

République algérienne démocratique et populaire.
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie.

Projet de fin d'études.

En vue de l'obtention de diplôme d'ingénieur d'état en Métallurgie.

Thème :

Optimisation des paramètres du nickelage et de l'argentage d'un alliage d'aluminium

Proposé et dirigé par
Pr E.SALHI

Etudié par :
Djamal HAMOUR
Yahia OUDJEDI

Promotion 2011

Remerciements

Nous tenons à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et l'aide pour mener à bien ce modeste travail.

Nous souhaitons exprimer notre reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail et qui ont fait de ces années, une expérience unique et inoubliable.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier vivement Mr. E. SALHI notre encadreur pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse.

Nous tenons à remercier tout le personnel de la BCR, Particulièrement Mr. R. SEDKAOUI, Mr. ZOUATI, Mr. R. RAHMANE, Mr. B. MAOUCHE, et Mlle A. KEDDACHE pour leurs contributions et leurs disponibilités durant notre stage.

Nous adressons notre sincère reconnaissance à Mr. M. BELKADI (CRD BOUMERDES) pour le travail qu'il a accompli, son aide et ses conseils.

Nous tenons à remercier également Mr A. DAIMELLAH pour nous avoir honoré en acceptant de présider le jury, Mr K. ABADLI et Mr M. LARJBI d'avoir accepté de juger notre travail, cela fera un honneur pour nous.

Nous ne pouvons pas omettre de remercier Mr. M. CHITROUB chef du département de métallurgie qui nous a beaucoup aidé en nous assurant les conditions de travail.

Nous n'oublions de remercier les enseignants de l'école nationale polytechnique, en particulier ceux du département de métallurgie, pour nous avoir offert un agréable cadre de formation.

Nous remercions également nos collègues de l'ENP.

A mes très chers parents, qui m'ont toujours été présent pour m'encourager et me soutenir pendant toutes mes épreuves, aucun autre ne m'est aussi trop chère que vous. Que dieu vous bénisse, vous assiste et vous soit en aide.

A mon cher frère

A mes chères sœurs

A mes grands parents

A mes amis

A toute la famille OUDJEDJ

Pour leur amitié, leur soutien moral, et conseils je leur dis merci

A tous ceux qui me sont chers.

WAFIA

A mes très chers parents, qui m'ont toujours été présent pour m'encourager et me soutenir pendant toutes mes épreuves, aucun autre ne m'est aussi trop chère que vous. Que dieu vous bénisse, vous assiste et vous soit en aide.

A ma grand-mère

A mes chers frères Salim & Faouzi

A mes chères sœurs Noura, Hadjira et Souad

A ma chère sœur Naima et son mari Samir

A mes neveux Lydia et Lyes ainsi que à leur père Lounes

A toute la famille HAMOUR

A mes amis Yahia, Atmane, Da Lounes, Ghanis Boualem & Amara

A tout mes amis

Pour leur amitié, leur soutien moral, et conseils je leur dis merci

A tous ceux qui me sont chers.

Djamal

ملخص:

إن مشروعنا هذا يتركز على دراسة تشكيل طبقات معدنية على قطعة معدنية من خليط الألمنيوم (6082) ومن جهة أخرى تعيين الظروف المثلى (شدة التيار ، وقت العملية الكهروكيميائية) من أجل تحسين المظهر الخارجي و كذلك تحسين مقاومتها ضد التآكل.

الكلمات المفتاحية : معالجة السطح ، خلأط الألمنيوم ، التلبيس الكهروكيميائي.

Résumé :

Pour améliorer les propriétés de surface, lors de sollicitations divers (thermiques, mécaniques,...) les pièces sont souvent revêtues de dépôts métallique ou autre, sous forme de monocouche ou multicouches mince.

L'objectif de ce travail est de réaliser des dépôts d'argent, des dépôts de nickel avec anodisation et dépôts de nickel sans anodisation par procédé électrolytique sur un substrat d'aluminium de nuance 6082.

Ces traitements de revêtement ont été étudiés dans le but d'améliorer l'aspect ornemental, améliorer la résistance à la corrosion et optimiser les paramètres d'électrolyse suivants :

- Densité de courant.
- Temps d'électrolyse.

Mots clés : Traitement de surface, dépôt électrolytique, alliages d'aluminium.

Summary:

To improve the properties of surface, at the time of requests various (thermal, mechanics,...) the parts are often covered deposits metal or different, in the form of full-course or multi-layer thin.

The objective of this work is to carry out deposits of money, nickel deposits with anodization and deposits of nickel without anodization by electrolytic process on an aluminum substrate of nuance 6082.

These treatments of coating were studied with an aim of improving the decorative aspect, of improving the corrosion resistance and of optimizing the following parameters of electrolysis:

- Density of current.
- Time of electrolysis.

Key words: Surface treatment, electrolytic deposit, aluminum alloys.

Liste des figures

Figure 1. Répartition de la consommation d'aluminium.....	7
Figure 2. Marché mondial de l'aluminium en 2000.....	8
Figure 3. Réseau cristallin de l'aluminium.....	8
Figure 4. Diagramme potentiel – pH.....	28
Figure 5. Diagramme tension-pH du système nickel-eau.....	31
Figure 6. Micrographies obtenues au MEB en électrons secondaires (a) de coupe transverse d'une couche anodique, (b) de la surface d'une couche anodique formée par anodisation de l'alliage 2024 dans un bain d'acide sulfurique.....	40
Figure 7. Représentation schématique d'une couche d'anodisation de type poreux sur de l'aluminium pur.....	41
Figure 8. Schéma représentatif de l'échantillon utilisé.....	45
Figure 9. Structure générale d'une chaîne de traitement de surface.....	46
Figure 10. Cellule électrolytique.....	46
Figure 11. Microbalance Mettler AC 1000.....	50
Figure 12. Schéma représentatif du multimériau élaboré.....	51
Figure 13. Microscope optique « OLYMPUS ».....	53
Figure 14. Logiciel de traitement d'image « ImageJ ».....	54
Figure 15. Diffractomètre PHILIPS X'PERT PRO.....	55
Figure 16. Microstructure de l'alliage brut.....	57
Figure 17. Microstructure de l'alliage après 2 heures de traitements thermiques à 400 °C.....	58
Figure 18. Evolution de l'épaisseur du dépôt d'argent en fonction de la densité de courant (j).....	59
Figure 19. (a), (b), (c) et (d) Micrographies obtenues pour différentes densités de courant.....	60
Figure 20. Evolution de l'épaisseur du dépôt d'argent en fonction du temps (t).....	61
Figure 21. (A), (B), (C) et (D) Micrographies obtenues après différents maintiens.....	62
Figure 22. Spectre de diffraction aux rayons X de l'échantillon non poli.....	63
Figure 23. Spectre de diffraction aux rayons X de l'échantillon poli.....	64
Figure 24. Spectre de diffraction aux rayons X de la poudre grattée.....	66
Figure 25 (a), (b), (c), (d) et (e). Micrographies obtenues après différents maintiens.....	68
Figure 26. Évolution de l'épaisseur du dépôt de nickel en fonction du temps.....	70
Figure 27. Evolution de masse du dépôt de nickel en fonction du temps.....	71
Figure 28. Micrographie obtenues après différentes densités de courant.....	71-72
Figure 29. Evolution de l'épaisseur du dépôt de nickel en fonction de la densité de courant (j).....	73
Figure 30. Evolution de la masse du dépôt de nickel en fonction de la densité de courant (j).....	74
Figure 31. Principe de l'anodisation.....	75
Figure 32. Micrographie obtenue au MEB en électrons secondaires de coupe transverse d'une couche anodique.....	75
Figure 33 (a) et (b). Micrographies obtenues au microscope optique de la surface d'une couche anodique formée par anodisation de l'alliage 6082 dans un bain d'acide sulfurique.....	76-77

Figure 34. Evolution de l'épaisseur du dépôt de nickel en fonction de la densité de courant
(j).....78

Figure 35 Evolution de la masse du dépôt de nickel en fonction de la densité de courant
(j).....79

Figure 36. Micrographie obtenues après différentes densités de courant.....80

Liste des tableaux

Tableau 1. Signification du premier chiffre de la désignation internationale.....	13
Tableau 2. Classification des revêtements et traitements de surfaces (par procédés).....	20
Tableau 3. Bains de nickelage au sulfate.....	32
Tableau 4. Bains de nickelage au chlorure.....	33
Tableau 5. Bains de nickelage au sulfamate.....	33
Tableau 6. Bain de nickelage au fluoroborate.....	34
Tableau 7. Teneur massique en impuretés de différents dépôts de nickel.....	35
Tableau 8. Composition type des bains d'argentage technique.....	38
Tableau 9. Composition type des bains d'argentage décoratifs.....	38
Tableau 10. Composition chimique de l'alliage d'aluminium 6082.....	44
Tableau 11. Recuits de l'alliage d'aluminium à durcissement structural 6082.....	44
Tableau 12. Propriétés physique de l'alliage d'aluminium à durcissement structural 6082.....	44
Tableau 13. Exemples d'applications de l'alliage d'aluminium 6082.....	45
Tableau 14. Valeurs de l'épaisseur du dépôt d'argent en fonction de la densité de courant.....	59
Tableau 15. Valeurs de l'épaisseur du dépôt d'argent en fonction du temps de maintien.....	61
Tableau 16. Résultats de la DRX pour l'échantillon non poli.....	63
Tableau 17. Paramètres de la maille cristalline d'argent obtenus par la DRX.....	64
Tableau 18. Résultats de la diffraction aux rayons X pour l'échantillon poli.....	65
Tableau 19. Paramètre de la maille cristalline d'argents obtenus pour l'échantillon poli.....	65
Tableau 20. Résultats de la diffraction aux rayons X pour la poudre grattée.....	66
Tableau 21. Paramètres de la maille cristalline d'argent obtenus après la DRX effectuée sur la poudre grattée.....	67
Tableau 22. paramètres de la maille de potassium obtenus après la DRX effectuée sur la poudre grattée.....	67
Tableau 23. Valeurs réelles et théoriques de l'épaisseur et de la masse du dépôt de nickel en fonction du temps de maintien.....	69
Tableau 24. Valeurs réelles et théoriques de l'épaisseur et de la masse du dépôt de nickel en fonction du temps de maintien.....	72
Tableau 25. Valeurs réelles et théoriques de l'épaisseur et de la masse du dépôt de nickel en fonction de la densité de courant.....	77

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	3
----------------------------	---

CHAPITRE I : Généralités sur l'aluminium

1-Historique.....	5
2-Élaboration de l'aluminium.....	5
2-1-Obtention de l'aluminium.....	5
2-2- Élaboration de l'aluminium.....	6
3-Propriétés de l'aluminium.....	8
4- Classification des alliages d'aluminium.....	10
4-1- Alliages d'aluminium de fonderie.....	11
4-1-1- Les alliages Al-Si.....	11
4-1-2- Les alliages Al-Mg.....	11
4-1-3- Les alliages Al-Cu.....	12
4-2- Alliage d'aluminium corroyé.....	12
4-2-1- Le système de désignation internationale à quatre chiffres.....	13

CHAPITRE II : Traitements et revêtements de surfaces

1- Définition générale d'une surface.....	18
2- Classification des procédés de revêtement et traitement de surface	19
3- Revêtement métalliques.....	21
3-1- Revêtements métalliques par voie humide.....	21
3-2- Revêtement métalliques par voie sèche.....	21
3-2-1-Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	21
3-2-2-Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse (CVD).....	22
3-3- Revêtement métalliques par projection thermique.....	22
3-4- Revêtement métalliques par immersion en bain fondu.....	23
4- Traitement de surface par voie électrolytique.....	23
4-1- Principales opérations de préparation de surface.....	23
4-1-1- Dégraissage.....	24
4-1-2- Décapage.....	24
4-1-3- Polissage, brillantage.....	24
4-1-4- Dégazage.....	25
4-1-5- Lavage, rinçage, séchage.....	25
4-2- Principes électrochimiques.....	36
4-2-1- Equilibre électrochimique.....	36
4-2-2- Réactions électrochimiques.....	29
4-3- Nickelage.....	30
4-3-1- Propriétés électrochimiques de nickel.....	30
4-3-2- Bains de nickelage.....	32
4-3-3- Caractérisation des dépôts de nickel.....	34

4-4- Argentage.....	37
4-4-1-Bains d'argentage.....	38
4-4-2- Caractérisation des dépôts de d'argent.....	38
5- Anodisation de l'aluminium.....	39
5-1- Principe de l'anodisation.....	39
5-2- Structure des couches d'anodisation.....	40
5-3- Aptitude à l'anodisation des alliages d'aluminium série 6000.....	41
5-4- Paramètres d'anodisation des alliages d'aluminium.....	41

CHAPITRE III : Matériaux, méthodes et conditions expérimentales

1- Le matériau utilisé.....	44
1-1- Composition chimique de l'alliage.....	44
1-2- Caractéristiques mécaniques et exemples d'application de l'alliage.....	44
1-3- Dimensions des échantillons appliquées.....	45
2- Traitement de dégazage a l'état solide.....	45
3- Traitements électrolytiques.....	46
3-1- Présentation de la cellule d'électrolyse utilisée.....	46
3-2- Traitement d'argenture.....	46
3-2-1- Dégraissage chimique.....	47
3-2-2- Dégraissage électrolytique.....	47
3-2-3- Bain d'attaque.....	47
3-2-4- Bain de pré-nickelage.....	48
3-2-5- Bain de préargentage.....	48
3-2-6- Bain d'argentage.....	48
3-3- Anodisation sulfurique.....	49
3-3-1- Paramètres du bain d'anodisation sulfurique.....	49
3-4- Nickelage.....	50
3-4-1- Paramètres du bain de nickelage.....	50
4- Microbalance utilisée.....	50
5- Multimatiériau élaboré par procédé électrolytique.....	51
6- Techniques d'analyse.....	51
6-1- Études métallographique.....	51
6-2- Traitement d'image.....	53
6-3- Diffraction des rayons X.....	54

CHAPITRE IV : Discussions et interprétations des résultats

1-Microstructure du matériau utilise avant et après traitements de dégazage.....	57
1-1-Microstructure de l'alliage avant dégazage.....	57
1-2- Microstructure de l'alliage après dégazage.....	58
2-Traitement d'argentage.....	58

2-1- Traitement d'argentage en fonction de la densité de courant.....	59
2-2-Traitement d'argentage en fonction du temps.....	60
2-3- Analyse de la surface des dépôts d'argent.....	62
a- Analyse diffractométrique de l'échantillon non poli.....	63
b- Analyse diffractométrique de l'échantillon poli.....	64
c-Analyse diffractométrique de la poudre grattée.....	65
4- Traitement de nickelage.....	67
4-1- Nickelage sans anodisation.....	67
4-1-1-Dépôt de nickel en fonction de la durée de traitement.....	67
4-1-2- Dépôt de nickel en fonction de la densité de courant.....	71
4-2-Nickelage après anodisation.....	74
4-2-1- Anodisation.....	74
4-2-2-Nickelage après anodisation.....	77
CONCLUSION GENERALE.....	83

Introduction générale

Depuis le développement récent (début du 20^{ème} siècle) des alliages d'aluminium performants, l'utilisation de ce métal n'a cessé de croître (transport, bâtiment, énergie, sport, emballage...), à tel point qu'il occupe la seconde place des métaux les plus utilisés après le fer. Les alliages d'aluminium ont connu de nombreuses applications dans l'industrie grâce à leur haute résistance mécanique, leur légèreté, leur bonne résistance à la corrosion et à leur aptitude aux traitements de surface.

Cette utilisation massive a rapidement engendré les besoins des industriels en traitements de ces alliages.

Dans le domaine des revêtements pris au sens large, les notions d'interphases ou d'interfaces ont un rôle majeur. Ces deux discontinuités ou pseudo discontinuités conditionnent, suivant leurs caractéristiques, les propriétés fonctionnelles ; la résistance à la corrosion, l'aptitude au collage, la résistance à l'usure et au frottement, la dureté, la résistance à la fatigue etc.

Par ailleurs la qualité dépend notablement de la préparation de surface du support avant le traitement. En pratique il s'agira bien souvent d'optimiser l'ensemble du système préparation et revêtement. Il importe donc, d'une part de considérer l'ensemble du système aux différents stades de mise en œuvre et, d'autre part, de choisir et d'utiliser de façon judicieuse les méthodes de caractérisations pour satisfaire cette optimisation et des fonctionnalités visées.

Dans la plupart des cas le traitement de surface est destiné à conférer au matériau de base des propriétés nouvelles capables d'améliorer sensiblement son comportement dans les conditions du service attendu.

Le traitement de surface par voie électrolytique représente à ce jour plus de 90 % de l'activité en matière de traitements de surface des bases métalliques. Cette activité n'est pas marginale, mais sa réputation reste à faire, car les traitements de surface par voie électrolytique demeurent parents pauvres de l'industrie mécanique. Il apparaît souvent comme un fardeau coûteux, pénible et polluant.

Afin de limiter la dégradation des alliages d'aluminium en service, des traitements de surface sont appliqués. L'association de différentes couches permet de protéger les matériaux contre la corrosion de manière durable et leurs donnent un aspect décoratif.

Dans le cas de notre étude, on s'intéresse aux traitements de surface par procédé électrolytique des alliages d'aluminium de la famille 6000. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux procédés d'argentage, de nickelage et de nickelage après anodisation.

Cette étude est basée sur l'optimisation des paramètres de l'électrolyse pour obtenir le dépôt demandé par l'industrie.

Ce mémoire s'articule donc en quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous donnons un bref historique sur l'aluminium. Nous présentons les propriétés de l'aluminium et de ses alliages, puis on passe à la classification de ces alliages.
- Le deuxième est réservé aux traitements et revêtement de surface, ou nous donnons les différentes techniques de revêtements métalliques, dont une grande partie est consacrée aux traitements de surface par voie électrolytique.
- Le troisième chapitre est consacré à la description des matériaux utilisés, des conditions et des techniques expérimentales. Dans un premier temps, nous présentons les caractéristiques de l'alliage utilisé. Ensuite, nous donnons les techniques de préparation des différents bains électrolytiques utilisés. Enfin, les différentes méthodes d'analyses.
- Le quatrième chapitre a pour but d'observer et d'interpréter l'évolution des épaisseurs et des masses des dépôts réalisés lors de l'électrolyse.

Chapitre I :
Généralités sur
l'aluminium

1-Historique

C'est en 1825 que le chimiste Danois Hans Christian OERSTED isola l'aluminium pour la première fois, par une réaction chimique impliquant un amalgame au potassium.

En 1845, le scientifique allemand Friedrich Wöhler obtient des particules d'aluminium impur. En améliorant le procédé d'OERSTED et en utilisant le potassium métallique, il fut le premier à mesurer la densité de l'aluminium et à montrer sa légèreté [1].

En 1854, en France, Henri Sainte-Claire Deville obtient un métal (Chlorure double d'aluminium et de sodium) réduit par le sodium. Aidé par le soutien financier de **Napoléon III**, Deville créa une usine expérimentale et exposa l'aluminium pur, sous le nom d'« argile transformée en argent », à l'Exposition internationale de Paris en 1855.

En 1885 les frères Cowle ont produit le premier alliage d'aluminium contenant du fer et du cuivre [2].

En 1886, Paul Louis Toussaint Héroult en France et Charles Martin Hall aux Etats Unis déposent indépendamment leurs brevets sur la production d'aluminium par électrolyse à chaud à partir de l'alumine, et de l'oxyde déshydraté de l'aluminium, dissout dans de la cryolithe fondue (fluorure double de sodium et d'aluminium) [3].

En 1887, le chimiste autrichien Karl Joseph Bayer fait breveter un procédé de transformation.

Aujourd'hui, le procédé Paul HEROULT est toujours la méthode fondamentale utilisée dans la production d'aluminium dont l'utilisation est devenue usuelle.

2- Elaboration de l'aluminium

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant au sein de l'écorce terrestre (8%). Il se présente sous forme oxydée dans des argiles, schistes... La bauxite, composée d'oxyde hydraté d'aluminium, de silice et d'oxyde de fer qui lui donne sa couleur rouge, est le minerai le plus utilisé pour produire l'alumine (oxyde d'aluminium) puis l'aluminium. Si le nom du minerai vient de l'exploitation d'un gisement, à partir de 1821, au village des Baux de Provence, les lieux principaux de production actuels se situent en Australie, Jamaïque, Guinée et Brésil. Les réserves en bauxite sont très importantes, plus de 20 milliards de tonnes, soit deux cents années de production, au rythme actuel.

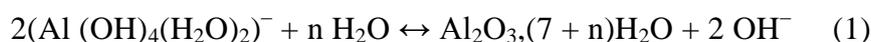
L'élaboration de l'aluminium, à partir de la bauxite, s'effectue en deux étapes distinctes. Il faut d'abord extraire l'alumine de la bauxite, ceci est réalisé selon le procédé Bayer, ensuite, l'alumine subit une électrolyse en sel fondu pour donner l'aluminium.

2.1. Obtention de l'alumine

La bauxite qui contient de 40 à 60 %, en masse, de Al_2O_3 sous forme hydratée, l'hydrargillite, $Al(OH)_3$ ou la böhmite, $AlO(OH)$, renferme également, principalement, de 10 à 20 % d'oxyde de fer hydraté, $FeO(OH)$ et des quantités variables de silice (en général

moins de 5 %). La difficulté de la séparation entre l'alumine et l'oxyde de fer réside dans le fait que les deux oxydes hydratés, la böhmite, $\text{AlO}(\text{OH})$, et la goëthite, $\text{FeO}(\text{OH})$, forment des solutions solides. Pour les séparer il faut, à l'échelle atomique, détruire totalement la structure cristalline. Ce cas se présente pour les bauxites européennes. Par contre, les bauxites extraites dans les pays tropicaux, riches en hydrargillite, sont plus faciles à traiter. Dans le procédé Bayer mis au point en 1887 et actuellement universellement employé, les propriétés amphotères de l'alumine sont mises à profit.

La bauxite est attaquée par une solution de NaOH concentrée et chaude dans des autoclaves, à 250°C , et plus de 4.106 Pa. On sépare ainsi $\text{Al}(\text{III})$ qui passe en solution sous forme d'ion aluminate hydraté $(\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^-$, de $\text{Fe}(\text{III})$ qui se trouve sous forme d'oxyde de fer Fe_2O_3 insoluble. Après filtration et élimination de l'oxyde ferrique, Al_2O_3 hydraté précipite par dilution et refroidissement selon la réaction :



L'hydrolyse dure environ deux jours. La précipitation est initiée et contrôlée par une quantité importante d'amorce d'alumine provenant de fabrications précédentes. Les bacs de précipitation peuvent atteindre des volumes de 4500 m^3 .

La bauxite doit être la plus pauvre possible en silice car cette dernière consomme de la soude et de l'alumine pour former un silicoaluminate de sodium insoluble de formule proche de $5\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

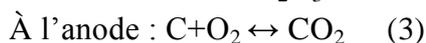
Il faut de 2,5 à 2,7 tonnes de bauxite pour produire une tonne d'alumine. En 1994, la production mondiale d'alumine atteint près de 42 millions de tonnes. L'implantation des usines d'alumine est de plus en plus réalisée à proximité des gisements de bauxite. L'usine d'alumine la plus importante dans le monde est située sur la côte Est de l'Australie, à Gladstone. Sa capacité de production est de 3,3 millions de tonnes d'alumine par an. En France, Pechiney exploite l'usine de Gardanne, dans les Bouches-du-Rhône, qui produit près de 500 000 tonnes par an d'alumine.

2.2. Élaboration et répartition de la consommation de l'aluminium

L'aluminium étant un métal très réducteur, il n'est pas possible, thermodynamiquement, de réduire l'alumine par pyrométallurgie en utilisant les réducteurs industriels usuels (oxyde de carbone ou dihydrogène). Le carbone pourrait être utilisé (par exemple dans le procédé Alcar mis au point dans les années 1960 par Pechiney mais non économiquement rentable) mais nécessiterait l'emploi d'une température très élevée ($> 2075^\circ\text{C}$) et la formation de carbure d'aluminium est difficile à éviter. Par ailleurs, l'électrolyse en solution aqueuse n'est pas possible, la réduction de l'eau se produisant préférentiellement à celle des ions aluminium. A partir de 1854, de l'aluminium a été produit industriellement selon le procédé de Henri Sainte-Claire Deville mais il restait un métal cher, son prix était du même ordre de grandeur que celui de l'argent. Il a fallu attendre 1886 pour que Paul Héroult en France, suivi indépendamment, quelques mois plus tard par Charles Martin Hall aux États-Unis, âgés tous deux de vingt-trois ans, découvrent le procédé par

électrolyse en sels fondus qui allait permettre une production économiquement intéressante de l'aluminium.

La température de fusion de Al_2O_3 étant élevée (2040°C) on ajoute de la cryolithe (Na_3AlF_6) permettant d'obtenir un eutectique fondant vers 960°C . La cryolithe qui à l'origine était exploitée au Groenland est actuellement obtenue par synthèse. La composition moyenne d'un bain d'électrolyse est la suivante : 83 % de cryolithe, 7 % d' AlF_3 , 5 % de CaF_2 , 5 % d' Al_2O_3 . Les réactions se produisant lors de l'électrolyse sont extrêmement complexes. Globalement on peut écrire :



La cathode est constituée par le creuset, en graphite, de la cellule (ou cuve) d'électrolyse. Sa masse est de 50 tonnes et sa durée de vie de cinq ans. Par exemple, la construction de l'usine d'électrolyse de Dunkerque a utilisé 9000 tonnes de produits carbonés pour le garnissage des cuves. Les anodes sont en carbone et sont consommées en moyenne en vingt-six jours. Elles sont élaborées à partir de coke de pétrole et de brai, dans l'usine de production d'aluminium. Pour produire en un an 170000 tonnes d'aluminium il faut 200000 anodes de 400 kg chacune. Les caractéristiques de l'électrolyse sont les suivantes :

- tension : 4 V,
- intensité : 180 000 à 300 000 A (à Dunkerque).

La production d'aluminium ne représente que 2 % environ en poids de celle des aciers. Cependant, ce métal et ses alliages arrivent en seconde position dans l'utilisation des matériaux qui peuvent résister aux effets de la corrosion. Sa production a connu en 100 ans une croissance prodigieuse, le mettant au premier rang des métaux non ferreux et au deuxième de tous les métaux derrière le fer, ainsi que l'illustre la figure 1 [3].

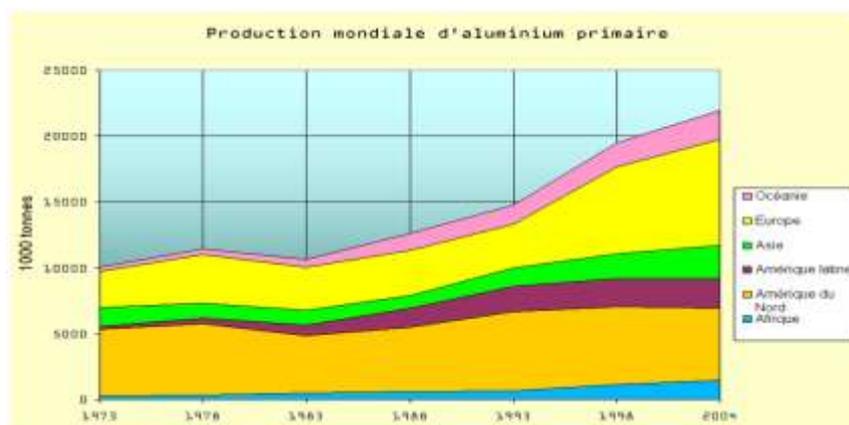


Figure 1. Répartition de la consommation d'aluminium [3].

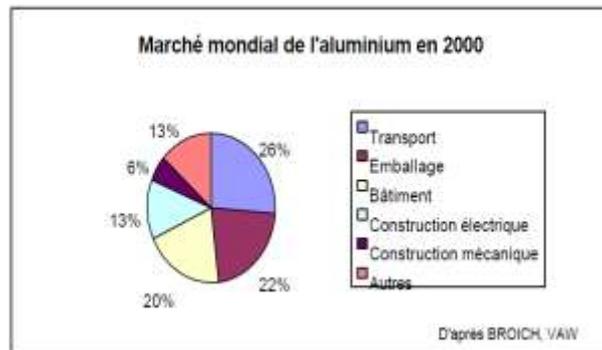


Figure 2. Marché mondial de l'aluminium en 2000 [3].

La construction aéronautique a été le premier secteur industriel utilisateur de l'aluminium pour sa légèreté et ses bonnes caractéristiques mécaniques. Ce secteur industriel est donc celui qui acquit la plus grande expérience dans le plus large éventail de technologies de mise en œuvre de l'aluminium.

3- Propriétés de l'aluminium

Depuis le développement récent (début du 20^{ème} siècle) des alliages d'aluminium performants, l'utilisation de ce métal n'a cessé de croître (transport, bâtiment, énergie, sport, emballage...), à tel point qu'il occupe la seconde place des métaux les plus utilisés après le fer. Cette utilisation massive a rapidement engendré des besoins des industriels en traitements de ces alliages.

Carte d'identité de l'Aluminium

L'aluminium est un élément du III^{ème} groupe de la classification de Mendelév [4].

Symbole Al

Numéro Atomique 13

Masse molaire atomique 27g.mol⁻¹

Température de fusion 660°C

Point d'ébullition 2056°C

Densité 2,7

Résistivité électrique 2,7.10⁻⁸ ohm.m

Conductivité thermique 22 W.m⁻¹.K⁻¹

Capacité thermique massique 9.102 J.Kg⁻¹. °K⁻¹

Système cristallin cubique à faces centrées (figure 3)

Coefficient de dilatation 24.10⁻⁶. °K⁻¹

Module d'élasticité 69 000 MPa [5].

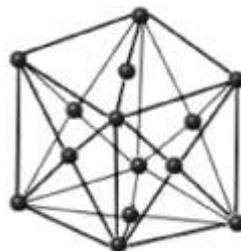
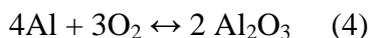


Figure 3. Réseau cristallin de l'aluminium [4].

L'aluminium est un métal mou, léger et malléable, il est très facilement oxydable. A l'air, il se forme une couche de quelques micromètres d'oxyde d'aluminium : Al_2O_3 appelé alumine, solide réfractaire, selon la réaction :



Cette couche imperméable, transparente et translucide le protège et empêche la corrosion de progresser.

À la différence de la plupart des métaux, l'aluminium est utilisable même s'il est oxydé en surface. On peut même dire que sans cette couche d'oxyde, il serait impropre à la plupart de ses applications.

De plus, l'aluminium :

- est trois fois plus léger que l'acier ;
- c'est un excellent conducteur de l'électricité et de la chaleur ;
- il résiste naturellement à la corrosion de l'air et de l'eau ;
- son inertie chimique et sa stabilité métallurgique en font un métal adapté à la protection et à la conservation des produits ;
- il se prête facilement aux traitements de surface ;
- il est 100% recyclable en gardant les mêmes caractéristiques.

Conductivité thermique : elle exprime la quantité d'énergie sous forme de chaleur que peut transmettre une épaisseur de matériau soumis à une différence de température. Un corps isolant a une faible conductivité (exemple : la laine de verre : conductivité de l'ordre de $0,04\text{W/m/K}$), un matériau conducteur a une forte conductivité.

La conductivité thermique de l'aluminium est de $237 \text{ w/(m} \times \text{k)}$ à la température ambiante, varie en fonction de la température [6].

302 W/ (m.k) à -173°C

237 W / (m.k) à $+020^\circ\text{C}$

208 W / (m.k) à $+660^\circ\text{C}$ – état solide –

091 W / (m.k) à $+660^\circ\text{C}$ – état solide –

Au-dessous de -173°C , la conductivité thermique de l'aluminium de pureté de 99,99, est très sensible au niveau des impuretés [6].

Résistivité électrique : La résistivité électrique de l'aluminium est de $2,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, celle du cuivre de $1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, celle du fer de $10,4 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ et celle de l'argent, meilleur conducteur d'électricité de $1,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$.

Température de fusion : La température de fusion est de 660°C pour un aluminium de pureté titrée à 99,996 % ; intervalle de fusion est de $664\text{-}657^\circ\text{C}$ pour un aluminium de titrée de 99,00 à 99,50%. La chaleur de fusion équivaut à $2,56 \text{ kJ/kg}$, ou 95 cal/g [7].

Réfractaire : un matériau réfractaire résiste à de très hautes températures. L'alumine est un matériau réfractaire (température de fusion supérieure à 2000°C).

Le coefficient de dilatation thermique linéaire de l'aluminium est $23 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ à la température de 20°C , il varie en fonction de la température. Cette variation est présentée ci-dessous [6].

$$\begin{aligned} &08,1 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1} \text{ à } -198^\circ \text{C} \\ &17,1 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1} \text{ à } +123^\circ \text{C} \\ &24,9 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1} \text{ à } +127^\circ \text{C} \\ &28,2 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1} \text{ à } +327^\circ \text{C} \\ &33,5 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1} \text{ à } +527^\circ \text{C} \end{aligned}$$

Le coefficient moyen de dilatation thermique linéaire entre deux températures est plus souvent utilisé, est dépend du domaine de température considéré [8]. Le coefficient de dilatation thermique linéaire entre deux températures est présenté ci-dessous [7].

$$\begin{aligned} &23,8 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1} \text{ à } 20 \text{ à } 100 \\ &24,6 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1} \text{ à } 20 \text{ à } 200 \\ &25,4 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1} \text{ à } 20 \text{ à } 300 \\ &26,5 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1} \text{ à } 20 \text{ à } 400 \\ &27,7 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1} \text{ à } 20 \text{ à } 500 \end{aligned}$$

Propriétés chimiques

La position de l'aluminium dans la série des potentiels électrochimiques le rend très réactif ($E^\circ \text{Al}/\text{Al}^{3+} = -1,66 \text{ V/ ENH}$), ce qui pourrait faire craindre une corrodabilité. Cette réaction corrosive implique une très forte affinité pour l'oxygène, ce qui fait que l'aluminium se recouvre d'une pellicule très dure et adhérente d'oxyde Al_2O_3 qui stoppe la réaction d'oxydation en profondeur et permet à l'aluminium de s'autoprotéger en se passivant. Cette couche d'oxyde plus ou moins hydratée a une résistance chimique limitée car elle résiste bien dans les solutions d'acide chlorhydrique, sulfurique, et nitrique.

Cette protection peut être améliorée par l'anodisation qui est un traitement permettant d'obtenir une couche épaisse d' Al_2O_3 mais poreuse, et qui est ensuite colmatée par un traitement à l'eau chaude [1].

4-Classification des alliages d'aluminium

L'aluminium qui sort des salles de cuves est pur à plus de 99,5 %. Possédant peu d'applications pratiques, il présente déjà des propriétés recherchées comme la légèreté, la conductivité thermique et électrique en plus d'une excellente tenue à la corrosion. Cependant, il n'offre pas encore les propriétés mécaniques performantes tant prisées aujourd'hui.

C'est par l'ajout d'éléments d'alliage qu'on donne à l'aluminium les propriétés nécessaires à sa mise en œuvre, par exemple des alliages qui se soudent bien ou qui s'usinent bien. C'est aussi par l'ajout d'éléments d'alliage qu'on donne à l'aluminium ses qualités structurales qui permettent de construire un fuselage d'avion, une structure de voiture ou un immeuble qui résisteront au temps et à l'usage.

Les alliages d'aluminium sont divisés en deux grandes catégories : les alliages de fonderie, qui sont élaborés en tenant compte de leurs propriétés à l'état liquide afin de

produire des pièces de fonderie saines, et les alliages de corroyage élaborés en tenant compte plus particulièrement de leur capacité à être mis en forme à l'état solide. Pour différencier un alliage d'un autre, il est important d'avoir un système normalisé.

Dans la première moitié du XX^e siècle, la désignation des alliages se faisait surtout par la compagnie productrice d'aluminium, parfois avec un système alphanumérique, d'autres fois avec des noms commerciaux. Au Canada, Alcan avait sa propre désignation à 5 chiffres, mais utilisait également la désignation alphanumérique du type « # #S ». Le célèbre avion *Avro Arrow* avait des pièces fabriquées en 75S et 79S, des alliages aéronautiques développés par Aluminum Company of America dans les années 40.

4-1-Alliages d'aluminium de fonderie

Une grande partie des besoins en aluminium est utilisée comme pièce de fonderie. La matière première utilisée pour l'obtention des alliages d'aluminium de fonderie est, le plus souvent, la matière secondaire telle que déchets, rebuts d'aluminium, etc. Dans certains pays, elle est basée sur 70 % de la production [4].

Fabriqué industriellement depuis 1886 à partir des bauxites et de la cryolithe, ces métaux sont les plus utilisés juste après les fontes et les aciers. L'aluminium, depuis son développement industriel au début du 20^{ème} siècle n'a pas cessé d'envahir notre vie quotidienne. Son utilisation est souvent liée à une de ses principales qualités.

Les alliages d'aluminium de fonderie (série à trois chiffres) sont les plus versatiles de tous les alliages de fonderie et ils offrent de façon générale une facilité de mise en forme, contrairement aux alliages de corroyage (série à quatre chiffres). Les alliages d'aluminium, comme tous les autres matériaux de fonderie, ont les caractéristiques suivantes :

- Une bonne fluidité pour bien remplir toutes les parties du moule ;
- Un point de fusion relativement bas ;
- Un transfert de chaleur rapide de l'aluminium liquide vers le moule, ce qui assure un cycle de mise en forme rapide ;
- L'hydrogène qui est le seul gaz avec lequel l'aluminium et ses alliages sont solubles peut être contrôlé efficacement ;
- Plusieurs alliages d'aluminium n'ont relativement pas de tendance au craquage à chaud ;
- Une bonne stabilité chimique ;
- Une finition de l'état de surface lustrées et peu ou pas de défauts [6].

4-1-1-Alliages Al-Si

Ces alliages portent le nom de silumines, lesquels s'apparentent quand à leur composition à un alliage eutectique, leur coulabilité est très élevée et les moulages obtenus sont plus denses. Ils sont destinés à la coulée sous pression.

4-1-2-Les alliages Al-Mg

Possèdent de faibles propriétés de fonderie du fait qu'ils ne contiennent pas d'eutectique. Leur propriété caractéristique est la bonne tenue à la corrosion et leurs

propriétés mécaniques sont accrues avec une usinabilité élevée. L'addition à l'alliage Al-Mg (9,5 à 11,5) % Mg et d'inoculants (Ti, Zr), améliorent les propriétés mécaniques, alors que le béryllium diminue l'oxydabilité de la fusion, ce qui permet de la conduire sans flux de protection. Le magnésium accroît fortement la résistance des alliages jusqu'à 12 ou 14 %, avec le Mg, la plasticité change peu mais ensuite elle se dégrade brusquement.

4-1-3-Alliages Al-Cu

Ces alliages possèdent, après traitement thermique, de hautes propriétés mécaniques à l'ambiante et aux températures élevées et se prêtent bien à l'usinage. Leurs propriétés de fonderie sont basses (grand retrait, aptitude à la fissuration à chaud). L'alliage s'emploie pour la fabrication des moulages de petites pièces de formes simples (armatures, supports).

4-2-Alliages d'aluminium corroyés

D'un point de vue métallurgique, les familles d'alliages d'aluminium de corroyage se divisent en deux groupes très distincts tant par la gamme de fabrication que par certaines propriétés. Ce sont :

- les alliages à durcissement par écrouissage.
- les alliages à durcissement structural.

1-les alliages à durcissement par écrouissage

Tous les métaux et alliages durcissent par écrouissage. Mais, dans la métallurgie de l'aluminium, cette désignation est réservée aux alliages des familles qui ne sont pas susceptibles de durcissement structural.

Ils appartiennent aux familles 1000, 3000, 5000 et 8000. Leur gamme de fabrication est faite d'une suite de mise en forme à chaud et éventuellement ensuite à froid, associée à des recuits intermédiaires ou finaux.

Le durcissement par écrouissage correspond à une modification de structure provoqué par une déformation plastique. Il se produit lors de la fabrication d'un demi-produit pendant le laminage, l'étirage, le tréfilage, etc., mais également au cours de la mise en œuvre par formage, pliage, ou par chaudronnage.

L'écrouissage se traduit par une augmentation de la résistance mécanique et de la dureté, et par une perte de ductilité. Mais l'augmentation de la résistance mécanique atteint toujours une limite au-delà de laquelle toute déformation devient difficile, voire impossible. Il faut alors, si l'on veut poursuivre, pratiquer des traitements thermiques de recuit [25].

2-les alliages à durcissement structural

Ils appartiennent aux familles 2000, 6000 et 7000. Les caractéristiques mécaniques maximales de ces alliages sont obtenues par un traitement comprenant trois étapes :

- un chauffage à une température élevée, définie pour chaque alliage, pour effectuer la mise en solution des éléments d'alliage dans l'aluminium ;

-un refroidissement rapide, appelé « la trempe », en générale par immersion dans l'eau à la température ambiante. Il a pour effet de maintenir les éléments d'alliage et d'additions en solution solide sursaturée dans l'aluminium ;

-un maintien :

- à la température ambiante, autour de 20 °C. C'est la maturation ;
- ou à température élevée, entre 100 et 200 °C, appelé « revenu ». Il provoque la formation des précipités durcissants à partir de la solution solide sursaturée. La nature, la taille et la fraction volumique des précipités durcissants règlent le niveau des propriétés mécaniques.

La désignation des alliages de corroyage tel qu'on la connaît aujourd'hui a été adoptée aux États-Unis en 1954, pour devenir la norme nationale américaine en 1957. Ce n'est qu'en 1970 que la désignation à 4 chiffres de l'organisme américain *Aluminum Association* (AA) a officiellement été adoptée par les organisations signataires de la Déclaration d'accord sur un système de désignation internationale pour l'aluminium corroyé et ses alliages. Les organisations signataires de cet accord représentent une trentaine de pays incluant la majorité des pays d'Europe, les États-Unis, le Canada, le Mexique, le Royaume-Uni, l'Afrique du Sud, le Brésil, l'Argentine, l'Australie, la Chine et le Japon. L'accord dicte la nomenclature des alliages et de leurs variantes, des compositions chimiques nominales pour chacun des alliages et l'enregistrement de nouveaux alliages commerciaux.

4-2-1-Le système de désignation internationale à 4 chiffres

Le 1^{er} chiffre

Le 1^{er} des 4 chiffres représente le groupe auquel l'alliage appartient. Ainsi, le premier «7» de 7075 indique que cet alliage fait partie de la famille dont le principal élément est le Zinc. Si plusieurs éléments d'un même alliage occupent la première position en pourcentage, l'appartenance à une famille d'alliage est établie selon l'ordre suivant : cuivre, manganèse, silicium, magnésium, la combinaison magnésium-silicium, zinc et autres. Le tableau 1 présente les familles d'alliages par rapport à l'élément d'addition le plus important :

Tableau 1. Signification du premier chiffre de la désignation internationale [9].

Chiffre	Signification
1	Désigne les aluminiums dont le pourcentage en aluminium est égal ou supérieur à 99,00 %
2	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le Cuivre
3	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le Manganèse
4	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le Silicium
5	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le Magnésium
6	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le Magnésium et Silicium*
7	Désigne les alliages dont le principal élément d'addition est le Zinc
8	Désigne les autres alliages d'aluminium

* Le magnésium et le silicium forment le composé intermétallique Mg_2Si qui est traité comme un élément d'alliage simple.

Le 2^{ème} chiffre

Dans la famille «1», le 2^{ème} chiffre identifie les nuances dans lesquelles certaines impuretés ont des teneurs contrôlées. En effet, à travers le processus de production de l'aluminium, certains éléments se retrouvent naturellement en petites quantités dans l'aluminium, ce sont ces éléments que l'on appelle impuretés. À cette position, le «0», comme dans l'alliage 1050, indique justement que les quantités d'impuretés sont dans les limites jugées naturelles à la sortie des cuves. Les chiffres de 1 à 9, à cette position, comme pour les alliages 1100 ou 1350, indiquent que la teneur d'une impureté ou d'un élément d'alliage a fait l'objet d'un contrôle spécial.

Dans les familles 2 à 8, le 2^{ème} chiffre de la nomenclature est réservé aux modifications successives de la composition chimique de l'alliage pour en améliorer les propriétés. Par exemple, la composition de l'alliage 2024 a été enregistrée en 1954, l'alliage modifié 2124 en 1970, l'alliage 2224 en 1978 et ainsi de suite, chaque altération restant dans les limites permises par la norme.

Les 3^{ème} et 4^{ème} chiffres

Dans la famille «1», les deux derniers chiffres indiquent le pourcentage en aluminium au-delà de 99 %. Ainsi, l'alliage 1050 est un alliage qui contient au moins 99,50 % d'aluminium dans sa composition. Dans les familles 2 à 8, les deux derniers chiffres n'ont aucune signification particulière et servent seulement à identifier les différents alliages dans leur groupe [10].

Notion d'état métallurgique

Il y a quatre états fondamentaux, définis par la norme EN 515 :

- F : brut de fabrication, sans garantie de propriétés ;
- O : recuit, la capacité de mise en forme est maximale ;
- H : durci par écrouissage.
- T : mise en solution puis revenu.

4-2-1-1-Aluminiums non alliés de la série 1000

Les propriétés de ces nuances dépendent essentiellement :

- des teneurs en impuretés (fer et silicium en particulier) ;
- des additions mineures éventuelles ;
- des niveaux de durcissement réalisés par écrouissage ou des niveaux d'adoucissement obtenus par restauration et recuit.

D'une façon générale les aluminiums non alliés présentent :

- une très bonne aptitude à la déformation plastique ;
- une résistance mécanique relativement faible ;
- un excellent comportement vis-à-vis des agents chimiques et des différentes atmosphères ;
- une bonne aptitude au soudage, au brasage, à l'anodisation.

Nuances courantes d'aluminiums non alliés

L'**aluminium 1080 A** (Al _ 99,80 %) doit, à son aptitude à présenter de très beaux états de surface après brillantage et anodisation et à sa très bonne résistance à la corrosion, ses nombreuses applications dans les domaines de la décoration et des industries alimentaires ou chimiques (cuves à acide nitrique).

L'**aluminium 1050 A** (Al _ 99,50 %) de très grande consommation reçoit les applications les plus variées dans les domaines :

- du bâtiment et des travaux publics : couvertures, bardages, revêtements de façades, plafonds, gaines de ventilation... ;
- de l'industrie chimique et alimentaire : cuves, échangeurs ;
- de l'industrie mécanique : circuits basse pression, accessoires pour canalisations, diffuseurs de climatisation... ;
- de l'emballage : tubes souples, étuis rigides, boîtiers d'aérosols... ;
- du matériel ménager : ustensiles divers, circuits de réfrigérateurs, pièces de décoration...

L'**aluminium 1070 A** (Al _ 99,70 %) à des propriétés intermédiaires entre celles des nuances 1080A et 1050A.

Les **aluminiums 1100 et 1200** remplacent le 1050A toutes les fois que leur plasticité est suffisante et que leur aspect de surface est compatible avec l'application envisagée.

4-2-1-2 Alliages aluminium-cuivre de la série 2000

Les alliages de la série 2000, à durcissement structural, forment une gamme importante d'alliages se caractérisant par :

- une résistance mécanique moyenne à l'état trempé mûri mais relativement élevée à l'état trempé revenu ;
- une bonne tenue à chaud ;
- une aptitude au soudage généralement mauvaise selon les procédés traditionnels ;
- une résistance à la corrosion relativement faible en atmosphère corrosive.

4-2-1-3 Alliages aluminium-manganèse de la série 3000

Les alliages de la série 3000, dont les applications industrielles sont importantes et variées, se caractérisent par :

- une résistance mécanique faible mais qui peut être augmentée soit par écrouissage, soit par addition de magnésium (ces alliages n'étant pas susceptibles de durcissement structural sont donc utilisés dans les états écrouis, restaurés ou recuits) ;
- une bonne aptitude à la mise en forme, au soudage et au brasage ;
- une excellente résistance à la corrosion.

4-2-1-4-Alliages aluminium-silicium de la série 4000

Les alliages de la série 4000 n'ont pas le poids industriel des alliages des séries 1000, 2000, 3000, 5000, 6000 et 7000. Il apparaît cependant nécessaire de mentionner ceux qui reçoivent des applications industrielles significatives.

4-2-1-5-Alliages aluminium-magnésium de la série 5000

Les alliages aluminium-magnésium constituent une famille importante et variée d'alliages industriels.

4-2-1-6- Alliages aluminium-magnésium-silicium de la série 6000

Les alliages aluminium-magnésium-silicium de la série 6000, à durcissement structural, ont un poids industriel important, en particulier dans le domaine des produits obtenus par filage : 80 % des alliages d'aluminium utilisés dans le monde pour la fabrication des profilés filés appartiennent à cette série.

a- Propriétés générales

Les alliages de la série 6000 commercialisés sont nombreux : ils se différencient par leurs teneurs en Mg (elle peut varier entre 0,3 et 1,5 %), en Si (elle peut varier de 0,3 à 1,4 %) et par la présence d'additions secondaires (Mn, Cr, Cu, Pb, Bi...) [11]. Ils présentent néanmoins les propriétés générales ci-après :

- très bonne aptitude à la déformation à chaud par laminage et surtout par filage et matriçage ;
- bonne aptitude à la mise en forme à froid (par cintrage par exemple) en particulier dans les états recuits (O) et, à un degré moindre, trempé mûri (T4) ;
- caractéristiques moyennes à l'état trempé revenu (T6) ;
- très bonne résistance à la corrosion pouvant être renforcée par des traitements d'anodisation ;
- possibilité d'obtenir de beaux états de surface dès la sortie de la presse à filer, états de surface qui peuvent être améliorés par brillantage et anodisation ;
- bonne aptitude au soudage ;
- bon comportement aux basses ou très basses températures mais résistance à chaud limitée à partir de 150 à 200 °C suivant la durée du maintien à chaud (par exemple, 150 °C pour une durée supérieure à 10 000 h, 175 °C pour une durée d'une centaine d'heures, 200 °C pour une durée de quelques heures).

Chapitre II :
Traitement et
revêtement de
surface

Le secteur des **revêtements et traitements de surface** (RTS) subit, depuis deux ou trois décennies, une mutation technologique importante, provoquée par de nouvelles exigences techniques et/ou réglementaires ou par de récents développements industriels :

- augmentation de la fiabilité et de la durabilité des pièces traitées ;
- besoins de matériaux nouveaux ou améliorés (aspect, caractéristiques physico-chimiques ou mécaniques, barrières thermiques...) ;
- apparition de nouveaux procédés liés au développement de la microélectronique ;
- apparition de nouveaux concepts (ingénierie de surface, hybridation de techniques) ;
- application de textes réglementaires, de recommandations, de normes.

Le « poids financier » de ce secteur est important, puisqu'une enquête datant déjà des années 1990, l'évaluait à plus de 3 G€ (20 GF), dont 2/3 pour les revêtements et 1/3 pour les traitements de surface. Une somme équivalente correspondait au secteur des peintures. Les procédés de RTS font l'objet de nombreux articles, publications et ouvrages spécifiques [12].

1-Définition générale d'une surface :

La surface est définie comme la partie extérieure d'un solide, quelle que soit la discipline impliquée. Cependant, si l'on considère que tout solide est systématiquement placé dans un environnement donné, au contact d'un autre milieu, la surface doit être plutôt considérée comme une interface : solide-gaz, solide-liquide, solide-solide. La surface d'un matériau est la surface qui « travaille » : elle se corrode, elle s'use. C'est aussi la partie visible du matériau et donc son aspect, sa morphologie, sa rugosité, sa couleur auront beaucoup d'importance.

En fait les surfaces ne correspondent pas à des continuités brutales ; cela se traduit en réalité par des zones surfaciques ayant une certaine épaisseur sur laquelle s'étend un profil de caractéristiques et donc de propriétés. Cette épaisseur est très variable ; elle dépend du mode de préparation de chaque surface et/ou des sollicitations lors de l'usage. Ainsi, cette épaisseur peut aller du nanomètre (couche d'adsorption) à la centaine de micromètres, voire bien plus (surface faïencée par fatigue thermique, zone écrouie par grenailage, etc.) en passant par le micromètre (oxyde ou hydroxyde de surface, zone durcie par implantation ionique, incrustation de particules métalliques lors de l'usinage ou du brossage de la surface, zone ségrégée, etc.). Cette épaisseur dépend donc du point de vue sous lequel on se place ; cette épaisseur va conditionner le choix de la technique de caractérisation qu'elle soit analytique, microgéométrique, morphologique, structurale ou mécanique.

La surface d'un corps constitue une discontinuité dans l'aménagement périodique des atomes ; en surface le nombre des plus proches voisins d'un atome est différent de ce qu'il est en volume. Afin de rétablir l'équilibre des champs de force auxquels sont soumis les atomes de la surface, ceux-ci tendent à échanger des liaisons nouvelles avec les atomes sous-jacents et/ou avec les molécules du milieu environnant. Il en résulte une réorganisation et une grande réactivité des atomes de surface. L'arrangement des atomes superficiels dépend de

l'orientation de la surface ; un certain nombre de propriétés comme cette réactivité sont donc fonction de cette orientation [13].

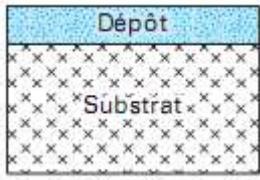
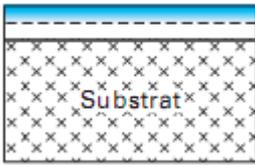
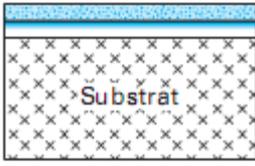
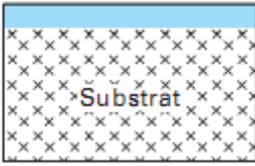
2-Classification des procédés de revêtement et traitement de surface :

Compte tenu du nombre et de la diversité des procédés dans la palette des RTS, toute classification ne peut être que réductrice ou trop simpliste. Il existe en effet plusieurs approches :

- **par procédé** : dépôts électrolytiques, traitements de conversion chimiques ou électrochimiques, transformation structurale mécanique ou thermique, diffusion, projection, soudage ...;
- **par fonction** : anticorrosion, dureté, décoration, couches isolantes, barrières thermiques, antiusure, applications en tribologie...;
- **par secteur** : automobile, bâtiment, aéronautique, mécanique, électronique, électroménager ;
- **par type d'application industrielle** : outillage, engrenage, moule, canalisation, tôlerie, architecture... ;
- **par nature du dépôt** : métal ou alliage, céramique, dépôt mince, dépôt épais, couche duplex, composite, multicouches, nanocouches... ;
- **par technique** : induction, chalumeau, torche à plasma, laser, PVD, CVD, immersion... ;
- **par qualité du revêtement** : faible porosité, adhérence, dureté, moindre pollution, conductibilité, vitesse de dépôt, épaisseur... ;
- **par facteur économique** : prix du revêtement et de la préparation de surface, durabilité, rapport qualité/prix...

Le tableau 2 regroupe l'ensemble des procédés en quatre catégories. Il correspond à la classification la plus généralement retenue. Néanmoins, quelques-uns de ces procédés (par exemple, CVD et laser) se retrouvent dans deux colonnes. La difficulté provient de leur dénomination usuelle qui s'appuie, pour certains, sur l'outil ou l'appareillage utilisé et, pour d'autres, sur le principe physique, chimique ou mécanique de mise en œuvre [12].

Tableau 2. Classification des revêtements et traitements de surfaces (par procédés) [12].

Classification des revêtements et traitements de surfaces (par procédés)		
Revêtements	 <p>Le matériau d'apport ne réagit pas (ou)peu avec le substrat</p>	<p>Procédés par voie humide :</p> <ul style="list-style-type: none"> – dépôts électrolytiques ; – dépôts chimiques ; – dépôts par enduction : peintures, polymères, prélaquage... <p>Procédés par voie sèche :</p> <ul style="list-style-type: none"> – PVD : évaporation thermique, dépôt ionique, pulvérisation cathodique, évaporation par arcs... ; – CVD. <p>Projection thermique : flamme, arc, plasma, détonation.</p> <p>Immersion : métaux et sels fondus.</p> <p>Faisceau à haute énergie : laser, implantation ionique.</p>
Traitements par conversion	 <p>Le matériau d'apport réagit superficiellement avec le substrat</p>	<p>Conversions électrochimiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> – oxydation anodique : anodisation des alliages d'aluminium, de titane, de tantale, de zirconium... ; – coloration des aciers inoxydables ; – sulfuration en bain de sels. <p>Conversions chimiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> – phosphatation, chromatisation, oxalation, brunissage, patine, mordantage...
Traitements par diffusion (thermochimiques)	 <p>Le matériau d'apport diffuse dans le substrat et réagit (ou non) avec lui</p>	<p>Diffusion de métaux :</p> <ul style="list-style-type: none"> – chromisation (CVD), siliciuration, titanisation, tantalisation, calorisation, vanadisation... ; – autres : mixage ionique, fusion laser... <p>Diffusion de métalloïdes :</p> <ul style="list-style-type: none"> – par voie solide (cément), liquide (bains de sels) ou gazeuse : boruration, cémentation, carbonituration, nitruration, oxycarbonituration...
Traitements par transformation structurale	 <p>Il n'y a pas de matériau d'apport, seule la structure superficielle est modifiée</p>	<p>Traitements mécaniques :</p> <ul style="list-style-type: none"> – galetage, martelage, grenailage de précontrainte, tribofinitions, moletage... – choc laser. <p>Traitements thermiques :</p> <ul style="list-style-type: none"> – trempe superficielle : induction moyenne et haute fréquence, chalumeau, faisceau d'électrons, plasma, laser...

3-Revêtements métalliques

3-1- Revêtements métalliques par voie humide

Les traitements de surface par voie humide représentent à ce jour plus de 90% de l'activité internationale en matière de traitement de surface des bases métalliques. Cette activité n'est pas marginale, mais sa réputation reste à faire, car les traitements de surface par voie humide, parent pauvres de l'industrie mécaniques, apparaissent souvent comme un fardeau couteux, pénible, polluant...et surtout trop souvent aléatoire aux yeux des mécaniciens. Même si la réalité est souvent différente, il reste à les convaincre qu'une ligne de traitement de surface par voie humide peut se gérer comme une machine outil [13].

3-2- Revêtement métalliques par voie sèche

3-2-1-Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Ces procédés de dépôts utilisent tous les techniques du vide, ce qui conduit à une limitation de la taille des pièces traitées et à une augmentation du coût du traitement, mais aussi souvent, à une meilleure qualité de dépôt.

Dans le procédé d'évaporation thermique, le flux d'atomes ou de molécules du corps à déposer est très directif, ce qui se prête mal à des pièces de géométrie complexe. De nombreux matériaux (métaux et alliages, isolants réfractaires) peuvent être déposés assez rapidement en couches non poreuses (quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur). L'évaporation directe d'un alliage mère, ou la co-évaporation simultanée des divers constituants à déposer, permet l'élaboration d'alliages. L'évaporation réactive est utilisée pour certains composés (TiO_2 , TiN , CdS ...).

Par création d'un plasma d'argon ou de gaz réactif entre la source d'évaporation et le porte-substrat, on confère une énergie plus grande aux particules vaporisées et excitées, voire ionisées : il s'agit du dépôt ionique. L'adhérence, le recouvrement et l'uniformité du dépôt sont fortement améliorés, mais la croissance « basaltique » des couches limite les applications en anticorrosion.

Le procédé de nitruration ionique et ses dérivés sont très utilisés pour des applications en tribocorrosion.

Dans le procédé de pulvérisation cathodique, les atomes du matériau à déposer sont préalablement arrachés de la cible par un bombardement de particules énergétiques (en général des ions Ar^+). Des modifications du système diode (diode radiofréquence, triode, cathode magnétron...) permettent d'augmenter la qualité et surtout la vitesse de dépôt. L'adhérence et le recouvrement sont bons, la porosité est faible. La pulvérisation réactive est souvent utilisée pour les dépôts de composés tels que les nitrures, les oxydes, les sulfures.

Dans le procédé d'évaporation par arcs, la sublimation du matériau cible est obtenue sous l'effet d'arcs électriques ; la vitesse de dépôt est élevée. La réalisation de multicouches alternées ou de nanomatériaux composites (afin d'apporter des réponses fonctionnelles à plusieurs types de sollicitations simultanées) est possible en utilisant plusieurs sources.

3-2-2-Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse (CVD)

Un composé volatil du matériau à déposer (souvent halogénure) est amené au voisinage de la surface à recouvrir, de façon à provoquer une réaction chimique conduisant au dépôt d'un produit solide. Le dépôt est réalisé soit en enceinte semi-étanche, soit sous flux gazeux. La température est souvent élevée, ce qui favorise la diffusion soit d'un métalloïde (C, N, B, Si...), soit d'un métal (Cr, Al, Ta, Ti, Nb...).

De nombreux matériaux (métaux et alliages, mais aussi composés intermétalliques) peuvent ainsi être déposés sur des substrats divers, avec une très bonne adhérence et une épaisseur importante (quelques micromètres à quelques millimètres). Les applications dans les domaines de l'usure, du frottement et de l'oxydation sont classiques.

La technique CVD permet aussi l'élaboration de poudres fines alliées ou céramiques, la consolidation et la protection de matériaux poreux ou fibreux et la synthèse de films de carbone adiamantin (DLC : *Diamond Like Carbon*). Les industries de l'aéronautique, de la mécanique et de la microélectronique, utilisent couramment les techniques CVD en développant des procédés dérivés ou complémentaires : CVD en lit fluidisé, LPCVD (CVD basse pression), OMCVD (CVD avec organométalliques), PACVD (CVD assisté plasma), LACVD (CVD assisté laser).

3-3- Revêtement métalliques par projection thermique

Ils regroupent plusieurs techniques : métallisation au pistolet ou à la torche plasma, canon à détonation, pistolet à tir continu. Le matériau protecteur (fil ou poudre) est fondu en fines gouttelettes qui sont projetées sur la pièce à recouvrir. La projection par la flamme d'un chalumeau (oxygène-gaz) est remplacée progressivement par la projection par pistolet électrique (entre deux fils) ou par pistolet à plasma d'arc ou par plasma radio-fréquence. Plusieurs techniques de projection plasma sont disponibles : plasma soufflé, basse pression, à poudre et arc transféré ou semi-transféré ; chacune présente des avantages particuliers.

Ces procédés de métallisation ne sont pas limités du point dimensionnel et épaisseur, mais ils conduisent parfois à des dépôts assez rugueux et surtout poreux. Cependant, cette porosité peut être diminuée par des post-traitements de colmatage : immersion en solution aqueuse, imprégnation de polymères, peintures, traitements de compactage (grenailage), compression isostatique à chaud, fusion superficielle laser (glaçage), etc.

Ces procédés s'appliquent non seulement aux métaux et alliages, mais aussi à certaines matières plastiques et à des composés réfractaires (oxydes, carbures), sur des substrats très divers. Des développements récents, dans le domaine de l'aéronautique, sont très intéressants pour des applications antiusure ou pour la résistance à l'oxydation à chaud (par exemple revêtements en alliage MCrAlY pour la protection d'aubes de turbines à gaz), pour la réalisation de revêtements conducteurs ou isolants (barrières thermiques) et pour le rechargement de pièces usées. Dans le cas de la corrosion humide, la porosité inhérente au procédé limite souvent les applications potentielles aux revêtements de type anodique.

Deux techniques de projection thermique plus récentes font appel à du matériel hypersonique, ce qui conduit à des dépôts très adhérents et de faible porosité, pouvant s'appliquer sur des pièces de grandes dimensions :

- **le canon à détonation** utilise l'énergie d'une explosion guidée par le tube d'un canon, pour projeter à grande vitesse, les particules du dépôt à réaliser ;
- **le pistolet à tir continu** utilise le jet à combustion interne d'un mélange oxygène-gaz (principe des fusées) [12].

3-4- Revêtements métalliques par immersion en bain fondu

- **Pour les métaux fondus**

Le procédé concerne exclusivement le dépôt de métaux à bas point de fusion, sur des petites pièces, des grandes séries ou des procédés en continu (fils, tôles) : galvanisation à chaud, plombage, aluminage, étamage. La diffusion conduit souvent à un revêtement de structure complexe, avec formation de divers composés (δ , δ' , δ'' et γ) en accord avec le diagramme d'équilibre Fe-Zn ; certaines des phases intermédiaires peuvent se révéler fragiles à l'emploi. L'épaisseur du revêtement est de plusieurs dizaines de micromètres, son adhérence est bonne et sa porosité est faible ou nulle. L'utilisation d'alliage zinc-aluminium se développe dans l'industrie automobile. Les tôles aluminées sont utilisées pour améliorer la résistance à l'oxydation jusqu'à 650 °C.

- **Pour les sels fondus**

La haute réactivité des bains de sels et l'activation thermique, conduisent à des modifications de la surface de la pièce traitée avec réaction et/ou diffusion d'un élément non métallique (C, N, S, O, B...). Ces procédés sont donc aussi classés dans les techniques de traitement thermique avec diffusion. Leur développement, peu encouragé par les pouvoirs publics en raison du caractère souvent toxique des bains et des problèmes liés à l'environnement, s'oriente actuellement vers la réalisation de revêtements performants et multifonctionnels, en association dans une gamme plus complète de traitements, incluant un dépôt, un traitement de diffusion et parfois un post-traitement de finition (ou d'imprégnation d'huile ou de polymère) [12].

4-Traitement de surface par voie électrolytique

4-1-Principales opérations de préparation de surface

Dans certains cas, la préparation consiste seulement à décontaminer la surface, en éliminant les polluants par un nettoyage ou un dégraissage afin de lui conférer une réactivité maximale, pour améliorer l'adhérence d'un dépôt par exemple. Dans d'autres cas (pièces oxydées ou recouvertes de produits de corrosion), il est nécessaire de procéder à un enlèvement de matière pour mettre à nu la surface, afin de lui donner l'aspect voulu ou les propriétés recherchées (surface polie, restaurée, passivée...) et cela, sans altérer le métal de base.

On conçoit alors que les procédés de préparation ou de conditionnement des surfaces dépendent, non seulement de la nature (composition, taille et géométrie, état de surface...) de la pièce à traiter, mais aussi de l'objectif recherché. Pour certains alliages, par exemple pour les aciers inoxydables, il est souvent recommandé d'effectuer un traitement de passivation après décapage, afin de « reconstruire » le film passif protecteur et conférer ainsi à la pièce traitée des propriétés optimales de résistance à la corrosion.

4-1-1-Dégraissage

Ce que l'on cherche à éliminer dans cette opération, ce sont des graisses animales, végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent.

Le dégraissage s'effectue soit par dissolution en milieu de solvants organiques, soit par saponification (donc en milieu alcalin), soit par émulsification à l'aide d'un tensioactif.

Dans la plupart des cas, on aura recours à une élévation de température suffisante pour ramollir la souillure grasse. De même un effet mécanique (jets, brosses, ultrasons, bulles de gaz émis par électrolyse) est souvent nécessaire.

Suivant les besoins, le dégraissage sera plus ou moins profond. Pour un dégraissage très poussé, il convient de faire suivre le dégraissage chimique d'un dégraissage électrolytique[14].

4-1-2-Décapage

4-1-2-1- Décapage mécanique

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Les vocables spécifiques de décalaminage, dérochage, dépassivation, désoxydation, dérouillage, avivage, activation, sont souvent utilisés en pratique industrielle. Le décapage mécanique, réalisé par brossage, grattage, sablage, grenillage, microbillage... s'effectue soit à sec, soit en phase humide (sablage humide). Dans ce dernier cas, un agent passivant est ajouté à l'eau afin de freiner la réactivité de l'atmosphère environnante avec la surface fraîchement mise à nu.

4-1-2-2-Décapage chimique

Par dissolution des couches adhérentes sur la surface et/ou du substrat sous-jacent, le décapage chimique conduit au même résultat que le décapage mécanique. On utilise un bain acide pour les pièces en acier ou en titane et un bain alcalin pour les pièces en alliages d'aluminium. Les bains acides contiennent souvent des adjuvants tensioactifs et des inhibiteurs, dits bloquants, qui évitent l'attaque excessive du substrat lorsque la surface est partiellement et localement décapée.

4-1-2-3-Décapage électrochimique

Dans le bain, généralement acide, la pièce est placée en situation d'anode. En plus de l'effet mécanique favorable du dégagement gazeux, ce procédé permet un meilleur contrôle des conditions de décapage et un gain de productivité.

4-1-3-Polissage, brillantage

Le polissage mécanique est utilisé soit comme prétraitement, pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un brillant particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis

avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...). Il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le polissage en vrac, au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces.

Le polissage chimique correspond à une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir (par exemple pour l'acier peu allié : solution aqueuse d'acide oxalique et d'eau oxygénée).

Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation.

Il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique, « perturbent » la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales. Une restauration physico-chimique, par un traitement thermique, est parfois nécessaire pour diminuer par exemple le niveau de contraintes en surface. Dans le cas du polissage électrochimique et surtout chimique, un post-traitement de dégazage thermique est souvent recommandé.

4-1-4-Dégazage

Tout traitement en bain alcalin et surtout acide est susceptible d'entraîner l'adsorption d'atomes d'hydrogène sur la surface et leur absorption, puis leur diffusion rapide (sous forme protonique) dans la structure, pouvant conduire alors à divers modes de fragilisation par l'hydrogène, dont la sévérité dépend de la susceptibilité du matériau traité et des conditions de chargement. Un dégazage par étuvage, de préférence sous vide, immédiatement après le traitement, permet d'éviter cette détérioration d'ordre mécanique. Cette opération est nécessaire aussi, lors de la réalisation d'un dépôt sous vide, mais cette fois avant traitement, pour supprimer tout risque de dégazage non contrôlé : la désorption trop brutale des divers gaz adsorbés sur la surface pouvant entraîner le décollement du revêtement.

4-1-5-Lavage, rinçage, séchage

Les opérations de lavage et de rinçage permettent d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elles sont particulièrement nécessaires dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, ces derniers comportant généralement plusieurs étapes successives d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le lavage et le rinçage devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain, les quantités de sels ou molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et ainsi à la qualité du traitement.

Par ailleurs, de nombreux traitements nécessitent un support « sec ». Il s'agit là d'une notion toute relative, lorsqu'on sait que les dernières molécules d'eau adsorbées sur une surface sont difficiles à éliminer, même à des températures bien supérieures à 100 °C. Un séchage à l'air pulsé, sec et chaud (entre 110 et 150 °C), pendant 5 minutes est souvent

recommandé. Des précautions doivent être prises dans le cas d'air comprimé, car le compresseur peut entraîner une contamination de l'air par de très fines gouttelettes d'huile [12].

4-2- Principes électrochimiques

L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, schématiquement, qu'elle étudie la relation entre transformations chimiques et passage de courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation des réactions chimiques à partir d'énergie électrique (électrolyses), détection et dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnels (électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batterie, capteurs), etc [15].

4-2-1-Equilibre électrochimique

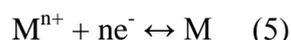
Lorsqu'une électrode métallique ($M \downarrow$) est immergée dans un électrolyte contenant l'un de ses sels, l'ensemble électrode-électrolyte peut constituer une entité physico-chimique.

Dans ces conditions, on se trouve en présence d'un système biphasique. L'une des phases est solide (le métal) et formée de cristaux résultant d'empilements atomiques à conduction électronique. L'autre est liquide et assure la conduction ionique ; elle est moins dense, car formée d'un mélange électrolytique résultant des interactions solvant-soluté(s).

Dans les traitements de surface par voie humide, l'eau est le solvant privilégié. Les solutés sont de nature variable : molécules et ions hydratés pour l'essentiel, parmi lesquels les cations (hydratés) M^{n+} , que nous supposons en équilibre électrochimique avec le métal.

Le système M / M^{n+} constitue un couple électrochimique.

L'équilibre s'écrit :



n est le nombre d'électrons (e^-) échangés à l'interface électrolyte-électrode (symbolisant la phase solide). La double flèche symbolise l'état d'équilibre et matérialise l'idée d'une situation d'équilibre dynamique et non pas statique, c'est-à-dire de réversibilité cinétique. En réalité, elle exprime la contribution de deux réactions opposées, mais d'amplitude égale, respectivement caractérisées par les constantes de vitesse k_f de la réaction directe (forward) et k_b , de la réaction inverse (back).

Intuitivement, on comprend que les valeurs de k_f et k_b sont liées à des critères de réversibilité. Plus leurs valeurs sont élevées, plus le système électrochimique est réversible et plus facile sera la vérification expérimentale du critère de réversibilité.

Dans la pratique, les systèmes Ag^+ / Ag , Cu^{2+} / Cu , In^{3+} / In , Cd^{2+} / Cd sont réputés pour leur réversibilité apparente. Inversement, Cr^{3+} / Cr , Ni^{2+} / Ni et Au^+ / Au sont peu ou pas réversibles.

4-2-1-1-Aspect qualitatif

a-Aspect dynamique de l'équilibre électrochimique

Pour un couple donné, l'état de surface de l'électrode mais également la température de l'interface interviennent sur la réversibilité.

Il en est de même pour la composition chimique de l'électrolyte. D'une manière générale, les critères de réversibilité semblent s'atténuer avec la dilution ou bien, par exemple, si les cations M^{n+} se trouvent engagés dans des complexes chimiques solubles.

La dynamique de l'échange est consécutive à l'existence d'une différence de potentiel électrique (ddp) qui se développe à l'interface métal-électrolyte, dès l'instant où l'électrode est immergée dans l'électrolyte. Le phénomène est le résultat d'un réarrangement spontané de la distribution locale des charges électriques.

Sauf si l'interface métallique présente des propriétés à caractère semiconducteur (présence d'oxydes non stœchiométriques par exemple), le réarrangement de l'interface métal-solution n'affecte que l'électrolyte.

La mesure directe de la ddp interfaciale n'est pas possible car, au sens électrique du terme, c'est à une demi-pile qu'on a affaire. On peut néanmoins parvenir à quantifier sa valeur en créant une pile, par couplage avec une électrode de référence. La chaîne électrochimique ainsi constituée est la suivante :

$M//M^{n+}$, électrolyte //référence.

Les doubles barres (//) matérialisent les changements de phase.

La pile possède une force électromotrice (fem) dont la valeur est, par définition, le potentiel d'équilibre électrochimique du couple, repéré par rapport à une électrode de référence donnée [16].

b-Potentiel d'équilibre électrochimique

La valeur du potentiel d'équilibre électrochimique du couple $M//M^{n+}$ est une grandeur thermodynamique. Généralement notée $E_{\text{éq}}$, on doit l'exprimer en volts, préciser son signe ainsi que la nature de l'électrode de référence associée. C'est une grandeur prévisionnelle, à la fois qualitative (nature du couple) et quantitative (activité des espèces solubles).

4-2-1-2-Aspects quantitatifs

La connaissance des conditions physico-chimiques d'un état d'équilibre est fondée sur des considérations d'origine thermodynamique. La loi de Nernst exprime l'essentiel des aspects quantitatifs. Ses conséquences pratiques sont nombreuses et s'étendent par exemple à l'exploitation des diagrammes potentiel-pH.

a- Loi de Nernst

Elle relie la valeur du potentiel d'équilibre électrochimique d'un couple donné ($E_{\text{éq}}$), à celles de son potentiel (d'équilibre) standard ($E^{\circ}_{\text{éq}}$) et du logarithme de l'activité des espèces électroactives solubles.

Dans le cas considéré, l'expression s'écrit :

$$E_{\text{éq}} = E^{\circ}_{\text{éq}} + (RT/nF) \log a_{M^{n+}} \quad (6)$$

Avec $E^{\circ}_{\text{éq}}$ potentiel standard de l'équilibre (repéré par rapport à la même référence)

R ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) constante molaire des gaz parfait,
 T (K) température thermodynamique,
 F (C/mol) constante de Faraday,
 $a_{M^{n+}}$ activité de M^{n+} (mol/L)

À la température ambiante. Il vient :

$$E_{\text{éq}} = E^{\circ}_{\text{éq}} + (0,060/n) \log a_{M^{n+}} \quad (7)$$

b- Diagramme E-pH

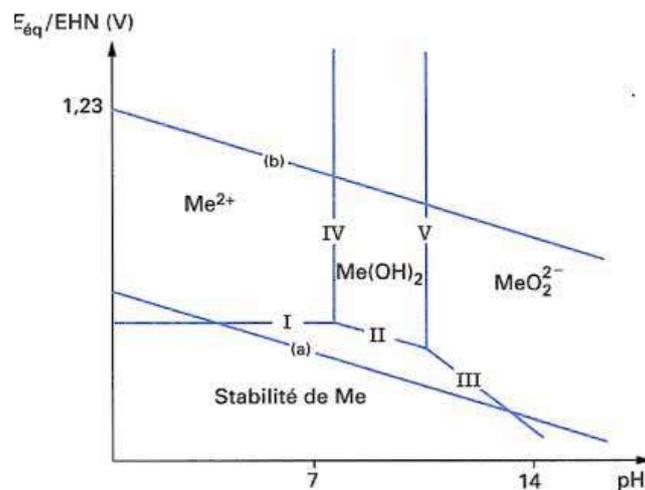
Ils sont d'une grande utilité pour la compréhension des phénomènes électrochimiques, en particulier, dans le cadre de l'analyse du comportement des interfaces métalliques en situation de corrosion. Examinons-en donc les principales caractéristiques, en considérant, pour simplifier, le cas d'un cation bivalent M^{2+} .

À la température ambiante, le potentiel d'équilibre électrochimique du couple M^{2+}/M s'écrit :

$$E_{\text{éq}} = E^{\circ}_{\text{éq}} + (0,060/2) \log a_{M^{2+}} \quad (8)$$

Sa valeur, qui ne dépend que de l'activité de M^{2+} ($a_{M^{2+}}$), diminue de 30 mV par décade de dilution.

La variation de pH de l'électrolyte peut s'accompagner de la précipitation d'un hydroxyde ou de la formation d'un complexe soluble (anionique).



Les droites de pente négative repérées par les lettres (a) et (b) correspondent respectivement aux équilibres électrochimiques :
 (a) $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$; (b) $H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2 + 2e^- + 2H^+$

Figure 4. Diagramme E-pH [16].

4-2-2-- Réactions électrochimiques

Les conditions dans lesquelles se déroule une réaction électrochimique font intervenir de nombreux facteurs. Deux conséquences pratiques sont intéressantes à discuter : la vitesse avec laquelle on peut exécuter une opération donnée (loi de Faraday) et l'optimisation de la procédure (aspect cinétique).

4-2-2-1- Loi de Faraday

Elle exprime la corrélation entre la quantité de matière associée à un transfert de charges et la quantité d'électricité dépensée pour cela.

Dans le cas général (couple rédox), la masse d'un des produits mis en cause dépend de sa masse molaire et du nombre d'électrons grammes intervenant dans la réaction stœchiométrique.

$$dm = \frac{M}{n} \times \frac{Idt}{F} \quad (9)$$

Avec $m(g)$ masse,
 $M (g \cdot mol^{-1})$ masse molaire du métal déposé,
 $F (C \cdot mol^{-1})$ constante de Faraday.

La constante de Faraday exprime la quantité d'électricité nécessaire à la transformation d'un équivalent-gramme de matière, soit approximativement 96500 coulombs ; c'est-à-dire le produit entre la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19} C$ en valeur absolue) et le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$ particules-vraies contenues dans une particule-gramme).

En pratique, la valeur de F doit dépendre des unités adoptées dans l'expression du produit $I \times dt$ (quantité d'électricité élémentaire) :

Intensités	Temps	Unités	F
Ampère	Seconde	Coulomb	96500
Ampère	Minute	A.min	1608
Ampère	Heure	A.h	26,8

Dans le cas particulier du système $M/Mn+$, la relation (9) est généralisable aux traitements électrolytiques et chimiques et s'applique tant pour les dépôts que pour les dissolutions.

Le rapport dm/dt est la vitesse de dépôt ou de dissolution du métal (attaque chimique ou bien corrosion). Sa valeur, notée V , est proportionnelle à la densité de courant :

$$V = \frac{de}{dt} = \frac{M}{nF\rho} \times j \quad (10)$$

$$dm = \rho A de \quad (11)$$

$$j = \frac{I}{A} \quad (12)$$

Avec j	Densité de courant.
ρ	Masse volumique de M.
A	Aire de l'interface.
e	Épaisseur concernée

4-3- Nickelage

De nombreux bains ont été mis au point afin d'obtenir des dépôts de nickel répondant aux exigences des applicateurs. On peut distinguer quatre bains principaux dont la formulation comporte un sel métallique spécifique majoritaire.

De manière générale, les caractéristiques de ces différents types de bains sont les suivantes : les bains au sulfate de nickel sont les plus répandus, notamment le bain dit de Watts. Lorsqu'on leur ajoute des produits organiques, il est possible de faire varier notamment la réflexivité du nickel.

Avec les électrolytes au chlorure de nickel, les vitesses de dépôt sont plus élevées. L'augmentation des vitesses est encore plus marquée avec les bains au sulfamate de nickel. Enfin, les solutions à base de fluoroborate de nickel présentent une gamme étendue de densité de courant utilisable.

4-3-1- Propriétés électrochimiques de nickel

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation + 2. Il peut se présenter au degré + 3 et très exceptionnellement au degré + 4. Au degré d'oxydation 2, le nickel donne de manière générale des composés verts, de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau).

Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ correspondant à la réaction :



Le diagramme d'équilibre tension-pH (figure 5) pour le nickel montre les différents comportements suivant la polarisation des électrodes en l'absence de composés oxydant ou réducteur.

Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont, en l'absence d'oxydant, une action très limitée sur le nickel.

L'acide nitrique fumant passive le nickel, tandis que les solutions plus diluées nitriques ou phosphoriques provoquent une attaque qui, pour l'acide nitrique, peut être accentuée par la présence d'acide fluorhydrique ou d'eau oxygénée.

Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700 °C, à l'ammoniaque (jusqu'à 400 °C) [17].

Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir dépassivant.

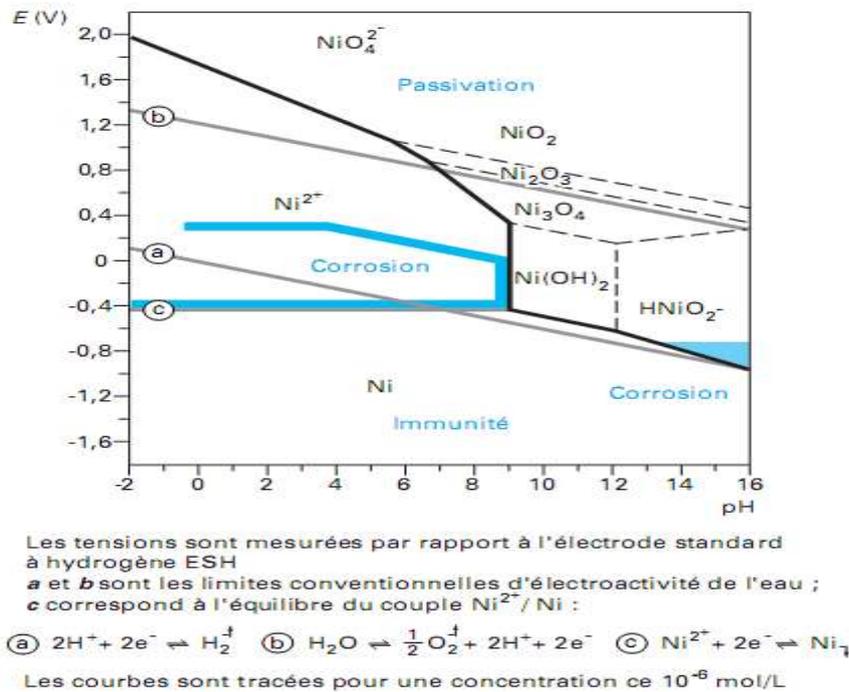
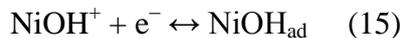


Figure 5. Diagramme E-pH du système nickel-eau [17].

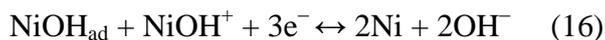
L'hydroxyde $Ni(OH)_2$ (vert clair) présente un produit de solubilité à 20 °C d'environ 10–16 : il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe $Ni(NH_3)_6(OH)_2$.

Les dépôts de nickel s'effectuent par électrolyse de solutions de sels de nickel (sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate) à pH acide (compris entre 2 et 5), à des températures de l'ordre de 50 à 75 °C, et à des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm². Les anodes sont en nickel : leur dissolution assure un apport constant en cations.

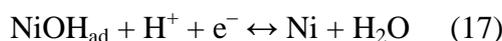
En pratique, pour le bain le plus classique au sulfate de nickel, le dépôt de nickel est conditionné par la formation d'un hydroxyde $NiOH$ adsorbé à la cathode selon les réactions suivantes :



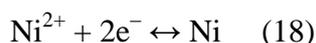
Deux mécanismes sont proposés quant à la formation du nickel métallique :



ou



Globalement, la réaction correspond à :



Or, d'après le diagramme tension-pH (la droite **c** de la figure 6 correspond à une concentration de 10^{-6} mol/l), il apparaît que cette dernière réaction est proche de la réaction de dégagement d'hydrogène (courbe **a**). Sur le domaine pH = 2 à pH = 5, domaine de travail des électrolytes de nickelage et aux concentrations généralement utilisées, ces deux réactions se produisent quasiment simultanément (en théorie jusqu'à pH voisin de 4, le dégagement d'hydrogène se produit avant le dépôt de nickel quand on augmente la polarisation cathodique, ce schéma s'inversant pour des pH supérieurs à 4). On aura donc un rendement cathodique (rapport de la masse effectivement déposée à la masse théorique calculée par la loi de Faraday) qui sera inférieur à 100 %. Compte tenu de la valence du nickel (2), la masse théorique déposée est de 1,09 g/A·h soit 0,2 µm/min pour une densité de courant cathodique de 1 A/dm². Étant donné que le dépôt de nickel s'accompagne de la réduction de protons, il sera nécessaire de contrôler le pH si l'on ne veut pas avoir une augmentation trop importante de ce dernier qui entraînerait la précipitation d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ (figure 5).

4-3-2-Bains de nickelage

a-Bains au sulfate (bain de Watts)

L'apport en ions nickel s'effectue essentiellement par le sulfate de nickel NiSO₄ .6H₂ O dont la solubilité dans l'eau est élevée (570 g/L à 50 C). Sa concentration dans les bains est comprise entre 150 et 400 g/L. L'augmentation de la concentration en sel métallique permet d'accroître la densité de courant limite et donc de travailler à des vitesses de déposition plus élevées.

Tableau 3. Bains de nickelage au sulfate [18].

Bains de nickelage au sulfate			
Paramètre	Watts	Watts semi-brillant	Chlorure-sulfate
Sulfate de nickel NiSO ₄ .6H ₂ O	220 à 280 g/L	200 à 300 g/L	150 à 225 g/L
Chlorure de nickel NiCl ₂ .6H ₂ O	35 à 65 g/L	30 à 50 g/L	150 à 225 g/L
Acide borique H ₃ BO ₃	35 à 45 g/L	30 à 40 g/L	30 à 45 g/L
Coumarine		0,4 à 0,6 g/L	
Sel de sodium du sulfate d'alcool laurique		0,2 à 0,5 g/L	
Température	45 à 55 C	50 à 60 °C	40 à 55 °C
Densité de courant cathodique	2 à 10 A/dm ²	3 à 5 A/dm ²	2,5 à 15 A/dm ²
pH	3 à 5		1,5 à 2,5

b-Bains au chlorure

L'apport en sels métalliques s'effectue par le chlorure de nickel.

Tableau 4. Bains de nickelage au chlorure [18].

Bains de nickelage au chlorure		
Paramètre	Tout chlorure	Prénickelage au chlorure (bain de Wood)
Chlorure de nickel NiCl ₂ .6H ₂ O	280 à 300 g/L	100 à 250 g/L
Acide borique H ₃ BO ₃	28 à 30 g/L	
Acide chlorhydrique HCl		85 à 125 cm ³ /L
Température	60 à 65 °C	20 à 30 °C
Densité de courant cathodique	3 à 8 A/dm ²	3 à 10 A/dm ²
pH	2 à 2,3	1 à 1,5

La conductibilité de ces bains étant plus élevée que celle des électrolytes au sulfate, la répartition du dépôt est meilleure et la tension entre les électrodes est plus faible. De plus, les ions chlorures dépassivent le nickel lors d'interruptions de courant, assurant une bonne adhérence du dépôt lors de la reprise.

c-Bains au sulfamate

Le constituant principal de ce bain est le sulfamate de nickel Ni(NH₂ SO₃)₂ .4H₂ O qui permet d'obtenir des concentrations élevées en nickel. Il existe une formulation particulière dite Ni-speed pour laquelle la solubilité du sulfamate est de 650 g/L contre 450 g/L pour un bain normal (tableau 5). En utilisant ce type de bain, on peut travailler avec des densités de courant cathodique allant jusqu'à 50 A/dm² en utilisant une agitation adaptée. Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique (NH₂ SO₃ H) et de carbonate de nickel (NiCO₃). Ces électrolytes sont très sensibles aux impuretés et une filtration doit être effectuée en continu.

Tableau 5. Bains de nickelage au sulfamate [18].

Bains de nickelage au sulfamate		
Paramètre	Sulfamate	Ni-speed
Sulfamate de nickel Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ .4H ₂ O	250 à 450 g/L	550 à 650 g/L
Chlorure de nickel NiCl ₂ .6H ₂ O	5 à 30 g/L	5 à 15 g/L
Acide borique H ₃ BO ₃	30 à 40 g/L	30 à 40 g/L
Température	40 à 60 C	jusqu'à 60 C
Densité de courant cathodique	5 à 20 A/dm ²	1 à 20 A/dm ²
pH	3,5 à 4,5	3,5 à 4,5

d-Bains au fluoborate

L'avantage de ces bains est leur souplesse vis-à-vis de la densité de courant. Cela découle du fait que la concentration des électrolytes en fluoborate de nickel $Ni(BF_4)_2$ varie de 220 à 480 g/L permettant ainsi d'obtenir une grande concentration en ions nickel (de 55 à 120 g/L). En conséquence, il est possible d'augmenter les densités de courant cathodique jusqu'à 30 A/dm² pour les plus fortes teneurs en fluoborate. La pénétration du nickel est cependant limitée aux fortes densités de courant et, par suite si un dépôt de bonne qualité est obtenu facilement sur des pièces de géométrie simples, il n'en est pas toujours de même pour les pièces de forme complexe. Comme indiqué précédemment, l'agitation est indispensable ainsi qu'une filtration en continu. À la composition du bain classique présentée dans le tableau 6, il est possible d'ajouter du chlorure de nickel (15 g/L) afin d'augmenter la dissolution des anodes encore que, dans bien des cas, celle-ci soit suffisante en raison de la présence des ions fluoboriques.

Tableau 6. Bain de nickelage au fluoroborate [18].

Bain de nickelage au fluoroborate	
Paramètre	Bain au fluoborate
Fluoborate de nickel $Ni(BF_4)_2$	200 à 480 g/L
Acide fluoborique HBF_4	5 à 40 g/L
Acide borique H_3BO_3	30 à 40 g/L
pH	2 à 3,5
Température	40 à 80 C
Densité de courant cathodique	jusqu'à 30 A/dm ²

4-3-3- Caractérisation des dépôts de nickel

4-3-3-1- Structure des dépôts de nickel

Dans le cas du nickelage, il existe plusieurs types de structure dont la formation dépend des paramètres d'électrolyse (bains, additifs, pH, densité de courant...).

Les dépôts réalisés en bain de Watts ont généralement une structure colonnaire. Une diminution de la température de l'électrolyte provoque une diminution de la taille de grain et le nickel devient fibreux. Les effets sont identiques lorsque l'on augmente le pH (3 à 5) ou la densité de courant (5 à 20 A/dm²). Les dépôts issus de bain au fluoroborate ont une structure semblable à celle obtenue avec des bains de Watts. Les électrolytes au sulfamate ou au chlorure produisent des dépôts fibreux dont la taille de grain est inférieure à celle des dépôts réalisés avec un bain de Watts.

La structure habituellement colonnaire des dépôts semi-brillants peut laisser place à une structure lamellaire lorsque l'on augmente la vitesse d'agitation.

Le nickel fait partie des métaux électrodéposés (Fe, Co, Pt, Cr, Mn) qui ont une forte tendance à absorber des inhibiteurs de croissance (les principaux inhibiteurs de croissance sont essentiellement les brillanturs d'ordre II. Ils confèrent à la structure du nickel brillant un aspect lamellaire en s'adsorbant à la surface du métal en cours de croissance.

4-3-3-2- Propriétés des dépôts

a- Composition

En dehors des impuretés inhérentes aux contaminations du bain et qu'il est possible d'éliminer, les dépôts contiennent de l'hydrogène, de l'oxygène, du soufre, du carbone... qui modifient l'ensemble des propriétés du revêtement. Le tableau 7 présente des exemples de concentrations en impuretés de dépôts de nickel réalisés à partir de différents bains. Ces concentrations dépendent des conditions de dépôt : de manière générale, augmenter la température de nickelage diminue les teneurs en impuretés.

Tableau 7. Teneur massique en impuretés de différents dépôts de nickel [17].

Teneur massique en impuretés de différents dépôts de nickel				
Type de bain de nickelage	Bains de Watts	Bain au sulfamate à 27 ° C	Bain au sulfamate à 49 ° C	Bain au sulfamate à 60 ° C
		Concentration massique (%)		
Hydrogène	0,001 à 0,01	0,007 à 0,18	0,000 8 à 0,001	0,0001
Oxygène	0,002 à 0,003	0,005 à 0,0014	0,002 à 0,005	0,001 à 0,005
Carbone	0,02 à 0,1	–	0,003 à 0,007	0,005
Chlore	0,005 à 0,025	–	–	–
Azote	–	0,001 à 0,01	0,001 à 0,0015	0,0001 à 0,0005
Soufre	0,01 à 0,08	0,001 à 0,01	0,001	0,0001 à 0,0005

Au cours du dépôt de nickel, l'hydrogène qui est créé à la cathode (bien que le rendement cathodique de réduction du nickel soit assez élevé) est adsorbé en surface. Une partie diffuse dans le revêtement pour être soit piégée dans le dépôt (sur des défauts, dans des porosités, etc.) soit former un hydrure de nickel (NiH).

Pour ce qui concerne l'hydrogène :

- l'augmentation de la température de nickelage diminue la teneur en hydrogène ;
- les dépôts réalisés au moyen de bains au chlorure et au sulfamate ($T < 30^{\circ} \text{C}$) sont plus riches en hydrogène que les bains au sulfate ;
- la présence, dans le bain, d'éléments tels que S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , les ions du groupe V de la classification périodique ou les platinoïdes entraîne une augmentation de la teneur en hydrogène du nickel.

Lorsque des aciers à hautes caractéristiques mécaniques constituent le substrat, ils peuvent être fragilisés par l'hydrogène diffusant depuis le nickel. Le chauffage d'une pièce provoquant une désorption d'autant plus importante que la température et la durée de

traitements sont élevées, un traitement thermique des pièces nickelées doit être effectué pour éviter leur fragilisation : pour les aciers, un traitement à $190 \pm 5^\circ \text{C}$ pendant 3 h (ou plus si l'acier est peu sensible à cette température) et à $135 \pm 5^\circ \text{C}$ pendant 5 h pour les aciers sensibles à 190°C permet de s'affranchir de cette fragilisation [17].

L'oxygène est codéposé avec le nickel. Comme pour l'hydrogène, sa teneur évolue dans le même sens que le pH. Il existe une plage de densités de courant cathodique pour laquelle la concentration en hydrogène et en oxygène est minimale.

Le soufre est un élément présent dans tous les types de dépôt de nickel. Les revêtements faits à partir de bains de Watts ou de bains semi-brillants dont les additifs ne contiennent pas de soufre, ont une teneur en cet élément inférieure ou égale à 0,01 % en masse. Les électrolytes composés de brillanters primaires, produits organiques possédant le groupe $>\text{C}=\text{C}-\text{SO}_2$, produisent un nickel beaucoup plus riche en soufre, les composés présentant des liaisons saturées provoquant une inclusion plus faible en soufre. Les teneurs en soufre diminuent lorsque l'on augmente la densité de courant; on obtient l'effet inverse en accroissant la température du bain (tableau 7).

Quant au carbone, son incorporation dépend plus fortement de la nature des composés organiques utilisés que de la nature du bain de base.

b- Contrôle des dépôts

b-1- Épaisseur, dureté, aspect micrographique

Les épaisseurs des dépôts de nickel électrolytique comme l'ensemble des revêtements de surface peuvent être mesurés par différentes méthodes destructives ou non destructives : coupe micrographique, dissolution chimique ou anodique avec dosage du métal ou mesure du temps de dissolution, méthode magnétique et courants de Foucault et spectrométrie de rayons X etc.

Pour les mesures de dureté, les essais classiques en particulier par indentation (type Vickers ou Knoop) permettent d'évaluer de manière efficace la microdureté des dépôts de nickel.

Les examens micrographiques (surface et coupes polies) des couches de nickel, réalisés par microscopie optique ou électronique à balayage, donnent des indications précieuses sur l'état physique du dépôt (compacité, fissuration éventuelle...). Un examen attentif de l'interface nickel électrodéposé-substrat permet d'avoir une bonne approche de l'adhérence du dépôt. Il convient toutefois de préciser que des précautions doivent être prises quant au polissage, en particulier en ce qui concerne la force appliquée sur l'échantillon (une force trop importante peut entraîner des modifications de l'état de la couche).

b-2- Caractéristiques mécaniques

On peut tester la ductilité du dépôt de nickel par enroulement d'une feuille d'acier (bande de 150 mm de long, 10 mm de large et 1 mm d'épaisseur) revêtue du dépôt de nickel à étudier (25 μm) autour d'un mandrin (diamètre normalisé à 11,5 mm) à 180°C .

On considère que le dépôt électrolytique est conforme aux conditions minimales (allongement de 8 %) quand la surface de la bande revêtue de nickel ne présente pas de fissures.

b-3- Adhérence du dépôt

On peut distinguer trois types d'essai :

- par sectionnement (dépôts de faible épaisseur) ;
- à la lime (forte épaisseur ou pièces de surface réduite) ;
- par choc thermique : chauffage des aciers 300 ° C pendant 1 heure, alliages de zinc : 100 ° C pendant 30 min, cuivre et alliages : 250 ° C pendant 1 heure puis trempe à l'eau à température ambiante.

Dans les trois cas, il ne doit se produire ni écaillage ni décollement du revêtement.

4-4- Argentage

L'argent est déposé essentiellement sous forme d'argent pur. Bien que des alliages électrolytiques aient été étudiés, ils restent pour le moment essentiellement au niveau du laboratoire. Par contre, les bains peuvent contenir des additions minérales, principalement d'antimoine et de silicium, dont l'objet est d'améliorer la dureté du dépôt et de participer au brillantage.

Note : l'argent, premier revêtement électrolytique breveté. L'argentage a fait l'objet de la première demande de brevet pour le dépôt électrolytique, en 1838 par Elkington en Angleterre. Le premier brevet de dépôt d'or est déposé en 1840, mais il faut attendre 1939 pour voir apparaître le premier brevet de bain d'argentage brillant [19].

Les principaux bains utilisés sont très alcalins, à base de cyanure double d'argent et de potassium $\text{KAg}(\text{CN})_2$. Pour certaines applications où les ions potassium ne sont pas souhaités (par exemple, s'il y a réaction avec certains additifs du bain), ils peuvent être remplacés par du sodium. Les sels de potassium apportent cependant une meilleure conductivité électrique et permettent donc d'utiliser des densités de courant plus élevées sans brûler le dépôt. Dans la majorité des cas, on utilise des anodes solubles en argent et les bains contiennent alors du cyanure libre. La présence de cyanure libre favorise la dissolution des anodes et améliore la qualité des dépôts en affinant le grain et en donnant une meilleure répartition. Par contre; pour les applications à grande vitesse de dépôt, les anodes sont insolubles, et le cyanure libre est fortement déconseillé. La teneur en carbonates dans les bains doit être surveillée et limitée. La formation de carbonate est essentiellement la conséquence de l'oxydation du bain au cours de son fonctionnement. La vitesse de carbonatation augmente avec la température ; il convient donc de refroidir le bain si nécessaire lorsque de fortes intensités sont utilisées. En fonction des applications visées, la teneur en argent dans le bain peut varier fortement, comme on le verra dans les exemples de compositions.

Les applications techniques des revêtements d'argent sont liées à la très bonne conductivité électrique de ce métal. De nombreuses pièces utilisées en électrotechnique sont argentées. Le tableau 11 donne une composition type d'un bain d'argentage.

Pour les applications décoratives, deux options sont possible selon les produits traités. Les bains mats ou les bains brillants. Les bains mats sont utilisés pour les objets qui resteront

en l'état ou qui reçoivent de toute façon un avivage mécanique final. Les brillanters utilisés dans les bains brillants sont de cinq types :

- sulfure de carbone et dérivés ;
- composés organiques sulfurés (mercaptans, par exemple) ;
- composés organiques minéraux (thiosulfate, thiocyanate, etc) ;
- composés du sélénium ou du tellure ;
- métaux des groupes IV et V (antimoine, bismuth, silicium, etc.)

4-4-1-Bains d'argentage

Le tableau 8 donne une composition type d'un bain d'argentage.

Tableau 8. Composition type des bains d'argentage technique [19].

Composition type des bains d'argentage technique		
Composition	Bain semi brillant	Bain à grande vitesse de dépôt
Argent sous forme KAg(CN) ₂(g/L)	30	120
KCN.....(g/L)	100	0
Carbonate K ₂ CO ₃ .(g/L)	20	Variable
Additifs.....	Sels conducteurs+brillanters	Aucun
Température.....(°C)	20	70
pH.....	12,5	8,3
Densité de courant(A/dm ²)	0,5 à 1,5	30 à 100
Anode.....	Soluble, argent > 99,95%	Acier inoxydable ou titane platiné

Le tableau 9 donne la composition type de quelques bains utilisés dans les applications décoratives.

Tableau 9. Composition type des bains d'argentage décoratifs [19].

Composition type des bains d'argentage décoratifs		
Composition	Bain de base	Bain brillant
Argent sous forme KAg(CN) ₂ ..(g/L)	20 à 40	30 à 45
KCN(g/L)	50 à 150	85 à 115
Carbonate K ₂ CO ₃(g/L)	10 à 25	20 à 90
Additifs.....		Brillanters
Température(°C)	20 à 30	20
pH.....	11,5 à 12	> 12
Densité de courant(A/dm ²)	0,5 à 2	0,5 à 2
Anode.....	Soluble, argent > 99,95%	Soluble, argent > 99,95%

4-4-2- Caractérisation des dépôts d'argent

a- Composition

L'analyse de la composition des revêtements d'argent comporte deux phases d'importance équivalente : la séparation du revêtement de son support et l'analyse elle-même. La séparation se fait soit par dissolution du substrat, soit par dépôt sur acier inoxydable sans

couche d'accrochage. Dans le cas de la dissolution, il faut prendre garde à ne pas laisser de matière du substrat avec la couche, mais aussi à ne pas enrichir l'alliage de métal noble en dissolvant une partie des métaux communs qu'il peut contenir.

b- Épaisseur

L'épaisseur de la couche d'argent est importante car, en dehors du prix du métal déposé, c'est cette épaisseur qui conditionnera les performances du traitement (porosité, résistance à la corrosion, tenue à l'usure...). La mesure de l'épaisseur des revêtements se pratiquera habituellement sur la surface nécessaire à la fonction et/ou à l'aspect du revêtement.

Si l'épaisseur de la couche le permet ($> 1 \mu\text{m}$) et que la destruction de la pièce est admissible, on préférera la coupe micrographique.

c- Adhérence

L'adhérence est contrôlée par l'essai d'arrachement à l'aide d'un ruban adhésif de performances connues. Lorsque l'épaisseur du revêtement est suffisante, un choc thermique peut également être utilisé. La température de chauffage avant trempe à l'eau est souvent de 250°C , sauf si le substrat ne peut pas supporter ces températures.

d- Dureté

La dureté est mesurée sur une section de la pièce, en utilisant des pénétrateurs en diamant de forme Vickers ou Knoop et une charge de quelques grammes. On considère habituellement que la taille de l'empreinte ne doit pas excéder la moitié de l'épaisseur de la couche. Les mesures réalisées directement sur la surface de l'objet ne sont qu'indicatives.

e- Ductilité

La ductilité des revêtements est généralement évaluée par pliage de la pièce sur un mandrin de diamètre donné ou à un angle donné (par exemple 30° ou 45°). L'examen de la surface déformée ne doit pas faire apparaître de fissures ou décollements.

f- Propriétés électriques

La résistance de contact est importante pour les applications dans les connecteurs. Pour un même métal déposé, la valeur de cette résistance peut varier largement en fonction du bain choisi et des conditions de dépôt.

5-Anodisation de l'aluminium

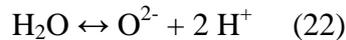
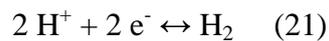
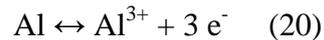
5-1-Principe de l'anodisation

Un des moyens le plus souvent mis en œuvre dans le secteur industriel pour améliorer la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium est l'anodisation (oxydation anodique). C'est un traitement de conversion électrochimique qui permet de développer une couche d'oxyde plus épaisse que le film passif recouvrant naturellement l'aluminium. Cette couche d'oxyde appelée film anodique confère au substrat une protection contre la corrosion importante. L'anodisation s'effectue dans une cellule d'électrolyse où l'anode constitue le matériau à traiter. De manière générale, l'anodisation est effectuée dans des électrolytes conducteurs plus ou moins acides (voire basiques). La cathode métallique doit donc être

chimiquement inerte dans le milieu considéré. L'application d'une densité de courant ou d'une tension entre les deux bornes de la cellule d'électrolyse engendre la formation de l'oxyde à la surface de l'anode selon la réaction :



Les réactions électrochimiques mises en jeu dans le processus de formation de l'oxyde font intervenir des réactions anodiques (20) et cathodiques (21) mais également la formation d'espèces telles que les ions O^{2-} (22) qui vont se combiner avec les ions Al^{3+} :



5-2-Structure des couches d'anodisation

Des différences fondamentales au niveau des structures des couches d'anodisation et de leur comportement sont observées en fonction de l'alliage anodisé, de l'électrolyte ou bien encore en jouant sur les conditions opératoires. L'épaisseur, la composition chimique ainsi que la structure interne de la couche d'oxyde sont des facteurs à prendre en compte pour l'optimisation de la résistance à la corrosion du système.

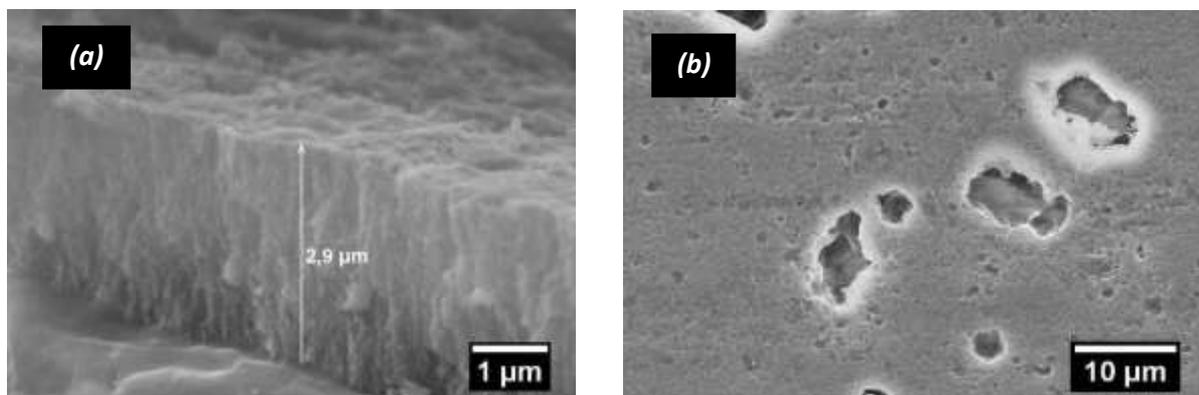


Figure 6. Micrographies obtenues au MEB en électrons secondaires (a) de coupe transverse d'une couche anodique, (b) de la surface d'une couche anodique formée par anodisation de l'alliage 2024 dans un bain d'acide sulfurique [20].

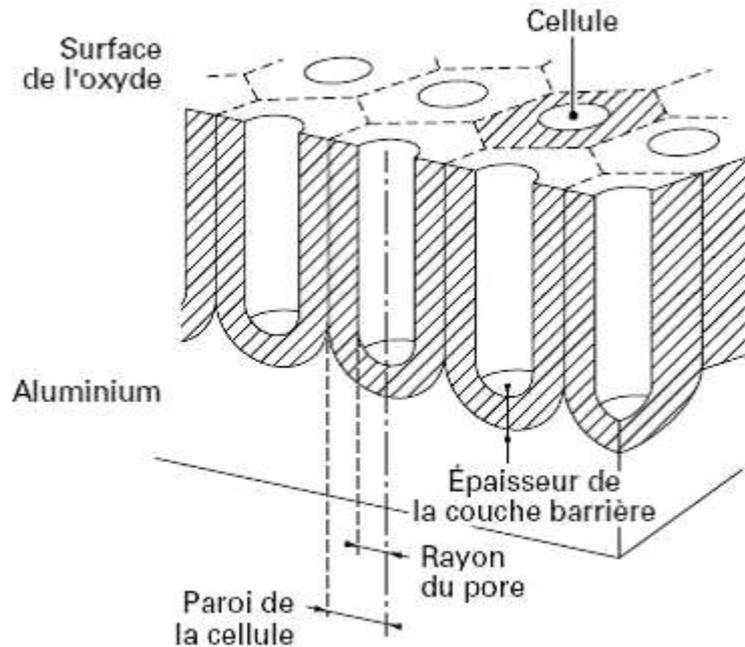


Figure 7. Représentation schématique d'une couche d'anodisation de type poreux sur de l'aluminium [20].

5-3-Aptitude à l'anodisation des alliages d'aluminium série 6000

Les anodisations de protection et de décoration (sur métal satiné) se prêtent bien à ces alliages, couramment utilisés dans le bâtiment pour la menuiserie métallique. Des traitements d'homogénéisation adaptés permettent d'obtenir une structure métallurgique très régulière, en particulier vis-à-vis de la taille et de la répartition des précipités. Ces derniers influencent directement l'aspect final du métal après satinage (aspect mat) et anodisation [21].

5-4-Paramètres d'anodisation des alliages d'aluminium

La morphologie des couches d'anodisation peut être contrôlée par différents paramètres modulables que sont :

- la température,
- la tension ou densité de courant imposée,
- la durée de l'anodisation.

En ce qui concerne la température du bain, il a été démontré que la taille des pores et l'épaisseur de la couche d'oxyde augmentent avec la température. La réaction chimique de dissolution varie de façon exponentielle avec la température et demande donc un contrôle très précis lors de l'anodisation. Lorsque la température est trop élevée, la vitesse de dissolution chimique devient supérieure à celle de formation de l'oxyde et cela peut conduire au phénomène de "pulvérulence", formation d'une poudre blanche à la surface de l'oxyde traduisant une fragilisation importante de celui-ci. Keller et coll ont montré que la taille des cellules augmente avec la tension d'anodisation mais que la taille des pores reste inchangée. Ceci a pour effet de diminuer la densité surfacique de pores. Ainsi, l'anodisation de

l'aluminium en milieu sulfurique conduit à une couche d'oxyde contenant 76.10^9 pores par cm^2 , 52.10^9 pores par cm^2 et 28.10^9 pores par cm^2 pour des tensions d'anodisation de 15 V, 20 V et 30 V respectivement. Il a également été démontré que l'épaisseur de la couche barrière dépend de la tension d'anodisation. Dans le cas de l'anodisation de l'aluminium, cette épaisseur est reliée à la tension par la relation empirique suivante : 1,2 à 1,4 nm.V^{-1} . Cependant, la tension d'anodisation ne peut être augmentée indéfiniment. En effet, la densité de courant associée et l'effet Joule qui en résulte au fond des pores augmentent également. Ceci conduit à une élévation locale de la température susceptible de dégrader l'oxyde jusqu'à provoquer le phénomène de "brûlure", c'est-à-dire la mise à nu du métal.

La formation des pores et le développement de la couche poreuse sont des processus qui dépendent du temps d'anodisation. L'épaisseur finale de la couche poreuse sera d'autant plus importante que le temps d'anodisation sera long. Néanmoins, l'épaisseur de l'oxyde ne peut être infinie. Pour des temps d'anodisation très longs, la dissolution chimique s'accroît et la croissance de la couche poreuse se stabilise.

Chapitre III :
Matériaux, méthodes
et conditions
expérimentales

Ce chapitre traite toute la partie expérimentale qui comprendra le matériau utilisé, le traitement de dégazage et la technique de dépôt puis les méthodes d'analyse qui sont subdivisé en trois parties. La préparation métallographique, la microscopie optique qualitative et quantitative et on terminera par la diffraction des rayons X.

1- Le matériau utilisé

1-1- Composition chimique de l'alliage

Les échantillons d'alliage d'aluminium 6082 utilisés lors de cette étude ont été fournis par l'entreprise ORFEE (filiale BCR). La composition chimique de l'alliage 6082 est reportée dans le Tableau 10.

Tableau 10. Composition chimique de l'alliage d'aluminium 6082[22].

Composition chimique de l'alliage d'aluminium de transformation (% en masse)												
désignation	Référence AFNOR	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	autres		Al
										chacun	Total	
6082	ABCDKM	0,7 à 1,3	0,5	0,10	0,4 à 1	0,6 à 1,2	0,25	0,20	0,10	0,05	0,15	reste

1-2- Caractéristiques mécaniques et exemples d'application de l'alliage

Les recuits de l'alliage de l'aluminium à durcissement structural 6082, propriétés physiques et exemples d'applications sont présentés dans les tableaux 11, 12 et 13 respectivement.

Tableau 11. Recuits de l'alliage d'aluminium à durcissement structural 6082[22].

Alliage	Recuit de coalescence		Recuit de restauration		Recuit de recristallisation	
	T° (°C)	Durée (h)	T° (°C)	Durée (h)	T° (°C)	Durée (h)
6082	400-430	1 à 3	250-280	1 à 4	330-380	0,5 à 2

Tableau 12. Propriétés physique de l'alliage d'aluminium à durcissement structural 6082[22].

Alliage	Intervalle de fusion (°c)	Masse volumique ρ (kg.dm ⁻³)	Dilatation linéique α ($\mu\text{m. m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Capacité thermique massique c (J.kg °C ⁻¹)	Module d'élasticité E MPa	État	Conductivité thermique λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) à 20 °c	Résistivité électrique ρ (10 ⁻³ $\mu\Omega$.m) à 20 °C
6082	670-645	2,71	23,5	960	69500	T6	174	42

Tableau 13. Exemples d'applications de l'alliage d'aluminium 6082[22].

Applications	Principaux critères de choix des utilisateurs
Chaudronnerie, tôlerie	Mise en forme Soudage
Applications mécaniques	Caractéristiques mécaniques Usinabilité
Véhicules industriels	Mise en forme Assemblage (soudage) Fonctionnalités des demi-produits Esthétique Tenue à la corrosion
Construction navale	Mise en forme Soudage Tenue à la corrosion
Equipement du territoire, mobilier urbain	Mise en forme Assemblage (soudage) Fonctionnalités des demi-produits Esthétique Tenue à la corrosion
Articles culinaires	Emboutissabilité, Aptitudes aux traitements de surface

1-3- Dimensions des échantillons appliquées

Les échantillons utilisés ont les mesures suivantes : $54 \times 36 \times 2,4 \text{ mm}^3$. Tel présenté sur la figure 8.

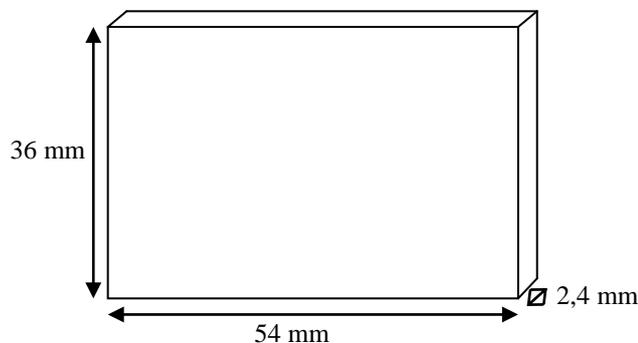


Figure 8. Schéma représentatif de l'échantillon utilisé.

2- TRAITEMENT DE DÉGAZAGE A L'ÉTAT SOLIDE

La porosité est un problème récurrent dans les alliages de coulée. On l'évite autant que possible, puisqu'elle abaisse les propriétés mécaniques d'une pièce.

Ce traitement a pour but de réduire les porosités. Pour cela tous les échantillons d'aluminium 6082 ont subi ce dernier dans un four de traitement thermique à 400 °C pour une durée de deux heures.

3- TRAITEMENTS ÉLECTROLYTIQUES

Les ateliers de traitement de surfaces sont composés de suite de cuves formant des chaînes de production. Les cuves correspondent soit à des bains de traitement soit à des bains de rinçages. Les pièces subissent donc une succession de trempage dans des bains de traitement et des bains de rinçage afin de subir le traitement désiré.

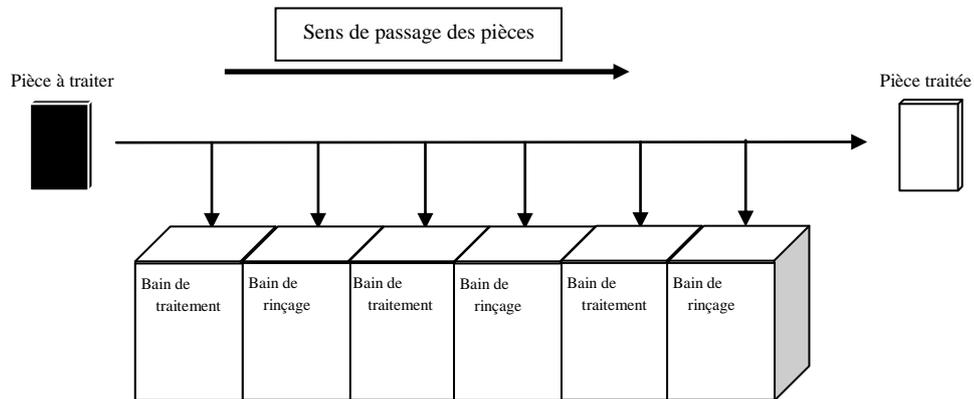


Figure 9. Structure générale d'une chaîne de traitement de surface.

3-1- Présentation de la cellule d'électrolyse utilisée

La figure suivante montre la cellule électrolytique, utilisée pour le dégraissage électrolytique, les dépôts d'argent, de nickel et traitement d'anodisation sulfurique, en présentant toutes les parties constitutives.

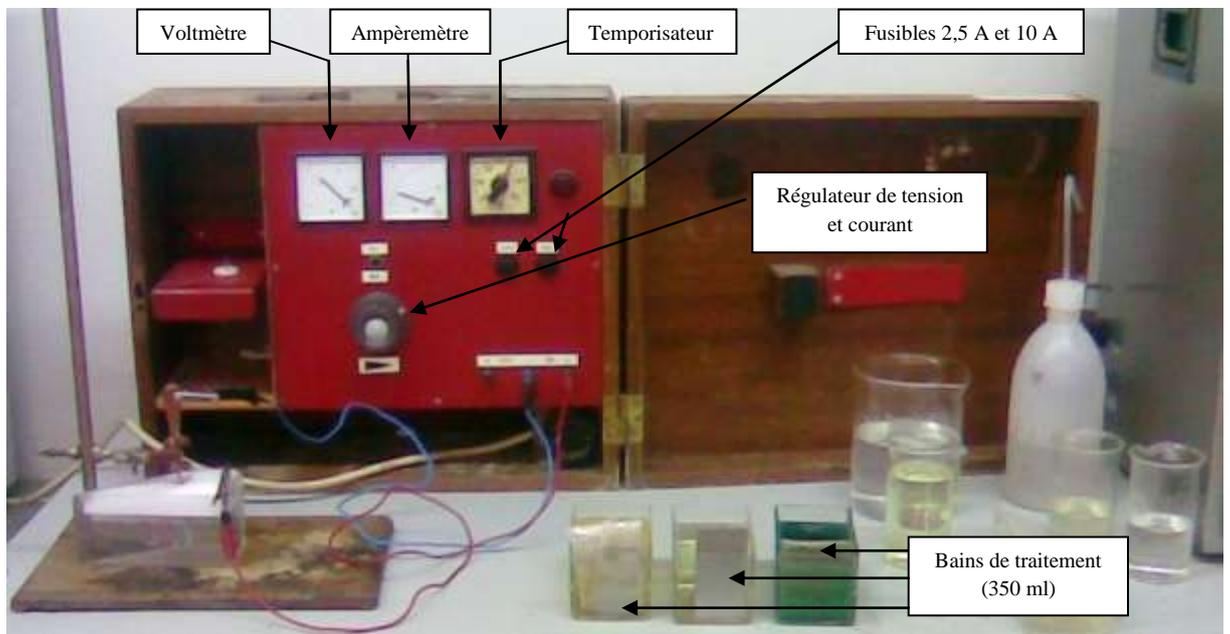


Figure 10. Cellule électrolytique.

3-2- Traitement d'argenture

Pour déposer l'argent sur un substrat d'aluminium on doit passer par les traitements suivants :

3-2-1- Dégraissage chimique

Le Presol 7030 est un produit alcalin spécialement conçu pour le nettoyage difficile des pièces. Il présente l'avantage de pouvoir être utilisé en dégraissage chimique et électrolytique. Le produit est une base minérale exempt de tensio-actifs, on y adjoint séparément un détergent.

La concentration en Presol 7030 est de 50g/l, pour le détergent (AB 40) elle est comprise entre 3 ml/l à 7 ml/l.

Préparation du bain : on remplit le bain au 2/3 avec de l'eau distillée, et on verse 15 g de Presol 7030 puis 1,5 ml de détergent (AB 40). On brasse jusqu'à sa dissolution et on complète à niveau avec de l'eau déminéralisée.

La température de travail est la température ambiante.

La durée de traitement est de 10 minutes environ. La durée est réglable par le temporisateur de la cellule électrolytique.

3-2-2- Dégraissage électrolytique

La concentration du Presol 7030 est de 75 ml/l.

Préparation du bain : on remplit le bain au 2/3 avec de l'eau déminéralisée. On verse ensuite 22,5 ml de dégraisseur Presol 7030 puis on brasse jusqu'à sa dissolution et on complète à niveau en eau déminéralisée.

La température de travail est la température ambiante.

La densité de courant est de 5 à 10 A/dm².

La durée du traitement est de 3 à 4 minutes.

3-2-3- Bain d'attaque

Le bain d'attaque fournit un traitement de décapage pour l'activation de surface, en vue des ultérieures dépositions.

La concentration en HCl est 16,5 %. On peut travailler jusqu'à 13 %.

Préparation du bain: on remplit le bain à 1/3 avec de l'eau déminéralisée et on verse 150 ml d'acide (HCl à 33%) lentement tout en agitant et en complétant à niveau en eau déminéralisée.

La température de travail est comprise entre 15 et 25 °C.

3-2-4-Bain de pré-nickelage

Le bain de nickelage proportionne aux pièces un flash de nickel ; support pour les dépôts ultérieurs d'argent, la couleur de dépôt est grise brillante.

La concentration du bain est de 237,6 g/l en $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 37% de HCl, correspondant à 36,46 g/l.

Préparation du bain : on remplit le bain au 2/3 avec de l'eau déminéralisée, et on verse les quantités de HCl et le sel de nickel. Tout en agitant pour leur dissolution et on complète à niveau en eau déminéralisée.

La température de travail est la température ambiante.

La durée du traitement est environ 4 minutes.

La densité de travail est de 10 à 15 A/dm^2 .

3-2-5- Bain de préargentage

Le processus de préargentage fournit une première couche adhérente d'argent déposée sur le flash de nickel. L'épaisseur du dépôt est mince étant donné la courte durée du traitement ;

L'aspect des pièces après le préargentage est blanc métallique.

La concentration du bain est de 80 ± 5 g/l en $[\text{KCN}^-]$ et 3,25 g/l en $[\text{Ag}^+]$.

Préparation du bain : On remplit le bain à moitié avec de l'eau déminéralisée et on verse ensuite le KCN. On ajoute 2 à 3 g/l de charbon actif et on agite pendant une demi heure, on filtre la solution et on la ramène dans le bain de travail. On ajoute le $\text{KAg}(\text{CN})_2$ préalablement dissout dans de l'eau déminéralisée chaude et on brasse jusqu'à dissolution et on complète à niveau en eau déminéralisée.

La température de travail est la température ambiante.

La durée de traitement est de 5 à 15 secondes en théorie, mais en pratique on peut prolonger cette durée. Néanmoins un préargentage trop prolongé peut donner des dépôts voilés. Ce paramètre est préréglé avec le temporisateur de la cellule électrolytique.

La tension de travail est de 4 volts.

3-2-6- Bain d'argentage

Le bain d'argent SILVIN présente les avantages suivants :

- Très grande vitesse de déposition : de l'ordre $1\mu\text{m}/\text{min}$ à $1,5 \text{ A}/\text{dm}^2$.
- Excellent pouvoir de pénétration et de répartition.
- Grande stabilité.

- Les dépôts sont très brillants pour toutes les épaisseurs.
- L'intervalle de densité de courant varie de 0,6 à 1,5 A/dm².

La concentration de [KCN⁻] est de 100 g/l et de 30g/l de [Ag⁺].

Préparation du bain : on remplit la cuve à moitié de son volume avec de l'eau déminéralisée, on chauffe à 55 °C et on ajoute en suite KCN puis 2 à 3 gramme par litre de charbon actif et on agite vigoureusement pendant une demi heure afin d'éviter la décantation du charbon. La solution étant maintenue à 55° C. Après cela on filtre la solution immédiatement en la ramenant dans la cuve de travail propre en vérifiant de temps en temps qu'il ne passe pas de charbon ensuite on ajoute le KAg(CN)₂ préalablement dissous dans l'eau déminéralisée chaude et rajouté la quantité nécessaire de brillanteur SILVIN M. On brasse jusqu'à la dissolution et on complète fréquemment à niveau et on laisse refroidir si nécessaire jusqu'à la température de travaille qui est de 20 à 25 °C.

Durée du traitement est déterminée par le cycle.

Remarques diverses:

- La teneur en argent ne doit pas descendre en dessous de 25 g/l.
- La teneur en cyanure de potassium ne doit pas descendre en dessous de 100 g/l.
- La concentration en carbonate augmente avec le temps mais elle peut atteindre 100g/l sans provoquer de perturbation.
- Le brillanteur SILVIN M permet l'obtention de dépôts brillants durs et ductiles.
- On utilise des anodes d'argents pure 99,97%, la surface anodique ne doit être inférieure à la surface cathodique afin d'éviter un appauvrissement du bain en métal.
- On ne peut obtenir un dépôt brillant miroir que sur des surfaces bien polies [23].

3-3- Anodisation sulfurique

Après un prétraitement par dégraissage chimique en solution basique (NaOH 60 g/l), un dégraissage électrolytique a eu lieu en bain de soude (NaOH 80 g/l) et un décapage par acide chlorhydrique (HCl 17% en volume). Après cela un traitement de conversion aura lieu qui est le processus d'anodisation.

Le processus d'anodisation sulfurique consiste à former en surface une couche d'alumine qui est le résultat de la combinaison de l'aluminium et de l'oxygène dégagé.



3-3-1- Paramètres du bain d'anodisation sulfurique

La concentration de H₂SO₄ est de 17.5 % en volume.

La préparation du bain s'effectue par dilution d'acide sulfurique qui était déjà à 50% en volume.

La durée du traitement est déterminée par le cycle et réglable par le temporisateur de l'armoire de la cellule électrolytique.

La tension de travail est de 15 volts.

3-4- Nickelage

Le procédé de nickelage fournit une couche de nickel déposée sur le substrat d'aluminium 6082. L'aspect des pièces après le nickelage est gris métallique mat.

Après un prétraitement par dégraissage chimique en solution basique (NaOH 60 g/l), un dégraissage électrolytique a eu lieu en bain de soude (NaOH 80 g/l) et ensuite on effectue un décapage par acide chlorhydrique (HCl 17% en volume)

3-4-1- Paramètres du bain de nickelage

La concentration du bain en $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est de 200 g/l, 30 g/l de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 30 g/l de H_3BO_3 .

Préparation du bain : on prend 200 g de sulfate de nickel on les met dans une fiole jaugée d'un litre, puis on ajoute 30 g de chlorure de nickel ensuite 30 g de l'acide borique et ensuite on complète à niveau avec de l'eau déminéralisée.

La durée du traitement est réglable au temporisateur de la cellule électrolytique.

Densité de travail est de 3 à 5 A/dm^2 . Pour le nickelage après anodisation la densité varie de 2,5 à 10 A/dm^2 .

4- MICROBALANCE UTILISEE

La microbalance utilisée pour mesurer les masses des produits chimiques et des échantillons est de type Mettler AC 1000, présentée sur la figure (11).



Figure 11. Microbalance Mettler AC 1000.

5- MULTIMATERIAU ELABORE PAR PROCEDE ELECTROLYTIQUE

La figure suivante montre un schéma représentatif des différentes couches du multimatériau obtenu après traitements électrolytiques.

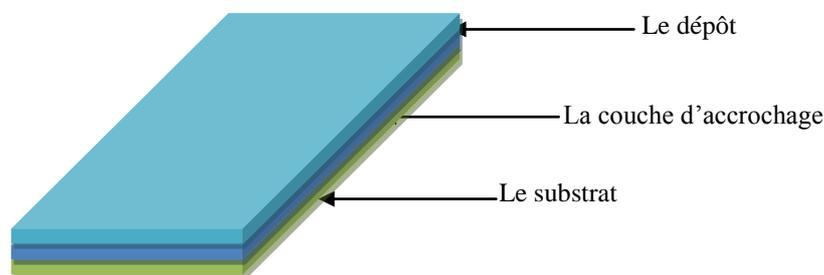


Figure 12. Schéma représentatif du multimatériau élaboré.

6- TECHNIQUES D'ANALYSE

6-1- Études métallographique

L'étude métallographique se présente en six étapes : la préparation de l'échantillon, l'enrobage, le polissage, rinçage et séchage, l'attaque chimique et l'observation au microscope optique.

Tronçonnage

Cette opération consiste à prélever un échantillon à la zone voulu connaître ses caractéristiques à l'aide d'une meule tronçonneuse ou avec une scie.

Enrobage

Après le prélèvement de l'échantillon on effectue l'enrobage à froid, ce procédé consiste à fixer l'échantillon dans un moule qui a une forme géométrique suffisante pour pouvoir effectuer le polissage correctement. L'enrobage à froid s'effectue à l'aide d'une résine mélangée avec un liquide peu visqueux, le mélange est versé ensuite dans un moule contenant l'échantillon. Au bout de 30 mn l'échantillon est prêt pour le polissage.

Polissage

Le polissage s'effectue à l'aide d'une polisseuse et du papier abrasif. La polisseuse est constituée d'un disque tournant sur lequel différents papiers abrasifs sont fixés successivement de type 600, 1000 et 1200 grain/cm², l'eau est utilisée comme lubrifiant et pour dégager les déchets de la pièce et la refroidir.

La dernière étape de polissage est la finition. Cette étape permet d'avoir un état de surface miroir qui est réalisée à l'aide d'un papier feutre et de l'alumine.

Rinçage et séchage

Les échantillons sont rincés par un bac à ultrason, en passant d'un papier émeri à un autre puis séchés à l'aide d'un séchoir, pour les préparer à l'attaque chimique.

Attaque chimique

Pour mettre en évidence les différentes phases, joints de grains, fissures, porosités et épaisseurs des dépôts. On procède à l'attaque chimique. Pour cela on utilise le réactif de Flick modifié dont la composition est :

- acide chlorhydrique (1,19 g/ml)..... 8 ml ;
- acide fluorhydrique (1,13 g/ml) dilué à 40 % 4 ml ;
- eau distillée..... 88 ml ;

La durée de l'attaque varie entre 15 à 60 secondes à la température ordinaire.

Microscope optique

Notre observation microscopique est effectuée par un microscope optique « OLYMPUS » au laboratoire de métallographie de l'école nationale polytechnique au niveau du département métallurgie.

L'acquisition des micrographies est réalisée par le logiciel ARCHIMED puisque le microscope est muni d'une camera numérique et est relié à un micro ordinateur.

Le microscope optique permet d'obtenir des grossissements de l'ordre de 50 à 1000 fois.

Dans le cadre de la microscopie optique classique, la préparation observée est déposée sur la platine du microscope.

La lumière fournie par une lampe est concentrée par une lentille appelée "condensateur" avant de traverser l'objectif.

La lumière transmise, limitée par l'ouverture du diaphragme, est captée par l'un des différents objectifs du microscope. Ces objectifs sont montés sur une pièce tournante appelée revolver.

Finalement, l'image agrandie par l'objectif parcourt le tube porte-oculaire et est encore magnifiée par l'oculaire sur lequel l'observateur pose son œil.

Le grossissement de l'oculaire multiplié par celui de l'objectif fournissent le grandissement total de l'image observée par le microscope.

La mise au point s'effectue à l'aide d'une ou plusieurs vis de réglage: vis macrométrique pour le réglage grossier, vis micrométrique pour le réglage fin.



Figure 13. Microscope optique « OLYMPUS ».

6-2- Traitement d'image

ImageJ est un logiciel de traitement et d'analyse d'images. La plupart des opérations courantes de traitement d'images sont réalisables avec ImageJ qui consiste en une visualisation un ajustement, une correction d'éclairage, un seuillage et les opérations logiques et arithmétiques entre images. En analyse d'images, ImageJ permet de dénombrer des particules, d'évaluer leurs ratios d'aspect, de mesurer diverses grandeurs (distances, surfaces) et d'extraire des coordonnées de contours.

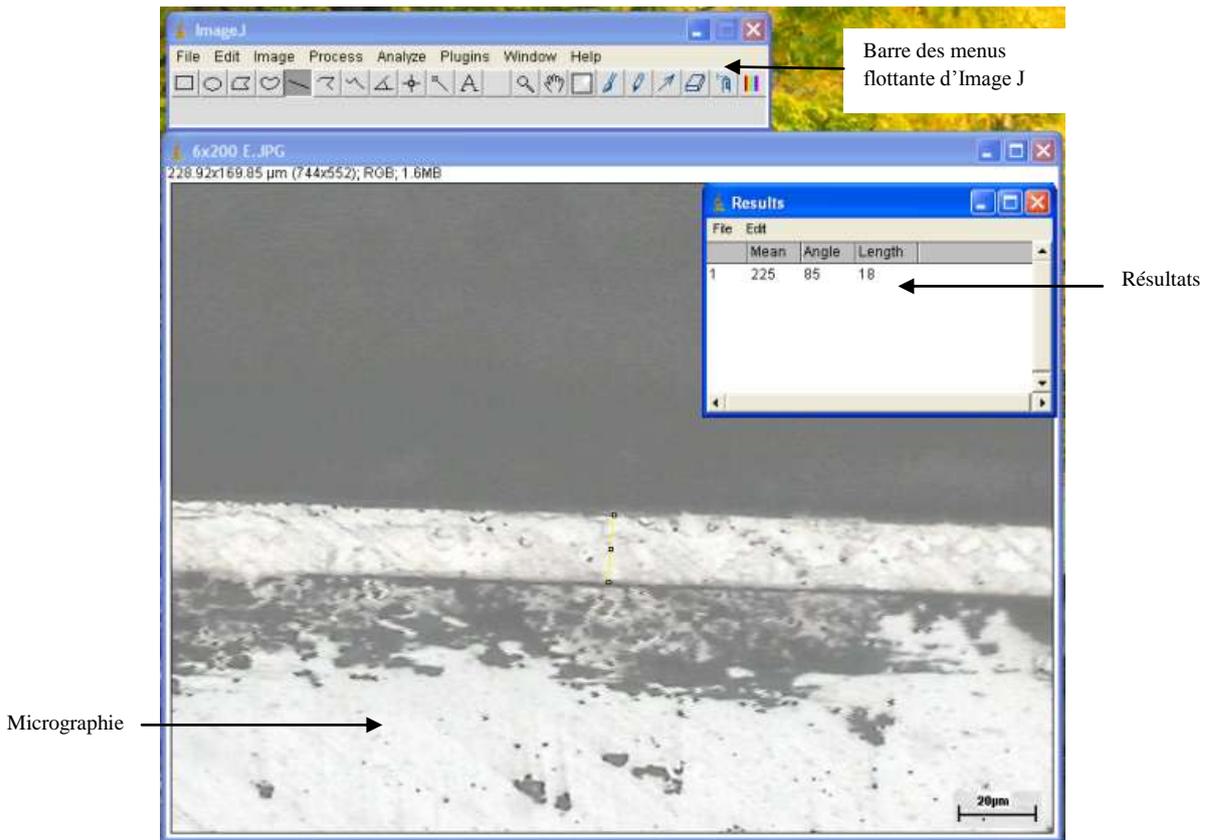


Figure 14. Logiciel de traitement d'image « ImageJ ».

6-3- Diffraction des rayons X

La technique d'analyse par diffraction de rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractomètre et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction. La loi de Bragg (24) définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}), et l'angle de diffraction (θ). L'entier naturel n représente l'ordre de diffraction.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta). \quad (24)$$

La DRX a été réalisé au Centre de Recherche et Développement de SONATRACH. L'appareillage utilisé est un diffractomètre PHILIPS X'PERT PRO.

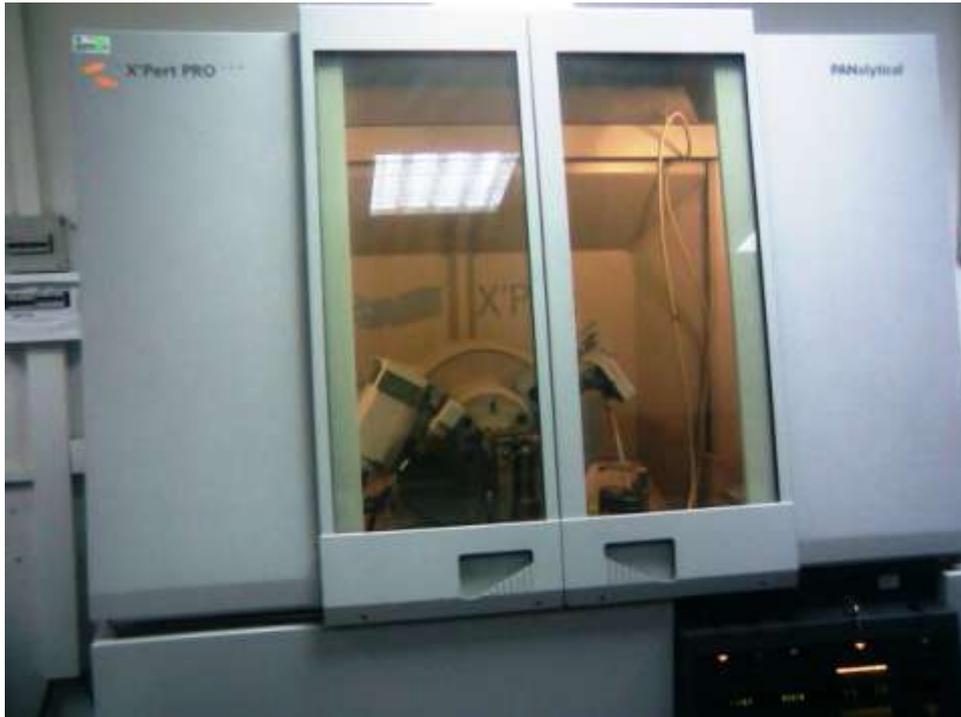


Figure 15. Diffractomètre PHILIPS X'PERT PRO.

Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. La source de rayon X est constituée d'un tube scellé à anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5428 \text{ \AA}$), couplé à un monochromateur arrière en graphite afin de filtrer le raie K_{β} du cuivre et éventuellement la fluorescence de l'échantillon. Le montage utilisé permet d'obtenir des spectres par réflexion. Les fentes avant et arrière ont été fixées à 2 mm. Le balayage est de $30\text{-}120^{\circ}$ (2θ). 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 (X PERT collector) permet d'étudier le spectre de diffraction des RX et d'identifier les phases cristallines de l'échantillon à analyser.

Chapitre IV :
Discussions et
interprétations des
résultats

Ce chapitre est consacré à l'interprétation et discussions des résultats obtenus. Des observations microscopiques ainsi que des expériences de diffraction aux rayons X ont été réalisées afin d'optimiser les paramètres pour obtenir des dépôts recherchés.

1-Microstructure du matériau utilise avant et après traitements de dégazage

1-1- Microstructure de l'alliage avant dégazage

La microscopie optique, du fait de son pouvoir de résolution insuffisant, n'est utilisée en pratique que pour la visualisation de la précipitation grossière sur des échantillons polis puis éventuellement attaqués par des réactifs acides spécifiques. Les images obtenues sont celles de figures d'attaque, riches d'enseignements sur la distribution des phases les plus grossières telles que les phases hors solution (phases non dissoutes lors des traitements d'homogénéisation après élaboration de l'alliage), les phases précipitées aux joints de grains et de sous-grains et les dispersoïdes [24].

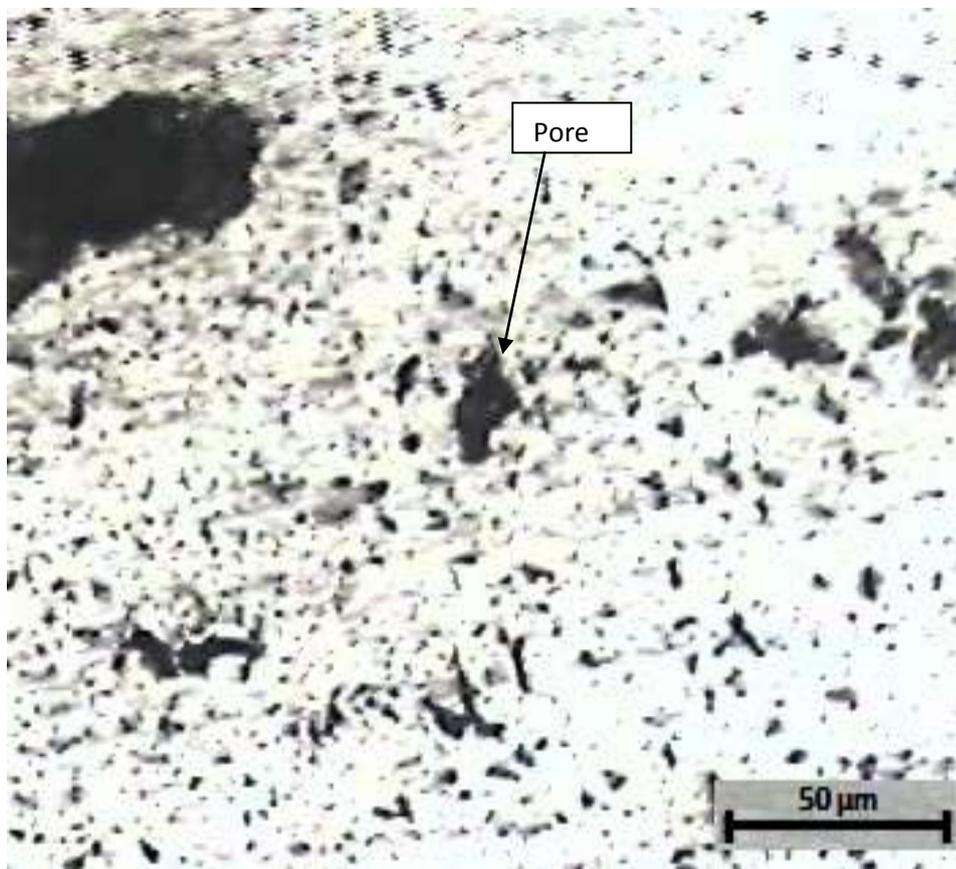


Figure 16. Microstructure de l'alliage brut.

La figure 16 montre une micrographie faite sur l'alliage. Elle montre un taux de porosité assez élevé, avec les phases intermétalliques (Mg₂Si).

1-2- Microstructure de l'alliage après dégazage

La figure 17 montre une micrographie de l'alliage après un traitement de dégazage de 2 heures à 400 °C. On remarque que le taux de porosité est réduit. Cette diminution du taux de porosités, est expliqué par la diffusion des atomes d'hydrogène qui présentent une mobilité atomique suffisante pour leur permettre de créer une nouvelle répartition des atomes d'hydrogène atomique pour former l'hydrogène moléculaire qui se dégage, en laissant des vides qui seront remplacés par les atomes d'aluminium [25].



Figure 17. Microstructure de l'alliage après 2 heures de traitements thermiques à 400 °C.

2-Traitement d'argentage

Dans les chaînes de traitement présentées précédemment les pièces à revêtir matérialisent la cathode et les éléments chimiques présents dans le bain, par le processus décrit auparavant également, vont se déposer sur la surface des pièces. Dans ce cas l'électrolyte s'appauvrit en métal d'apport au fur et à mesure de l'électrolyse. De ce fait la masse et l'épaisseur du revêtement ne peuvent pas rester en permanence des valeurs constantes.

2-1- Traitement d'argentage en fonction de la densité de courant

Pour la variation de l'épaisseur en fonction de la densité de courant, on a pris une durée constante de traitement électrolytique qui est égale à 10 minutes. La variation de j de 0,2 à 1,5 A/dm² nous donne les résultats reportés dans le tableau 14.

Tableau 14. Valeurs de l'épaisseur du dépôt d'argent en fonction de la densité de courant.

Densité de courant (A/dm ²)	0,2	0,3	1,3	1,5
Épaisseur (µm)	1.62	2.2	3,4	3,7

Suite au calcul des épaisseurs effectué sur les micrographies récupérées par microscopie optique, nous présentons l'évolution des épaisseurs en fonction de la densité de courant par la figure 18.

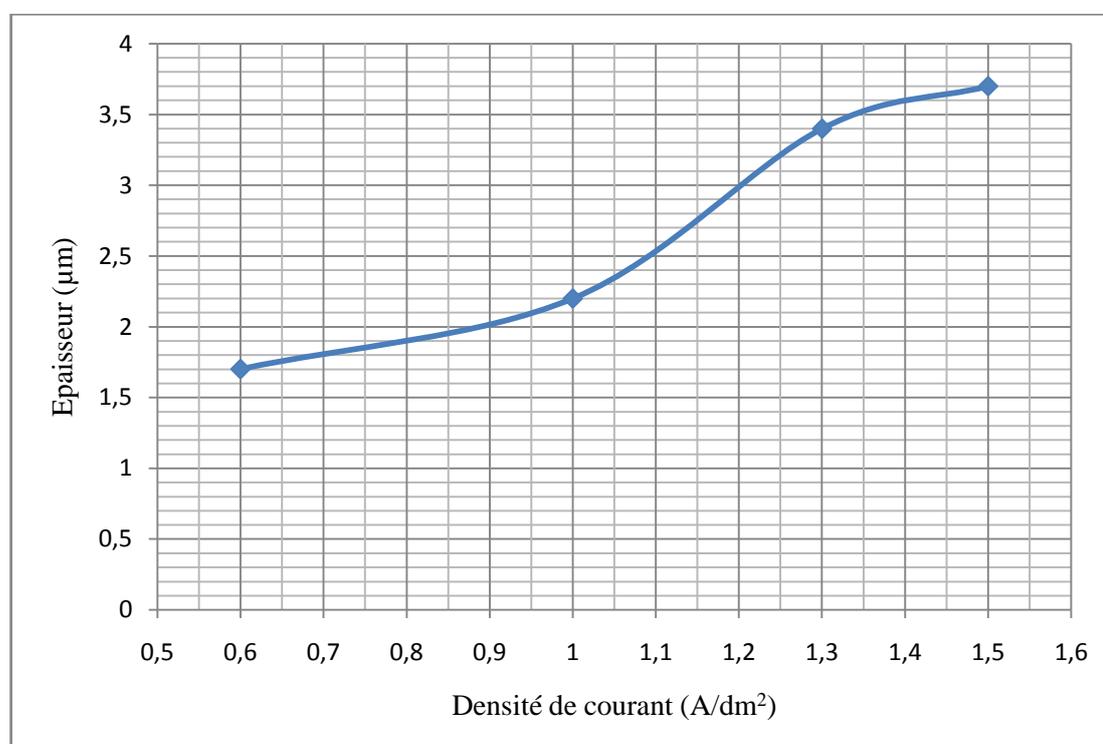


Figure 18. Evolution de l'épaisseur de dépôt d'argent en fonction de la densité de courant (j)

Nous remarquons que l'épaisseur du métal déposé augmente en asymptote avec la densité de courant, ou l'augmentation est faible à partir de 1,3 A/dm². Ceci s'explique par la stabilisation de la vitesse de déposition à partir de 1,3 jusqu'à 1,5 A/dm².

Les densités de courant faibles déposent de très petits cristaux ; l'aspect du dépôt est brillant. Dans la plupart des cas, il faut aller aussi vite que possible ; on emploiera donc la densité de courant maximum compatible avec le bon aspect du dépôt. Si on dépasse cette densité maximum, les cristaux seront gros et ils tiendront mal.

L'augmentation de la densité de courant déterminera une augmentation de la polarisation cathodique, donc une diminution de la densité, ceci favorisera la finesse du dépôt.

Les figures (a), (b), (c) et (d) montrent des micrographies de coupes transversales des dépôts réalisés sur le substrat. Notons que l'observation a révélé que certains revêtements d'argents réalisés avec la sous couches de nickel n'ont pas adhéré et le dépôt s'est décollé.

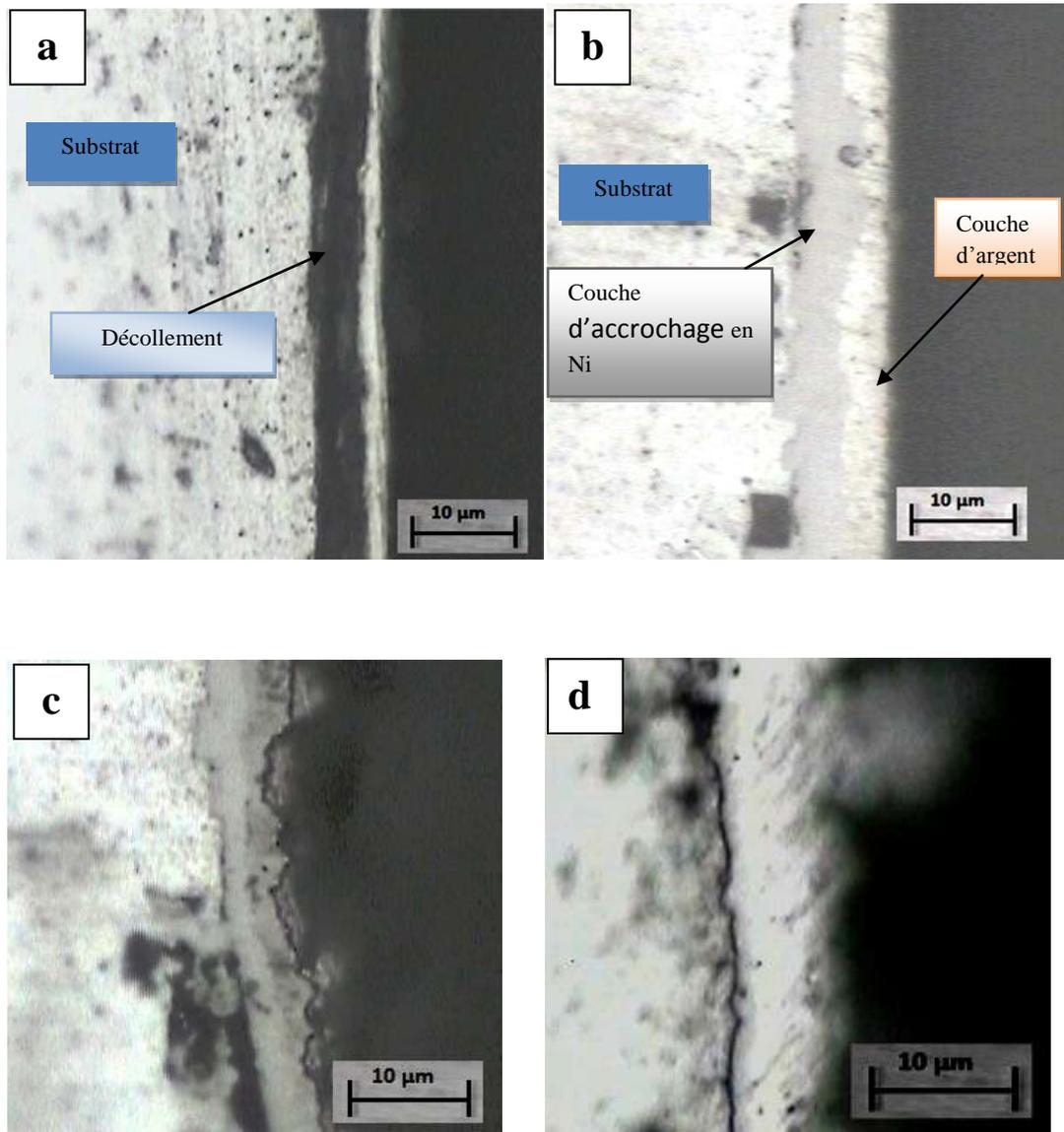


Figure 19. (a), (b), (c) et (d) Micrographies obtenues pour différentes densités de courant.

2-2-Traitement d'argentage en fonction du temps

Les micrographies (A), (B), (C) et (D) de la figure 21 montrent les différentes couches d'argent obtenues pour des durées de 10, 20, 30 et 50 minutes. En gardant la

densité de courant fixe à $0,6 \text{ A/dm}^2$ à la température ambiante on a obtenu les résultats mentionnés dans le tableau 15.

Tableau 15. Valeurs de l'épaisseur du dépôt d'argent en fonction du temps de maintien.

temps (minutes)	10	20	30	50
Epaisseur (μm)	1,7	7,4	14,15	17

Les épaisseurs sont proportionnelles aux temps de maintien c'est-à-dire que lorsque nous augmentons le temps de maintien, les épaisseurs des dépôts augmentent.

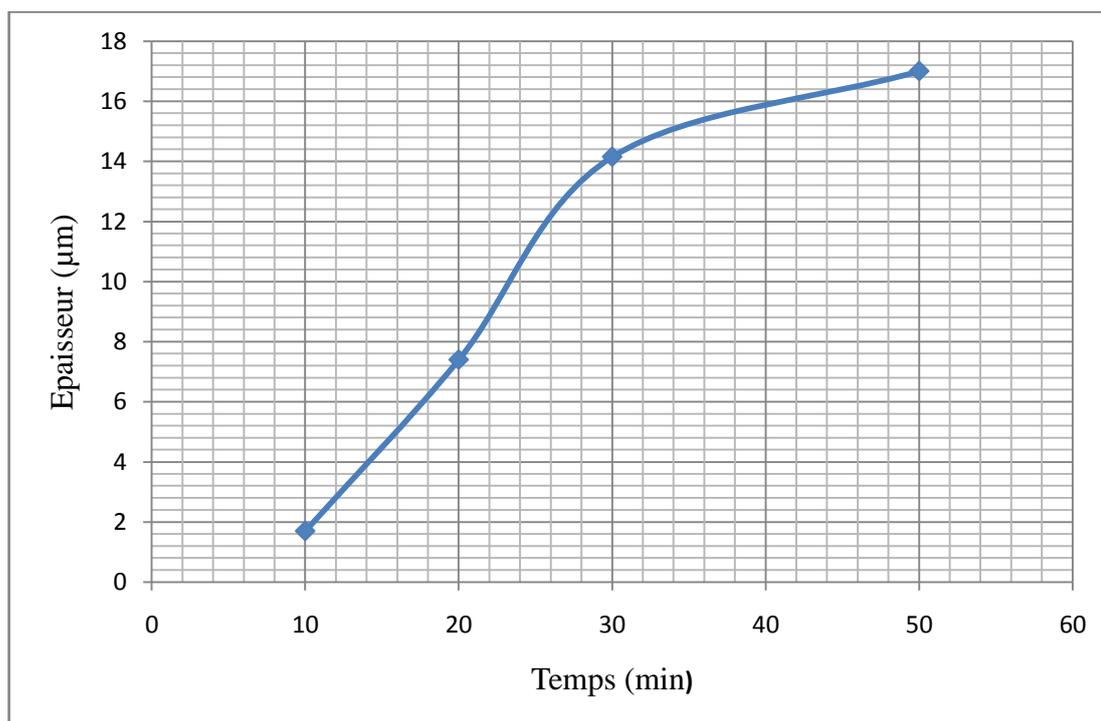
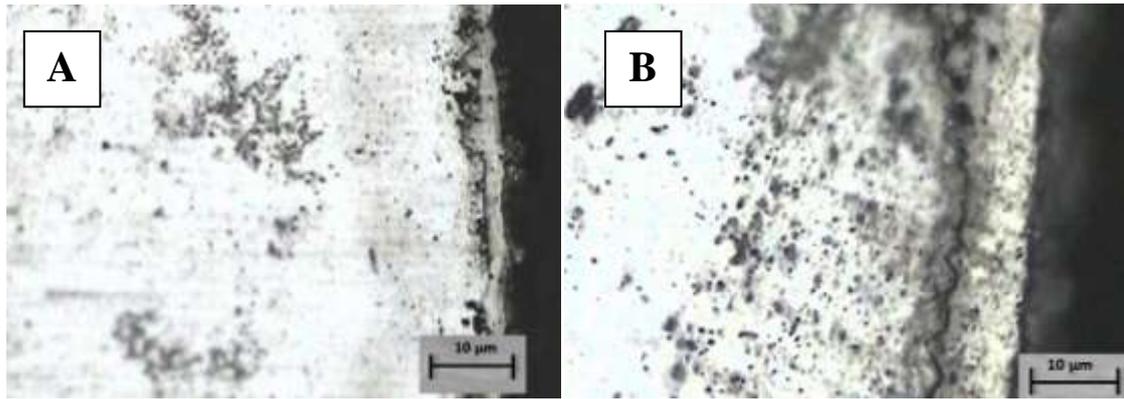


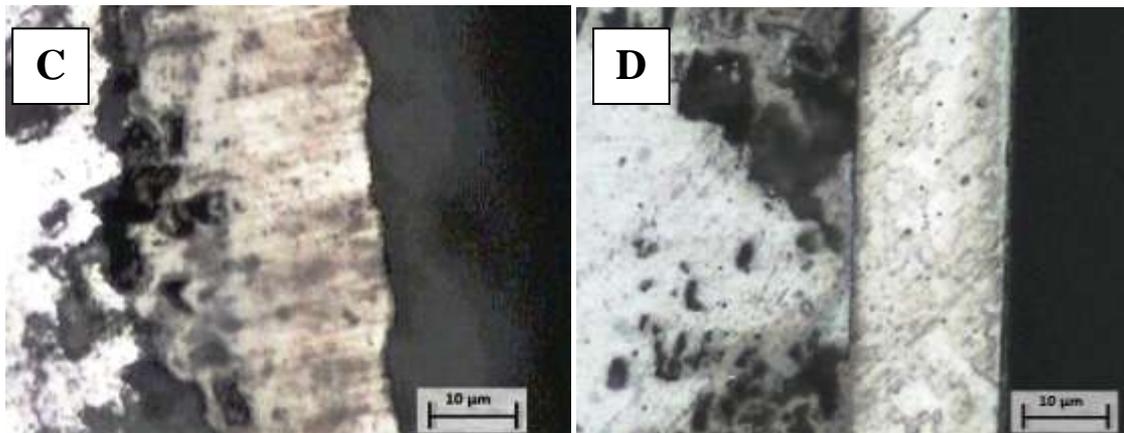
Figure 20. Evolution de l'épaisseur de dépôt d'argent en fonction du temps (t)

La comparaison entre les différentes micrographies des dépôts effectués montre que le dépôt réalisé pour un temps de 50 minutes semble donner le meilleur aspect, avec une interface faible par rapport aux autres maintiens. Mais une étude de l'interface et essais de duretés sont souhaitables pour se prononcer sur les caractéristiques mécaniques de cette couche.



Pour 10 minutes

Pour 20 minutes



Pour 30 minutes

Pour 50 minutes

Figure 21. (A), (B), (C) et (D) Micrographies obtenues après différents maintiens.

2-3- Analyse de la surface des dépôts d'argent

Les dépôts électrolytiques d'argent obtenus ne présentent aucune brillance, car la couche d'argent est couverte par une pellicule microscopique blanchâtre qui disparaît après un avivage léger.

Une analyse aux rayons X est effectuée sur deux échantillons argentés pour connaître la nature de cette couche superficielle. Le premier échantillon est présenté avec la couche blanchâtre. Le deuxième a subi un polissage léger pour éliminer la pellicule. Les résultats de la diffraction sont présentés par les figures 22, 23 et les tableaux 16 et 17.

a- Analyse diffractométrique de l'échantillon non poli

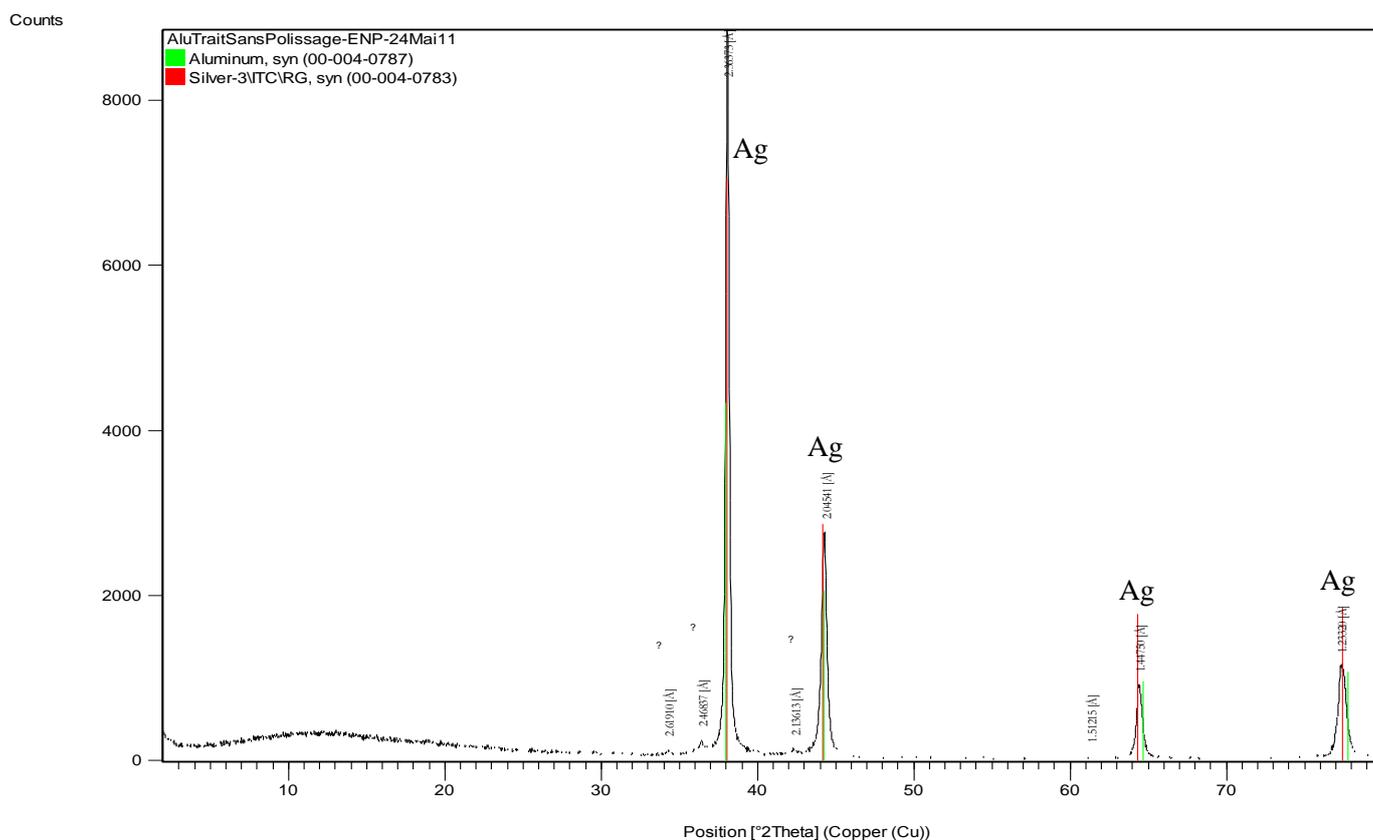


Figure 22. Spectre de diffraction aux rayons X de l'échantillon non poli.

Tableau 16. Résultats de la DRX pour l'échantillon non poli.

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Height [cps]	Height [cts]	Area [cts*°2Th.]	Area [cps*°2Th.]	FWHM [°2Th.]
1	34,2374	2,6191	0,4	0,35	35,21	6,97	0,07	0,2007
2	36,399	2,46837	1,18	1,01	102,92	27,17	0,27	0,2676
3	38,0708	2,36373	100	86,22	8745,83	2020,45	19,92	0,2342
4	42,3113	2,13613	0,33	0,29	28,97	7,65	0,08	0,2676
5	44,2848	2,04541	30,26	26,09	2646,42	786,05	7,75	0,3011
6	61,3047	1,51215	0,12	0,1	10,46	4,14	0,04	0,4015
7	64,3624	1,4475	9,66	8,33	845,09	223,12	2,2	0,2676
8	77,3106	1,2332	12,11	10,44	1059,05	345,67	3,41	0,2448

-Area [cts*°2Th] = surface nette du pic, exprimée en coups par °2Th // cts= counts

-Area [cps*°2Th] = surface nette du pic, exprimée en coups par seconde et par °2Th //cps=counts per sec

-FWHM [°2Th.] = Full Width at Half Maximum, ce facteur exprime le degré de cristallinité de la famille de plans réticulaires de ce pic

Le paramètre a de la maille d'argent est calculé par la relation suivante :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} = \frac{4 \sin^2(\theta)}{\lambda^2} \quad (25)$$

Sachant que la maille cristalline d'argent est cubique c'est-à-dire $a = b = c$.

Tableau 17. Paramètres de la maille cristalline d'argent obtenus par la DRX.

N° de pic	hkl	d (Å)	2θ (°)	a (Å)
3	110	2,36373	38,0708	4,0941
5	002	2,04541	44,2848	4,0908
7	022	1,4475	64,3624	4,0941
8	113	1,2332	77,3106	4,0900

Ces paramètres ont été calculés à l'aide de la fiche ASTM d'argent 00-004-0783.

Tel que le paramètre de la maille donné par cette fiche est égale à 4,0862 Å.

b- Analyse diffractométrique de l'échantillon poli

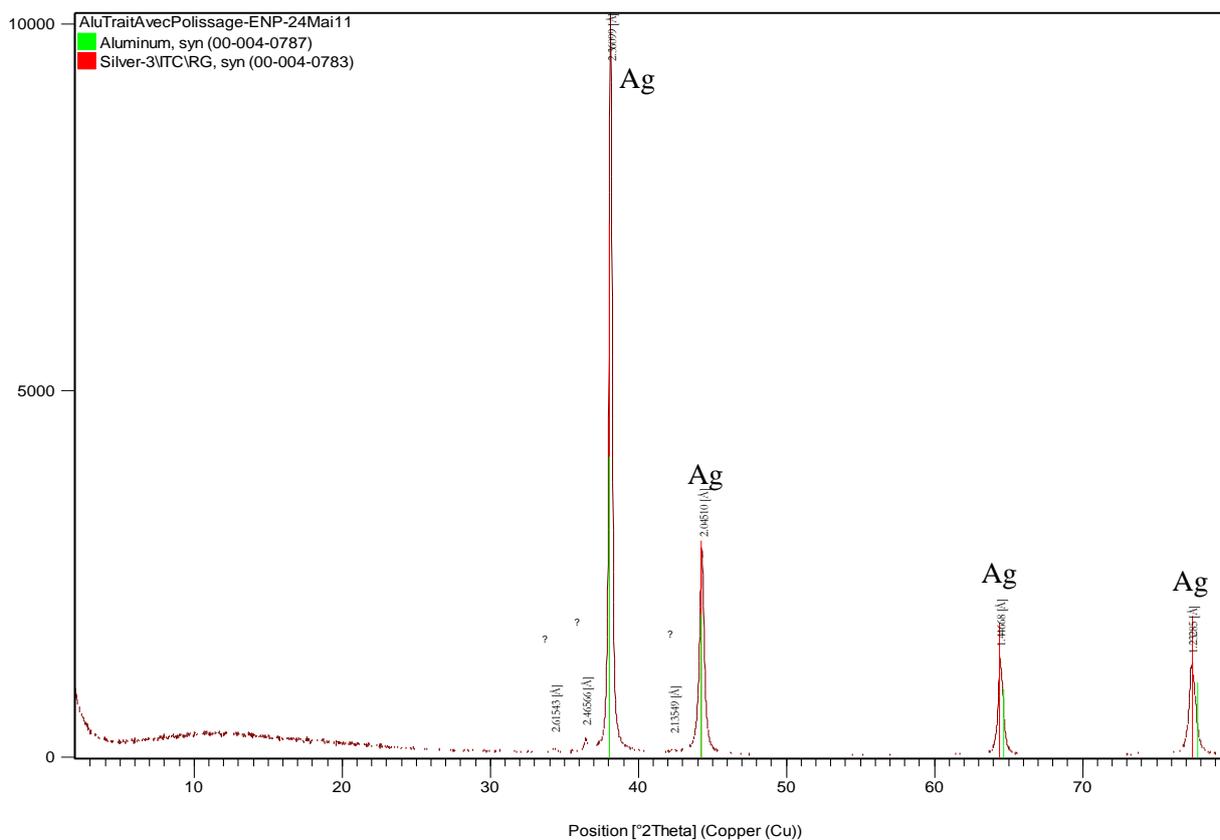


Figure 23. Spectre de diffraction aux rayons X de l'échantillon poli.

Tableau 18. Résultats de la diffraction aux rayons X pour l'échantillon poli.

No .	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Height [cps]	Height [cts]	Area [cts*°2Th.]	Area [cps*°2Th.]	FWHM [°2Th.]
1	34,286 9	2,6154 3	0,56	0,56	56,47	11,18	0,11	0,2007
2	36,440 4	2,4656 6	1,17	1,16	117,96	23,36	0,23	0,2007
3	38,116 7	2,3609 9	100	99,15	10056,6 2	1991,37	19,63	0,2007
4	42,324 7	2,1354 9	0,31	0,31	31,25	6,19	0,06	0,2007
5	44,292	2,0451	26,9	26,67	2705,66	714,35	7,04	0,2676
6	64,403 5	1,4466 8	12,39	12,28	1245,86	246,7	2,43	0,2007
7	77,336 5	1,2328 5	11,39	11,29	1145,45	498,5	4,91	0,3264

Tableau 19. Paramètre de la maille cristalline d'argents obtenus pour l'échantillon poli.

N° du pic	hkl	d (Å)	2θ (°)	a (Å)
3	111	2,36099	38,1167	4,0891
5	002	2,0451	44,292	4,0902
6	022	1,44668	64,4035	4,0918
7	113	1,23285	77,3365	4,0889

En étudiant les résultats de la diffraction aux rayons X à l'aide des fiches ASTM disponibles dans la banque de données du diffractomètre, seul l'argent a été mis en évidence. Les pics relatifs à l'argent sont énumérés dans le tableau 19 les autres pics n'ont pas pu être identifiés.

c-Analyse diffractométrique de la poudre grattée

Notre curiosité était de connaître la composition chimique de la couche superficielle pour cela nous avons effectué une troisième analyse aux rayons X. Pour cette analyse le produit blanchâtre a été présenté à la DRX sous forme de poudre, récupérée par grattage superficiel. La figure 24 et le tableau 20 représentent les résultats de cette analyse.

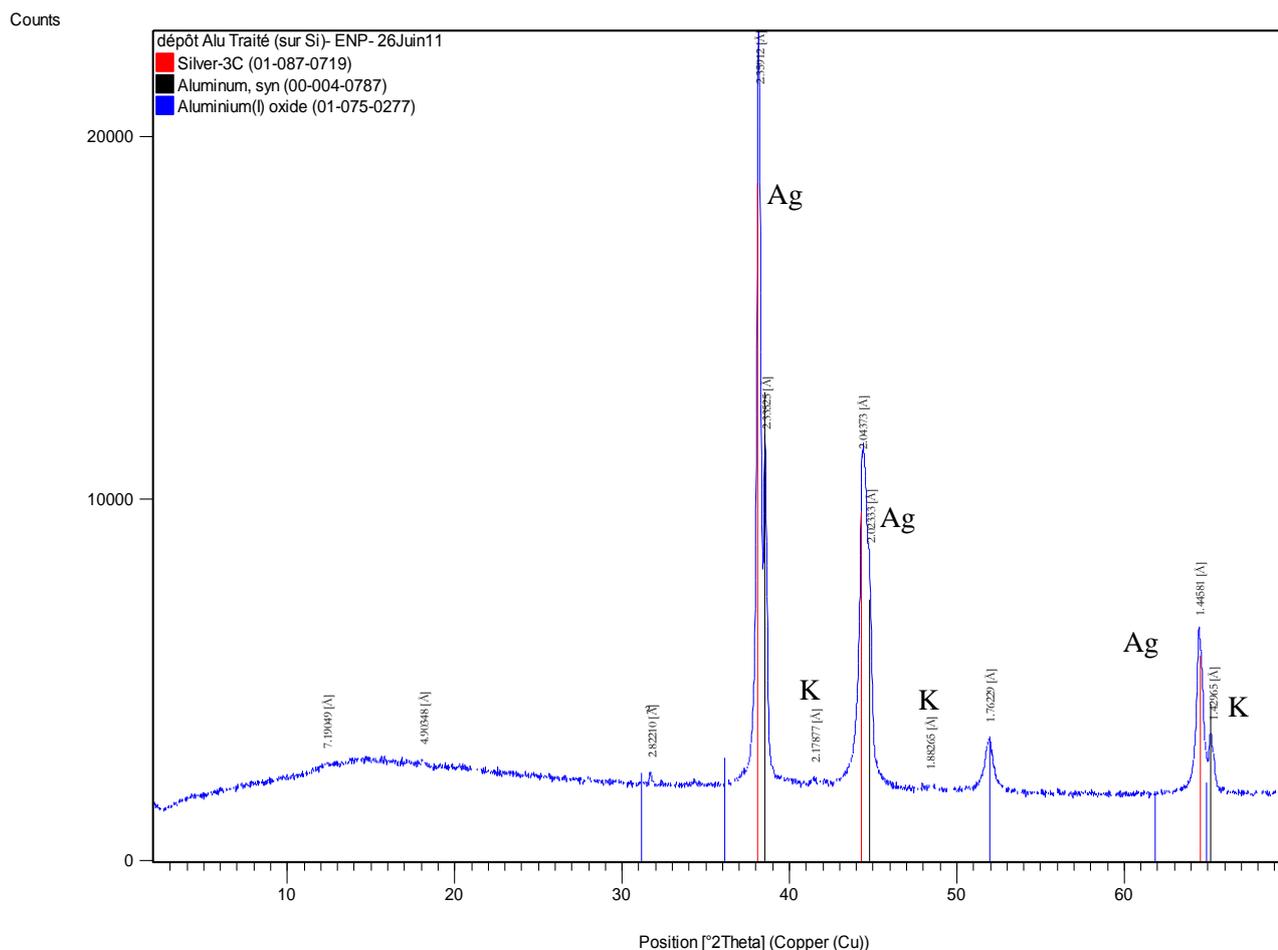


Figure 24. Spectre de diffraction aux rayons X de la poudre grattée

Tableau 20. Résultats de la diffraction aux rayons X pour la poudre grattée.

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Height [cps]	Height [cts]	Area [cts*°2Th.]	Area [cps*°2Th.]	FWHM [°2Th.]
1	12,3097	7,19049	0,35	0,33	72,73	57,6	0,26	0,8029
2	18,0914	4,90348	0,55	0,51	113,46	44,93	0,2	0,4015
3	31,7069	2,8221	1,26	1,16	259,8	51,44	0,23	0,2007
4	38,1481	2,35912	100	92,18	20607,15	4080,55	18,25	0,2007
5	38,5534	2,33525	44,39	40,91	9146,73	1509,33	6,75	0,1673
6	41,4449	2,17877	0,72	0,67	148,7	29,44	0,13	0,2007
7	44,3233	2,04373	42,33	39,02	8722,17	2878,55	12,88	0,3346
8	44,7942	2,02333	29,69	27,36	6117,34	1211,33	5,42	0,2007
9	48,3463	1,88265	0,3	0,28	62,22	49,28	0,22	0,8029
10	51,8842	1,76229	6,48	5,97	1335,25	352,53	1,58	0,2676
11	64,4468	1,44581	20,9	19,27	4307,86	853,03	3,82	0,2007
12	65,2042	1,42965	6,92	6,38	1426,48	465,6	2,08	0,2448

Tableau 21. Paramètres de la maille cristalline d'argent obtenus après la DRX effectuée sur la poudre grattée.

N° du pic	hkl	d (Å)	2θ (°)	a (Å)
4	111	2,35912	38,1481	4,0861
7	002	2,04373	44,3233	4,0874
11	022	1,44581	64,4468	4,0893

Tableau 22. paramètres de la maille de potassium obtenus après la DRX effectuée sur la poudre grattée.

N° du pic	2θ (°)	d _(hkl)	hkl	a (Å)
6	41,4449	2,17877	112	5,3368
9	48,3463	1,88265	022	5,3249
12	65,2042	1.42965	123	5,3492

Ces paramètres ont été calculés à l'aide de la fiche ASTM de potassium 01-089-3994.

Le paramètre de la maille indiqué dans cette fiche est : 5,3280 Å

Cette analyse a montré l'existence de l'argent et le potassium se trouvant dans l'électrolyte sur le diffractomètre par contre les pics N° : 1, 2, 3, 5, 8 et 10 n'ont pas pu être indexés. L'existence de ces éléments dans la poudre serait due à l'ajout des brillanters dont on ne connaît pas la composition chimique.

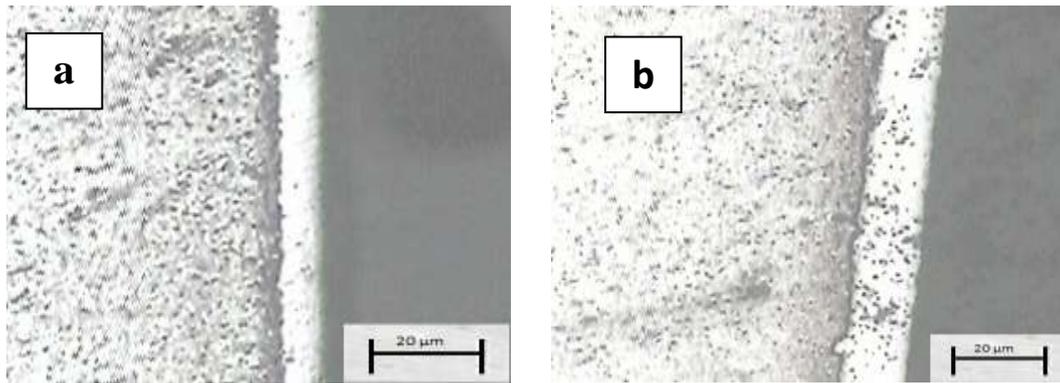
4- Traitement de nickelage

Les dépôts électrolytiques de nickel, réalisés par électrolyse de solutions aqueuses de différents types de sels suivant l'application envisagée et les caractéristiques des dépôts que l'on cherche à produire, représentent une activité industrielle importante : la consommation de nickel électrolytique est largement supérieure à la consommation des autres métaux classiquement utilisés industriellement pour les autres types de revêtements électrolytiques tels que le cuivre, le chrome, le zinc...[17].

4-1- Nickelage sans anodisation

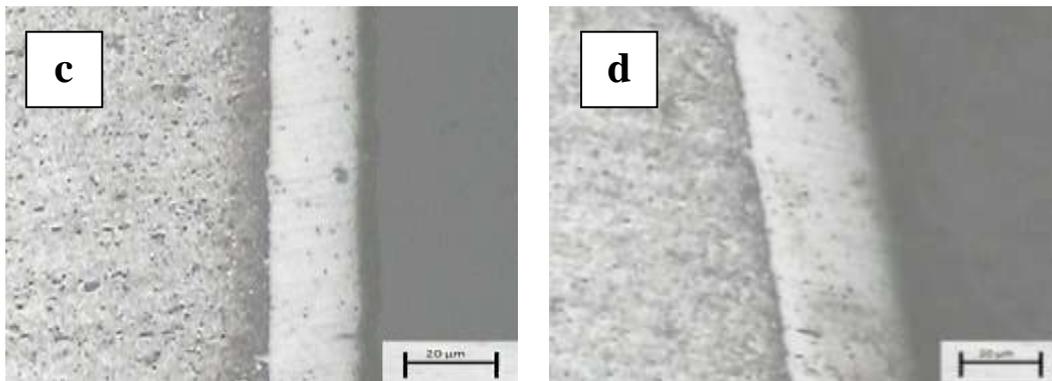
4-1-1-Dépôt de nickel en fonction de la durée de traitement

Les figures (a), (b), (c), (d) et (e) représentent les micrographies des différentes couches de nickel déposées sur l'aluminium obtenues après traitement de 10,15, 20, 25 et 30 minutes respectivement, pour une densité de courant constante $j = 3 \text{ A/dm}^2$ à une température de 55 °C.



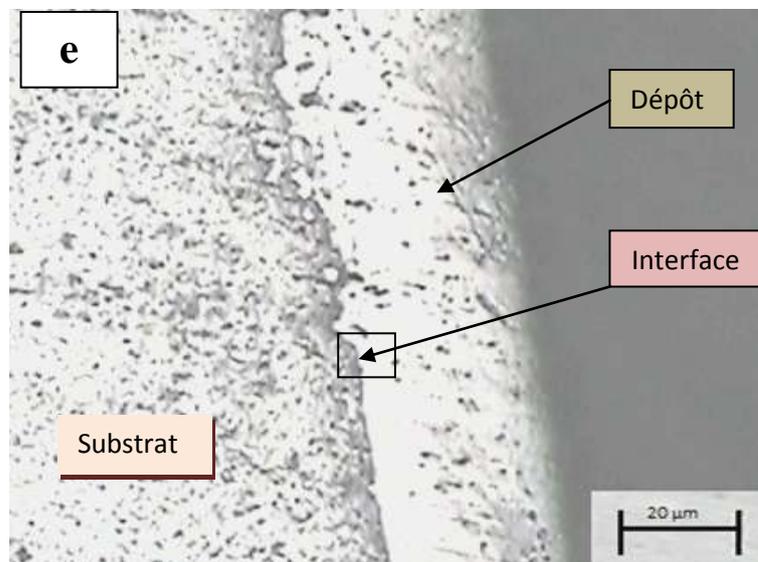
pour 10 minutes.

pour 15 minutes.



Pour 20 minutes

pour 25 minutes



Pour 30 minutes

Figure 25 (a), (b), (c), (d) et (e). Micrographies obtenues après différents maintiens.

Les épaisseurs sont calculées à l'aide du logiciel de traitement d'image «ImageJ». Les résultats sont résumés dans le tableau 23.

Tableau 23. Valeurs réelles et théoriques de l'épaisseur et de la masse du dépôt de nickel en fonction du temps de maintien.

Temps (minutes)	10	15	20	25	30
Epaisseur (µm)	8	13	22,5	29,5	31,2
Epaisseur théorique (µm)	6,18	9,27	12,36	15,54	18,54
Δm	0,3001	0,3304	0,3589	0,3830	0,4065
$\Delta m_{théorique}$	0,1733	0,2600	0,3467	0,4334	0,5200

Le calcul des masses et des épaisseurs théoriques est à l'aide de la loi de Faraday.

$$\Delta m_{théo} = \frac{M}{nF} \cdot I \cdot \Delta t = k \cdot I \cdot \Delta t \quad (26)$$

$k = \frac{M}{nF}$: Constante électrochimique.

$$\Delta e_{théo} = \frac{\Delta m_{théo}}{\rho \cdot s} \quad (27)$$

En pratique la durée de traitement d'une pièce à nickeler présente une forte corrélation avec la forme et le volume du matériau de support. La figure 26 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche déposée en fonction du temps d'électrolyse. Nous remarquons que quand la durée de traitement augmente, l'épaisseur de la couche de nickel prend des valeurs dans l'ordre croissant. Et l'écart entre les valeurs réelles et théoriques s'élargit.

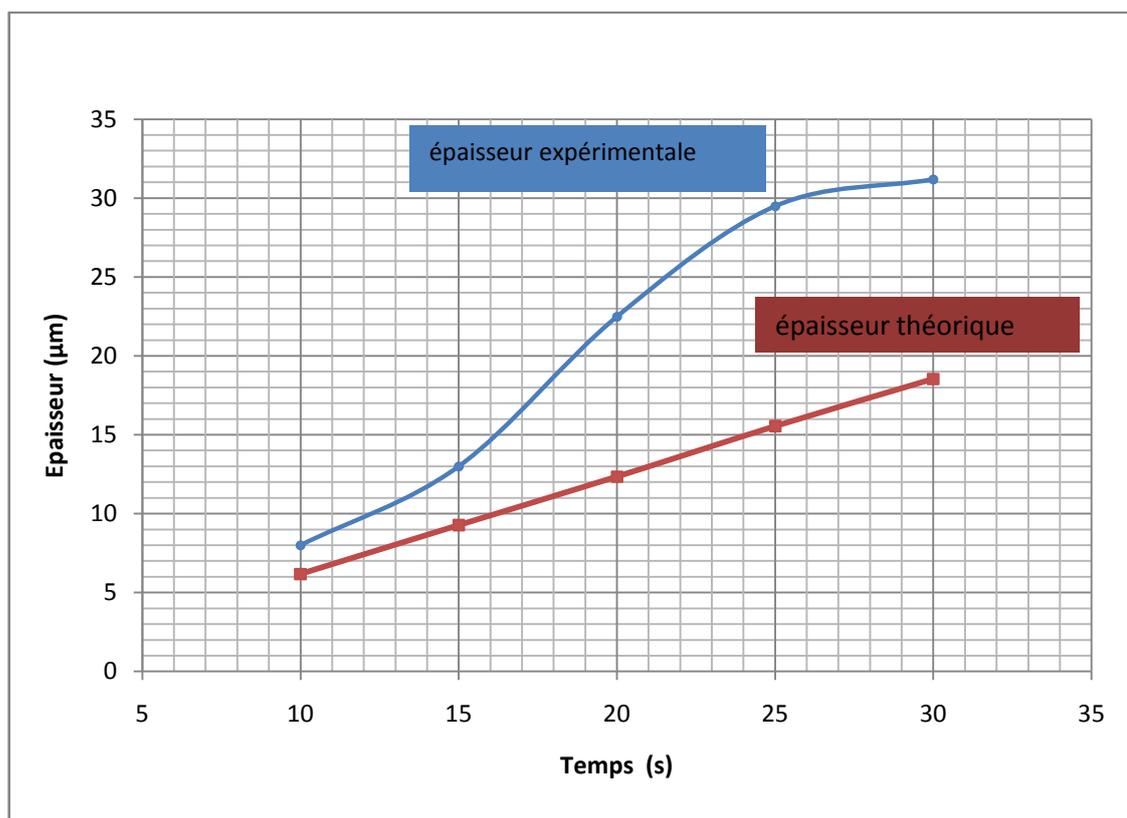


Figure 26. Evolution de l'épaisseur du dépôt de nickel en fonction du temps.

Dès que le dépôt augmente nous avons la densité théorique qui augmente par rapport à la densité réelle donc les atomes de nickel deviennent plus compacts sur le dépôt électrolytique et ceci peut être éventuellement mis en évidence par le calcul des paramètres de la maille CFC du nickel pour 10 minutes et 30 minutes, si on fait la diffraction aux rayons X on aurait une diminution des paramètres à 30 minutes par rapport à 10 minutes. Et ça peut s'expliquer par la variation de la masse, des dépôts, réelle par rapport à la masse théorique figure 27. Nous remarquons que la masse réelle est supérieure à la masse théorique pour les maintiens 10 et 15 minutes, mais une intersection est observée à la vingt et unième minute au delà de cette valeur la masse réelle devient inférieure à la masse théorique ça aurait du à la diminution de la masse volumique. La masse volumique de dépôt est beaucoup plus faible après 30 minutes de maintien.

La durée de 20 minutes est optimisée vu que l'épaisseur recherchée industriellement pour l'ornement est de 20 µm.

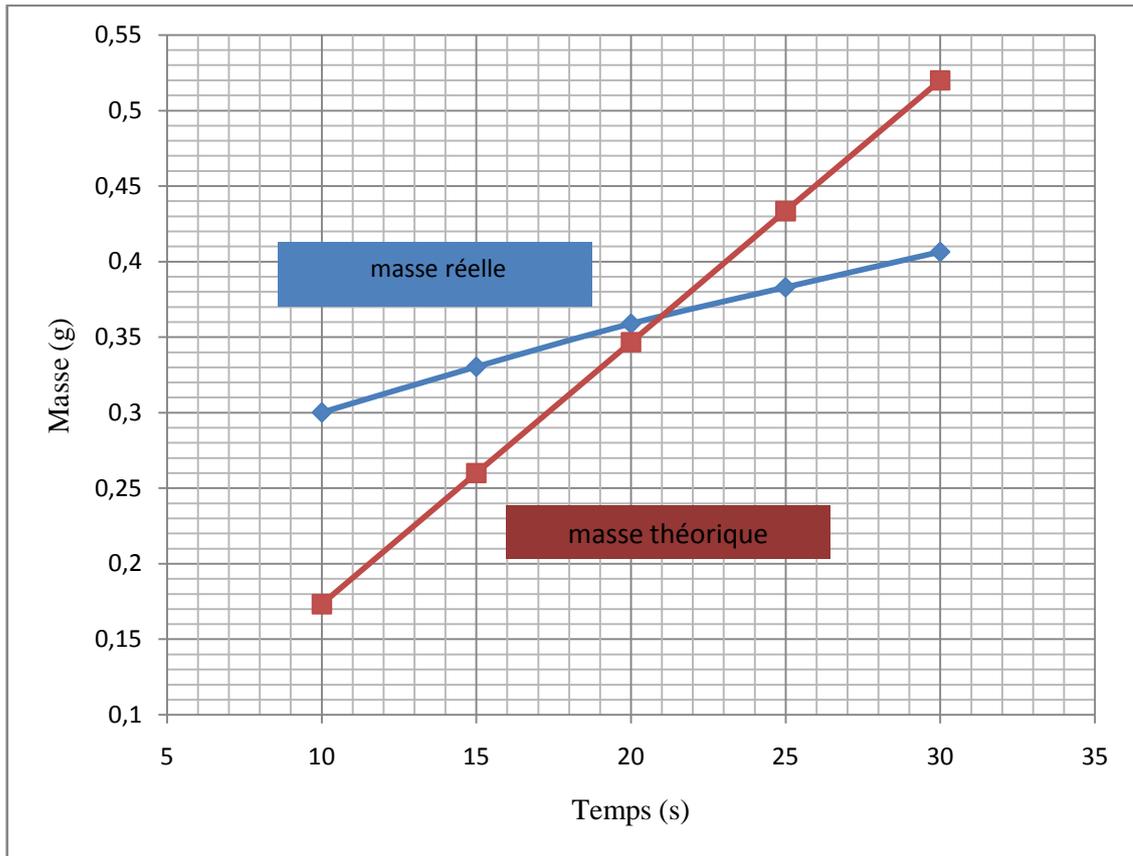
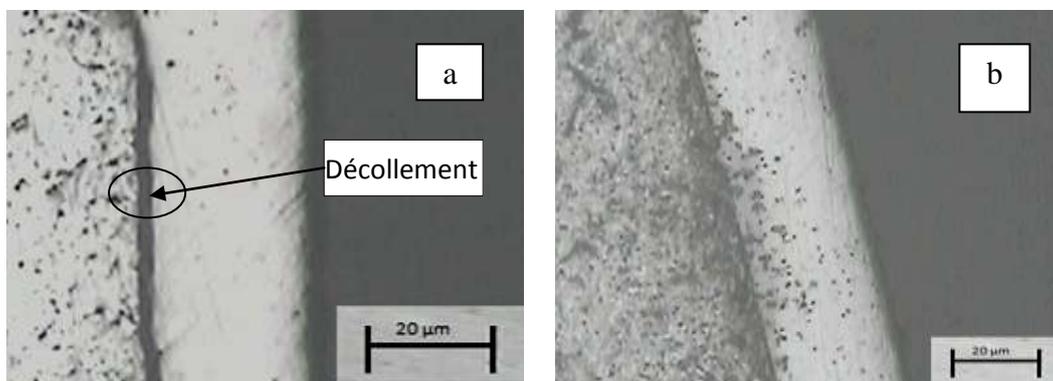


Figure 27. Evolution de masse du dépôt de nickel en fonction du temps.

4-1-2- Dépôt de nickel en fonction de la densité de courant

Dans cette partie on a fixé la durée de traitement, optimisée, à 20 minutes et on a varié la densité de courant de 3 à 5 A/dm², les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 24.



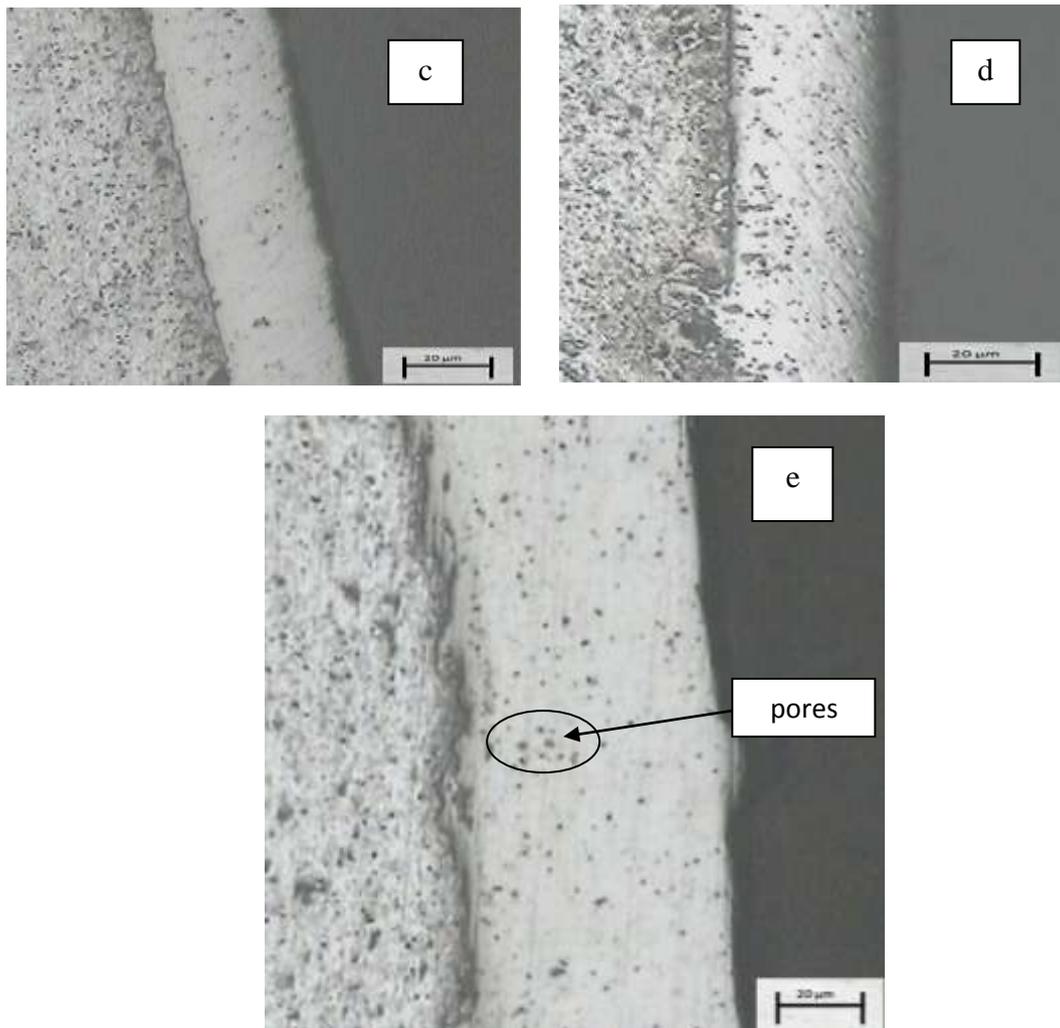


Figure 28. Micrographie obtenues après différentes densités de courant.

Tableau 24. Valeurs réelles et théoriques de l'épaisseur et de la masse du dépôt de nickel en fonction du temps de maintien.

j (A/dm ²)	3	3,5	4	4,5	5
Epaisseur (µm)	25,5	27	29	31	58
Epaisseur théorique (µm)	14,83	17,18	19,68	22,18	24,67
Δm	0,3567	0,3776	0,4511	0,5548	0,7844
$\Delta m_{\text{théorique}}$	0,4160	0,4817	0,5518	0,6219	0,6919

L'écart entre l'épaisseur théorique et l'épaisseur réelle est uniforme pratiquement pour toutes les valeurs de densité sauf celle de 5 A/dm². La vitesse de dépôt à cette densité de courant est assez rapide donc la compacité des atomes cristallins du nickel est différente par rapport aux autres densités de courant.

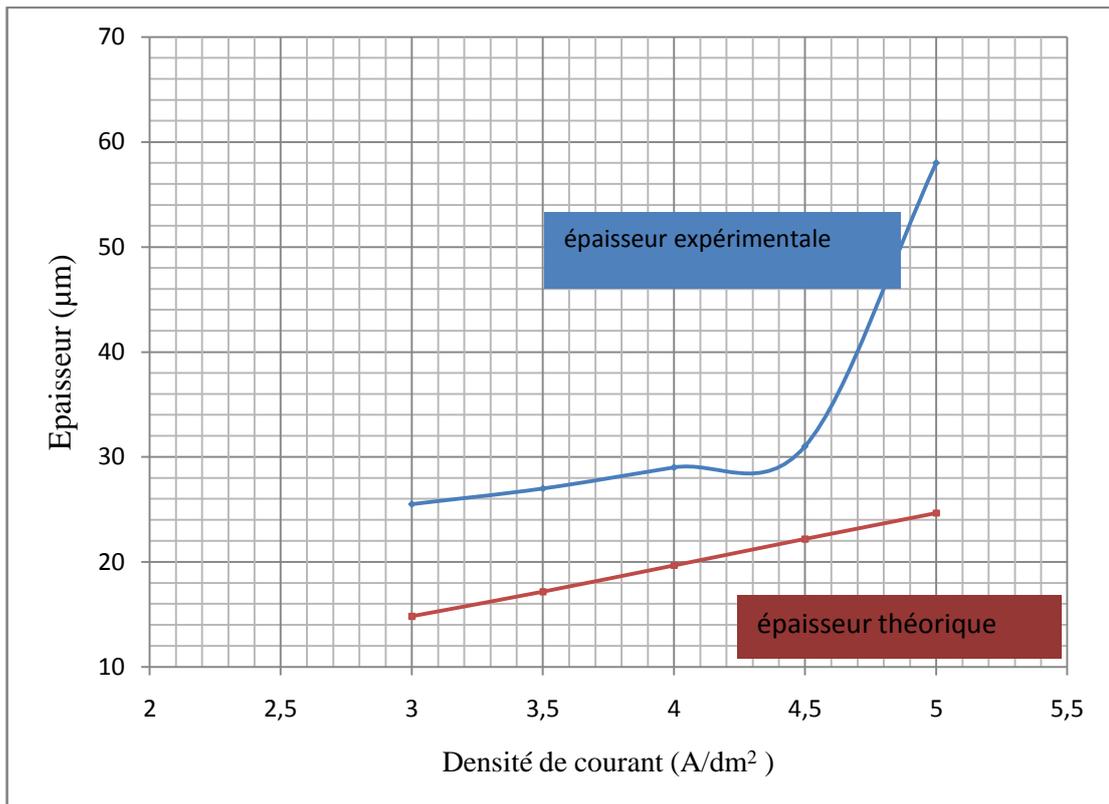


Figure 29. Evolution de l'épaisseur du dépôt de nickel en fonction de la densité de courant (j).

La densité de dépôt à 5 A/dm² aurait une masse volumique plus faible par rapport aux autres dépôts obtenus de 3 à 4,5 A/dm² et seule la diffraction aux rayons X pourrait nous éclairer. La densité de courant a un impact très important sur l'interface, l'optimisation de courant serait de 4 A/dm². L'optimisation de cette densité est faite à l'échelle du laboratoire mais pour l'industriel sera autre chose.

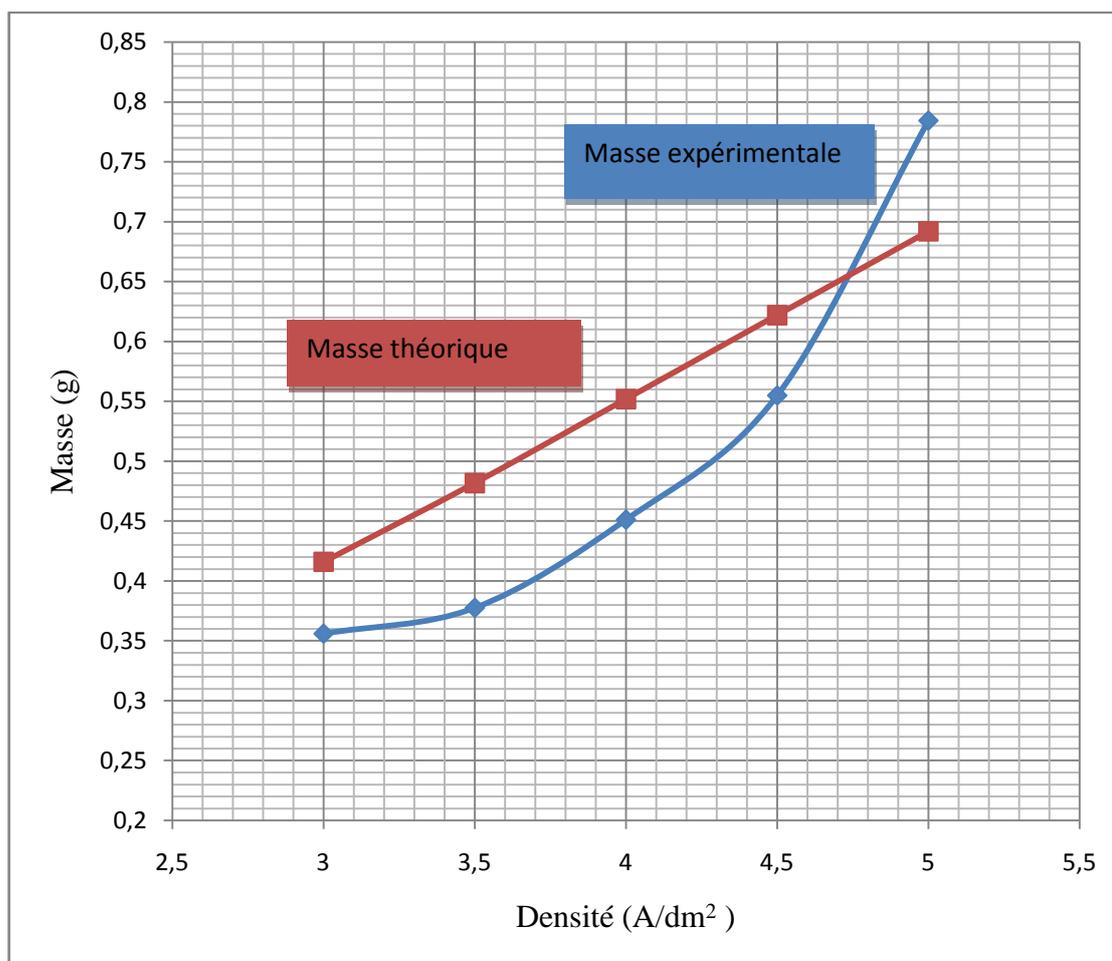


Figure 30. Evolution de la masse du dépôt de nickel en fonction de la densité de courant (j).

4-2-Nickelage après anodisation

4-2-1- 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.

Ce traitement nécessite un bain contenant un électrolyte conducteur (généralement un acide inorganique). Pour notre cas nous avons utilisé l'acide sulfurique (H₂SO₄), une anode (aluminium 6082) et une cathode. Le passage d'un courant sous tension imposée de 15 volts, engendre la formation d'une couche d'oxyde, selon la réaction :



La couche obtenue est poreuse, dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques microns. Cette couche confère une bonne résistance à la corrosion au substrat et

favorise l'accroche de revêtements organiques [20]. Le principe de l'anodisation est illustré sur la figure 31.

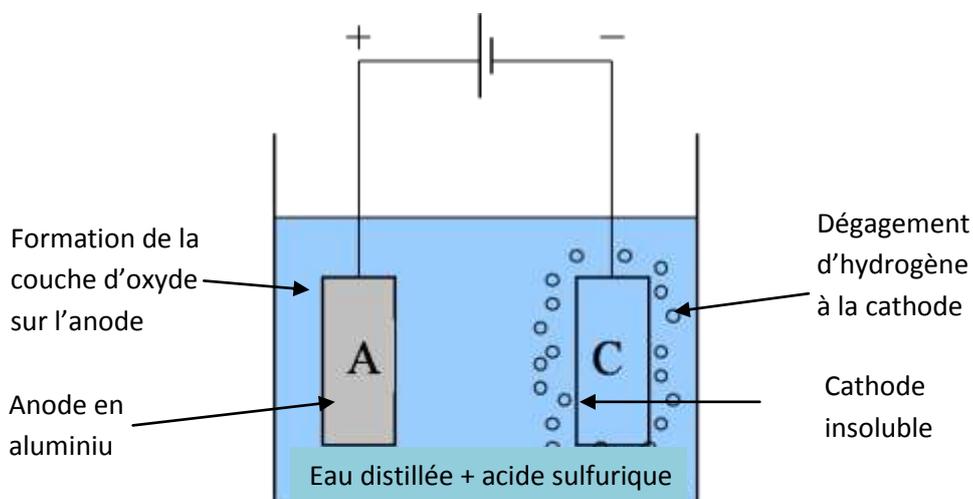


Figure 31. Principe de l'anodisation

4-2-1-1-Études morphologique des couches d'anodisation

a-Épaisseurs des couches d'oxydes

Les épaisseurs des couches anodiques formées n'ont pas pu être mesurées, la figure 32 représente une micrographie obtenue par Microscope Electronique à Balayage de couche anodique formée par anodisation d'un alliage d'aluminium dans un bain d'acide sulfurique dilué à 20%.

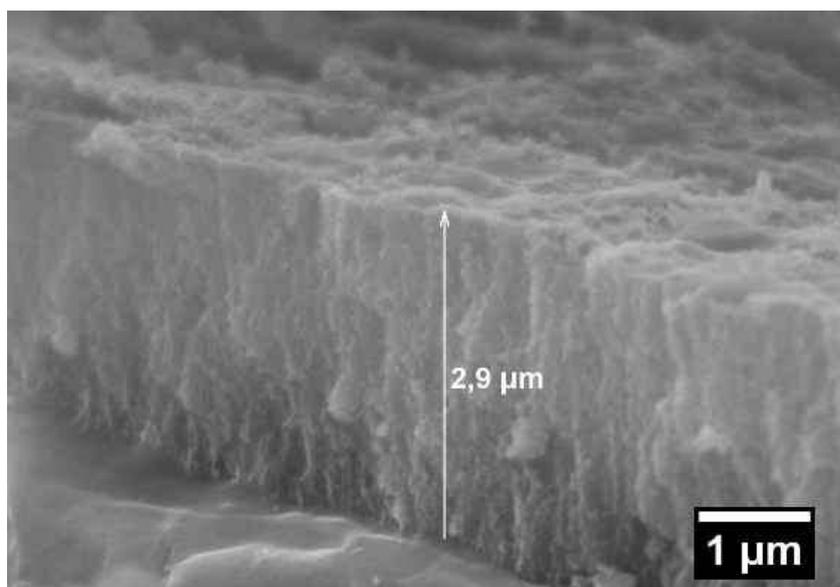


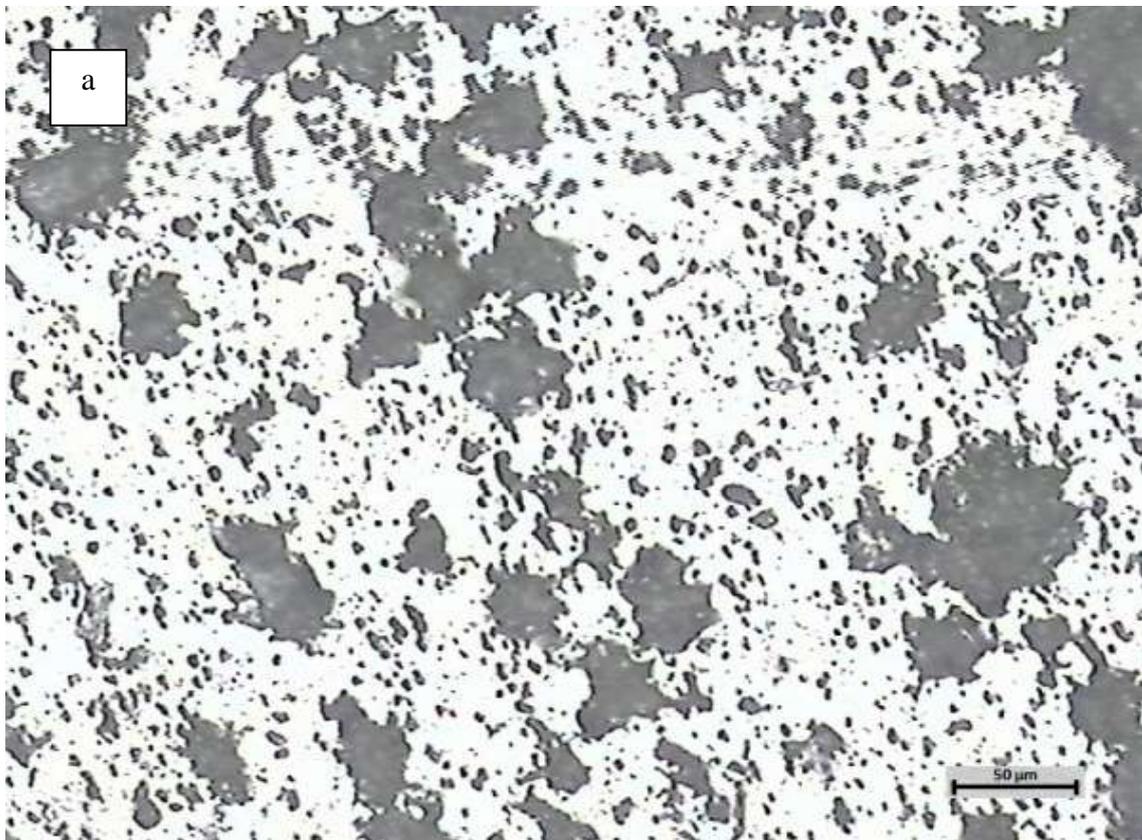
Figure 32. Micrographie obtenue au MEB en électrons secondaires de coupe transverse d'une couche anodique [20].

b-Etat de surface de couche d'anodisation

Lorsque l'électrolyte possède une action dissolvante (solutions à base d'acides sulfurique, chromique, phosphorique ou oxalique), la compétition entre la dissolution chimique de la couche d'oxyde par l'électrolyte et la formation de cette couche d'oxyde sous l'effet du champ électrique engendre la formation d'un film anodique à caractère poreux [20].

A défaut de ne pas pouvoir utiliser un MEB pour étudier le relief de la couche anodisée à l'aide des électrons secondaires, nous avons effectué une observation optique de l'état de surface anodisée figure 33.

Les conditions de travail pour effectuer une anodisation correcte selon les bibliographies annoncées n'ont pas pu être réalisées car la température du bain électrolytique doit être homogène et de l'ordre de 5 à 10 °C.



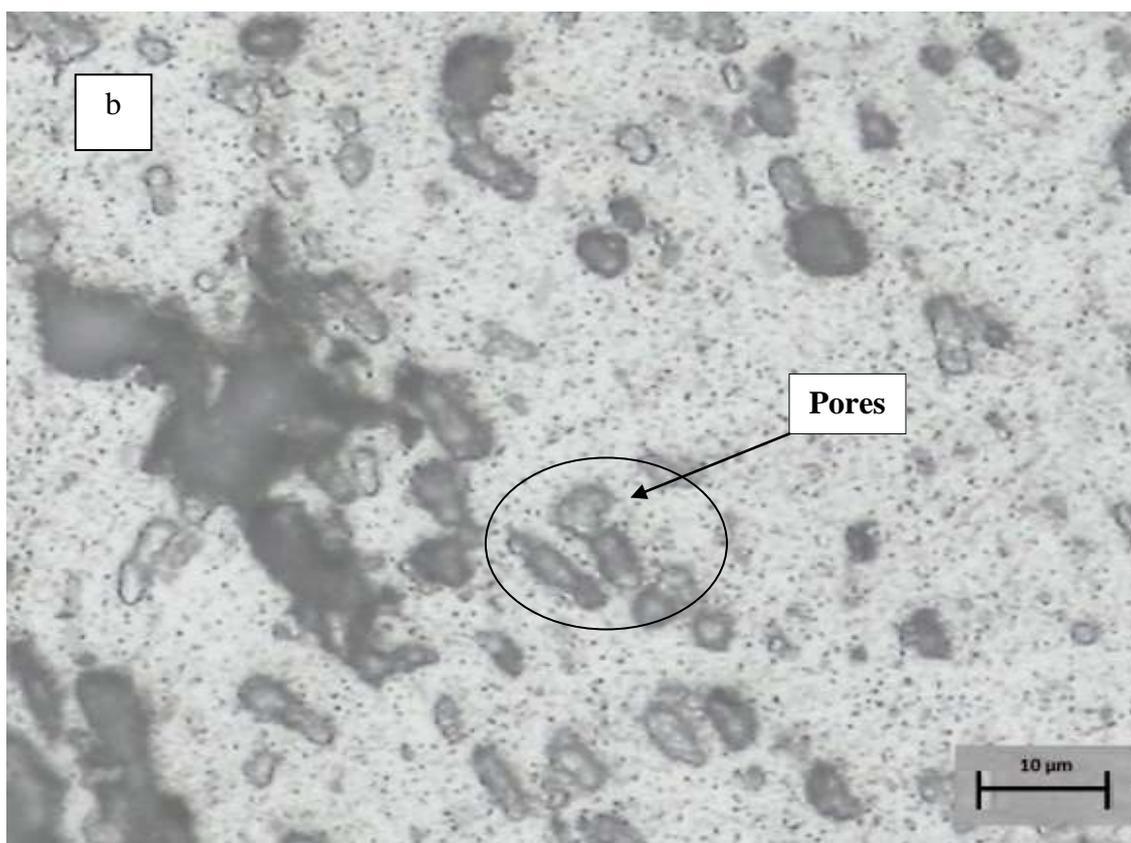


Figure 33 (a) et (b) . Micrographies obtenues au microscope optique de la surface d'une couche anodique formée par anodisation de l'alliage 6082 dans un bain d'acide sulfurique.

4-2-2-Nickelage après anodisation

Après anodisation sulfurique à 15 volts pour une durée constante de 10 minutes, on fait un traitement de nickelage pour une durée aussi de 10 minutes en variant la densité de courant de 2.5 à 10 A/dm². Les données sont reportées dans le tableau 25.

Tableau 25. Valeurs réelles et théoriques de l'épaisseur de nickel et de la masse du dépôt en fonction de la densité de courant.

j (A/dm ²)	2,5	4	5,5	7	8,5	10
E _{réelle} (µm)	9	11,6	14	17,6	23,2	41,8
e théorique	5,06	8,16	11,23	14,30	16,9	20,47
Δm _{réelle}	0,0799	0,1756	0,2243	0,2893	0,3043	0,7050
Δm _{théorique}	0,142	0,229	0,315	0,401	0,474	0,574

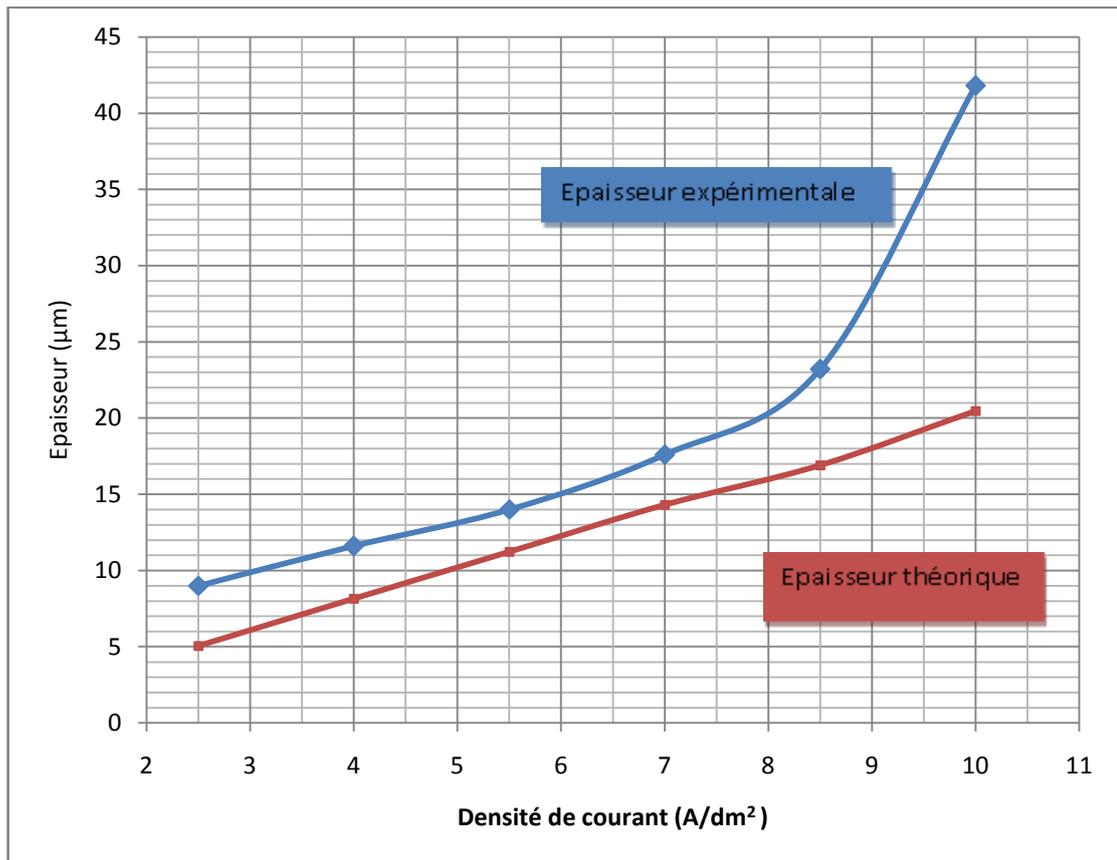


Figure 34. Evolution de l'épaisseur du dépôt de nickel en fonction de la densité de courant (j).

L'anodisation préalable effectuée présente, suite aux micrographies (figures 32.a, 32.b), un état de surface rugueux qui devient une couche d'accrochage intéressante pour le nickel. Une étude d'adhérence serait envisageable afin de se prononcer sur la meilleure densité de courant qu'on devrait utiliser pour déposer le nickel.

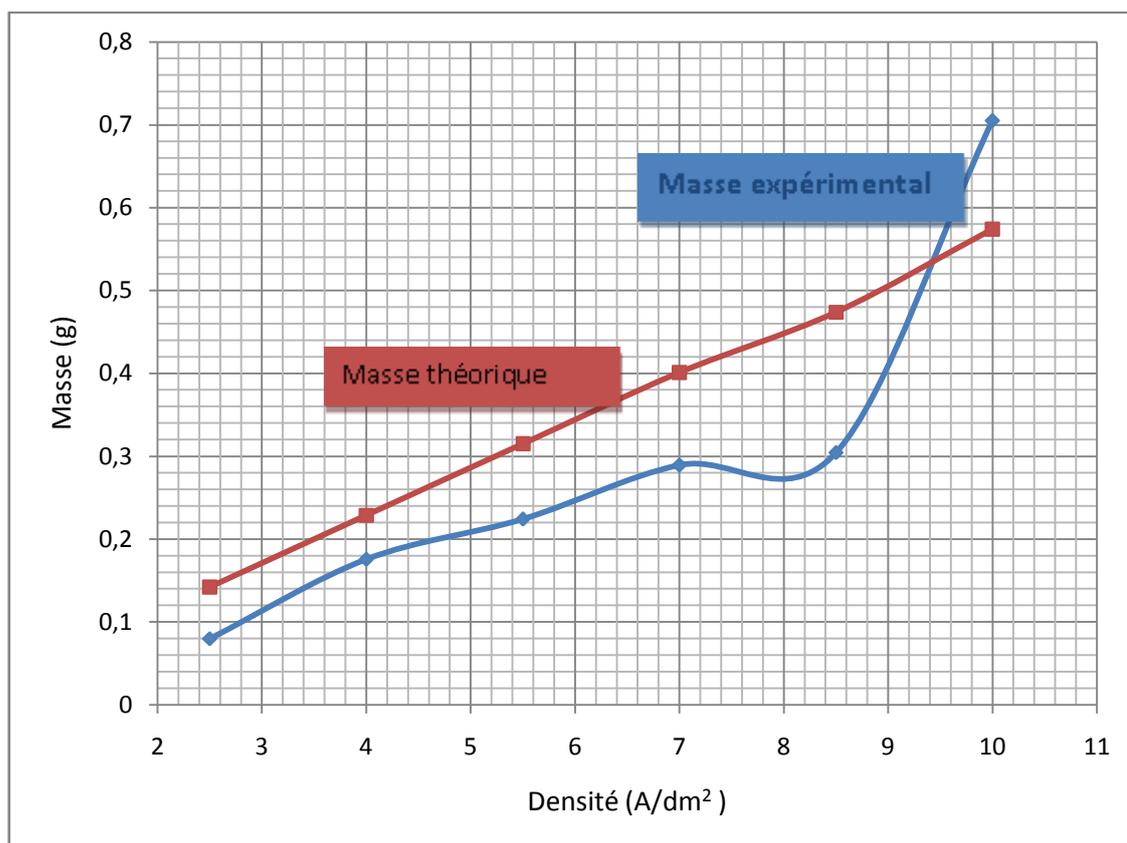
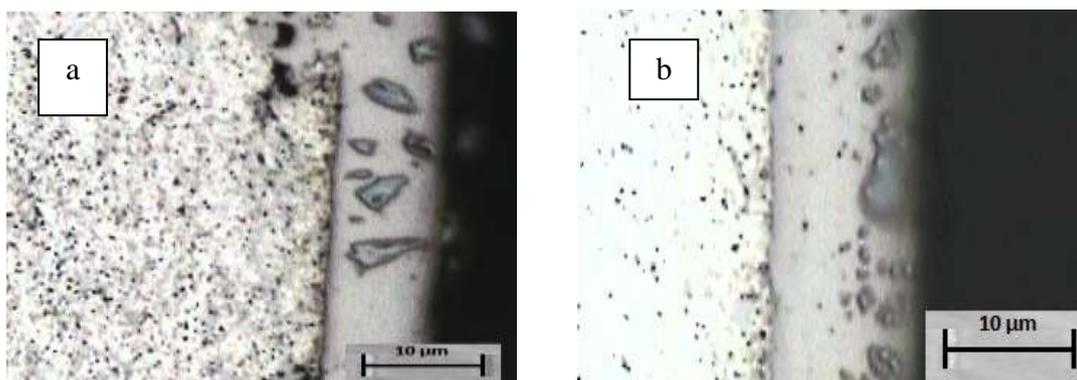


Figure 35. Evolution de la masse du dépôt de nickel en fonction de la densité de courant (j)

À priori l'observation des micrographies figure 32 nous oriente vers les densités de courant de 5,5 et 7 A/dm² où l'interface est faible.

On a constaté que la structure est différente de celle de nickelage (figure 36) sans anodisation, il serait dû à la présence des sulfates qui auraient diffusés dans le dépôt, pour cela les points que nous observons sur les différentes micrographies seraient des sulfates.

L'aspect décoratif ne présente nullement pas une mauvaise qualité, il serait intéressant d'effectuer une microanalyse pour confirmer la présence des sulfates et faire une étude de corrosion électrochimique pour connaître si la surface est résistante à la corrosion ou non.



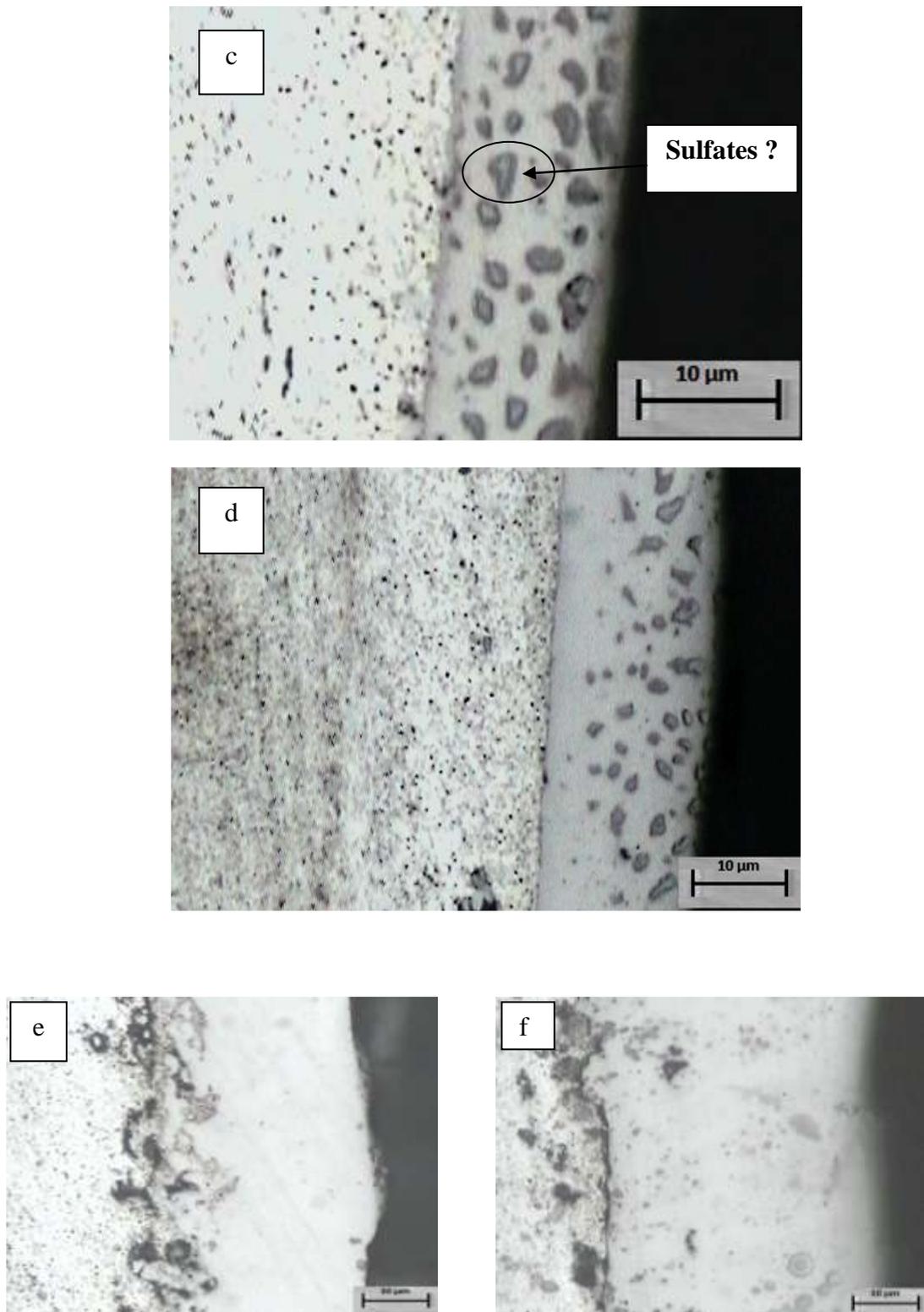


Figure 36. Micrographie obtenues après différentes densités de courant.

La grande panoplie des caractéristiques des dépôts obtenus suivant la formulation et les conditions de dépôt rendent ce revêtement de surface incontournable dans de nombreuses applications parmi lesquelles on peut citer :

- en sous-couche pour augmenter la résistance à la corrosion ;
- en tant que revêtement nivelant et brillant pour l'application décorative ;
- pour ces caractéristiques physico-chimiques associant microdureté assez élevée, ductilité importante et étanchéité du dépôt quand il est réalisé correctement.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude était d'optimiser les paramètres de l'électrolyse qui sont la densité de courant et le temps de maintien pour avoir un dépôt de qualité recherché industriellement.

Les revêtements et traitements de surface constituent assez souvent une bonne solution technique et économique pour résoudre des problèmes de matériaux, le procédé d'électrolyse permet non seulement de réaliser des dépôts protecteurs mais aussi de modifier des états de surface, tant de point de vue propriétés mécanique que chimique et microstructural. Les revêtements et traitements de surface sont alors envisagés afin de conférer à un matériau de base des propriétés nouvelles capables d'améliorer sensiblement sa résistance à la corrosion, à l'usure et à la fatigue.

Dans les trois traitements effectués (argentage, nickelage et nickelage après anodisation) l'argentage présente un état de surface très brillant mais par contre l'interface dépôt-substrat est assez importante. Contrairement au nickelage, ou l'interface est presque nulle, mais l'état de surface mat nécessite un avivage pour améliorer l'aspect brillance.

Nous avons optimisé dans cette étude le paramètre temps et intensité de courant pour les trois traitements réalisés. Les résultats sont :

1-Argentage

Le dépôt réalisé pour un temps de 50 minutes et pour une densité de courant qui vaut $0,6 \text{ A/dm}^2$, semble donner le meilleur aspect, avec une interface faible.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré l'existence de l'argent et le potassium se trouvant dans l'électrolyte. L'existence de ces éléments dans la poudre aurait du à l'ajout des brillanteurs dont on ne connaît pas la composition chimique.

2-Nickelage

L'anodisation préalable effectuée présente un état de surface rugueux qui devient une couche d'accrochage intéressante pour le nickel. La structure est différente de celle de nickelage sans anodisation, il serait dû à la présence des sulfates qui aurait diffusées dans le dépôt, pour cela les point que nous observons sur les différentes micrographies serait des sulfates.

Le sujet que nous venons d'initier mérite quelques approfondissements à cette effet nous recommandons entre autres les actions suivantes :

- Une analyse de l'interface argent-nickel-substrat est souhaitable
- Une étude d'adhérence serait envisageable afin de se prononcer sur la meilleure densité de courant qu'on devrait utiliser pour déposer le nickel.
- Une analyse à la diffraction des rayons X est souhaitable pour confirmer la différence de compacité.
- Il serait intéressant d'effectuer une microanalyse pour confirmer la présence des sulfates et -
- Une étude de corrosion électrochimique pour connaitre si la surface est résistante à la corrosion ou non.

*Références
bibliographiques*

- [1]. **VARGEL.** *Le comportement de l'aluminium et de ses alliages* . Dunod. Paris (1979).
- [2].**Simon Wernick, Robert Pinner.** *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*, Finishing Publication LTD, Vol 1 , Fifth Edition, (Teddington, Midelese, England 1987).
- [3]. **B.NABI.** *Influence de dégazages les alliages aluminium à l'état liquide et solide.* Mémoire d'ingénieur. ENP (2009).
- [4]. **Redjaimia Mohamed El Hadi.** *Aluminium et ses Alliages*, 3eme année génie mécanique CL (matériaux), Université Mohamed Khider Biskra Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur Département de Génie mécanique (2007/2008).
- [5]. **La Turbine CCSTI.** *L'âge de l'Aluminium (pp.8-12).Dossier pédagogique.* Le Centre de Culture Scientifique Technique et Industrielle (CCSTI) de Haute-Savoie (2005-2006).
- [6]. **Christian VARGEL.** *Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages.* Techniques de l'ingénieur, fasc. M4661, (Année 2008).
- [7].**M.BOUCHETAOUI .** *Influence du dégazage à l'état liquide et solide sur l'alliage d'aluminium AS13 moulé en coquille.* Mémoire d'ingénieur. ENP (2010).
- [8]. **M.COLOMBIE et COLL.** *Matériaux industriels : Matériaux métalliques.* Dunod. Paris (2000).
- [9]. **Revue Métallurgie.** *Classification des alliages d'aluminium .spécial soudage,* (Année 2003).
- [10].**Edith Villeneuve, Francine Corneau,** *Désignation des alliages corroyés.* Le feillard technique, <http://cqrda.ca/feillard.php> ou au http://cqrda.ca/ar_publications.php.
- [11]. **Roger DEVELAY.** *Propriétés technologiques de l'aluminium et ses alliages corroyés.* Techniques de l'ingénieur, M439 (année 2003).
- [12]. **Gérard BÉRANGER.** *Revêtements et traitements de surface. Approche technologique.* Techniques de l'ingénieur, M1426 (Année 2008).
- [13].**Sylvain Audisio, Mrcel Caillet, Alain Galerie, Henri Mazille.** *Revêtements et traitement de surface.* PRESSE POLYTECHNIQUE ET UNIVERSITAIRE ROMANDES (1999).

[14]. **Jacques DERUELLE**. *Préparation des surfaces*. Techniques de l'ingénieur, M1435 (Année 2003).

[15]. **Fabian Miomande, Said Sadki, Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault**. *Électrochimie Des concepts aux applications*. Dunod (Paris 2005).

[16]. **Jean-Claude CATONNÉ**. *Traitements de surface par voie humide : principes électrochimiques*. Techniques de l'ingénieur, M1428 (Année 2003).

[17]. **Patrick BENABEN, Frédéric DURUT**. *Nickelage électrolytique. Caractéristique*. Techniques de l'ingénieur M1610 (Année 2008).

[18]. **Patrick BENABEN**. *Nickelage électrolytique - Mise en œuvre*. Techniques de l'ingénieur M1611 (Année 2008).

[19]. **Jean PICAUT**. *Dépôts électrolytiques des métaux nobles*. Techniques de l'ingénieur (Année 2003).

[20]. **Grégory BOISIER**. *Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées*. Doctorat de l'université de Toulouse (Septembre 2008).

[21]. **Jean Sylvestre SAFRANY**. *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages*. Techniques de l'ingénieur M1630 (Année 2008).

[22]. **C.Vargel**. *Corrosion de l'Aluminium*. DUNOD, Paris, 1999.

[23]. Documentation technique de la BCR (année 2006).

[24] **Bruno DUBOST, Pierre SAINFORT**. *Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium*. Techniques de l'ingénieur M240 (année 2003).

[25]. **M. Dupeux**. *Aide-mémoire science des matériaux*. Dunod. Paris (2005).