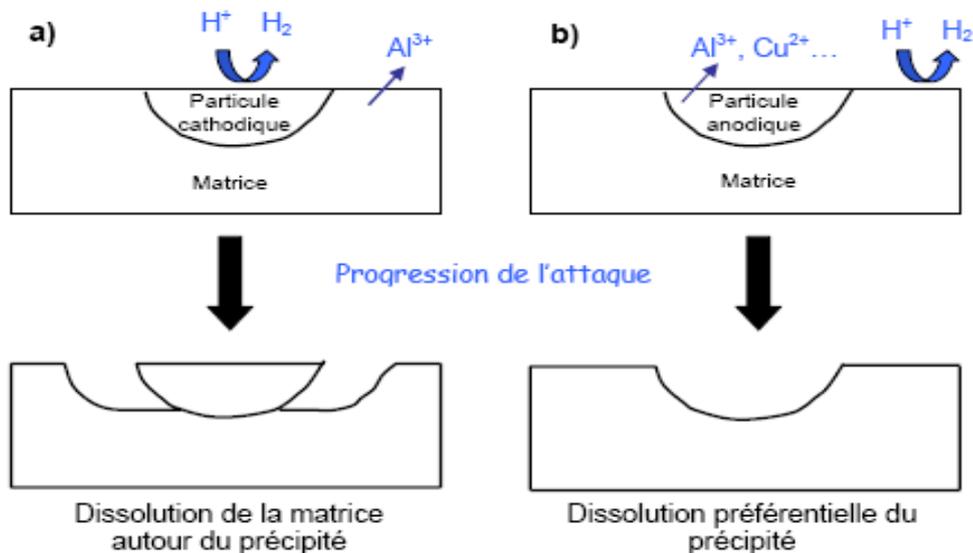


Figure I.5 : Représentation de l'interaction particule/matrice pour une particule

a) cathodique et b) anodique [Per07]

I.4.2 Corrosion généralisée ou uniforme

L'attaque uniforme ou la corrosion généralisée se caractérise normalement par une réaction chimique ou électrochimique qui se poursuit uniformément sur toute la surface exposée. Le métal devient plus mince et éventuellement se détruit. Dans les liquides, cette forme de corrosion comporte une réaction d'oxydoréduction. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus ou moins régulièrement sur la totalité de la surface du métal.

I.4.3 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée. Quand l'anode ou la zone anodique se limite en un seul point, la corrosion s'installe à cet endroit et il en résulte une pénétration profonde à travers celle-ci. Cette forme d'attaque est fréquemment associée à la rupture du film passif formé par un oxyde mince, souvent dans des milieux contenant des halogénures [Sut01]. Ce type de corrosion a lieu dans des milieux naturels (tels que l'eau de mer) à des pH neutres (figure I.6) et si l'amorçage du processus est connu, il n'en demeure pas moins que le processus est complexe.

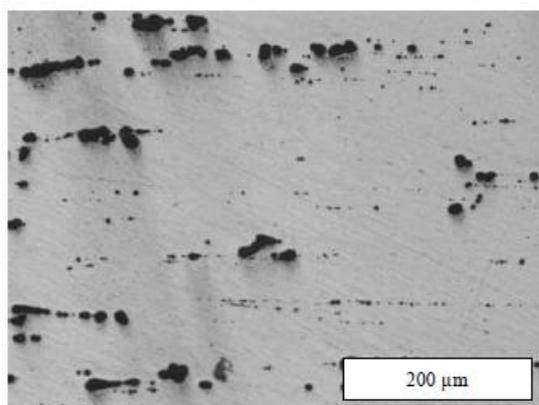


Figure I.6 : Corrosion par piqûres de l'alliage 7075 T7351, après 2 h d'immersion dans une solution 0,1 M de Na₂SO₄ + 0,1 M de NaCl [Yes12].

I.4.4 Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont mis en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode. Les alliages qui présentent des différences de potentiels électrochimiques liées à des hétérogénéités de phases sont concernés par cette forme particulière de corrosion. Par conséquent, la forte proportion de particules intermétalliques grossières dans l'alliage 2024 est la source d'activation de nombreux couplages galvaniques. Certains auteurs ont mesuré les potentiels de corrosion des différentes particules intermétalliques (isolées de la matrice) de manière à établir les relations gouvernant les couplages galvaniques dans l'alliage. Ainsi, il s'avère que le potentiel de corrosion des particules de type Al₂CuMg se situe dans la gamme de potentiels allant de -0,94 à -0,88 V/ECS dans une solution contenant des ions Cl⁻ [Sut01, Bir05]. A même concentration en ions chlorure, le potentiel de corrosion de la matrice d'aluminium est généralement plus élevé que celui des particules de type Al₂CuMg, avec pour valeur : -0,85 V/ECS [Zig05] ou encore -0,82 V/ECS [Bir05]. Par conséquent, la différence de potentiel entre la matrice et les particules Al₂CuMg induit un couplage galvanique local où la particule sera l'anode et la matrice sera la cathode. La particule subit alors une dissolution préférentielle. Ce comportement a été vérifié par plusieurs auteurs en milieu neutre ou acide contenant des ions Cl⁻ [Zic05, Buc97, Gui99].

Une dissolution sévère et préférentielle du magnésium et de l'aluminium de la particule donne lieu à un enrichissement en cuivre de celle-ci. Lorsque le temps d'immersion augmente, l'enrichissement en cuivre de la particule induit une augmentation de son potentiel, qui devient alors supérieur à celui de la matrice [Zic05]. Il y a inversion du couplage : les particules résiduelles deviennent alors des sites cathodiques et la matrice adjacente devient anodique. Il en découle donc une forte dissolution de la matrice adjacente aux différentes particules (figure I-7). Ce phénomène a clairement été observé par Guillaumin et Mankowski [Gui 99] lorsque le matériau a été polarisé en présence d'ions Cl^- à un potentiel légèrement supérieur au potentiel de rupture de la phase en question.

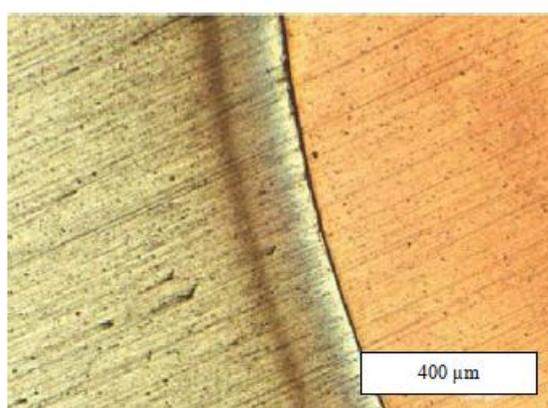


Figure I.7: Micrographie optique de l'interface d'un couple galvanique Al pur / Cu pur après 24 h d'immersion en milieu Na_2SO_4 10^{-3} M [Jor08].

La propagation de la corrosion galvanique dans l'alliage 2024 entraîne une sévère dissolution de la matrice adjacente aux particules intermétalliques de type Al_2CuMg et Al-Cu-Mn-Fe . De plus, certaines études ont mis en évidence la présence d'un dépôt de cuivre localisé à la périphérie de certaines particules de type Al_2CuMg ayant subi une dissolution avancée [Buc97, Gui99, Dim99]. Le mécanisme entraînant la redéposition du cuivre n'est pas encore clairement élucidé. Certains auteurs évoquent la possibilité de la libération de petits fragments de cuivre provenant des particules Al_2CuMg résiduelles, se détachant sous l'action d'une force mécanique locale comme le mouvement de la solution [Buc97, Gui99, Dim99]. Une étude récente propose un mécanisme tout à fait différent. La formation d'une crevasse issue de la dissolution de la matrice adjacente à la particule enrichie en cuivre serait à l'origine de la dissolution du cuivre dans la solution [Jor08]. Le cuivre ionique ainsi libéré pourrait se redéposer au niveau de la périphérie de la particule. Ce dépôt de cuivre est cependant très néfaste pour le matériau puisqu'il a pour effet d'augmenter la surface cathodique et le nombre de sites potentiels de corrosion galvanique [Vic02, Jac05].

I.4.5 Corrosion inter granulaire et intra granulaire

L'alliage 2024 est sensible à la corrosion inter granulaire et aussi à la corrosion intra granulaire induite par la corrosion sous contrainte ou fatigue corrosion [Pau09]. Les nombreux travaux effectués sur le micro couplage galvanique et la dissolution des intermétalliques s'accordent sur leur rôle prédominant des particules intermétalliques, à la fois, sur l'amorçage et sur la croissance des piqûres suivant leur densité et leur distribution. Ainsi, les piqûres s'amorcent sur les nombreuses particules intermétalliques présentes dans l'alliage, formées lors des traitements thermiques. Alors que, la propagation des piqûres dépend de la distribution de ces particules intermétalliques en volume. En revanche, les joints de grains apparaissent particulièrement actifs à cause de la présence d'une zone dénudée en cuivre le long du joint de grains due à la précipitation favorable des intermétalliques au joint de grain.

I.5 Prévention de la corrosion des alliages à base d'aluminium

L'utilisation dans l'industrie d'alliages à hautes caractéristiques mécaniques comme l'alliage 2024, nécessite la mise en œuvre des moyens de protection contre la corrosion efficace pour assurer la durabilité de la structure. En général, plusieurs procédés sont utilisés pour obtenir une protection optimale (figure I.8).

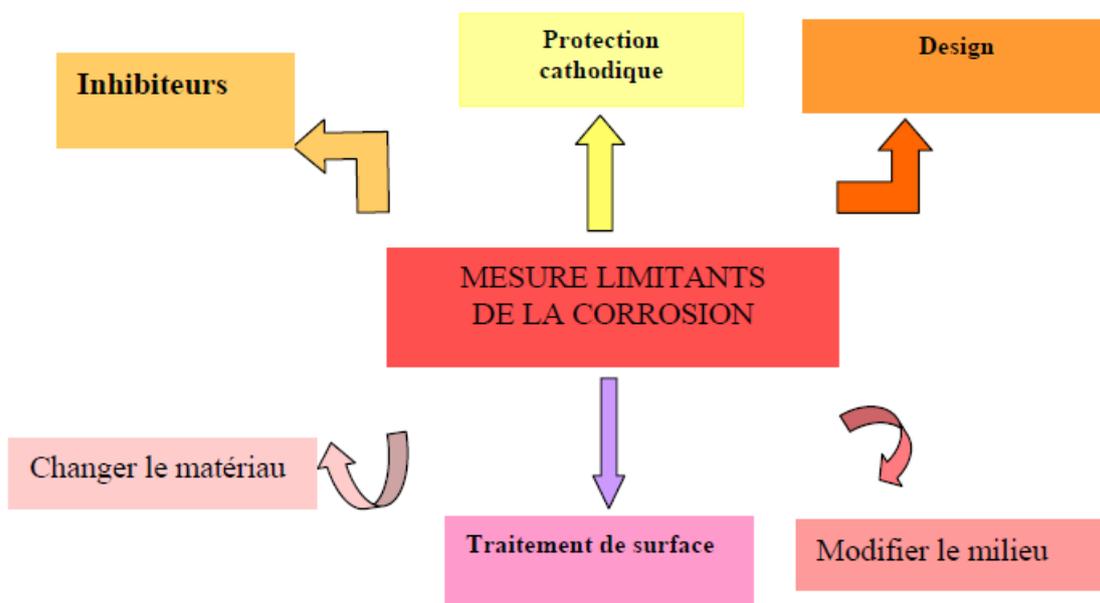


Figure I.8: Moyens de protection contre la corrosion [Jon96, Uhl71]

I.5.1 La conversion électrochimique ou anodisation

L'oxydation anodique est un procédé qui permet d'accroître de manière électrochimique l'épaisseur de la couche d'oxyde naturellement présente à la surface des alliages d'aluminium. [Saf01]. Le principe de l'anodisation est celui de l'électrolyse de l'eau, la solution est rendue conductrice par addition d'un acide, l'aluminium est placé en anode, la cathode est le plomb [Far14]. Lors du passage du courant, trois réactions se font : une partie de l'aluminium est oxydée et forme un oxyde, une partie de l'aluminium entre en solution et de l'oxygène se forme et s'échappe sous forme de bulles de gaz. Tandis que la couche d'oxydes se forme, la résistance électrique de la couche augmente ce qui libère de la chaleur. La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'hydrogène. Alors qu'à l'anode, il y a oxydation de l'eau et formation d'une couche d'alumine Al_2O_3 anhydre et isolante [Kaw02, Per03].

I.5.2 La conversion chimique

La conversion chimique est un traitement visant à développer une couche protectrice à la surface de l'alliage par un processus de nature chimique. Pour les alliages d'aluminium, la formation de cette couche est classiquement obtenue dans des bains acides ou basiques contenant des espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (chromatation) ou PO_4^{3-} (phosphatation) [Bar02]. Par exemple, le traitement Alodine® fait intervenir des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, F^- et un pH acide, et permet de former une couche riche en Cr (+VI) et Cr (+III) à la surface du matériau, conférant une bonne résistance à la corrosion au système [Bro01, Zha02].

I.5.3 Les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons. D'un point de vue électrochimique, un inhibiteur à caractère anodique (ou cathodique) agira préférentiellement sur la réactivité anodique ou cathodique du matériau. De la même manière, un inhibiteur à caractère mixte agira sur les réactivités cathodique et anodique. Les mécanismes d'action des inhibiteurs peuvent être différents selon la nature chimique de la molécule inhibitrice et les conditions expérimentales. On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme [Fia90] : l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, la formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif ou le renforcement d'une barrière préexistante.

I.5.4 Les revêtements

L'un des procédés les plus anciens pour la protection et le prolongement de la durée de vie d'un métal est l'élaboration des revêtements protecteurs, qui peuvent être non métalliques ou métalliques. Les premiers sont de deux types : organiques, engendrant les revêtements en bitume, polymériques, les peintures, les vernis et non organiques tel que l'émail, le ciment et les céramiques réfractaires. Les dépôts métalliques sont aussi divers qui varient allant du simple étamage jusqu'aux dépôts des métaux précieux d'argent ou de dorure [Lan93]. L'application de revêtements organiques nécessite une préparation de surface adaptée. Les peintures offrent une protection barrière importante contre l'environnement extérieur. L'efficacité est durable dans le temps lorsque l'imperméabilité du revêtement et l'adhérence avec le métal sont conservées. Il existe de nombreuses variantes de vernis et peintures applicables aux alliages d'aluminium. Citons entre autres, les peintures en phase aqueuse (hydrodiluable). Ces dernières présentent l'avantage de substituer une partie des solvants par de l'eau. Des travaux récents ont montré que les primaires hydrodiluable, une fois chargés en Cr (VI), offrent de très bonnes propriétés barrières et cicatrisantes [Pen00]. Récemment, des revêtements de type sol-gel ont été proposés en vue de remplacer les primaires chromatisés [Zhe05]. Ces revêtements formés par condensation polymérique d'un précurseur (alkoxyde de silicium), offrent des propriétés barrières prometteuses.

Dans les dépôts métalliques, le choix du métal à déposer, la technique d'élaboration et les paramètres opératoires sont en fonction de l'objectif à atteindre qui est le plus souvent l'amélioration des caractéristiques des surfaces pour accroître leur résistance vis-à-vis de la corrosion et de l'usure, ainsi que leur comportement aux frottements. Des revêtements sont aussi élaborés dans le but d'obtenir un meilleur aspect extérieur [Lan95].

I.6 Les revêtements métalliques auto catalytiques

Beaucoup de travaux ont été effectués pour développer la pratique des dépôts chimiques auto catalytiques. Brenner et Ridell [Pet02] ont été les premiers à rapporter les dépôts catalytiques du nickel et du cobalt à partir de solutions aqueuses des chlorures ou des sulfates de ces métaux sur des surfaces catalytiques. D'autres travaux ont suivi et ont montré les applications de ce processus pour la déposition de métaux purs comme le nickel, le cobalt, le cuivre et l'argent ainsi que de leurs alliages.

Le grand intérêt porté à ce type de revêtements est dû à ses applications prometteuses à grande échelle dans les industries mécanique, chimique et électronique [Apa98].

Les avantages des dépôts chimiques auto catalytiques sont [Pet02, Apa98, Kin98] :

- réaliser des processus réalisable à de basses températures ;
- avoir une grande sélectivité qui permet selon les propriétés voulues du revêtement de codéposer différentes particules ;
- l'auto alignement des particules de façon conformable pour avoir la caractéristique d'un aspect d'ordre ;
- obtenir épaisseurs des dépôts uniformes avec un bon recouvrement des surfaces du substrat ;
- avoir une très bonne résistance à la corrosion ;
- obtenir des propriétés magnétiques et électriques spéciales ;
- réaliser la métallisation d'une large gamme de substrats est possible même pour ceux non catalytiques après activation.
- utilisation de bain avec une très bonne énergie d'initialisation même dans les petits récipients
- pas de circulation de courant ni de problèmes de contact électrique.

Selon la théorie du potentiel mixte de Wagner-Traud [Pet02], les dépôts chimiques auto catalytiques sont des processus qui possèdent un mécanisme électrochimique. C'est la combinaison de deux réactions simultanées, l'une cathodique correspondante à la réduction du métal à déposer et l'autre anodique et correspond à l'oxydation du réducteur. Ces deux réactions ont lieu sur une surface catalytique.

Parmi les métaux candidats à ce processus, il y a le fer, le cadmium, le thallium, le cobalt, le nickel, l'étain, le bismuth, le palladium, le platine, l'or, ...etc.

La réaction amenant au dépôt passe par plusieurs étapes dont la cinétique est gouvernée par plusieurs phénomènes parmi lesquels [Kin98] :

- le transport des espèces réactives dans le liquide ;
- le transport de ces espèces du liquide à l'interface solide-liquide ;
- le transport des espèces adsorbées à la surface ;
- la cinétique de nucléation ;
- la cinétique des réactions électrochimiques qui ont lieu à l'interface solide-liquide

I.6.1 Formulation de la réaction de dépôt :

L'écriture simple des réactions électrochimiques ayant lieu s'établit comme suit :

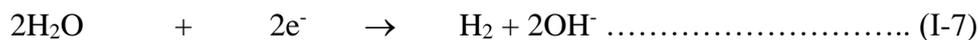


Les potentiels rédox correspondants à ces réactions sont donnés par :

$$E_M = E_{M^{n+}/M}^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \text{Log} \left[\left(M^{n+} \right)_{\text{Libre}} \right] \dots\dots\dots (\text{I-5})$$

$$E_{\text{Red}} = E_{\text{Red/ox}}^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \text{Log} \left[\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right] \dots\dots\dots (\text{I-6})$$

La réduction de l'eau doit être aussi prise en considération



Le potentiel correspondant s'écrit :

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = -2,3 \frac{RT}{F} \text{pH} \dots\dots\dots (\text{I-8})$$

La différence entre le potentiel d'oxydation et celui de réduction $\Delta E = |E_M - E_{\text{Red}}|$ indique le meilleur choix et la bonne adaptation du réducteur relatifs au métal à déposer. Le potentiel à la surface de la pièce à traiter est appelé potentiel mixte, il est situé entre le potentiel (E_M) et ($E_{\text{H}_2\text{O}}$) d'une part et (E_{Red}) d'autre part. Ce potentiel correspond à un équilibre réactionnel, pour lequel, la somme des courants de réduction est égale en valeur absolue au courant d'oxydation du réducteur.

Le potentiel mixte commande la cinétique de la réaction de dépôt. Il est fonction des paramètres opératoires des bains chimiques, les plus importants sont : la concentration de l'ion métallique, la concentration du réducteur, le pH du bain, la température et les concentrations des différents additifs.

I.6.2 Procédé de réduction chimique

En général, la réduction chimique n'est réalisable spontanément qu'en présence de catalyseurs qui sont des métaux doués de propriétés catalytiques. Les différents réducteurs utilisés dans le cas du nickel sont les composés de bore, l'hydrazine et l'hypophosphite.

Les composés de bore sont principalement les borohydrures dans les bains alcalins et le diméthylamineborane dans les bains neutres ou légèrement acides. Le dépôt obtenu est un alliage contenant, en plus du métal à déposer, le bore et est caractérisé par une dureté importante après traitement thermique [Alp87, Der95].

L'hydrazine est utilisée comme réducteur dans les bains alcalins, dans ce cas, le dépôt obtenu est un métal pur caractérisé par une grande résistance à la fissuration surtout aux hautes températures [Jos95].

L'emploi de l'hypophosphite de sodium ou de potassium comme réducteur donne des dépôts contenant du phosphore dont le pourcentage varie en fonction du pH du bain. Certaines caractéristiques dépendent du pourcentage de phosphore présent dans le dépôt, à titre d'exemple, pour un taux massique inférieur à 9 %, le dépôt correspondant est d'une résistance moyenne à la corrosion et d'une bonne résistance à l'usure. Un taux supérieur à 9 % donne une meilleure résistance à l'usure et à l'abrasion [Der95].

L'hypophosphite de sodium est le réducteur le plus utilisé dans les dépôts chimiques métalliques en raison de ses propriétés qui permettent après activation l'obtention des dépôts sur des surfaces isolantes comme les plastiques, le verre et les céramiques [Apa98].

I.6.3 Oxydation de l'hypophosphite de sodium dans la réduction chimique des métaux

Thermodynamiquement, l'hypophosphite est un réducteur très fort sur toutes les gammes de pH. Théoriquement, il a tendance à décomposer l'eau en provoquant le dégagement d'oxygène. Cependant, pour les solutions aqueuses, il est stable, et son pouvoir réducteur ne se manifeste le plus souvent, qu'en présence de catalyseurs (nickel, cobalt, palladium,...). Son oxydation produit du phosphite suivant la réaction :



Caractérisée par le potentiel :

$$E_{(\text{H}_2\text{PO}_2^-)} = -0,504 + 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH} + \frac{2,3}{2F} \text{Log} \left[\frac{[\text{H}_2\text{PO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]} \right] \dots \dots \dots \text{(I-10)}$$

La réduction des sels de cuivre, d'argent, de platine et de palladium se fait sans dégagement d'hydrogène et sans codéposition du phosphore dans le revêtement. Pour le nickel, le dépôt se fait avec dégagement d'hydrogène.

I.6.4 Nickelage chimique à partir de l'oxydation de l'hypophosphite de sodium

Les bains de dépôts chimiques du nickel sont des solutions aqueuses constituées de ce qui suit [Kin98, Cav89]:

1- *les sels de nickel* : se résument dans les sulfates, les chlorures, les sulfamates, les acétates... Ils constituent la source du métal à déposer.

2- *les agents réducteurs* : les plus connus sont l'hypophosphite de sodium ou de potassium, les borohydrures, les aminoboranes et l'hydrazine.

3- *les ligands* : jouant le rôle de complexants et d'agents tampon, rajoutés au bain pour éviter la précipitation d'hydroxydes de nickel ou de cobalt ainsi que de leurs sels basiques.

4- *les stabilisateurs* : sont rajoutés au bain à de très petites quantités ; (de l'ordre du ppm) et sont classés en quatre groupes : anions organiques dipolaires, composés thiourés organiques, les métaux lourds, et les oxyanions.

5- *les exaltants* : sont des agents mouillants ou brillanters qui peuvent avoir un effet diminuant les contraintes internes du dépôt, ce sont des alcools gras et des sulfatâmes aromatiques.

6- *les régulateurs de pH* : pour ajuster le pH du bain qu'il soit acide ou basique.

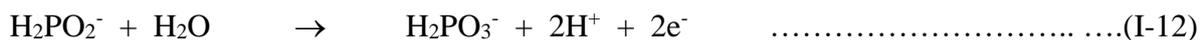
Dans certains dépôts, des particules solides non catalytiques sont rajoutées aux bains dans le but d'améliorer les caractéristiques mécaniques. Dans le cas du nickel, il s'agit du PTFE (polyterfluorure-éthylène), des carbures et du diamant qui est le plus utilisé [Cad66, Zha02].

I.6.5 Mécanisme réactionnel

La réaction globale électrochimique mise en jeu lors de la réduction chimique auto catalytique du nickel par l'hypophosphite s'écrit :



C'est la somme de deux demi-réactions qui sont l'oxydation de l'hypophosphite en phosphite (10) et la réduction des ions métalliques (11) :



La réaction moléculaire dans le cas où les sels de nickel sont des chlorures s'écrit :



Une partie de l'hydrogène réduit s'oxyde selon :



Le phosphore est incorporé dans le dépôt selon la réaction :



Par addition des réactions (I-15) et (I-16), il est possible d'écrire :



I.6.6 Paramètres contrôlant les bains chimiques

Les paramètres qui interviennent dans la procédure de déposition chimique se résument dans les concentrations des différents constituants du bain, la température, le pH et les potentiels rédox. Ces derniers sont fonction des autres paramètres comme l'indique le schéma de la figure I-7 [Jos95]. En général, le potentiel de réduction est inversement proportionnel au pH. Lorsque le pH augmente, le potentiel de réduction diminue, ce qui entraîne l'augmentation du potentiel mixte ; par conséquent, on obtient une grande vitesse de réduction.

Les dépôts chimiques du nickel s'effectuent dans un large domaine de pH, sa valeur varie en fonction du type de bain, de la concentration de ses constituants et des ajouts effectués [Cav89].

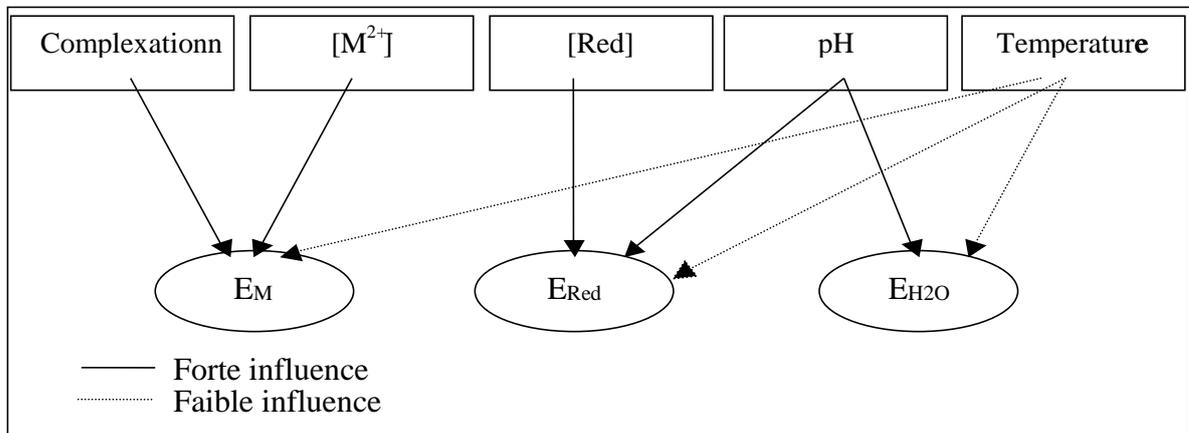


Figure I.9 : Influence des différents paramètres du bain sur le potentiel de Nerst [Jos95]

Le pH a une influence primordiale sur le taux de phosphore présent dans le dépôt [Cad66].

La température a une grande influence sur la cinétique des dépôts chimiques et à un moindre effet, sur le potentiel mixte qui augmente légèrement avec la température. Il n'existe pas généralement de dépôts chimiques de nickel ou de cobalt en dessous d'une température de 40 °C [Das96].

La vitesse de déposition augmente avec la température pour le nickel comme pour le cobalt de façon exponentielle [Kin98]. A partir d'une température de 90°C, le bain de nickelage devient instable et il y a réduction du nickel dans la solution. La vitesse de déposition optimale est de 80 °C.

En maintenant le pH et les concentrations des constituants du bain constants, il a été trouvé que lorsque la concentration de l'hypophosphite est faible, la vitesse de dépôt du nickel en dépend linéairement sur toute la gamme de pH, à des concentrations plus élevées, cette vitesse diminue [Ca66].

Selon la réaction moléculaire pour le dépôt chimique auto catalytique du nickel, il faut trois molécules d'hypophosphite pour déposer simultanément une molécule du métal, une molécule de phosphate et pour réduire 1,5 molécule d'hydrogène [Kin98] ; on définit l'efficacité de l'hypophosphite du point de vue stœchiométrique de la réaction par :

$$\frac{\text{Nombre de mole du métal à déposer} + (3 / 2) \text{ nombre de mole de phosphore à déposer}}{\text{Nombre de mole d'hypophosphite utilisé}}$$

Dans un bain acide 30 à 40 % de l'hypophosphite est utilisé pour la réduction du nickel, ce taux augmente de façon significative avec le pH jusqu'à atteindre 50 % [Cav89].

Les complexant sont toujours rajoutés aux bains de dépôts chimiques, ils diminuent le potentiel de réduction du métal selon la réaction [22] :



$$E_{eq} = E_{ML_m/M}^o + \frac{2,3RT}{nF} \text{Log } B_m + \frac{2,3RT}{nF} [M^{n+}] \dots\dots\dots (I-19)$$

où

$E_{ML_m/M}^o$: le potentiel de réduction de la réaction ;

n : le nombre d'électrons mis en jeu ;

B_m : constante de stabilité du complexe.

Les complexant ont pour rôle, dans le bain, d'éviter la précipitation du métal à déposer sous forme d'hydroxydes ou de sels basiques. Ils ont aussi un effet tampon et font croître la durée de vie des bains.

Dans les bains basiques, les complexant les plus utilisés sont les sels d'ammonium, l'ammoniaque et les pyrophosphates.

La glycine et l'ammoniaque ont aussi un effet tampon avec l'acide borique. Les citrates sont des complexant forts, leur ajout dans le bain diminue considérablement la vitesse de réduction.

I.7 Elaboration de dépôts de nickel métalliques sur aluminium - Etudes précédentes

Les dépôts de nickel ont été élaborés sur substrats d'aluminium pour divers objectifs: améliorer la résistance à la corrosion, l'usure et le comportement en fatigue, augmenter la conductivité électrique et même pour la décoration. La combinaison entre la légèreté de l'aluminium et les propriétés des dépôts de nickel ont permis le remplacement de l'acier et d'autres substrats par l'aluminium revêtu de nickel auto catalytique.

L'aluminium a une grande affinité avec l'oxygène. Lorsqu'il est exposé à l'air, une oxydation directe cause la formation spontanée d'un d'oxyde à sa surface. L'élaboration d'un revêtement sur substrat d'aluminium présente une grande difficulté à cause de la couche barrière tenace d'oxydes qui empêche toute adhérence [Kha07]. Afin de remplacer ce procédé, des études ont été menées pour la réalisation de revêtements métalliques sur différents alliages d'aluminium. Hu et Al [Hu14] ont déposé des couches Ni-P pour une métallisation ultérieure par du Ni-P et du Ni-W-P auto catalytique. Des dépôts de Ni-Co-P ont été réalisés directement sur alliages d'aluminium dans une solution alcaline [Vot15]. Des dépôts auto catalytiques du type Ni-P-X (X : Cu, Co,W,Mo,SiC) ont été réalisés avec ou sans procédé de zincage [You02, Bai08, Voj09, val05]. Alors que des études sur les dépôts Ni-Zn-P [Bou99, Vee04, 20] sur substrat d'acier ont été réalisées, par contre, peu d'études ont été réalisées sur les couches Ni-Zn-P sur substrat d'aluminium [Cho15].

Les difficultés majeures pour l'élaboration de dépôts de nickel sur aluminium sont [Bau02]:

- La couche d'oxyde naturel doit être éliminée. La surface de l'aluminium qui devient chimiquement active peut réagir avec les ions métalliques présents dans la solution. Une mauvaise adhérence en résulte.
- Vu l'action galvanique de l'aluminium, les revêtements métalliques doivent être exempts de toutes imperfections ou discontinuités afin d'éliminer l'initiation de processus de corrosion galvanique.

I.8 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les alliages d'aluminium en général et l'alliage 2024 en particulier. Cet alliage qui possède d'excellentes propriétés mécaniques n'est pas résistant à la corrosion, ce qui est un inconvénient majeur lors de sollicitation dans des conditions de travail sévères. On a présenté les différents types des alliages 2024 ainsi que les méthodes de protection.

Dans la seconde partie, les différents modes d'élaboration des revêtements ont été abordés, avec les difficultés qui résultent de la présence de la couche d'alumine à la surface de l'aluminium. Des travaux ont été réalisés pour élaborer des revêtements avec ou sans sous couche d'accrochage de zinc. Très peu d'entre elles se sont fait directement sur aluminium. D'après notre recherche bibliographique, il n'y a pas eu de dépôt auto catalytique Ni-Zn-P élaborés directement sur alliage d'aluminium encore moins sur l'alliage 2024.

Chapitre II

PROCEDURES

EXPERIMENTALES

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter les procédés d'élaboration des différentes couches protectrices réalisées et nous allons donner un bref descriptif des différentes techniques de caractérisation ayant servi à analyser les couches élaborées. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque méthode, mais seulement de donner les grandes idées et les modes opératoires propres à chacune des techniques utilisées ainsi que les principaux renseignements que l'on peut obtenir.

Les caractérisations microstructurales et chimiques de la couche d'oxyde ont été réalisées en utilisant la microscopie optique (MO) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces dernières seront complétées par de la micro dureté Vickers.

Un complément d'informations sera additionné concernant les techniques électrochimiques qui nous permettront d'évaluer le comportement à la corrosion des différents matériaux.

II.2 Substrat étudié

Le matériau étudié est un alliage d'aluminium de corroyage à durcissement structural de la série 2000. L'élément d'alliage principal est le cuivre dont la teneur est d'environ de 4 % massique. Les autres éléments d'alliage, dont la teneur est significative sont le magnésium, le manganèse, le silicium et le fer. Le matériau est désigné par AU4G (norme AFNOR) ou 2024 (norme ASTM). La composition nominale est résumée dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage 2024

Éléments	Cu	Fe	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
Alliage normalisé	3,5 -4,5	Max 0,7	0,2 - 0,8	0,4 - 1	0,4 - 1	0,25	0,1	traces	reste
Alliage étudié	4,64	0,478	0,840	0,783	0,806	0,061	0,04	0,077	reste

II.3 Préparation de la surface

Avant d'entamer l'élaboration des revêtements protecteurs à proprement dit, un certain nombre d'opérations préliminaires de préparation de surface est nécessaire. Les échantillons ont été simultanément dégraissés et décapés dans les bains présentés ci-dessous :

II.3.1 Dégraissage

Cette opération est utilisée pour l'élimination des salissures, huiles et graisses qui se trouvent en surface. La solution dégraissante est à base de soude, de bicarbonate de sodium et de phosphate trisodique. En plus des composés tensioactifs, des agents complexants sont additionnés, dont l'action est de minimiser l'effet néfaste de la dureté de l'eau. Le dégraissage a été effectué dans un bain alcalin dont la composition est la suivante [Wer95, Wrz92] :

- Soude caustique.....10 à 15g/l
- Phosphate trisodique.....60g/l.
- Carbonate de soude.....30g/l.
- Dodecyl sulfate de sodium1,5g/l.

La température de ce bain est fixée au voisinage de 80°C et le temps de traitement varie en fonction de l'état de la pièce entre 15 et 45 secondes.

II.3.2 Décapage

Bien que le bain de dégraissage ait également une action décapante sur l'aluminium, il est nécessaire d'enlever une quantité significative de métal pour éliminer les oxydes superficiels et se rapprocher de la concentration au cœur de l'alliage. Pour ce faire, on utilise des bains qui travaillent à des températures aux alentours de 50°C, qui sont en général à base de la soude. Le décapage donne lieu à la réaction :



Le décapage alcalin laisse en surface de l'aluminium une surface souillée (des hydroxydes d'aluminium et des éléments d'addition) qui prend parfois une couleur sombre. Il est indispensable, avant de continuer la gamme d'anodisation, de procéder à une dissolution de ces composés (neutralisation ou blanchiment) qui s'effectue en général en milieu acide oxydant. Pour nos échantillons, nous avons utilisé un bain d'acide sulfurique additionné d'un oxydant (acide chromique). La composition des deux bains utilisés dans notre étude, ainsi que leurs conditions opératoires sont résumées comme suit [Wer95, Wrz92] :

II.3.2.1 Décapage alcalin

- Soude caustique.....10 à 15g/l.
- Température.....65°C.
- Durée du traitement3min.

II.3.2.2 Décapage acide

- Acide sulfurique (d = 1,83).....180ml/l.
- Acide chromique.....55 à 65g/l.
- Température.....50 à 65°C.
- Durée du traitement8 à 10min.

Tous les produits chimiques employés dans cette étude sont de qualité analytique. Les échantillons sont rincés vigoureusement à l'eau courante puis à l'eau distillée entre chaque étape.

II.4 Elaboration des couches protectrices

Dans cette étude il a été utilisé deux procédés d'élaboration de revêtement protecteurs vis-à-vis de la corrosion.

Des revêtements par projection thermique à base d'acier inox ont été réalisés sur sous couches en zinc et sous couche en nickel déposées par voie chimique par déplacement.

Et des revêtements de Ni-P et d'alliage Ni-Zn-P ont été déposés par voie chimique par réduction d'hypophosphite de sodium.

II.4.1 Elaboration des revêtements par projection thermique

II.4.1.1 Le procédé de nickelage chimique par déplacement

Le processus de dépôt par déplacement a lieu lorsque le potentiel du substrat est inférieur au potentiel du métal à déposer. La couche superficielle du substrat passe en solution et les ions du métal à déposer sont réduits à la surface de celui-ci jusqu'à recouvrement de la totalité de la surface [Shr94, Wrz92].

Dans un milieu acide contenant des ions chlorures, l'aluminium s'oxyde en donnant lieu à la réaction suivante [Shr94] :



La source du Nickel dans le bain de nickelage testé est le sulfate de nickel. Les ions Ni^{2+} captent les électrons issus de la corrosion d'aluminium, ils se réduisent à la surface du substrat et forment le dépôt de nickel. La réaction mise en jeu est [Shr94] :



Les sous couches d'accrochage de nickel ont été réalisés dans le bain dont la composition est :

- Sulfate de Nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)660 g/l.
- Acide chlorhydrique (HCl)10 ml/l.
- Acétate de plomb (CH_3COOPb)..... $25 \cdot 10^{-4}$ g/l.

La température a été maintenue à 80°C. La durée du traitement a été testée pour maintien de 3, 5, 8 et 10 minutes.

II.4.1.2 Le procédé de zincage par déplacement

La galvanisation de l'aluminium et de ses alliages ne peut être envisagée que dans des milieux fortement basiques, cette limitation résulte du haut potentiel du film passif [Shr94].

En effet, d'une part, la réduction des ions Zn^{2+} à la surface du substrat exige que ce film soit à un potentiel suffisamment négatif pour pouvoir fournir les électrons nécessaires à la réduction. D'autre part, il est impossible, dans un bain de zingage, d'abaisser le potentiel pour oxyder un film d'alumine [Shr94]. A cet égard, et pour réussir la galvanisation de l'aluminium, il faut éliminer la couche d'alumine au lieu de diminuer le potentiel.

Le zingage dans des solutions fortement alcalines passe par deux étapes; la première consiste à la dissolution du film passif d'alumine suivant la réaction [Var99, Shr94] :



La deuxième étape est comme suit ; l'aluminium métallique exposé au bain de zingage, et en présence des ions hydroxydes, il se corrode selon la réaction suivante [Shr94]:



Les électrons issus de cette oxydation servent à la réduction des ions zincates ; produit relativement noble par rapport à l'aluminium contenu dans le bain de zingage. Cette réduction se produit à la surface de l'aluminium conduisant ainsi à la formation du dépôt de zinc [Var99]:



Le dépôt chimique du zinc a été réalisé dans un bain alcalin cyanuré ayant la composition suivante :

- La soude (NaOH)..... 300 g/l.
- L'oxyde de Zinc (ZnO).....75g/l.
- Cyanure de cuivre (CuCN)..... 3g/l.
- Cyanure de potassium (KCN).....80g/l.

II.4.1.3 La projection thermique

Le procédé de la projection thermique consiste à fondre le matériau protecteur au chalumeau ou à l'arc, puis l'accélérer afin qu'il puisse s'étaler sous forme de fines gouttelettes sur un substrat pour y former un dépôt par empilements successifs comme représenté dans la figure II-1[Aud99]. Selon la nature du matériau projeté (poudre ou fil), le type de source d'énergie (flamme ou électricité) ainsi que la technologie utilisée, les processus de projection thermique sont généralement, scindés en trois classes : la projection à la flamme, la projection à l'arc électrique et la projection plasma [Gla67, Afn94].

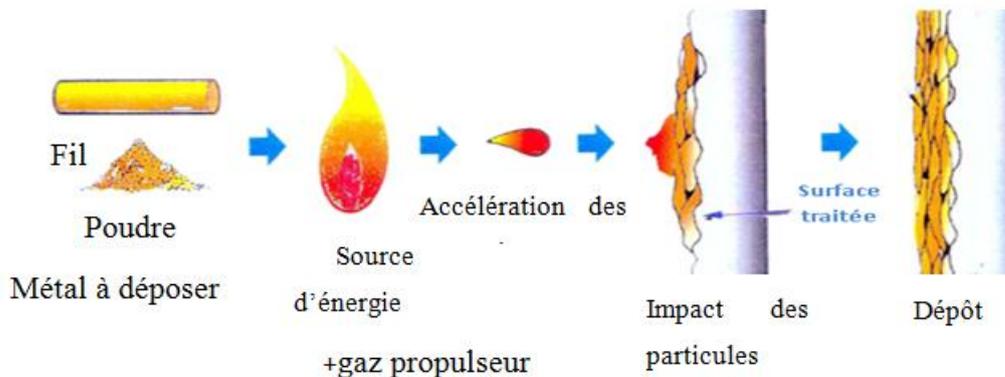


Figure II.1 : Mise en œuvre de la projection thermique [Aud99]

Le principe de la projection par arc électrique utilisé dans l'élaboration de nos revêtements consiste à faire jaillir un arc électrique entre deux fils consommables, un jet d'air comprimé pulvérisant le métal fondu et le projetant sur le substrat.

Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu, sous des tensions d'arc comprises entre 25 et 40V, pour des intensités allant de 100 à 500A. Ils comprennent deux parties :

- Une partie entrainement du fil ;
- Une partie fusion/projection du métal fondu.

L'application d'un courant électrique sur les fils génère un arc électrique qui permet de les fondre (température d'environ 6000°C). Les fils fondus sont alors pulvérisés grâce à un jet d'air comprimé et projetés sur le substrat pour former le dépôt.

La température atteinte et l'énergie cinétique acquise par les particules grâce au jet d'air comprimé (vitesse égale à 250 m/s) permettent des projections avec caractéristiques de dépôts performantes :

- Porosité de 5 à 10% ;
- Epaisseur des dépôts de 0,2 à 0,3 mm ;
- Force d'accrochage : 20 à 40 MPa ;
- Taux horaire de dépôt de 5 à 30 Kg/h.

Les seuls freins à son utilisation résident dans la nature des matériaux à projeter qui doivent être conducteurs électriques et le taux d'oxydation des dépôts relativement élevé en raison du transport des particules grâce à l'air comprimé

L'élaboration des différents dépôts a été réalisée selon les conditions opératoires de projection résumées dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Les conditions opératoires de projection thermique.

Pression de projection	3bars
Tension du générateur	30V
Intensité de courant	100A
Distance de projection	140 mm
Angle de tir diam	90°
Diamètre des fils	1,6 mm

Deux types d'acier ont été déposés par ce procédé dont les compositions ont été données dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Composition chimique des matériaux utilisés dans la projection thermique.

	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo	Fe
	<0.5	0.7	0.01	18	8	<0.5	Reste
	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo	Fe
	0.5	8.1	-	18.5	5.5	-	Reste

II.4.2 Nickelage chimique par réduction

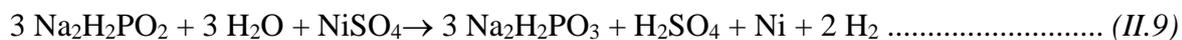
Il est réalisé en employant de l'hypophosphite de sodium comme réducteur. Les réactions électrochimiques mises en œuvre font que le phosphore soit introduit dans le dépôt à des pourcentages allant de 6 à 13%. La réaction globale mise en jeu dans ce cas est la suivante [Ort97] :



Cette réaction est la somme de la réaction de l'oxydation de l'ion hypophosphite en ion orthophosphite et la réaction de la réduction des ions nickel comme indiqué par l'équilibre :



Soit sous forme moléculaire :



La formation de phosphore dans le dépôt est due à la réduction selon :



La forme réduite étant hydrogène naissant qui s'oxyde suivant la réaction:



Par addition des deux réactions, il est possible d'écrire :



La composition des bains est la suivante:

- Sulfate de nickel (NiSO₄.6H₂O).....27 g/l.
- Hypophosphite de sodium (Na₂H₂PO₂ .H₂O)32 g/l.
- Tricitrate de sodium (C₆H₅Na₃O₇).....59 g/l.
- Sulfate d'ammonium (NH₄SO₄)27 g/l.
- Acide lactique (C₃H₆O₃).....100 ml/l.

Le pH de la solution a été maintenu à 10 ± 0.1 avec l'ajout d'une solution 5N de NaOH. La température de traitement est de 80°C pour une durée de 60 mn. L'incorporation du zinc dans les revêtements a été réalisée en rajoutant du sulfate de zinc (ZnSO₄) à raison de 5, 10, 15, 20 et 25g/l en gardant les mêmes conditions opératoires. Les couches élaborées seront nommées NIZ0, NIZ1, NIZ2, NIZ3, NIZ4, NIZ5 respectivement pour des concentrations en sulfate de zinc dans le bain de 0 à 25 g/l

II.5 Caractérisation microstructurale

II.5.1 La microscopie optique et électronique à balayage

L'utilisation du microscope optique est à double effet d'une part, pour examiner la structure de la couche développée sur les substrats et d'autre part, pour mesurer l'épaisseur de la couche.

Un microscope optique "Leitz" est couplé à un logiciel d'acquisition et de traitement d'image. L'épaisseur du film n'est pas visible en observant uniquement la surface, elle ne peut être vue que sur les coupes.

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible. Aussi, l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde, à savoir des électrons, permet d'augmenter le pouvoir séparateur. La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est basée sur le principe de l'exploitation des signaux liés aux interactions entre les électrons primaires de fortes énergies et le matériau [Hag80 ; Sel70]. Un faisceau d'électrons d'énergie E_0 émis par un canon thermoionique (filament de W) frappe la surface du matériau à observer. Cette dernière, sous l'impact des électrons primaires, réagit en émettant différents types de signaux, générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons ;
- Absorption d'électrons ;
- Courants induits ;
- Potentiels électriques ;
- Élévation de température locale ;
- Vibration du réseau.

La figure II.1 illustre l'ensemble des radiations produites simultanément et qui rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse de l'échantillon. En effet, lorsque des électrons pénètrent dans une cible, ils subissent un certain nombre d'interactions avec les atomes de celle-ci dépendant des caractéristiques relatives du faisceau électronique et de la nature du matériau analysé. Les interactions peuvent être :

- Des chocs élastiques qui affectent la trajectoire des électrons sans modifier leur énergie : ils engendrent des phénomènes de rétrodiffusion,
- Des chocs inélastiques qui se traduisent par un transfert d'énergie au matériau : ils conduisent à l'émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger, de photons X

caractéristiques, de rayonnements électromagnétiques dans les domaines d'ultraviolet, le visible et l'infrarouge.

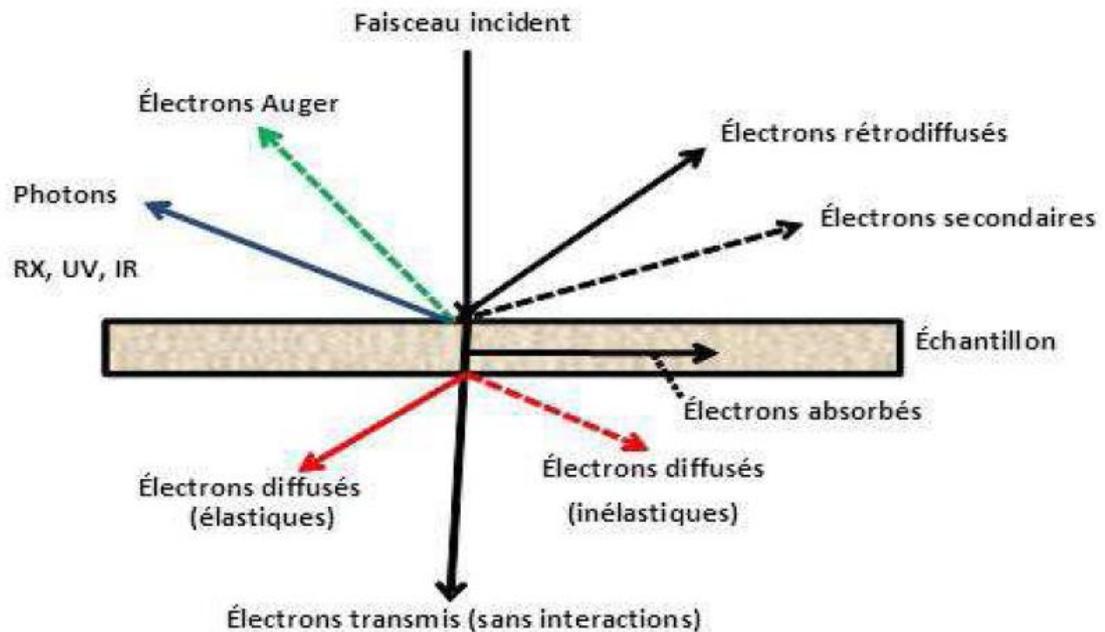


Figure II.2 : Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon [Sel70]

Une détection synchrone entre le balayage du faisceau et les électrons émis par le matériau permet de reconstituer un signal observable sur un écran vidéo. Il en résulte que le contraste des images observées par le SEM est un contraste d'émission d'électrons. Pour un matériau conducteur, les parties claires sur l'image correspondent à des zones de fortes émissions et inversement pour les zones sombres. Les électrons Auger, de très faible énergie, ne peuvent être étudiés que par des SEM équipés d'analyseurs en énergie dans des conditions d'ultra-vide. Dans le cas d'une image en électrons secondaires, une forte émission d'électrons est la conséquence combinée d'un effet de relief (contraste topographique), du numéro atomique moyen élevé possédant un grand nombre d'électrons périphériques (contraste chimique) ou d'un effet de conduction électronique (contraste de charge). Pour une image en électrons rétrodiffusés, le contraste est essentiellement d'ordre chimique [Gab92 ; Fle94].

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier, appelé électron éjecté possédant une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.

Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons, BSE) sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires (SE). Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon de l'ordre de 100 nm. Le taux de rétrodiffusion augmente avec le numéro atomique. Donc, les images en électrons rétrodiffusés donnent une information sur le contraste chimique au sein de l'échantillon avec peu de détails topographiques et une plus faible résolution latérale [Gab92, Fle94].

La microscopie électronique à balayage a été effectuée grâce à deux microscopes : Hitachi, modèle S-3000N et PHILIPS modèle SEM 515. Les observations ont été réalisées dans des conditions standard. La surface des échantillons est balayée par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques accélérés à une tension de 15 KV. La pression dans l'enceinte était d'environ 1×10^{-6} mbar.

II.5.2 La diffraction des rayons X (XRD)

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la « diffusion élastique », ou « diffusion Rayleigh ». Dans la diffusion élastique, les rayons X rebondissent simplement sur le nuage électronique, ils sont diffusés dans toutes les directions de l'espace, en gardant la même énergie et la même longueur d'onde. On peut décrire ceci de la manière suivante : l'onde électromagnétique incidente provoque un déplacement du nuage électronique autour du noyau atomique. Le déplacement oscillatoire du nuage; à une certaine fréquence (dipôle vibrant) provoque la création d'une onde électromagnétique induite à la même fréquence et isotrope à la manière d'une antenne.

Lorsque les rayons X arrivent sur un échantillon, ils sont diffusés par tous les atomes de la cible. En un point de l'espace, il faut sommer les contributions des ondes diffusées par tous les atomes en tenant compte de la différence de phase qui découle du fait que les ondes ont suivi des chemins optiques différents. Il se crée, alors, un phénomène d'interférences (figure II.2). Dans un cristal, les atomes sont ordonnés : à cause de l'organisation régulière du cristal, dans certains endroits de l'espace, les amplitudes des ondes s'annulent (interférences destructives), et dans d'autres, les amplitudes des ondes s'additionnent et l'on a une intensité positive.

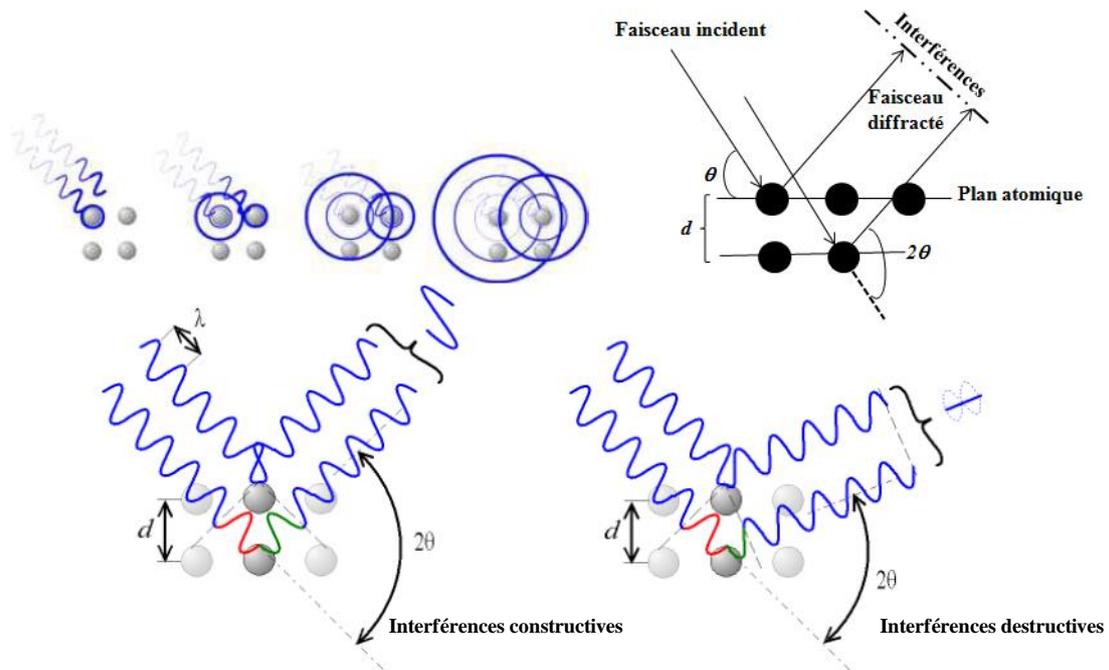


Figure II.3 : Diffraction des Rayons X [Brag28]

Par diffraction des rayons X, il est possible d’obtenir des informations sur les propriétés cristallines d’un matériau, comme le paramètre de maille, la distance inter réticulaire ou encore l’orientation cristalline. D’après la théorie de Bragg et Wulff, le faisceau incident de rayons X de longueur d'onde λ est réfléchi par une famille de plan (hkl) dans le cas où il arriverait sous un angle θ particulier, appelé angle de Bragg [Brag28] tel que :

$$n\lambda = 2.d.\text{Sin}(\theta) \dots\dots\dots (II.13)$$

Avec :

- d : La distance inter réticulaire ;
- θ : Le demi-angle de déviation ;
- n : L’ordre de diffraction ;
- λ : La longueur d’onde des rayons X.

Le diffractomètre offre deux configurations d’enregistrement, dans lesquelles l’échantillon plan est immobile en position horizontale :

- Thêta/thêta (θ - θ) : les bras de la source et du détecteur se déplacent l’un vers l’autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l’échantillon. Cette configuration est utilisée pour des dépôts suffisamment épais pour que la pénétration dans le substrat ne soit pas gênante. Elle permet de repérer l’éventuelle orientation préférentielle d’une famille de plans réticulaires parallèlement à la surface du dépôt.

- Incidence rasante : le faisceau incident reste fixe en faisant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance (figure II.3), équipé d'un monochromateur en graphite, placé entre l'échantillon et le détecteur. Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. La source de rayon X est une anticathode de Cu-K de longueur d'onde de 0,17889 nm sous une tension de 35 kV et une intensité de 40 mA. L'enregistrement a été réalisé en incidence rasante avec un angle de 3° et l'angle d'incidence 2θ varie entre 0 et 62° . Le pas de balayage est de $0,02^\circ$ pour un temps d'acquisition moyen de 18 heures pour l'identification des composés. L'identification des composés cristallins s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Un logiciel de type DIFFRACplus (EVA) permet d'analyser le spectre de diffraction des RX et d'identifier les phases cristallines des échantillons qui n'ont pas subi de préparation particulière.



Figure II.4 :DiffractomètreBruker D8 Adance.

II.6 Caractérisation chimique

En analysant le spectre des rayons X, on peut connaître les types d'atomes présents. L'analyse peut se faire par dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy),

c'est le principe de la microsonde de Castaing, ou par sélection d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy). La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse.

L'analyse chimique par EDX, permet la détection des photons X, réalisée par un détecteur constitué d'une diode de cristal de silicium dopé en lithium en surface ou d'un cristal de Germanium. Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique, et ainsi améliorer la résolution en énergie et donc la résolution spectrale. Le détecteur est protégé par une fenêtre en béryllium pour éviter son givrage lors d'un contact avec l'air ambiant.

A chaque Microscope Electronique à Balayage est associée une sonde de microanalyse EDX, qui permet d'obtenir la répartition pondérale ou atomique des éléments présents sur la surface observée et ainsi de réaliser des cartographies de ces éléments. La tension d'accélération est de 15 kV avec un courant de 40 nA.

II.7 Caractérisation électrochimique

L'étude du comportement à la corrosion et l'évaluation du pouvoir protecteur du film d'oxyde ont été réalisées par les méthodes électrochimiques stationnaires (suivi du potentiel, courbes de polarisation) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

II.7.1 Le suivi de potentiel $E = f(t)$

Lorsqu'un matériau métallique est immergé dans un milieu électrolytique, il tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel désigné par potentiel en circuit ouvert (OCP), potentiel libre, potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon. Ce potentiel est défini par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation et de réduction qui se produisent à la surface du matériau. Le potentiel d'abandon ne peut être connu en valeur absolue, il est repéré par rapport à une électrode de référence.

De plus, le suivi temporel du potentiel de corrosion renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons et sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures

potentiodynamiques ou d'impédances électrochimiques. La valeur du potentiel de corrosion ne renseigne cependant pas sur la cinétique et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion. Pour ce faire, des tracés potentiodynamiques (ou tracé de courbes de polarisation) sont réalisés.

II.7.2 Les Courbes de polarisation potentiodynamiques

Ces courbes sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante. La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. Ces mesures présentent un double avantage, d'une part, lorsque la réaction est gouvernée par un processus de transfert de charges, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation R_p , grandeur inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et donc à la vitesse de corrosion. Cette grandeur est obtenue en mesurant la pente de la courbe $I=f(E)$ autour du potentiel de corrosion. D'autre part, ces courbes permettent de définir certains des mécanismes de corrosion susceptibles de prévaloir (cinétique de transfert, intervention de la diffusion des espèces en solution, phénomènes de passivation, etc.).

Le courant de corrosion est déterminé graphiquement à partir de la courbe $\log I = f(E)$, exprimé en intensité, l'unité de mesure est l'A/cm². Dans la plupart des cas de corrosion, il peut être considéré que la corrosion est contrôlée par le transfert de charge et que les concentrations à l'interface sont voisines de celles au cœur de la solution. La valeur de l'intensité du courant de corrosion (I_{corr}) peut alors être obtenue en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et anodique, jusqu'au potentiel de corrosion (E_{corr}) (figure II.5).

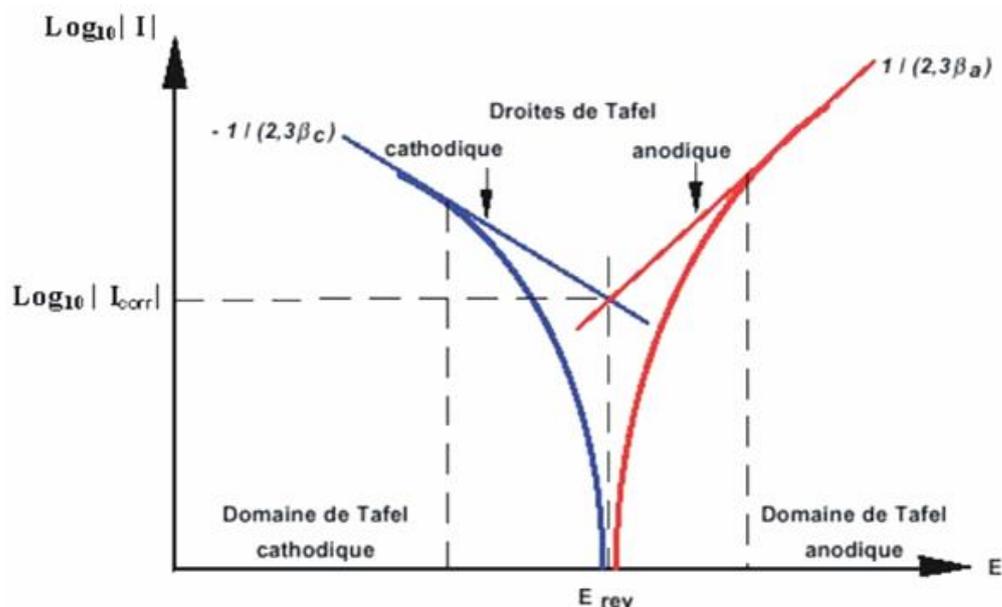


Figure II.5 : Courbe potentiodynamique et droites de Tafel

II.7.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une méthode transitoire qui permet de séparer théoriquement les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution, ainsi que celle de l'électrolyte compris dans l'espace inter électrodes [Gab02].

Cette méthode consiste à imposer un sinusoïdal de fréquence variable (f) et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence (figure II.6).

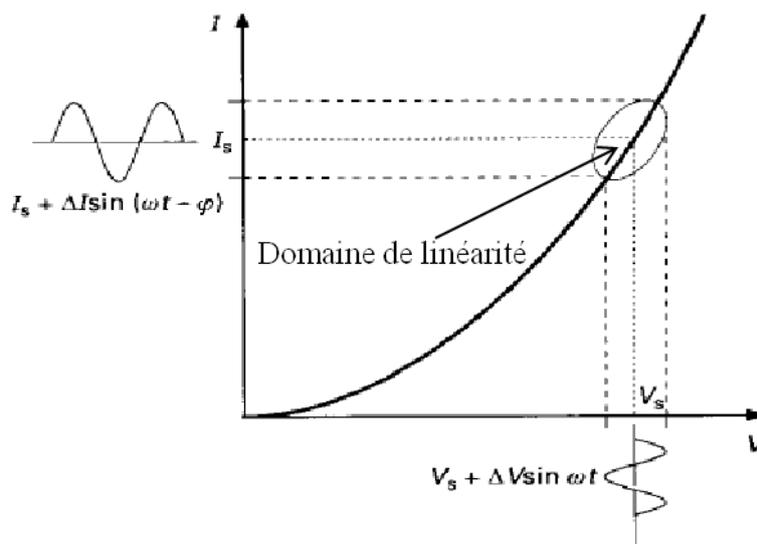


Figure II.6 : Schéma de principe de l'impédance électrochimique [Gab02]

Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = \Delta E \sin (\omega t) \dots\dots\dots (II.14)$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système électrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \dots\dots\dots (II.15)$$

L'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \dots\dots\dots (II.16)$$

$|Z|$ étant le module et φ le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire :

$$Z = \text{Re}(Z) + \text{Im}(Z) \dots\dots\dots (II.17)$$

Son module s'écrit alors :

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2} \dots\dots\dots (II.18)$$

Et son angle de déphasage :

$$\varphi = \arctan \left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \right) \dots\dots\dots (II.19)$$

Deux types de diagrammes peuvent être tracés :

- Le diagramme de Nyquist : consiste à porter dans le plan complexe la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle pour différentes fréquences $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$.
- Le diagramme de Bode : c'est la représentation graphique du logarithme du module ou l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence $|Z| = f(\log f)$ ou $\varphi = f(\log f)$.

Dans certains cas, l'impédance d'un système électrochimique correspond à un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Ce circuit équivalent permet de visualiser le comportement électrique et facilitant la simulation numérique de l'impédance. Sous certaines conditions, ce circuit est composé d'une capacité correspondant à la capacité de la double couche et d'une résistance de transfert de charge qui décrit le comportement de l'interface électrode-solution. Si le courant passe, il faut ajouter une autre résistance qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence. La résistance de transfert de charge est remplacée par une impédance faradique pour le cas de transport de masse et d'absorption. La capacité de la double couche est substituée par une C.P.E. (Constant Phase Element) dans le cas où le centre de l'arc ne coïncide pas avec l'axe des parties réelles mais en dessous, cet écart correspond à une dispersion de fréquence. Dans le cas où le diagramme se compose de plusieurs arcs, le circuit électrique équivalent doit être construit en combinant plusieurs éléments.

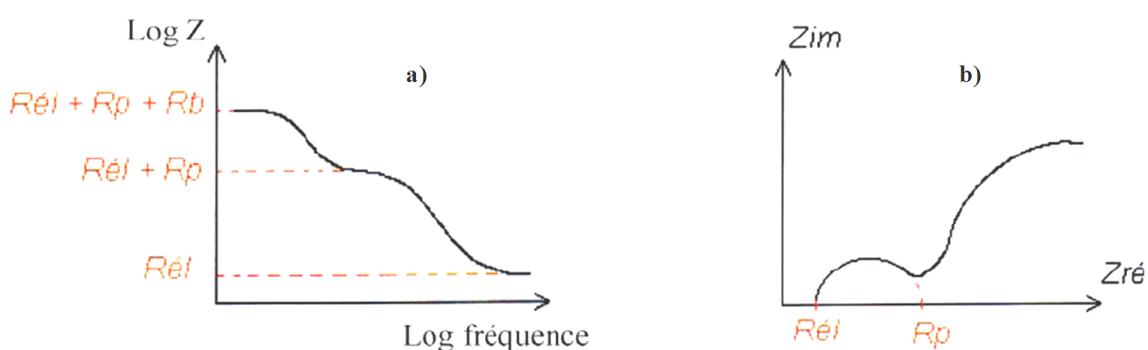


Figure II.7: Exemples de représentation de l'impédance (a) Représentation de Bode, b) Représentation de Nyquist [Hit86]

II.7.4 Cellule électrochimique

Les études électrochimiques ont été effectuées dans une cellule contenant 50mL d'électrolyte, à température ambiante, les électrodes utilisées sont:

- Electrode de référence : Electrode Calomel Saturé (ECS) (Ref);
- Electrode auxiliaire : Electrode en platine;
- Electrode de travail (Substrat revêtu) (ET)

La cellule électrochimique est reliée à un potentiostat VOLTALAB 31 (RadioMeter) et à un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON FRA 1250B. Les mesures électrochimiques sont réalisées dans des conditions de corrosion dans un électrolyte agressif de chlorure de sodium (NaCl à 3,5 %). Les essais d'impédance sont menées à potentiel libre sur un domaine de fréquence [1mHz ; 1MHz]. Les différentes étapes du cycle électrochimique établi durant notre étude sont indiquées ci-dessous :

- Corrosion à potentiel libre
- SIE à potentiel libre après 3 heures d'immersion dans NaCl.

II.8 Caractérisation mécanique

Des essais mécaniques ont été réalisés sur des échantillons dont l'étape est indispensable pour accéder aux grandeurs caractéristiques des matériaux, du module d'Young à la limite d'élasticité, en passant par la ténacité ou la résistance à la fatigue, et ce dans des conditions variables, par exemple de température ou de vitesse de sollicitation.

Les techniques abordées seront : Les essais d'indentations en mesurant la micro dureté Vickers et la nano dureté par indenteur Berkovitch.

L'adhérence du point de vue qualitatif a été évalué par les tests au chocs thermiques.

II.8.1 Essais d'indentation

Les essais d'indentation évaluent la "dureté" du matériau en mesurant la pression de contact pendant l'enfoncement d'un indenteur (pyramidal, conique ou sphérique). La dureté est calculée soit après l'essai, par mesure de la surface de l'empreinte, soit pendant l'essai, par mesure de l'enfoncement de l'indenteur, dans les deux cas en fonction de la charge appliquée.

Les essais de dureté peuvent porter sur des échelles millimétriques à nanométriques, selon le dispositif expérimental utilisé. Les essais classiques sont peu coûteux et selon les applications, ils peuvent être considérés comme non destructifs.

II.8.1.1 Microdureté (Essai Vickers)

L'essai Vickers (pyramide à base carrée) est le plus couramment utilisé. Il consiste à mesurer la taille de la trace laissée par l'indenteur après chargement. L'indenteur de l'essai Vickers est une pyramide à base carrée (figure II.7) dont les faces forment entre elles des angles de 136°. La dureté est le rapport de la force appliquée (en Kgf) sur la surface de contact (en mm²), c'est-à-dire la pression moyenne dans le contact. L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à 1,5 fois la diagonale des empreintes (soit environ 7,5 fois la profondeur d'enfoncement (h) et la distance entre les centres de deux empreintes successives supérieure à 6 fois la diagonale pour éviter l'interaction entre celles-ci. On considère que la valeur de la microdureté est la moyenne de plusieurs mesures de microduretés effectuées sur une seule surface déterminée selon:

$$H_V = \frac{2.P.\sin\left(\frac{X}{2}\right)}{d^2} = \frac{1,854.P}{d^2} \dots\dots\dots(\text{II.20})$$

Avec :

X : l'angle au sommet de la pyramide (X = 136°).

P : la charge en grammes.

d : la moyenne arithmétique des deux diagonales de l'empreinte en micromètres.

L'évaluation de la dureté a été faite selon la norme NF A 03-154 avec le pénétrateur de type Vickers. Ces essais ont été réalisés sous différentes charges sur une machine d'essai de type « HWDM-1 » relié à un ordinateur avec un logiciel d'acquisition d'image "C.A.M.S"..

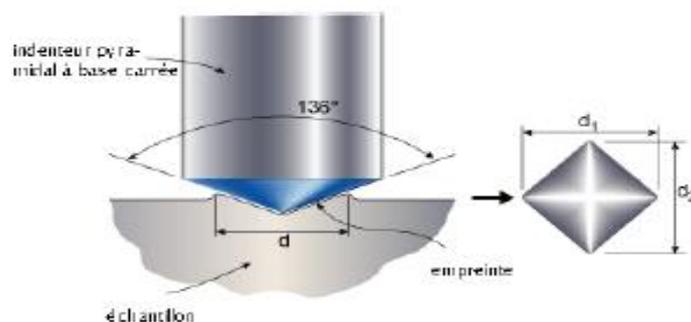


Figure II.8 : Essai de microdureté de Vickers.

II.8.1.2 Nano dureté (indenteur Berkovitch)

La nanoindentation permet d'étudier les propriétés locales des matériaux qu'il s'agisse de films minces ou de matériaux massifs. Des profils de nano-dureté permettent de mesurer l'évolution des caractéristiques mécaniques de la surface.

Le principe de la nanoindentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques.

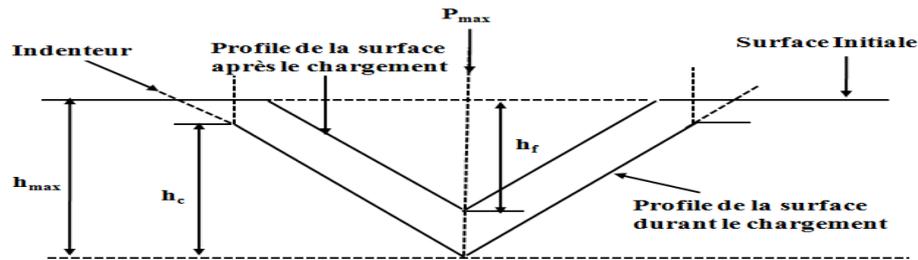


Figure II.9 : Représentation schématique d'une section sous indentation.

Durant un test d'indentation, un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge. Le résultat est une courbe charge-déplacement (figure II.14).

La pointe utilisée sur notre appareillage est une pointe Berkovitch (géométrie pyramidale à base triangulaire).

Les deux principales propriétés mesurées sont le module élastique (E) et la dureté (H) (selon la norme NF EN ISO 14577). Le modèle utilisé pour le calcul du module et de la dureté est celle développée par Oliver et Pharr [Oli04].

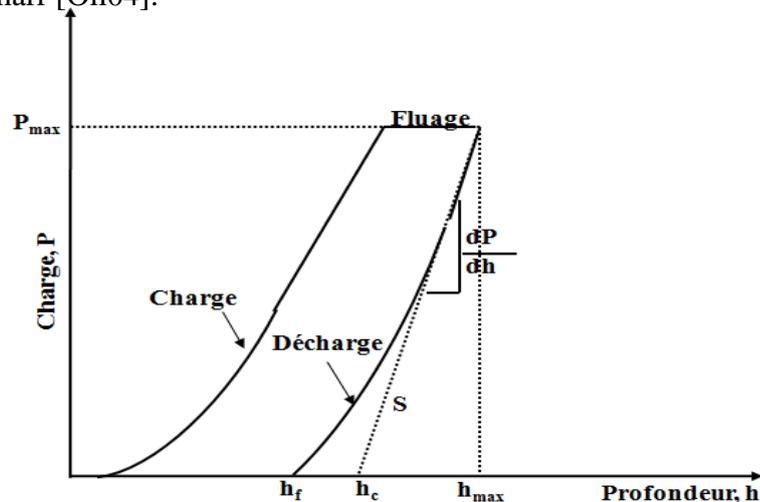


Figure II.10: Donnée du test de nano indentation : a) Courbe de chargement-déchargement classique définissant les paramètres utilisés Par Oliver et Pharr [Oli04].

Il s'agit du modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la nano indentation.

Les différents paramètres représentés (figure II.8 et II.9) sont :

h_{max} : profondeur maximale atteinte,

h_f : profondeur résiduelle après retrait de l'indenteur,

h_R : profondeur déduite de la pente de la courbe au déchargement,

h_c : profondeur de contact utilisée dans le calcul de la dureté de Oliver et Pharr qui se déduit elle-même de h_R .

Pour accéder aux profondeurs h_R et h_c , il faut connaître la pente de la courbe de déchargement. Pour cela, deux méthodes existent. La méthode de la tangente qui permet de calculer h_R , et la méthode d'Oliver et Pharr pour le calcul de h_c .

Le calcul de la profondeur h_R s'obtient par l'intersection de la tangente à la courbe au déchargement calculée au maximum de la charge appliquée, P_{max} , avec l'axe des abscisses, soit :

$$h_R = h_{max} - \frac{P_{max}}{S_u} \dots\dots\dots (II.11)$$

Avec S_u est la tangente à la courbe au déchargement au maximum de la charge appliquée :

$$S_u = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} \dots\dots\dots (II.12)$$

La valeur de la dureté tenant compte de h_R est déduite de la méthode de la tangente.

$$H_{CR} = \frac{P}{26,43.h_i^2} \dots\dots\dots (II.13)$$

Le calcul de h_c a une expression similaire :

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S_u} \dots\dots\dots (II.14)$$

Où la valeur donnée à ε est fonction du type d'indenteur. Pour un indenteur Berkovitch, elle vaut 0,75.

La valeur de la dureté tenant compte de h_c est déduite de la méthode d'Oliver et Pharr [Oli04].

$$H_{CP} = \frac{P}{24,50.h_i^2} \dots\dots\dots (II.15)$$

Il est possible de déterminer le module d'élasticité équivalent E :

$$S_u = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A_C} \dots\dots\dots (II.16)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \dots\dots\dots (II.17)$$

Avec :

E_r : module réduit.

E_i : module de l'indenteur.

E : module de l'échantillon.

ν : coefficient de Poisson.

Il est possible de déterminer par cette technique :

- Le fluage d'un matériau.
- Le travail élastique et le travail plastique.
- La ténacité.

Les essais de nanoindentation ont été réalisés sur un MTS-Nanoindenteur XP system. Les conditions d'essais sont :

- Le coefficient de Poisson : $\nu = 0,3$.
- La profondeur de pénétration maximale : 900 nm.
- La fréquence : 10 Hz.
- La charge maximale : 5 mN.

II.8.2 Evaluation de l'adhérence

L'adhérence du revêtement a été vérifiée par des tests aux chocs thermiques suivant les normes ASTM B733 et ISO 2819 [Wrz92]. L'échantillon est soumis à une température de 250 °C pendant une heure, puis subit une trempe dans de l'eau à la température ambiante. L'apparition de cloques ou de poches met en évidence une mauvaise adhérence.

II.9 Conclusion

Dans ce chapitre, il a été procédé à la présentation de l'ensemble des méthodes et d'élaboration des revêtements protecteurs ainsi que les méthodes de caractérisation.

La composition exacte du substrat a été donnée. Les matériaux déposés par projection thermique identifiés et l'ensemble des compositions des bains des dépôts autocatalytiques énumérées.

Un bref descriptif a été présenté pour chaque méthode afin de faciliter la compréhension de chaque test et de pouvoir relier les caractéristiques des dépôts au mode et conditions d'élaboration.

Chapitre III

ETUDE DES DEPÔTS REALISES PAR PROJECTION THERMIQUE

III.1 Introduction

Après avoir décrit les procédés d'élaboration et les techniques de caractérisation mises en œuvre, nous allons dans ce chapitre, rendre compte des résultats obtenus du point de vue métallographique, mécanique et vis à vis de la corrosion. La première partie concernera la caractérisation des sous couches d'accrochage en zinc et en nickel ainsi que les couches réalisées par projection thermique.

III.2 Caractérisation des couches élaborées par projection thermique

III.2.1 Caractérisation métallographique

Les tests au choc thermique réalisés ont montré que seuls les dépôts réalisés à 80°C sont adhérents.

Les coupes métallographiques effectuées sur l'ensemble des dépôts en zinc élaborés à 80°C montrent que les épaisseurs maximales sont de 9 μ m, atteintes pour un temps de traitement de 3 minutes, les couches obtenues sont uniformes. Au-delà de cette durée les épaisseurs diminuent et perdent leurs uniformités. Des exemples de coupes métallographiques sont représentés dans la figure III.1.

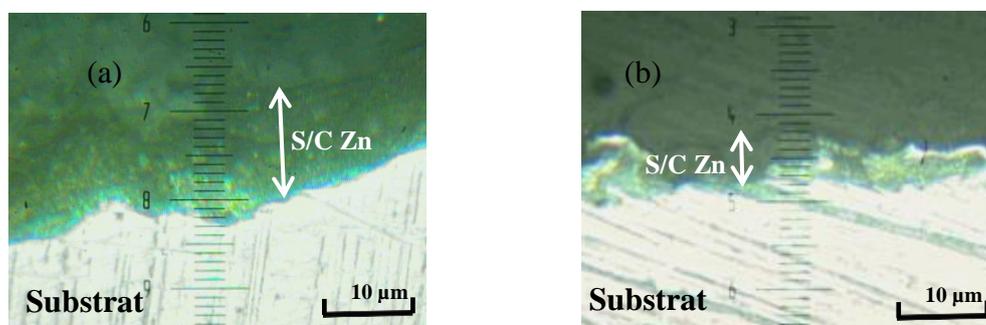


Figure III.1 : Examen métallographique des sous couches en zinc

(a) 03 min de traitement (b) 08 min de traitement

Les épaisseurs des sous couches en nickel ont atteint le maximum de 15 μ m. Suite au test au choc thermique, il n'a été constaté aucune cloque au niveau de la surface du dépôt ce qui dénote d'une bonne adhérence.

Les coupes métallographiques ont montré des couches uniformes recouvrantes (figure III.2).

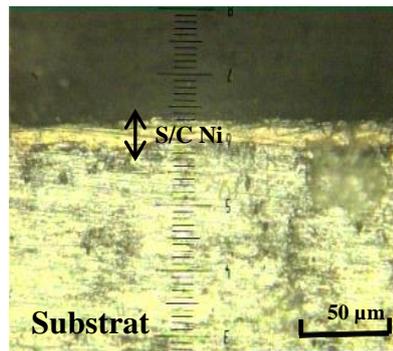


Figure III.2 : Examen métallographique de la sous couche en nickel

Deux types de dépôts ont été réalisés par projection thermique ; la thermanit et un acier au chrome, toute en utilisant les sous couches d'accrochage précédemment réalisées.

Les coupes métallographiques montrent des dépôts adhérents et homogènes sur l'ensemble des sous couches.

Les épaisseurs retrouvées pour la thermanit sont de 200 μm sur la sous couche de Zinc et de 350 μm sur la sous couche en nickel. L'acier au chrome a atteint l'épaisseur de 310 μm pour la première sous couche et de 460 μm pour la seconde (figure III. 3).

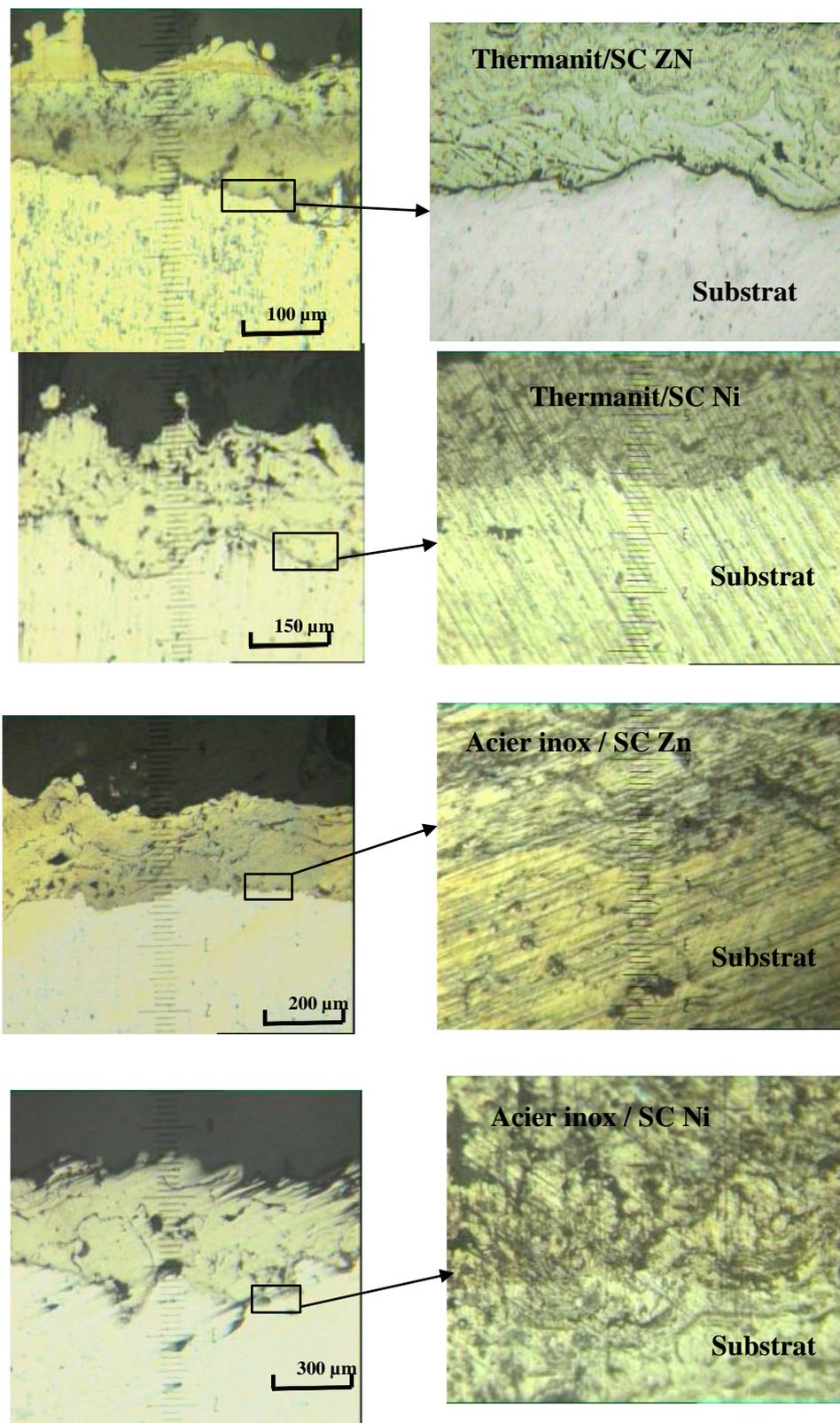


Figure III.3 : Coupe métallographique des dépôts réalisés par projection thermique

III.2.2 Tests de corrosion

Les études électrochimiques ont été effectuées dans une cellule contenant 50ml d'une solution de chlorure de sodium (3% en NaCl), à température ambiante et les électrodes utilisées sont:

- Electrode de référence : Electrode Calomel Saturé (ECS) (Ref);
- Electrode auxiliaire : Electrode en platine;
- Electrode de travail (Substrat revêtu) (ET), il a été pris une surface de 1cm^2 .

L'évolution des potentiels d'abandon en fonction des traitements de surface réalisés (figure III.4 (a) et (c)), ont montré qu'après le zincage chimique, le potentiel chute de -650 mV/ECS jusqu'à -800 mV/ECS. Le dépôt de thermanit sur Zn augmente sensiblement jusqu'à la valeur de -700mV/ECS alors que celui de l'acier au chrome le diminue encore jusqu'à -850 mV/ECS. Ces résultats sont confirmés par le tracé des courbes de polarisation (figure III.5 (a) et (c)) où les courants de corrosion sont du même ordre de grandeur avec la valeur maximale pour le substrat, ce qui indique que la couche passive d'oxyde à la surface de l'AU4G est plus résistante à la corrosion que les matériaux déposés par projection thermique.

Pour ce qui est de ces mêmes dépôts réalisés sur sous couche en nickel, bien que la sous couche en nickel possède un potentiel plus noble que le substrat, les revêtements réalisés par projection thermique sont moins protecteurs que la couche passive.

Arrivée à ce stade de notre étude, où on a noté que les matériaux déposés par projection thermique disponibles sont moins protecteurs que la couche passive de l'AU4G, on s'est proposé de réaliser des dépôts chimiques auto catalytiques du type Ni-P et Ni-Zn-P et cela directement sur aluminium sans sous couche d'accrochage.

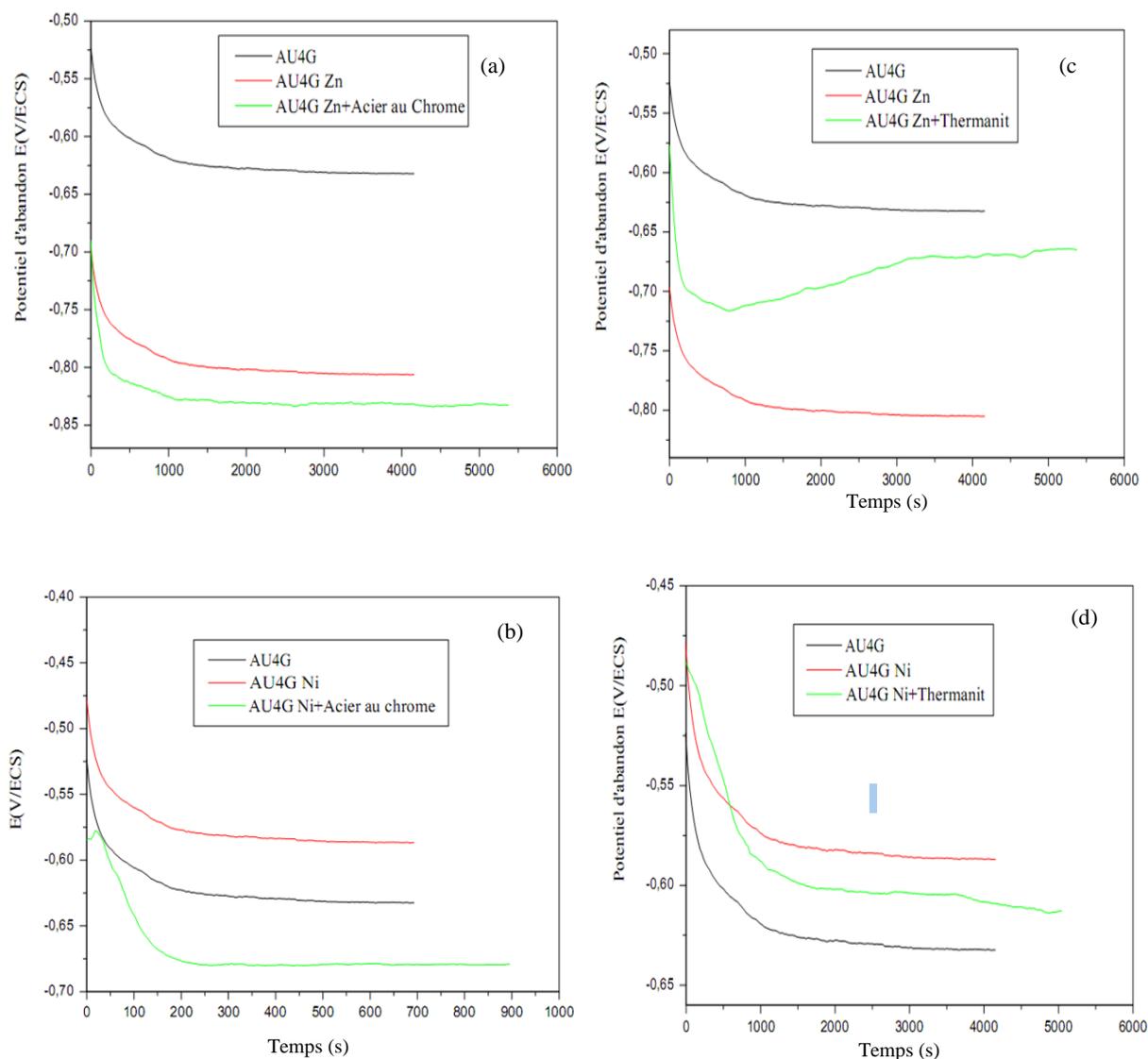


Figure III.4 : Evolution du potentiel d'abandon

(a) Acier au chrome/Zn (b) Acier au chrome/ Ni

(c) Thermanite/Zn (d) Thermanit/ Ni

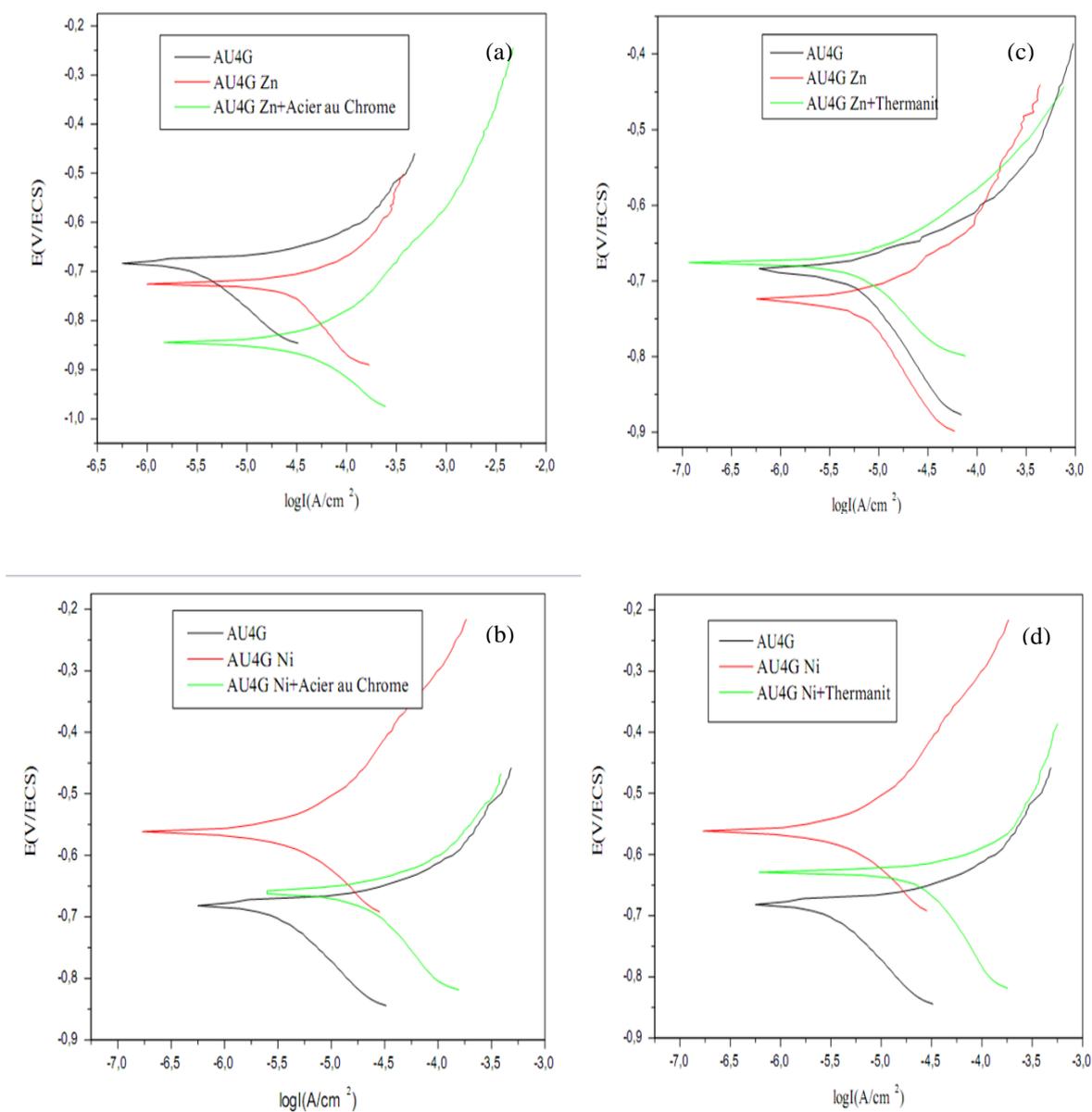


Figure III.5 : Courbe de polarisation

(a) Acier au chrome/Zn (b) Acier au chrome/ Ni

(c) Thermanite/Zn (d) Thermanit/ Ni

III.2.3 Mesure des microduretés

Deux types de dépôts ont été réalisés par projection thermique ; la thermanit et un acier au chrome en utilisant les sous couches d'accrochage précédemment réalisées. La dureté de l'AU4G est de 200 Hv, on observe une nette augmentation de la microdureté. La présence de la sous couche en nickel augmente sensiblement la valeur de la microdureté.

Tableau III.1 Microdureté des dépôts de thermanit et de l'acier au chrome

	Micro dureté (Hv)	
	<i>Sous couche en zinc</i>	<i>Sous couche en nickel</i>
Thermanit	340	350
Acier inox	370	383

III.3 Conclusion

Deux matériaux d'alliage d'acier ont été déposés par projection thermique sur l'AU4G. L'étude de ces dépôts a comporté une étude métallographique, électrochimique afin d'évaluer le comportement à la corrosion et des mesures de micro dureté ont été réalisées.

Il s'est avéré que les sous couche d'accrochage ont apporté l'adhérence voulue au revêtement. Néanmoins, les tests de corrosion ont montré que les revêtements élaborés n'ont pas amélioré la résistance à la corrosion de la surface du matériau.

Les tests d'indentation ont montré une nette amélioration de la dureté, ce qui était attendu vu que ce type de revêtement possède des propriétés tribologiques déjà prouvées.

Chapitre IV

ETUDE DES DEPÔTS AUTOCATALYTIQUES Ni-P ET Ni-P-Zn

I.1 Introduction

Dans le chapitre III, on a vu que les dépôts élaborés par projection thermique n'ont pas apporté la protection optimale contre la corrosion. Dans ce chapitre, on va procéder à l'étude de l'ensemble des résultats de caractérisation des dépôts autocatalytiques Ni-P et Ni-Zn-P.

I.2 Caractérisations métallographique et structurale

Des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P ont été réalisés à partir de solution à différentes concentrations en sulfate de zinc ($ZnSO_4$). Dans tout ce qui suit les dépôts Ni-P élaborés sans sulfate de zinc dans la solution sont notés NiZ0. Ceux élaborés avec 5 à 25g/l en sulfate de zinc dans la solution d'élaboration sont notés respectivement NiZ1, NiZ2, NiZ3, NiZ4 et NiZ5. Les tests aux chocs thermiques ont montré une bonne adhérence pour l'ensemble des dépôts. Les observations des coupes métallographiques des différents dépôts ont montré des dépôts uniformes (figure IV.1).

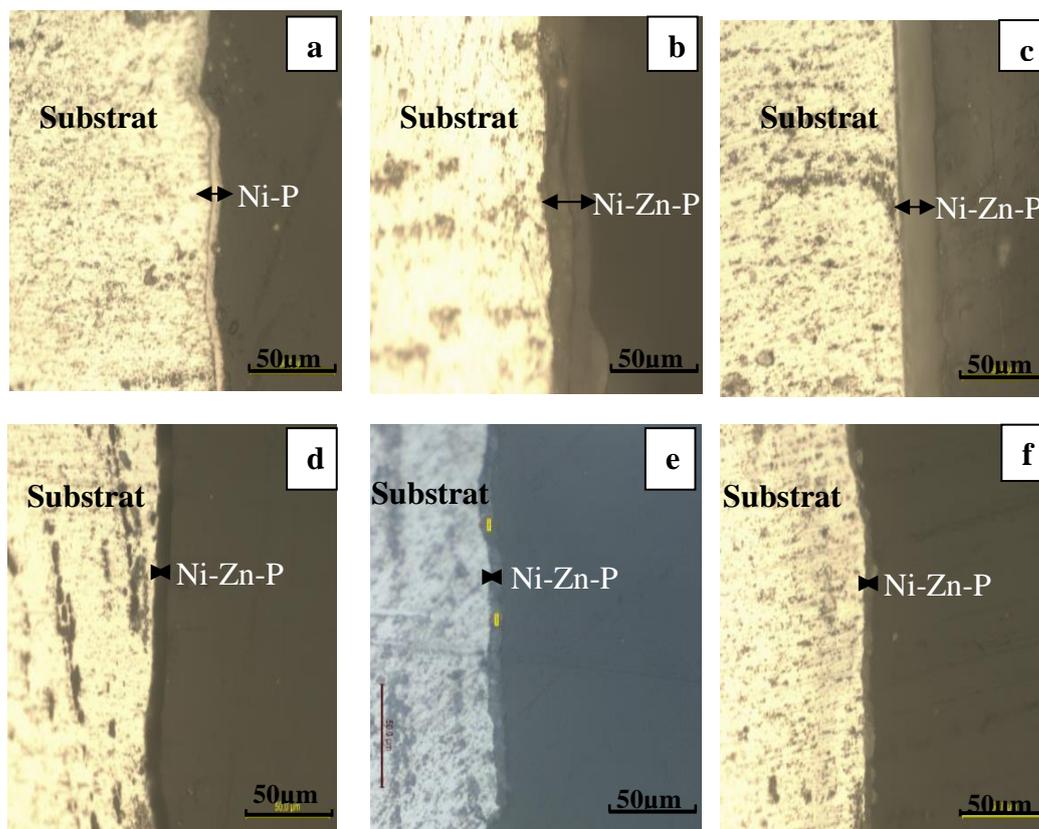


Figure IV.1: Micrographie optique des couches : a) NiP b) Cd5 c) Cd10 d) Cd15 e) Cd20 f) Cd25

A partir de ces coupes, il a été mesuré les épaisseurs de nos couches qui sont représentées dans la figure IV.2. L'épaisseur du dépôt Ni-P est de 7 μm .

Un maximum de 28 μm a été trouvé pour le NiZ1, les couche NiZ2, NiZ3 et NiZ4 ont respectivement des épaisseurs de 25, 10, et 6 μm , le NiZ5 a l'épaisseur la plus petite de 4 μm . En l'absence d'ions Zn^{2+} dans le bain avec un pH basique de 10 la vitesse de dépôt initiale est grande mais le bain devient rapidement instable, ce qui entraine l'arrêt de la déposition et la faible épaisseur constatée pour les couches Ni-P [Etc06]. Les ions Zn^{2+} dans le bain jouent le rôle d'inhibiteur et empêchent la décomposition du bain. Dans ce cas, les épaisseurs sont plus grandes et au fur et mesure que leurs concentrations augmentent, on constate une diminution des épaisseurs des couches. Ce résultat est en accord avec Bouanani et al [Bou99].

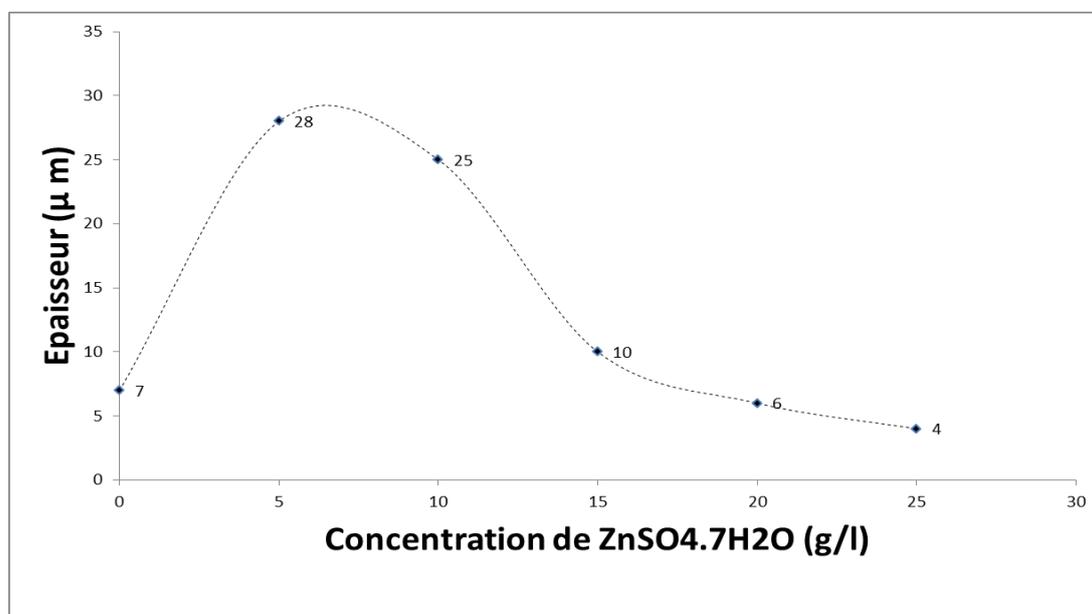


Figure IV.2: Evolution de l'épaisseur en fonction de la concentration de ZnSO_4 en g/l

L'observation au MEB de la surface des dépôts a montré deux structures différentes pour les dépôts Ni-P et de Ni-Zn-P, en effet, la morphologie des dépôts Ni-P est compacte avec l'allure de grains sphériques. Au fur et à mesure que la concentration en Zn^{2+} augmente, la structure s'affine avec l'apparition de micro pores pour NiZ4 et NiZ5 (figure IV. 3).

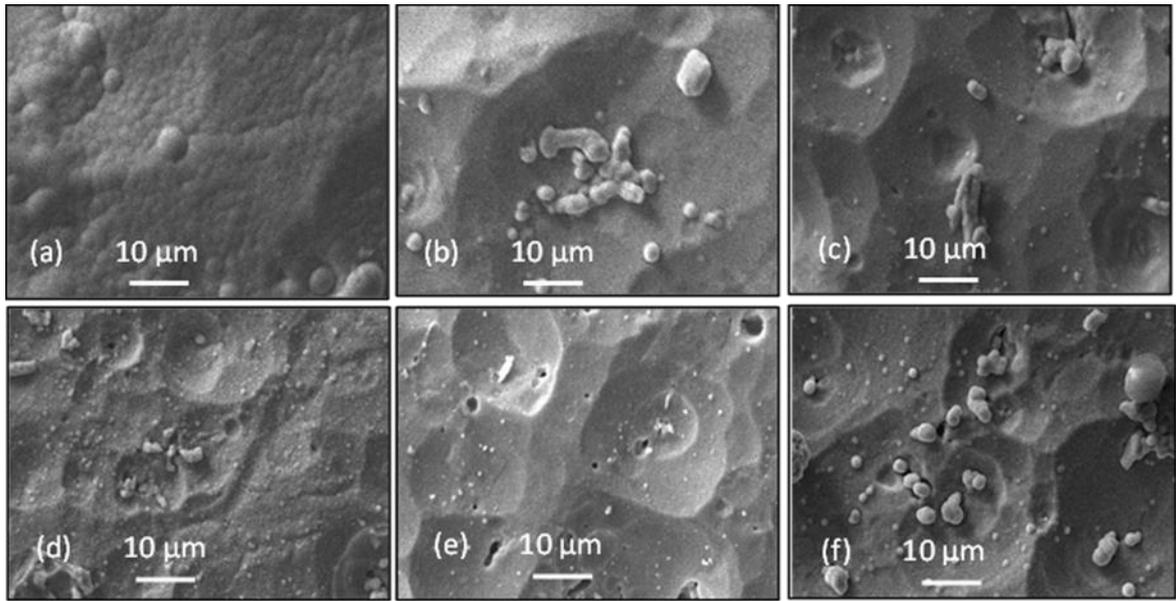


Figure IV.3 : Etat de surface des dépôts (a) NiZ0, (b) NiZ1, (c) NiZ2, (d) NiZ3, (e) NiZ4, (f) NiZ5

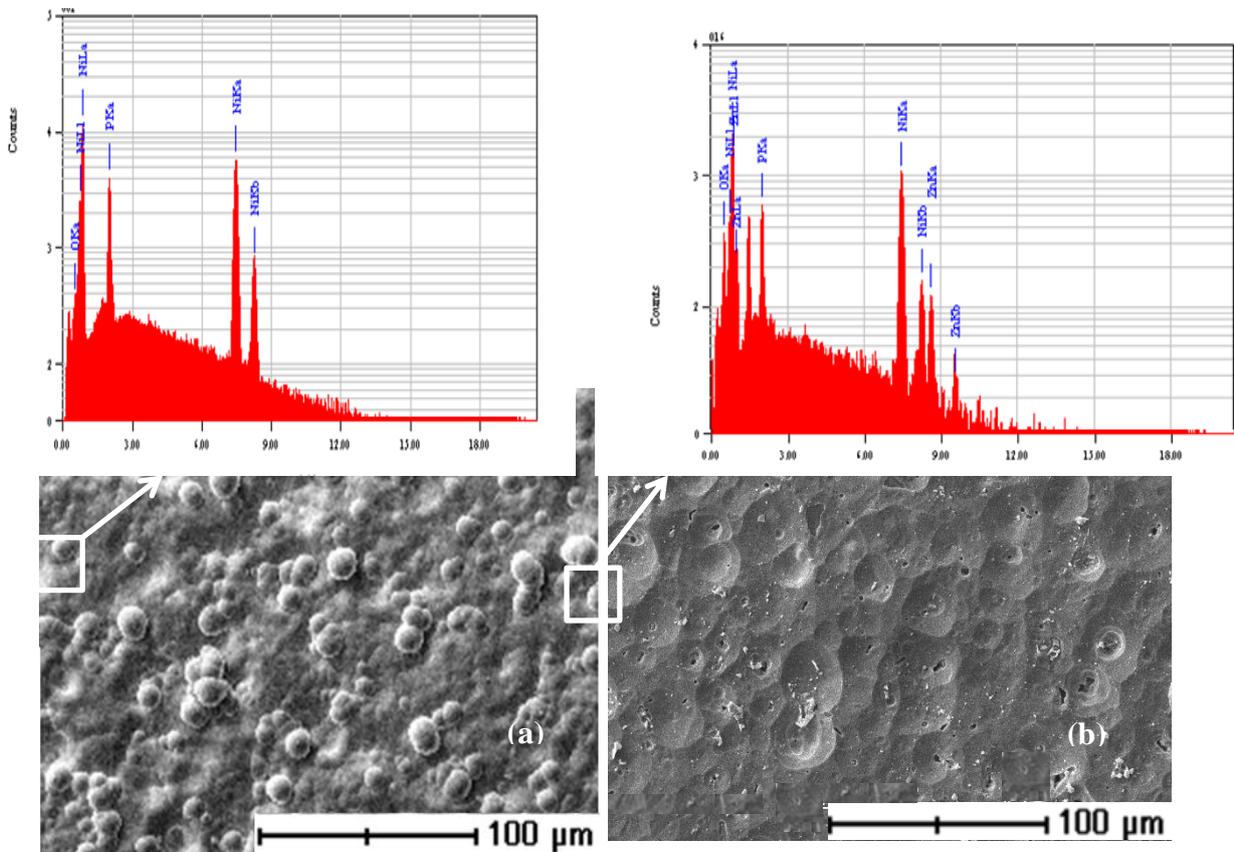


Figure IV.4 : Faible grossissement des états de surface et spectres EDS des dépôts (a) : NiZ0 (b) : NiZ5

La microanalyse (figure IV.4) a permis de confirmer la co-déposition du nickel et du zinc et de déterminer la composition de nos dépôts (tableau IV.1). Le taux de zinc dans les dépôts augmente de 10 à 13% en masse avec l'augmentation de la concentration des ions Zn^{2+} dans le bain alors que celui du phosphore diminue de 11 à 8.5% en masse, le même constat a été fait par D. Vojtěch et al. [Voj09] lors de la caractérisation de dépôts autocatalytiques de Ni-Co-P sur alliage d'aluminium. Le taux de nickel reste stable autour de la valeur de 78% en masse. Des résultats similaires ont été retrouvés par Veeraraghavan et al [Vee04].

Tableau IV.1 : Compositions chimiques des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P

	NiZ0	NiZ1	NiZ2	NiZ3	NiZ4	NiZ5
ZnSO ₄ , 7H ₂ O (g l ⁻¹)	-	5	10	15	20	25
% massique en P	11.90	11.00	10.60	9.90	9.00	8.50
% massique en Zn	0.00	9.90	11.80	12.50	12.70	12.70
% massique en Ni	88.1	79.10	77.6	77.6	78.3	78.3

Le dépôt NiZ0 est alliage Ni-P haut phosphore avec un pourcentage massique en phosphore de 11.9%.

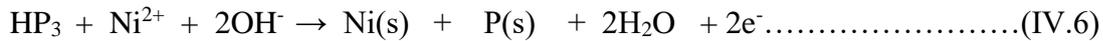
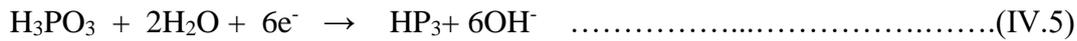
Les réactions mises en jeux lors de la co-déposition Ni, Zn et P ont fait l'objet de plusieurs études [Abd05, Vee04]. Selon aragarwala et al. [Aga03], ces réactions dans une solution alcaline sont comme suit :



Du point de vu thermodynamique, la théorie du potentiel mixte explique la co-déposition du nickel et du phosphore. A cause du potentiel de réduction très bas du zinc par rapport à celui du nickel et du phosphore, cette théorie n'est pas vérifiée en présence des ions Zn^{2+} dans le bain. Selon Z. Abdelhamid et al. [Abd05] la formation d'une couche mince de Ni-P pourrait servir comme une couche catalytique activée pour un ultérieur dépôt Ni-Zn-P. Alors que le Ni est réduit, l'hypophosphite est réduit en phosphore élémentaire, les ions Zn^{2+} sont réduits sur les sites catalytiques du nickel selon la réaction :



Ratzger et al. [Rat98] ont proposé un mécanisme indirecte de la réduction des ions P^{3+} qui explique l'inclusion du zinc dans la matrice Ni-P :



La figure VI.5, représente les spectres DRX. Le diffractogramme du dépôt NiZ0 présente l'allure d'un pic à 45° caractéristique d'une structure amorphe qui est retrouvée dans les dépôts Ni-P haut phosphore (7 à 27% en masse) [Keo02, Lu02, Pan99], c'est une structure super saturée de phosphore dans une matrice de nickel. Avec L'incorporation de zinc dans les dépôts le pourcentage massique en zinc augmente de 9.89 à 12.72% celui du phosphore diminue de 11 à 8.45% le pic due à la structure amorphe du nickel est moins intensif et un pic devient plus apparent et est due à la diffraction du Ni (111) cristallin. Le diffractogramme de la couche NiZ1 montre différents pics avec de faibles intensités avec l'apparition de la phase de NiZn₃. Pour celui de la couche NiZ4 l'intensité de ces pics devient plus grande et plusieurs structures cristallines sont détectées. Avec l'augmentation du taux de zinc dans de nouvelles phases sont détectées (NiP₂, NiP₃, Ni₅P₂, Ni₁₂P₅ et Ni₅Zn₂₂) avec augmentation des intensités de leurs pics.

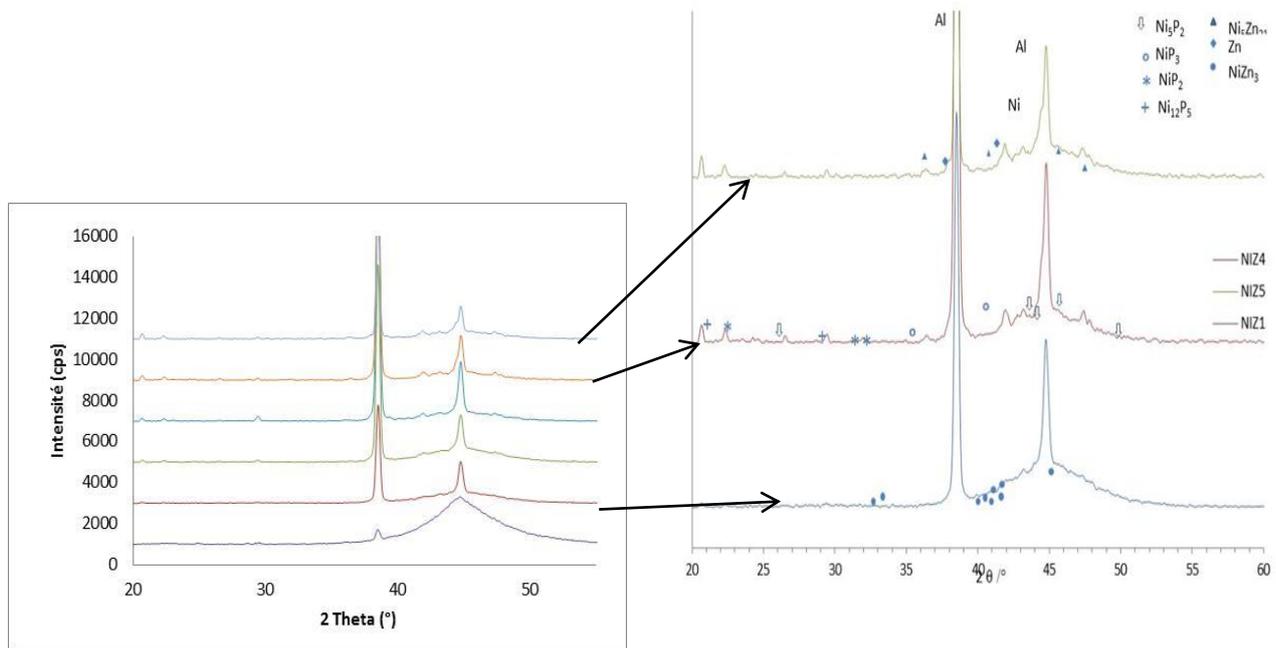


Figure IV.5 : Diffractogrammes des DRX des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P

Ces diffractogrammes indiquent qu'il y a une déposition préférentielle du zinc par rapport au phosphore, ceci est confirmé par les cartographies de répartitions des éléments entrants dans la structure des revêtements (figures IV.6 et IV.7). Il est observé que la distribution du zinc est

uniforme sur toute la surface alors que celle du phosphore est en relation avec celle de l'oxygène et n'est pas uniforme sur l'ensemble de la surface.

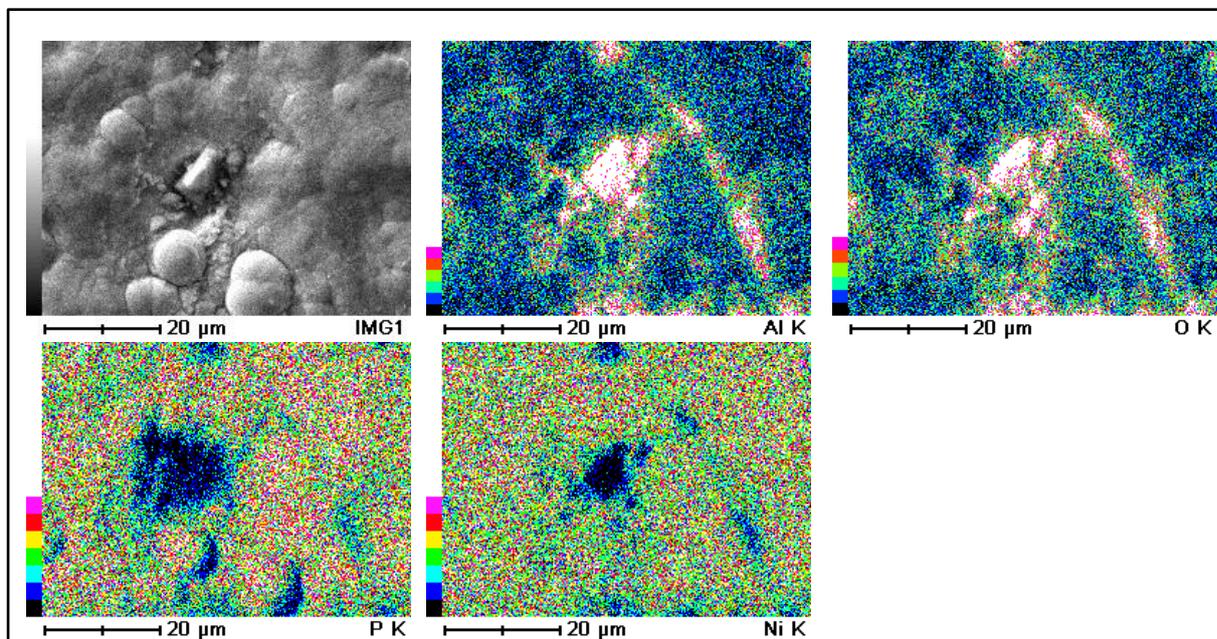


Figure IV.6 : cartographie EDX de la surface du dépôt NiZ0 des éléments Al, O, P, et Ni.

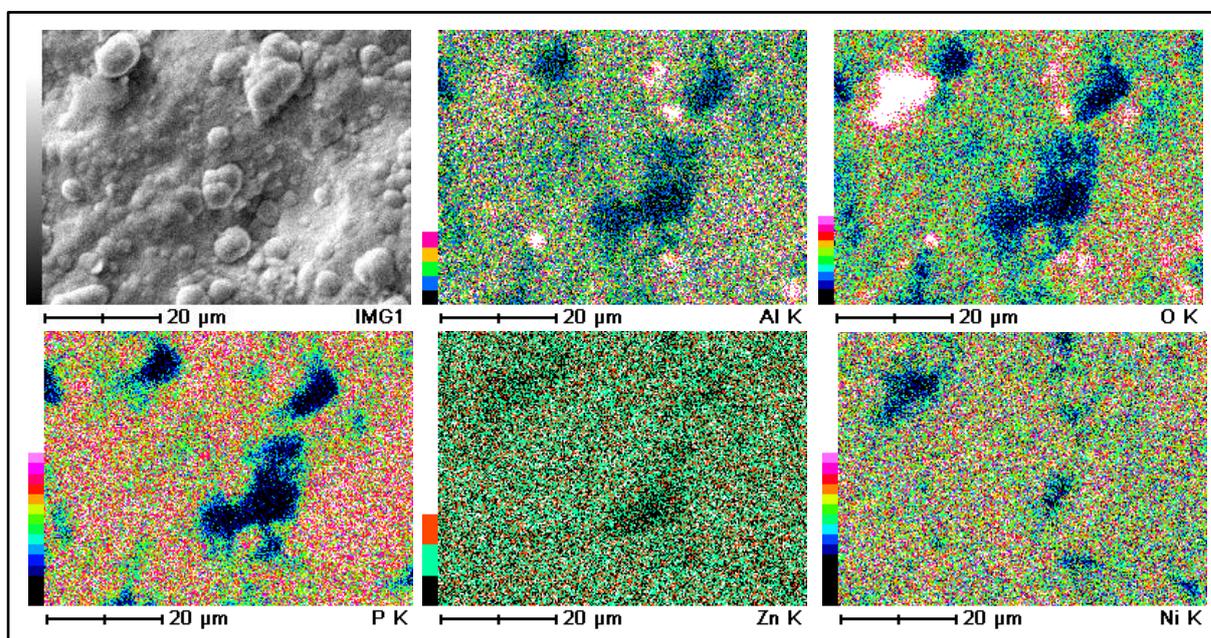


Figure IV.7: cartographie EDX de la surface du dépôt NiZ0 des éléments Al, O, P, Zn, et Ni.

I.3 Caractérisation électrochimique

La même cellule utilisée dans la caractérisation des dépôts élaborés par projection thermique a été utilisée et dans la caractérisation des dépôts autocatalytiques Ni-Zn-P. L'électrode de travail dans ce cas est le dépôt autocatalytique d'une surface de 1cm^2 .

I.3.1 Mesure des potentiel d'abandon

Les mesures du potentiel d'abandon ont été réalisées dans une solution de NaCl à (3% en masse) pendant 3heure d'immersion pour chaque échantillon. La figure IV.8 regroupe l'ensemble des courbes. Le potentiel des surfaces a fait un saut de 100mV/ECS dans le sens positif, ce qui indique un anoblissement de la surface cependant, le potentiel enregistré pour l'ensemble des dépôts reste dans le même ordre de grandeur autour de la valeur de -555mV/ECS . Ce potentiel est dans le même ordre que ceux reportés dans des études précédentes [Nea13, Abd05].

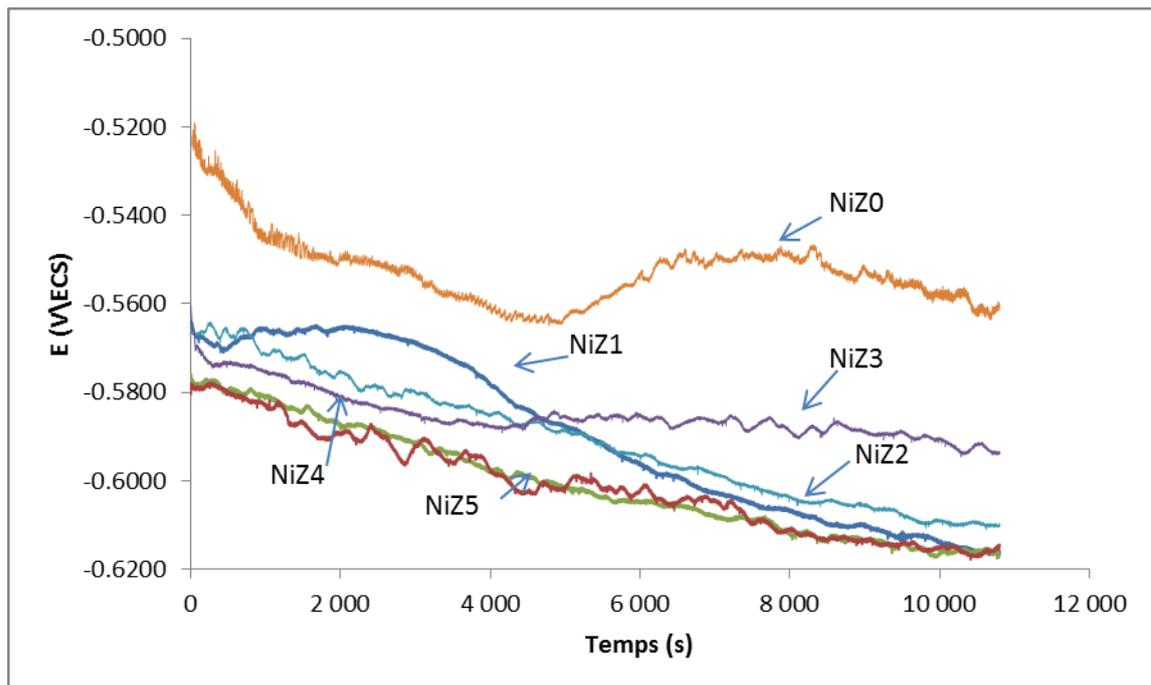
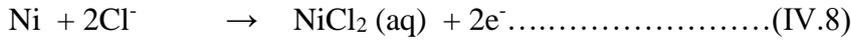
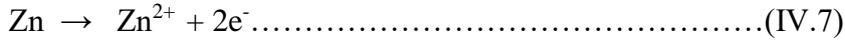


Figure IV.8 : Mesure des potentiels d'abandon des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P

Cette tendance des potentiels à aller vers des potentiels moins négatifs indique que les dépôts inter-réagissent de façon accrue avec la réaction anodique qui est dans notre cas la réduction de l'oxygène. Le processus anodique correspond aux réactions [Ash13, Oul31] :



La réaction cathodique est donnée par :



I.3.2 2 Courbes de polarisation

A partir des courbes de polarisation (figure IV.9), on a pu déduire l'ensemble des paramètres de corrosion résumé dans le tableau IV.2.

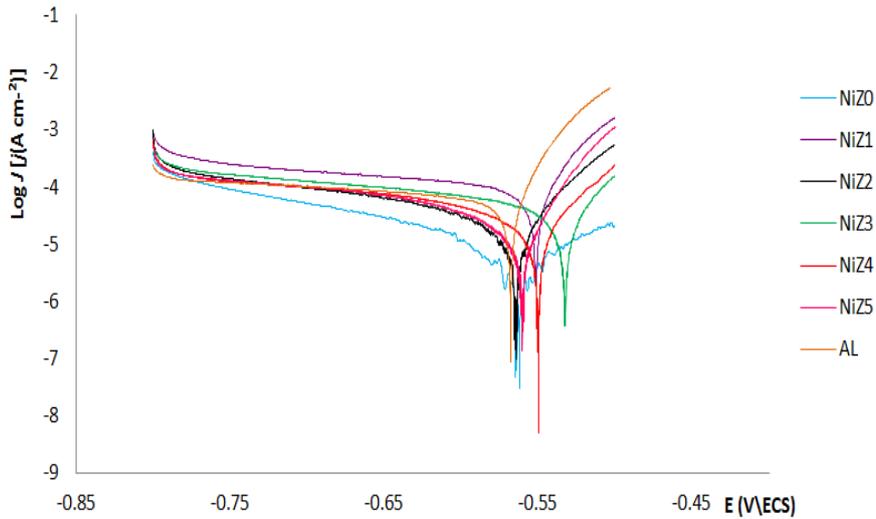


Figure IV.9 : courbes de polarisation des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P

Tableau IV.2 : Paramètres de corrosion calculés à partir des courbes de polarisation

Dépôts	E_{Cor} (V vs SCE)	j_{cor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	β_c (mV)	β_a (mV)	R_p ($k\Omega\ cm^2$)	V_{cor} ($\mu g\ year^{-1}$)
NiZ0	-0.564	02.36	85	195	10.900	
NiZ1	-0.551	26.70	36	499	00.543	310.00
NiZ2	-0.564	16.30	56	246	01.220	190.00
NiZ3	-0.550	11.10	41	356	01.450	130.00
NiZ4	-0.533	07.56	42	279	02.090	087.70
NiZ5	-0.560	08.00	41	216	01.860	092.60

A partir de la densité de courant de corrosion J_{Cor} , la résistance à la polarisation R_p est calculée selon l'équation de Stern-Geary [Ste57] par :

$$j_{cor} = \frac{\beta_c \beta_a}{2.3 (\beta_c + \beta_a) R_p} \dots\dots\dots (IV.10)$$

Où β_a et β_c sont respectivement le coefficient de la branche anodique et de la branche cathodique des courbes de polarisation.

La vitesse de corrosion peut être estimée par [Gil08]:

$$V_{cor} = \frac{j_{cor} M m}{2.3 n F \rho} \dots\dots\dots (IV.9)$$

Où

Mm : masse moléculaire;

F : la constante de faraday;

ρ : la densité.

n : le nombre d'électrons mis en jeu

I.3.3 Tests d'impédance

L'étude par impédancemétrie a été réalisée en mode potentiostatique. La figure IV.10 regroupe l'ensemble des courbes obtenues. Les diagrammes sont composés de deux boucles capacitives. Les deux constantes de temps de relaxation indiquent la formation d'un film passif.

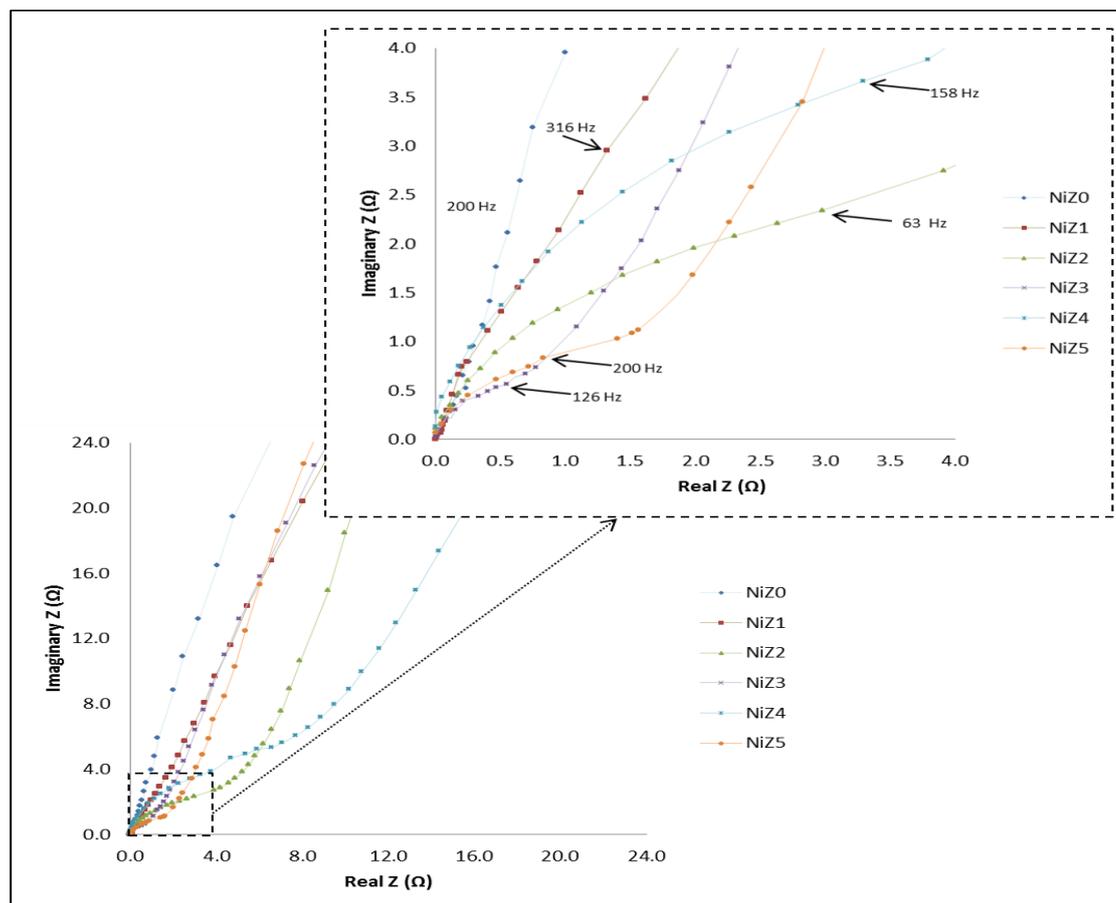


Figure IV.10: Courbes d'impédance des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P

Le circuit équivalent correspondant après modélisation (logiciel EChem : ZSimpWin3.21) est représenté par la figure IV.11 où R_s représente l'électrolyte, R_1 la résistance au transfert de charge, Q_1 est associé à la capacité de la double couche. $C_d.Q_2$ représente le processus redox qui a lieu à la surface du dépôt durant l'immersion dans la solution électrolytique. Les facteurs α_i sont introduits pour tenir compte de l'imperfection de la surface des dépôts.

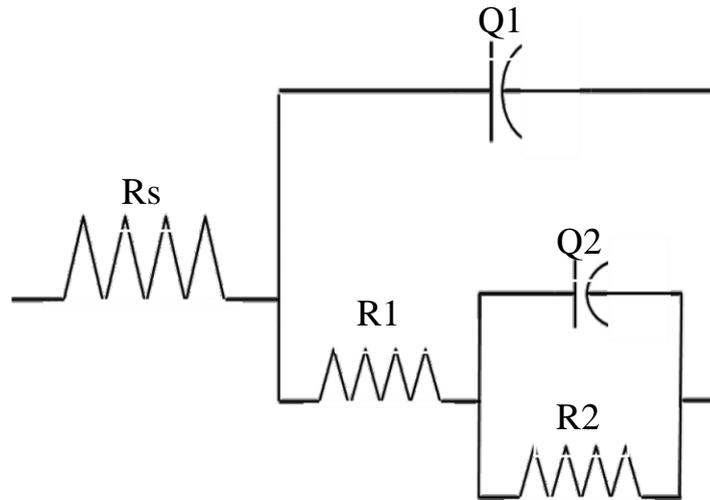


Figure IV.11 Représentation du circuit équivalent

L'ensemble des paramètres de modélisation sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Paramètres optimisés obtenus à partir des données d'impédance

Deposit	R_s (Ω cm)	Y_1 ($10^{-3} \Omega^{-1} s^\alpha$)	α_1	R_1 (Ω cm ²)	Y_2 ($10^{-3} \Omega^{-1} s^\alpha$)	α_2	R_2 (k Ω cm ²)	R_p (k Ω cm ²)
NiZ0	14.4	0.90	0.88	1225	0.25	1.0	0.63	1.85
NiZ1	15.1	0.90	0.86	40.8	9.90	0.69	0.70	0.74
NiZ2	19.8	2.40	0.72	25.1	6.30	0.90	1.88	1.91
NiZ3	17.0	2.29	0.78	6.28	14.0	0.82	1.66	1.67
NiZ4	22.9	1.85	0.76	37.7	4.80	0.77	1.44	1.48
NiZ5	22.3	2.10	0.81	9.42	8.30	0.87	1.29	1.30

Les valeurs de α_i égales à 1 correspondent à une capacité idéale, ceux égale à 0.5 à un ??? élément de Warburg qui représente le phénomène de diffusion. Des valeurs intermédiaires traduisent comme dans notre cas une hétérogénéité ainsi qu'une certaine rugosité de la surface de l'électrode de travail [Man93, Mac87, Hirc10]. En se basant sur les valeurs des éléments électriques et des paramètres obtenus, on a calculé (la capacité de la double couche C_d) selon la formule proposée par Brug et al [Bru84] :

$$C_d^{\alpha_1} = Q_1 / (R_s^{-1} + R_1^{-1})^{1-\alpha_1} \dots \dots \dots (IV-10)$$

La figure IV.12 représente la variation de la capacité de la double couche C_d en fonction de la concentration en sulfate de zinc dans le bain. On remarque que la capacité reste pratiquement constante autour de la valeur de $127 \mu\text{F cm}^{-2}$ en présence et en absence de zinc dans les dépôts. Sur la même figure, on retrouve la variation de C_2 qui est expliquée par le processus redox qui a lieu à la surface de la couche passive formée dans l'électrolyte et à la quantité de charge accumulée à sa surface [Bru84]. La valeur typique de C_2 est de 1 mF cm^{-2} [Mac87] avec l'introduction du zinc dans les dépôts. C_2 prend une valeur constante de 1.37 mF cm^{-2} qui traduit une capacité redox d'un processus de corrosion.

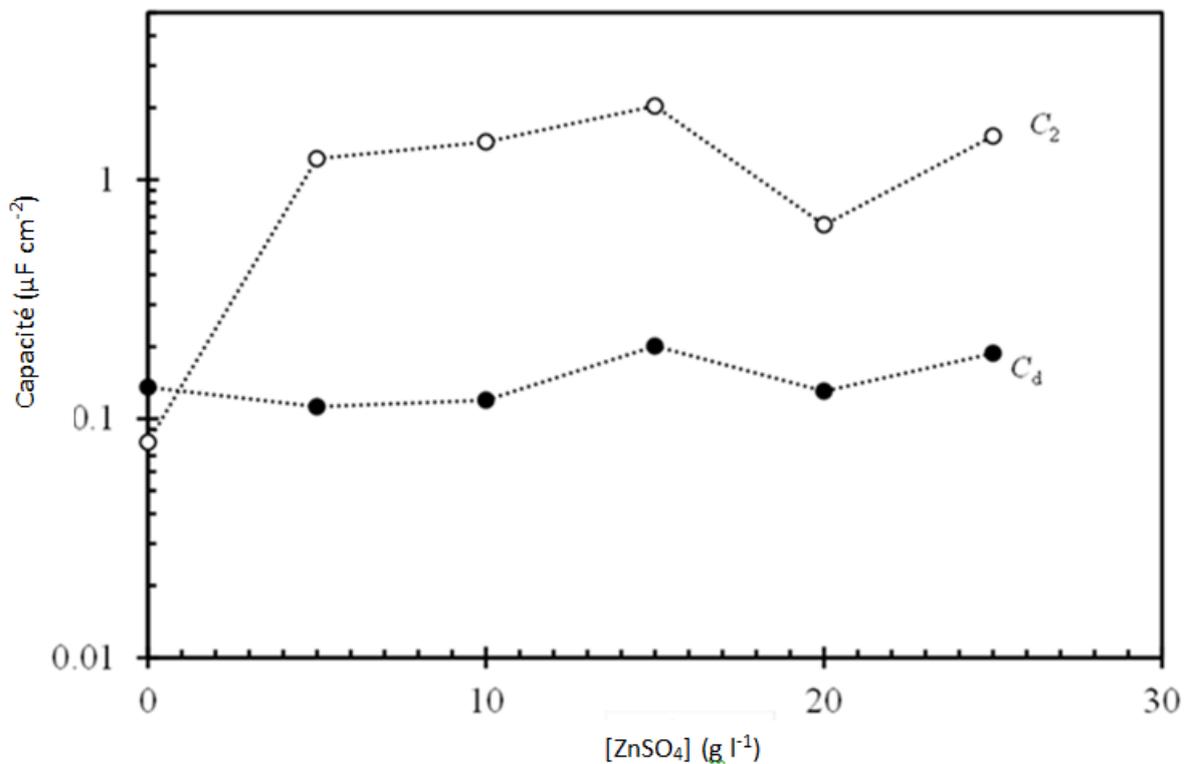


Figure VI.12: Evolution des capacités en fonction de la concentration de ZnSO₄ dans le bain

A partir des mesures d'impédance, on a déterminé la résistance à la polarisation à basses fréquences selon l'équation :

$$R_p = R_1 + R_2 \dots\dots\dots (IV-12)$$

A partir des nouvelles valeurs de R_p , on a procédé à un nouveau calcul des densités des courants de corrosion en utilisant l'équation IV.I de Stern-Geary et on a comparé ces valeurs avec celles obtenues à partir des courbes de polarisation et en les rapportant aux épaisseurs des couches élaborées (figure IV.13). Il apparaît clairement que l'ensemble des données évoluent

dans le même sens que la courbe de tendance. Ce résultat prouve une amélioration du comportement à la corrosion par incorporation du zinc dans les dépôts et que ce comportement ne dépend pas seulement de la composition mais aussi de la composition des phases en présence.

Byk et al [Byk08] ont conclu dans le même sens que l'existence de phases intermétalliques dans les dépôts Ni-Zn confère une grande résistance à la corrosion dans les milieux.

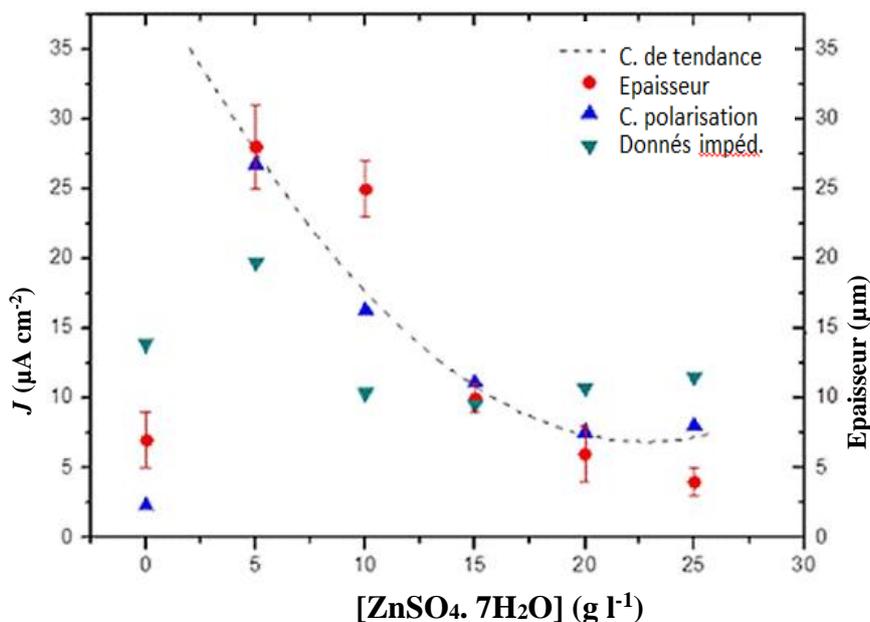


Figure IV.13 : Evolution de l'épaisseur et de la densité de courant de corrosion des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P en fonction de la concentration de ZnSO₄ dans le bain.

Les figures IV.11 à IV.12 représentant la distribution des différents éléments entrants dans la composition de l'ensemble des couches réalisées avant et après corrosion. Il est noté qu'au fur et à mesure que le taux de zinc augmente dans les dépôts ce dernier se dissout préférentiellement. Ce fait peut être expliqué par la formation d'une pile galvanique où le zinc joue le rôle d'anode et les produits de corrosion à la surface forment une couche protectrice ce qui entraîne une diminution du courant de corrosion.

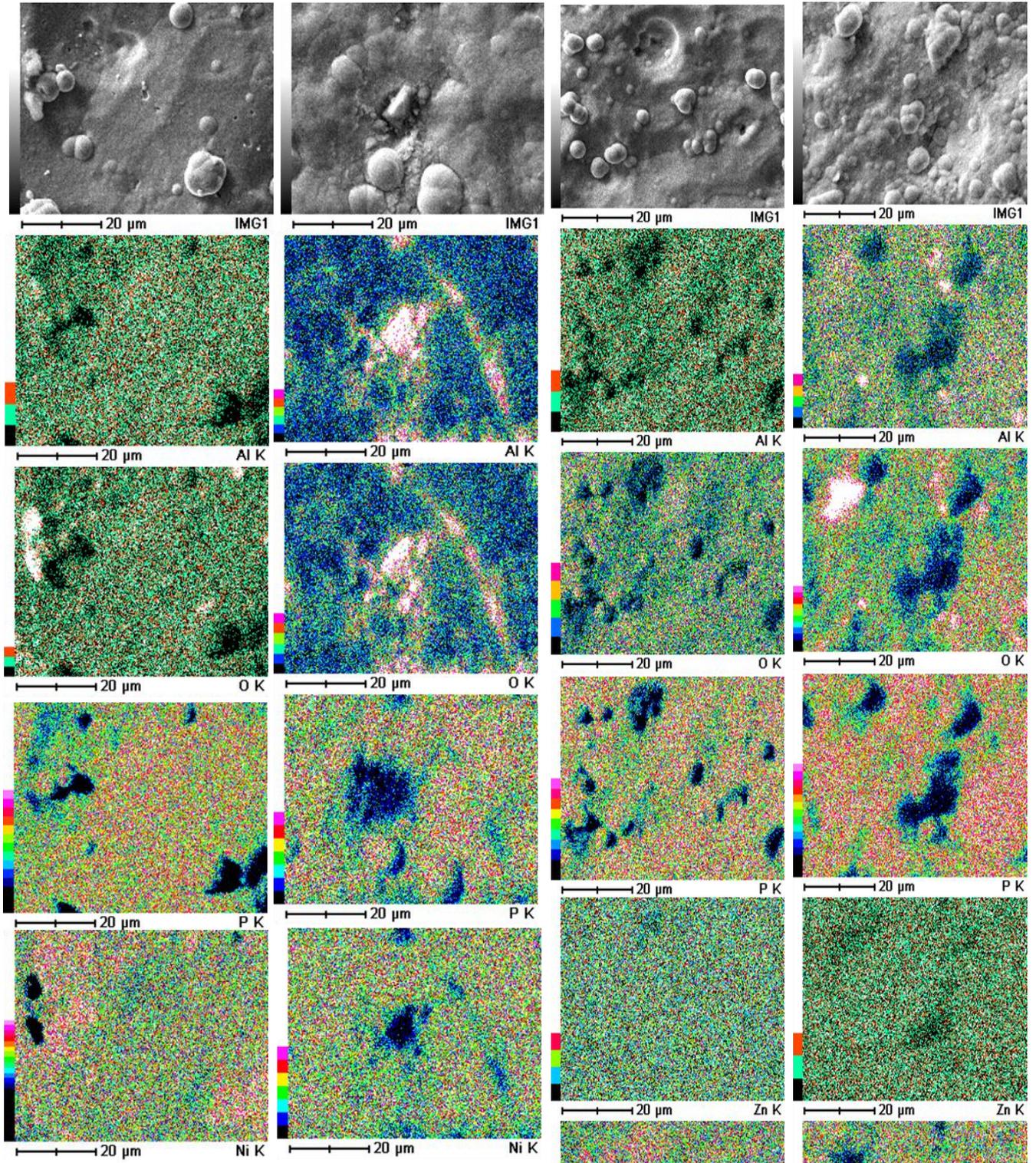


Figure IV.14 Cartographie du NIZO déposé et après 5heures dans une solution de NaCl 3%.

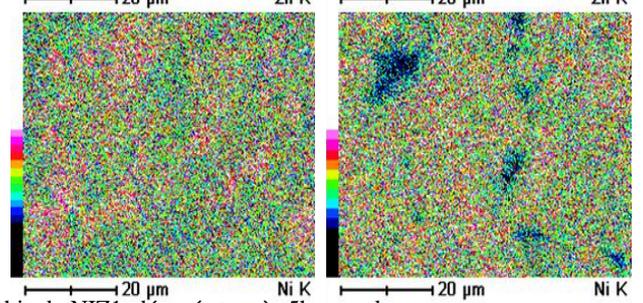


Figure IV.15 Cartographie du NIZI déposé et après 5heures dans une solution de NaCl 3%.

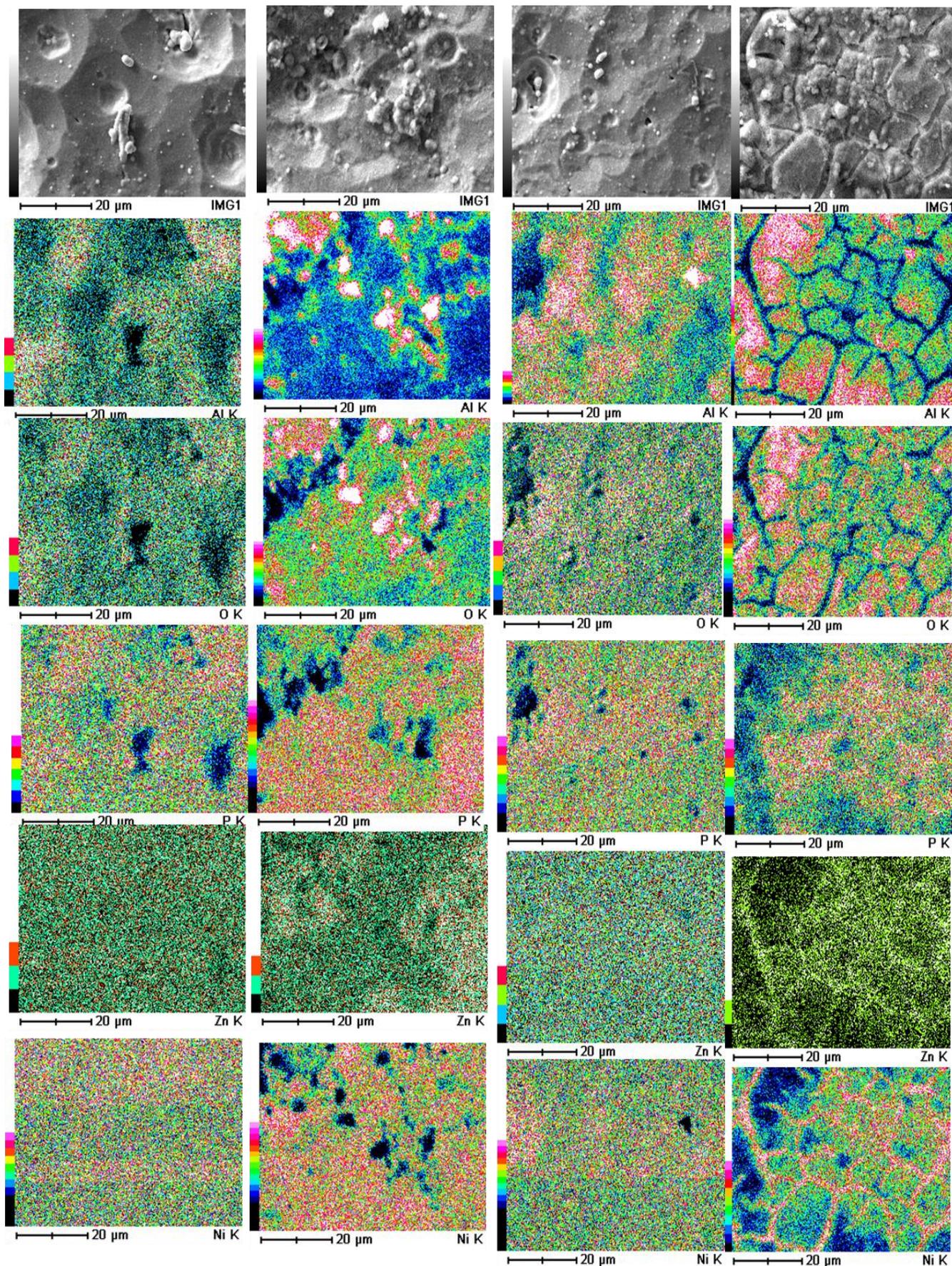


Figure IV.16 Cartographie du NIZ2 déposé et après 5heures dans une solution de NaCl 3%.

Figure IV.17 Cartographie du NIZ3 déposé et après 5heures dans une solution NaCl 3%

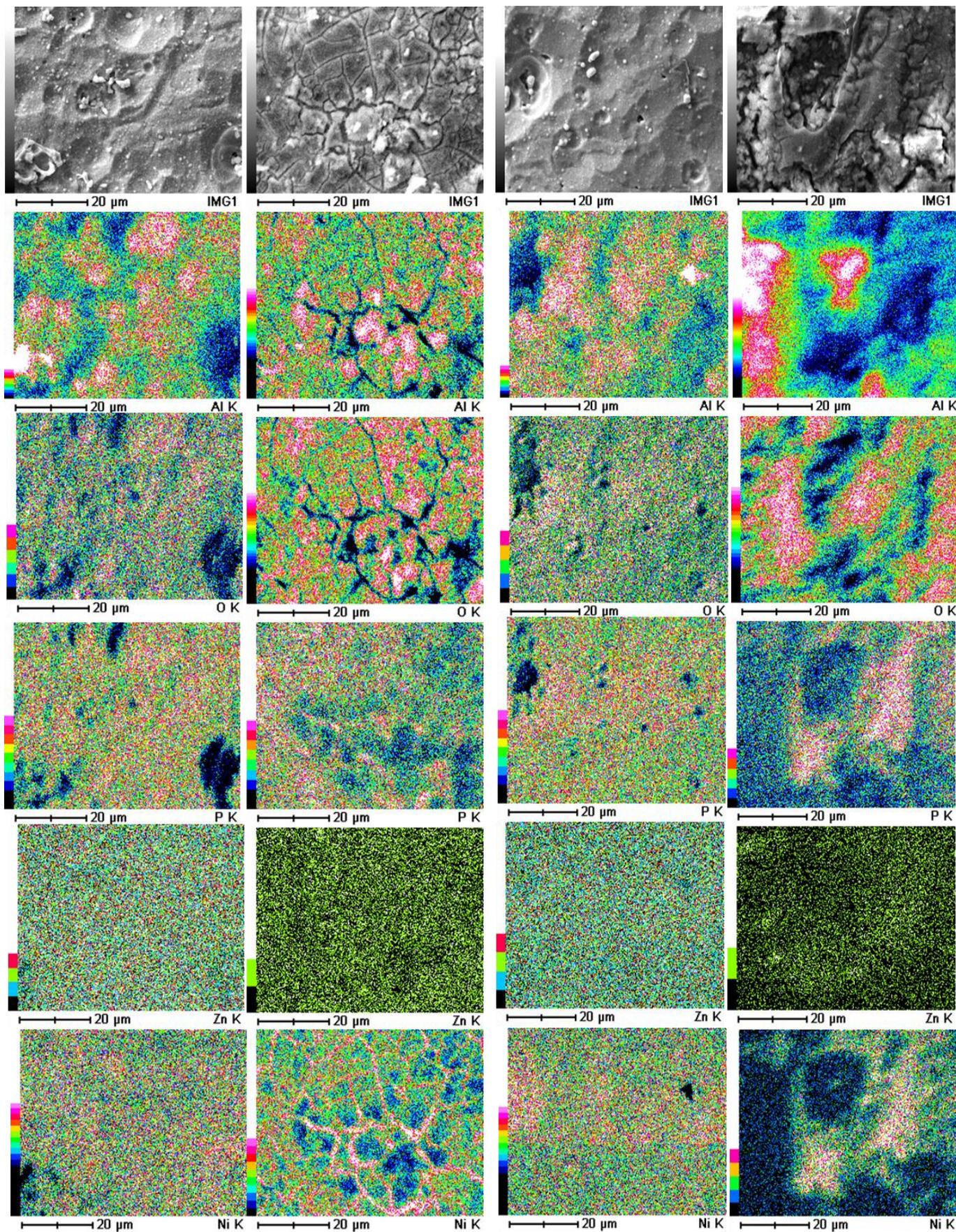


Figure IV.18 Cartographie du NIZ2 déposé et après 5heures dans une solution de NaCl 3%.

Figure IV.19 Cartographie du NIZ3 déposé et après Une solution NaCl 3%

I.4 Caractérisation mécanique

I.4.1 Mesure de la micro-dureté

L'ensemble des résultats des mesures de la micro dureté sont regroupé dans la figure IV.20. Chaque mesure est la moyenne de dix essais et a permis de déterminer la dureté de l'ensemble substrat-revêtement.

Les dépôts Ni-P augmente de façon considérable la micro dureté en comparaison avec l'aluminium non revêtu, une moyenne de 700 $Hv_{0,15}$ proche des valeurs maximales de 910 $Hv_{0,15}$ [Pra11] obtenue pour les dépôts de Ni-P.

Pour les revêtements Ni-Zn-P, il a été observé que la micro dureté n'a relativement pas évolué Par rapport au substrat sauf pour le dépôts NiZ2 ou une moyenne de 400 $Hv_{0,15}$ a été atteinte.

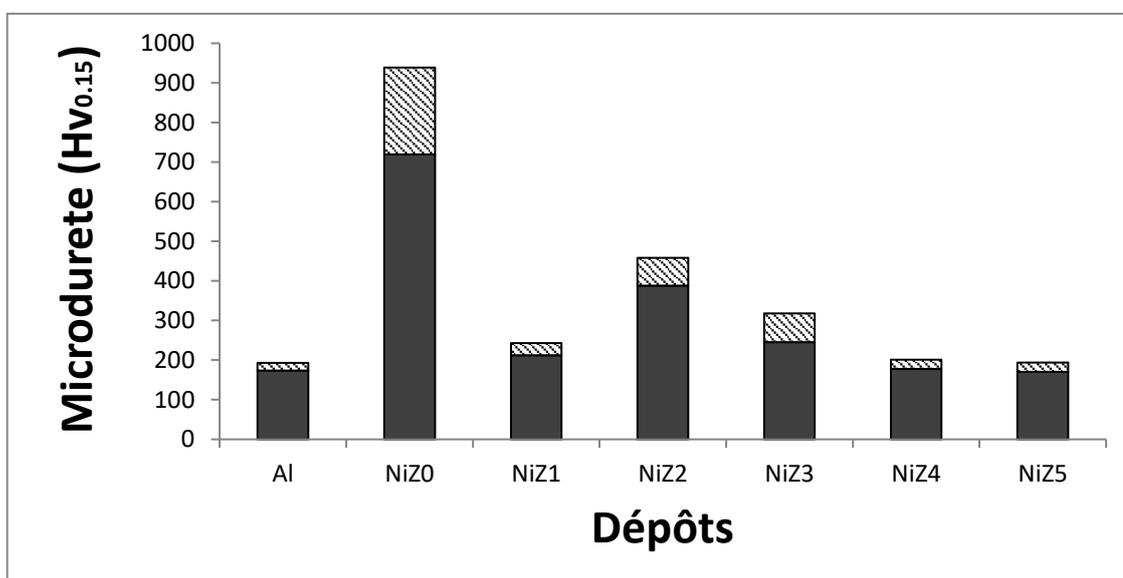


Figure IV.20 : Evolution de la micro dureté de Vikers des dépôts Ni-P et Ni-Zn-P en fonction de la concentration de $ZnSO_4$ dans le bain.

I.4.2 Essais de nano indentation

La détermination de la dureté a été obtenue au cours d'essais de nano indentation statique et dynamique "Continuous Stiffness Measurement" [Etc13]. Cette deuxième méthode consiste à sur-imposer une modulation de force au chargement et au déchargement linéaire effectué classiquement. La fréquence de ces oscillations est de 10Hz et leur amplitude de 2 nm. Cette méthode permet de multiplier le nombre de point toute en diminuant le temps d'acquisition. Par conséquent l'évolution de la dureté peut être déterminée en fonction de la profondeur. La figure IV.21 donne des exemples de ces courbes pour chaque type de revêtement réalisé.

Les duretés des revêtements obtenues à partir de ces essais sont regroupées dans le tableau IV.4. En comparaison avec les duretés obtenues par mesure de micro dureté Rockwell, l'ensemble des valeurs ont augmentés. Cela est expliqué par le faite que l'influence du substrat a été éliminée par indentation dans la couche du revêtement.

L'introduction du zinc dans les dépôts conduit à une diminution de la dureté du revêtement une moyenne de 520 Hv est constatée pour des pourcentages massiques en zinc allant de 11,8 à 12,7% et de 10,6 à 8,5% pour le phosphore. Pour le NiZ1 ou le pourcentage massique en zinc est de 9,9% et celui du phosphore de 11% la valeur minimale de 285 Hv a été retrouvé. L'incorporation du zinc dans la matrice de nickel avec la formation de phase micro cristalline et la diminution du taux de phosphore dans les dépôts pourrait expliquer ce comportement [Ora07, Pra10].

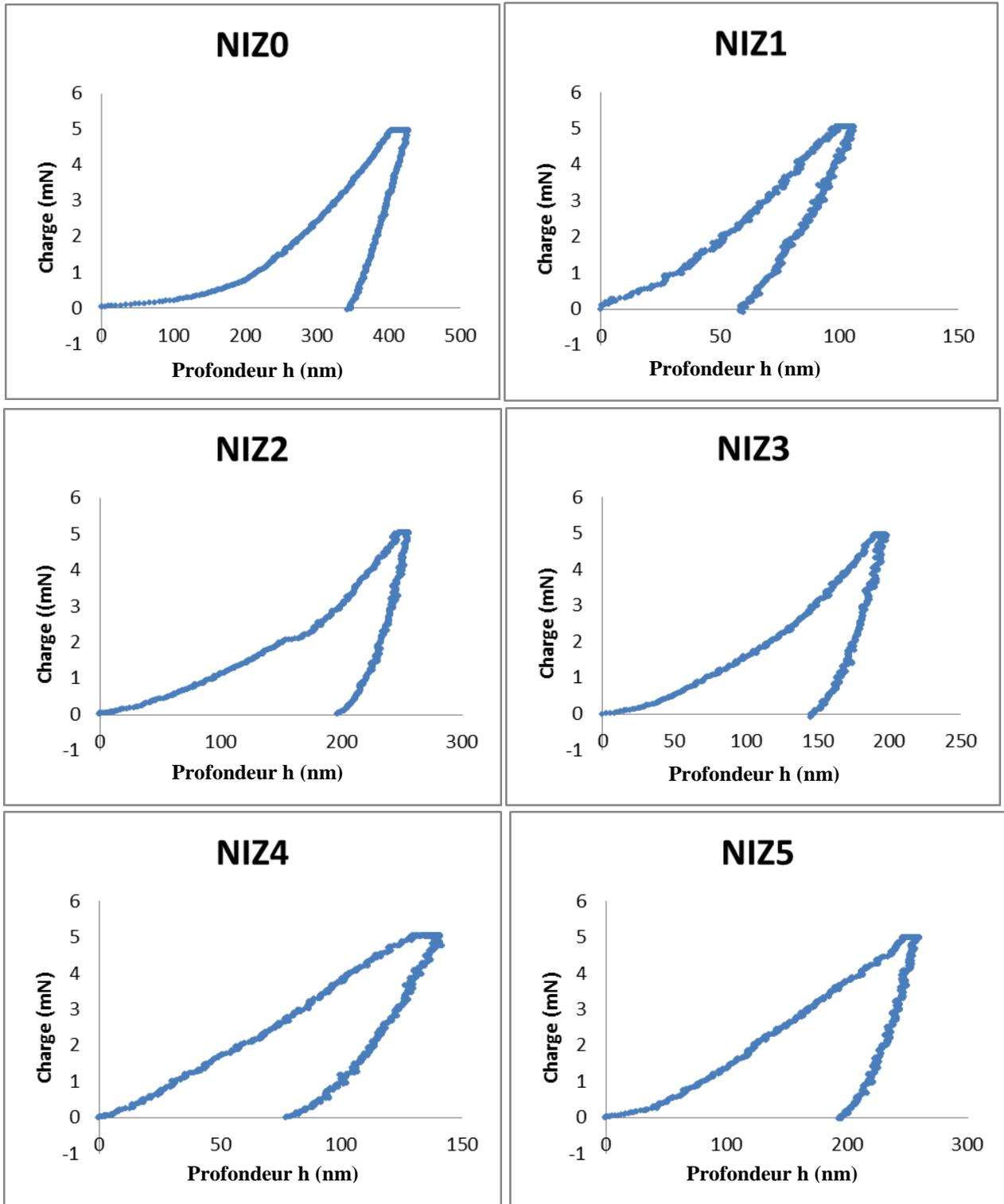


Figure IV.21 : Exemples de Courbes charge en fonction de la profondeur d'indentation.

Tableau IV.4 : dureté des dépôts-substrat obtenue par nano indentation

	NIZ0	NIZ1	NIZ2	NIZ3	NIZ4	NIZ5
H (Hv)	1032	285	444	519	581	555

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les dépôts autocatalytiques élaborés avec des concentrations en zinc de 0 à 25g /l ont été caractérisés du point de vue structural ; par microscopie optique et électronique à balayage et par DRX ; et vis-à-vis de la corrosion par des mesures potentiodynamiques et par impédancemétrie. Des mesures de dureté ont été réalisées par mesures de la micro dureté Rockwell et par nano indentation. Une structure microcristalline a été observée avec l'apparition de nouvelles phases avec l'augmentation de la concentration de sulfate de zinc dans les bains d'élaboration. Les résultats ont aussi montré que l'incorporation de zinc dans la structure des revêtements a amélioré la résistance à la corrosion par diminution du courant de corrosion. Comme attendu la dureté des dépôts Ni-P est la plus élevée, ses valeurs diminuent avec l'incorporation du zinc dans les revêtements, néanmoins avec la diminution du taux de phosphore une légère augmentation est observée par la suite.

**CONCLUSION GERERALE
ET PERSPECTIVES**

Conclusion générale et perspectives

L'alliage d'aluminium 2024 est un alliage des plus utilisés dans l'industrie aéronautique et aérospatiale pour ces propriétés mécaniques, mais sa structure ne lui confère pas une grande résistance à la corrosion. D'autre part la couche d'oxydes qui se forme naturellement à sa surface constitue une couche barrière à tout traitement de surface. La problématique qui s'est posée a été comment élaborer des revêtements qui apporteraient une meilleure protection vis-à-vis de la corrosion en éliminant la couche d'oxydes ?

Notre première approche a été d'utiliser le procédé de zincage qui élimine et remplace la couche d'oxyde par une couche mince de zinc ainsi que de couche mince de nickel élaboré par voie chimique par déplacement et de procéder à la réalisation de revêtement protecteur par projection thermique. Deux types de revêtement ont été déposés ; la thermanit et un acier au chrome. Cette approche s'est avérée infructueuse suite aux tests d'électrochimie qui ont démontrés que les dépôts ainsi réalisés étaient moins résistants à la corrosion que le substrat.

Par la suite, des couches chimiques de nickel- phosphore et de nickel- phosphore- zinc ont été élaborées à partir de bains alcalins de sels de sulfates par procédé auto catalytiques utilisant l'hypophosphite de sodium comme réducteur. La concentration en sulfate de nickel a été maintenue constante dans le bain, alors que celle du sulfate de zinc a été varié de 5 à 25 g/l pour l'élaboration des alliages ternaire Ni-P-Zn.

Une étude structurale par microscopie et par DRX a été réalisée pour l'ensemble des revêtements. L'étude électrochimique a permis d'évaluer le comportement des nouvelles surfaces vis-à-vis de la corrosion dans une solution de chlorure de sodium (3% en masse).

Et enfin des tests d'indentation de Vickers et de nano indentation par indenteur Berkovitch ont été réalisés pour évaluer la dureté des matériaux élaborés.

L'épaisseur du dépôt Ni-P est de 7 μ m et des épaisseurs allant de 28 à 4 μ m pour les couches Ni-P-Zn. L'adhérence a été confirmée par des tests aux chocs thermiques.

La morphologie des revêtements a été examinée par microscopie électronique à balayage. Il a été observé une structure habituelle sphérique et compacte pour les dépôts Ni-P, au fur et à mesure que la concentration en sulfate de zinc dans les bains augmente la structure des grains des dépôts s'affines.

Conclusion générale et perspectives

La détermination de la composition chimique par microanalyse a permis de retrouver un taux massique de nickel de 88% dans les dépôts de Ni-P et un taux stable autour de 78% Pour les dépôts Ni-P-Zn. Avec l'incorporation des ions de zinc dans les bains auto catalytique le taux de phosphore diminue de 11,9 jusqu'à 8,5% et celui du zinc augmente de 0 à 12,8.

Les ions de zinc agissent comme inhibiteur dans les bains de nickelage ce qui le stabilise aux faibles concentrations et entraîne l'obtention d'épaisseurs maximal d'une part et ce qui inhibe la co-déposition du phosphore avec le nickel et entraîne l'inclusion préférentielle du zinc dans la matrice au détriment à celle du phosphore d'autre part.

La structure du NiP est amorphe l'incorporation du zinc dans le dépôt entraîne la formation de structure mixte microcristalline avec l'apparition de nouvelles phases (NiP_2 , NiP_3 , Ni_5P_2 , Ni_{12}P_5 et $\text{Ni}_5\text{Zn}_{22}$).

La densité de courant de corrosion a été calculée par deux méthodes ; en utilisant les courbes potentiodynamiques et en exploitant les données des tests d'impédance métrique. Il est apparu clairement que l'ensemble des données évoluent dans le même sens et montrent l'amélioration du comportement à la corrosion par incorporation du zinc dans les dépôts. Ce dernier dépend et de la composition et des phases en présence.

La présence du zinc dans les dépôts favorise la formation d'une pile galvanique du fait du potentiel élevé du nickel par rapport au zinc, ce dernier se dissout préférentiellement comme la montré le mapping des surfaces après 5 heures d'immersion dans une solution à 3% en masse de chlorure de sodium.

Le produit de corrosion formerait une couche passive protectrice permettant une plus grande protection vis-à-vis de la corrosion.

En tenant compte de l'effet du substrat, la dureté retrouvée pour les dépôts de Ni-P est de 700 Hv valeur qui correspond à la littérature et qui correspond à un saut considérable par rapport à la dureté du substrat qui ne dépasse pas 200 Hv. Les dépôts Ni-P-Zn n'améliore pas la dureté mais en ne tenant compte que du revêtement ; nano indentation dans la couche ; la dureté atteint 500 Hv.

Ce travail n'est qu'une ébauche de ce qui pourra être réalisé dans le domaine de la protection des alliages d'aluminium contre la corrosion et de l'amélioration de leurs propriétés de surface par élaboration de couche minces protectrices.

Les couches minces sont un choix primordial qui permettra de conserver la qualité de légèreté des alliages d'aluminium.

Conclusion générale et perspectives

En perspective de ce travail une exploration plus poussée par d'autres moyens de caractérisation (AFM, ATM, AES,...) permettra de mieux expliquer le comportement des dépôts Ni-P et Ni-P-Zn sur aluminium.

Un intérêt particulier doit être porté aux réactions en solution en étudiant les phénomènes de transport qui peuvent avoir lieu et la cinétique des réactions électrochimiques qui ont lieu à l'interface solide-liquide.

Les propriétés mécaniques du matériau substrats-revêtement doivent être explorées de manière plus profonde.

Et enfin des essais sur d'autres alliages d'aluminium peuvent être réalisés.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [Abd05] Z. Abdelhamid, W.A. Ghanem, A. Abo El Enin: Surf. Interface Anal. 37 (2005) 792–496.
- [Afn94] AFNOR-CEFRACOR, « Corrosion et protection des métaux, Tome 2 : Revêtements métalliques et traitements de surface », AFNOR (6e édition), 1994
- [Aga03] R.C. Agarwala, V. Agarwala: Sadhana 28 (2003) 457–493.
- [Alp87] A. Alperine, P Steinmetz Dépôt Chimique Autocatalytique des Métaux Traitement de Surface et Protection Contre la Corrosion Edition physique, Lyon 1987, p 230-235
- [Apa98] I. Apachitei, J Duszczyk, L. Katgerman et P. J. Overkamp Acta Metallurgica Vol 38, N° 9, 1998, PP 1347-1353.
- [Asa06] M. Asano, T. Minoda, Y. Ozeki H. Yoshida : Effect of copper on the bendability of Al-Mg-Si alloy sheet, 10th ICAA, Mater. Sci. Forum, 771-776 (2006).
- [Ash13] H. Ashassi-Sorkhabi, M. Es'haghi: Corros. Sci. 77 (2013) 185–193.
- [Aud99] S. audisio, m. l caillet, a. galerie, h. mazille, « Revêtements et traitements de surface : fonctionnalités, durabilité, procédés », Presses Polytechniques et universitaires romandes, 1999.
- [Bai08] C. Y. Bai, Y. H. Chou, C. L. Chao, S. J. Lee, M. D. Ger: J. Power Sources 183 (2008) 174-181
- [Bar 02] J. Barralis et G. Maeder : Précis de métallurgie - Élaboration, Structures-propriétés, Normalisation. Nathan, 2002.
- [Bau02] Baudrand, D. W. and Lindsay, J.H. (2002), Autocatalytic electroless plating on aluminium, Journal of Plating and Surface Finishing, 89 (3), pp.10-12.
- [Bet09] M. Bethencourt :Behaviour of the alloy AA2017 in aqueous solutions of NaCl, Corros. Sci., 51, 518–524, 2009.
- [Bir05] N. Birbilis et R. G. Buchheit : Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys. J. Electrochem. Soc., 152(4), B140–B151, 2005
- [Bor42] Borchers H.: Confirmation of the solid solubility of copper in aluminium by dilatometry, Z. Metallkunde, 34, 90-93 (1942).
- [Bou99] M. Bouanani, F. Cherkaoui, R. Fratesi, G. Roventi, G. Barucca : J. Appl. Electrochem.29
- [Brug84] G.J. Brug, A.L.G. Ven den Eeden, M. Sluyters-Rebach, J. Sluyters: J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275–295.
- [Bra28] Bragg W.H.; An introduction to crystal analysis; G. Bell and sons, ltd, (1928).
- [BUC95] R. G. Buchheit : A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys. J. Electrochem. Soc., 142(11), 3994–3996, 1995.

Références Bibliographiques

- [Byk08] T.V. Byk , T.V. Gaevskaya, L.S. Tsybul'skaya: Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 5817–5823.
- [Cab06] Cabrera, E. S., Villalobos-Gutiérrez, C., Irausquín, I., Barbera-Sosa, J. and Mesmacque, G. (2006), Fatigue behaviour of a 7075-T6 aluminium alloy coated with an electroless Ni–P deposit, International Journal of Fatigue, 28 (12), pp.1854-1866.
- [Cad66] L. Cadorna et P. Cavalotti, Electroless Plating I .Electrochimica Metallorum, N° 1, Milano 1966, pp 1 -9
- [Cav89] P. Cavallotti, L. Nobili, D. Colombo et F. Krüger Control of Ni-P and Co-p Chemical Deposition with Transient Voltage Curves and Structure of the Deposits Annual Technical Conference and Exhibition, Brighton, 1989
- [Cho15] K. Chouchane, A. Levesque, O. Aaboubi, S. Crequy, N. Mesrati, J. P. Chopart : Int. J. Mater.Res. 106 (2015) 52 –
- [Das96] P. Das, J. Chin , Plating and Surface Finishing, vol 83, N° 8, USA, 1996, pp. 55-61
- [Der95] J. Derrille, Traitement par Voie Chimique Techniques de l'ingénieur, vol M5, M1551, édition technique, 1995,- pp 1-16.
- [Dim99]. N. Dimitrov, J. Mann et K. Sieradzki : Copper redistribution during corrosion of aluminum alloys. J. Electrochem. Soc., 146(1), 98–102, 1999.
- [Dix98] E. H. Dix, J. Rand, J. Bowman, Metals Handbook ASM, p. 804 (1998).
- [Eva81] R. Evans An Introduction to Metallic Corrosion Edward Arnold 3rd edition, London, 1981.p 211-213
- [Etc06] B. ETCHEVERRY, thèse de doctorat : Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP – Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite. Institut national polytechnique de Toulouse (2006).
- [Fae04] Faerber J. ; Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique ; Institut de Physique et Chimie des Matériaux (2004).
- [Far14] C. Fares ; Contribution à l'analyse et à la modélisation du comportement mécanique des alliages d'aluminium anodisés, Thèse de Doctorat Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedién (2014).
- [Fia90] C. Fiaud : Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'ingénieur, 1990.
- [Fle94] Flewit P.E.J., Wild R.K.; Physical Methods for materials characterization; London: Institute of Physics Publishing Ltd. (1994) 221.
- [Gab92] Gabriel B.L.; SEM: A user's manual for materials science; Ohio: American Society for Metals (1992) 23.
- [Gab02] Gabrielli C. ; Méthodes électrochimiques, Mesures d'impédances ; Technique de l'Ingénieur PE 2210 (2002) 1-19.
- [Gao07] Y. Gao, L. Huang, Z.J. Zheng, H. Li, M. Zhu: Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9470–9475
- [Gil08] L. Gil, L. Jiménez, A. C. Castro, E. S. Puci-Cabrera, M. Staia: Rev Metal Madrid 44 (2008) 66-73.
- [Gla67] J. GLAYMAN et G. FARKAS, « Aide-mémoire de galvanoplastie ». Éditions eyrolles (5e édition) et TÉchnique& vulgarisation (13e édition), 1967.

Références Bibliographiques

- [Gui99] V. Guillaumin et G. Mankowski : Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corros. Sci.*, 41(3), 421–438, 1999.
- [Hag80] Hagege R. ; La pratique du microscope électronique conventionnel ; New York Masson (1980) 123.
- [Hit86] Hitzig J., Jüttner K., Lorentz W.J.; AC-impedance measurements on corroded porous aluminum oxide films; *J. of Electrochem. Soc.* 133 (1986) 888.
- [Hu06] Y.J. Hu, T.X. Wang, J.L. Meng, G.Y. Rao: *Surf. Coat. Technol.* 20 (2006) 988–992
- [Kha07] E. Khan, C. F. Oduoza, T. Pearson: *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 1375-1381.
- [Lu02] G. Lu, G. Zangari: *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2969–2979
- [Jor08] J. Jorcin, C. Blanc, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier : Galvanic coupling between pure copper and pure aluminum. *J. Electrochem. Soc.*, 155 C46–C51, 2008
- [Jos95] P. Josso, S. Alperine, *Dépôts chimiques autocatalytiques de nickel pur, Techniques de l'ingénieur*, vol M5, M1566, édition technique, 1995 pp1-7.
- [Jac05] M. A. Jakab, D. A. Little et J. R. Scully : Experimental and modeling studies of the oxygen reduction reaction on AA2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 152(8), B311–B320, 2005.
- [Jon96] D. A. Jones. *Principles and prevention of corrosion*. Second Edition. United States of America, Nevada: Prentice-Hall, Inc. Simon&Schuster/A Viacom Company Upper Saddle River, NJ 07458, 1996, 572 p. ISBN 0-13-359993-0.
- [Kaw02] Kawai S.; *Anodizing and coloring of aluminum alloys*; ASM International Book (2002).
- [Keo02] K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov: *J. Alloys Compd.* 334 (2002) 192–199.
- [Kin98] [25] H. Kind, M. bitter, O. Cavlleri et K. Kern, *Journal phy. Chem.*, B1998, 102, 7582-7589.
- [Lan93] D. LANDOLT *corrosion et chimie de surface des métaux traités de matériaux*, Ed Press Polytechnique et Universitaire Romandes, Paris, 1993 p 488-499.
- [Mac87] J.R. Macdonalds: *Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, London (1987).
- [Mac87]
- [Man93] F. Mansfield: *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1891–1897
- [Nea13] E. I. Neascu, V. Constantin, V .Soar, P Osiceanu, M. V. Popa, A. M. Popescu: *Rev. Chim.* 4(2013) 69.
- [Oli04] Oliver W.C., Pharr G.M.; Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology; *J. Mater. Res.* 19 (1) (2004) 1-20.
- [Ort97] [20] ORTIGA, A. Nickel chimique alcalin sans ammonium. *Galvano-organo. Traitements et finitions des surfaces*. Paris .1997. Vol.678.p.639-642.
- [Oul99] M. Oulladj, D. Saidi, E. Chassaing, S. Lebaili: *J. Mat. Sci.* 34 (1999) 2437–2439.
- [Pan99] C.N. Panagopoulous, V.D. Papachristos, C.J. Sigalas: *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 2589–2600.

Références Bibliographiques

- [Pay01] S. Payan, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module. Thèse Sciences Chimiques. Bordeaux : Université Bordeaux, 2001, 203 p.
- [Pen00] C. Le Pen : Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique et de courants thermostimulés de polymères chargés hydrodiluables pour peintures aéronautiques. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2000.
- [Per07] A. Pernot ; Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé », Thèse de Doctorat Université Henri Poincaré Nancy-I (2007).
- [Pet02] N. Petrov, Y. Sverdlov et S. Diamand Journal of Electrochemical Society, 149 (4) 2002, C187-C194
- [Pou63] M. Pourbaix : Atlas des équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars et Cie Ed.1963.
- [Rat86] M. Ratzker, D.S. Lashmore, K.W. Pratt: Plat. Surf. Finish. 73 (1986) 74–82.
- [Ric96] Richards J.W. Aluminum, its History, Occurrence, Properties, Metallurgy and application, including its alloys, Philadelphie, (1996).
- [Saf01] J. Safrany : Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. Techniques de l'ingénieur, 2001.
- [Sel70] Selme P. ; Le microscope électronique ; Presses universitaires de France Paris (1970) 126.
- [Shr94] L.L. Shreir, R.A. Jarman et G.T. Burstein, « Corrosion, Volume 1: Métal/Environnement réactions », Butterworth-Heinemann (3rd édition), 1994.
- [Sut01] T. Suter et R. C. Alkire :Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. J. Electrochem. Soc., 148(1), B36–B42, 2001
- [Szk99] Z. Szklarska-Smialowska : Pitting corrosion of aluminum. Corros. Sci., 41(9), 1743–1767, 1999.
- [Uhl71] H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, New York : John Wiley&Sons,Inc, 1971, 464 p. ISBN 0-471-89563-6
- [Val05] E. Valova, J. Dille, S. Armyanov, J. Georgieva, D. Tatchev, M. Marinov, J. L. Delplancke, O. Steenhaut, A. Hubin: Surf. Coat. Technol. 190 (2005) 336-334.
- [Var99] C. Vargel : Corrosion de l'aluminium. Dunod, 1999.
- [Vee04] B. Veeraraghavan, B. Haran, B. Popov: Electrochim. Acta. 49 (2004) 3143–3154
- [Voj09] D. Vojtěch, M. Novák, M. Zelinková, P. Novák, A. Michalcová, T. Fabián: Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 3745–3751.
- [Vuc02] M. Vukmirovic, N. Dimitrov et K. Sieradzki :Dealloying and corrosion of Al alloy 2024-T3. J. Electrochem. Soc., 149(9), B428–B439, 2002.
- [Wer95] Wery M. ;Dégraissage ; Techn. Ing., Edition Technip M5 M1450 (1995) 1-26.
- [Wrz92] Wrzecian M. ; Recueil de formules de Galvanoplastie ; Edition librairie de traitement de surface (1992) 22.

Références Bibliographiques

- [Yes12] W. J. PRIETO YESPICA, Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium. Thèse Sciences et Génie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Toulouse 2012
- [You02] M. M. Younan, I. H. M. Ali, M. T. Nageeb: *J. Appl. Chem.* 32 (2002) 439-446.
- [Zha02] Q. Zhao, Y. Müller-Steinhgen, G. liu, *Surface and Coating Technology*, vol. 155, USA, 2002, pp. 279-284.
- [ZIG05] J. Li, Z. Ziqiao, J. Na et T. Chengyu : Localized corrosion mechanism of 2XXX-series Al alloy containing S(Al₂CuMg) and θ (Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1. *Mater. Chem. Phys.*, 91(2-3), 325–329, 2005.
- [Zhe05] M. Zheludkevich, R. Serra, M. Montemor, K. Yasakau, I. M. Salvado et M. Ferreira : Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance. *Electrochim. Acta*, 51(2), 208–217, 2005.