

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DE GENIE DE LA CONSTRUCTION  
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



# THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Mécanique, Structures, et  
énergétique

SUR LE THEME :

**Réalisation et caractérisation de film de nickel  
déposé par des techniques électrochimique et  
chimique sur l'aluminium**

Présentée par :

**Rabeh SLIMANI**

Devant le jury composé de :

Mr Ali BILEK	Pr	à	UMMTO	Président
Mr Nacer ZAZI	MCA	à	UMMTO	Rapporteur
Mr Arezki DJABBAR	Pr	à	UMMTO	Examineur
Mr Hocine AOUCHE	Pr	à	UMMTO	Examineur
Mr Zakaria BOUMERZOUG	Pr	à	U. BISKRA	Examineur
Mr Omar ALLAOUI	Pr	à	U. LAGHOAT	Examineur

**Année 2016**

# *Remerciements*

L'être humain peut nous aider à accomplir certains travaux mais sans le consentement du tout puissant, Allah, on est tous poussière sur terre. Je ne serais là où j'en suis en ce jour sans ma foi en dieu qui me procure la force de vouloir avancer encore plus, donc j'implore Dieu en chaque jour qu'il a fait sur terre pour m'aider à avancer encore plus et être à la hauteur.

Le présent travail retrace le labeur des cinq dernières années de ma vie. J'ai eu l'opportunité d'être entouré par des personnes qui ont participé à leur manière à la réussite de cette thèse, je tiens à les en remercier.

En premier lieu, j'exprime toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, **Mr.Nacer ZAZI Maître de Conférences classe A** à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou *UMMTO* pour avoir dirigé mes premiers pas dans le domaine de la recherche ; il a su être présent en toute circonstance en cinq ans. Pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de la réalisation de ce travail, ses connaissances scientifiques et ses nombreux encouragements qui ont constitué pour moi un apport très important, je tiens à le remercier infiniment.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **Ali BILEK** professeur au département de Génie Mécanique de l'Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou pour avoir accepté d'assurer la présidence de mon jury de thèse.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **Amar BOUAZZOUNI**, Responsable de l'école doctorale pour son chaleureux accueil au sien de son école doctorale, et à Monsieur le Professeur **AOUCHICHE Hocine**, Directeur du Laboratoire de Mécanique, Structure & Energétique (LMSE) pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être examinateur de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Arezki DJEBBAR** Professeur au département de Génie Mécanique de l'Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, ainsi que Monsieur **Omar ALLAOUI**, Directeur de Laboratoire du génie des procédés de l'université Amar TELIDJI-Laghouat, Monsieur **Zakaria BOUMERZOUG**, Professeur au Département de Métallurgie de l'Université Mohamed KHIDER Biskra, pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

## REMERCIEMENTS

Je ne peux oublier toutes les personnes qui nous ont aidés dans la réalisation de la partie expérimentale, en particulier :

- Les responsables du Laboratoire de Mécanique, Structure & Energétique (LMSE) UMMTO.
- Je tiens à remercier Monsieur Slimane KADDOUCHE (département de Chimie UMMTO).
- Les responsables des laboratoires de sciences des matériaux (SDM) et RDM de la faculté du Génie de la construction(UMMTO).
- Les responsables du laboratoire de chimie et de physique de la faculté des sciences (UMMTO).
- Les responsables du Laboratoire "Interaction des Matériaux et Environnement(LIME)" de l'université de Jijel.

Mes remerciements, ma gratitude et ma reconnaissance vont ainsi pour mes parents, frères et sœurs qui ont su me soutenir à chaque pas.

# *Dédicaces*

*Au nom de dieu le tout puissant, clément et miséricordieux, je dédie ce présent travail aux deux êtres les plus précieux et plus chères au monde qu'il m'a donné la chance d'avoir dans ma vie, Mon **PERE** et ma **MERE** que dieu les protège.*

*A mes très chers frères : Saddek, Athmane, abderrahmane, mes très chères sœurs : Malika, Fatiha, Salima ; je ne pourrais vous exprimer amplement ma reconnaissance et l'amour que je porte à votre égard, vous qui répondez toujours présents que ce soit dans mes bons ou mauvais moments, je ne serais rien sans ma famille, une famille qui ne cesse de s'agrandir avec l'arrivée de mes chers neveux que j'adore énormément.*

*A tous mes amis (es) les doctorants (es) de Génie Mécanique et Génie Civil de l'UMMTO.*

*Je n'oublie pas mes amis Nasro, Abdelghani, Ferroudja, Dihia, Ahmed, Zaki, Ali, Rabeh, Nedjmo, Choayb, Farid, Fateh, Hocine, Hichem, Othmane, Yacine, Rima, Djalal, Lamine, Said, Zoheir, Sofiane, Walid, Ahlem, Housseem, Ihssen, Moussa, yassar, Nacer, Abdelhalim, Hamza, Nassim, Imad, Djamel.*

*A tous mes amis (es) de l'Association Nationale des Jeunes Bénéficiaires de Crédit et Jeunes Investisseurs.*

*En général, à tous ceux que j'aime et qu'il m'a été donné l'occasion de rencontrer et de côtoyer.*

## Table des matières

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>2</b>
<b>CHAPITRE I : PROPRIETES DU NICKEL ET DE L'ALUMINIUM</b> .....	<b>4</b>
I.1 Le nickel et ses propriétés .....	5
I.2 Domaines d'utilisation du nickel .....	6
I.3 Propriétés générales de l'aluminium .....	6
I.4 Microstructure et propriétés de l'aluminium .....	7
I.4.1 Impuretés contenues dans l'aluminium.....	7
I.5 Comportement en corrosion de l'aluminium pur .....	9
I.6 Oxydes formés sur la surface de l'aluminium pur dans les milieux de pH neutre .....	10
I.7 Utilisation de l'aluminium pour la conduction de l'électricité .....	12
I.7.1 Les différentes nuances de l'aluminium destinées pour la conduction de l'électricité .....	12
I.7.2 L'aluminium 1370 .....	14
Références .....	16
Liste des figures .....	18
Liste des tableaux.....	19
<b>CHAPITRE II : LES REVETEMENTS CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES</b> .....	<b>20</b>
II. 1 Introduction .....	21
II.2 La surface des matériaux .....	21
II.2.1 Surface des métaux élaborés dans l'industrie.....	21
II.2.2 Surfaces des métaux traités au niveau du laboratoire .....	22
II.3 Les revêtements .....	23
II.3.1 revêtements métalliques .....	23

II.3.2 Inconvénients des couches minces .....	23
II.3.3 Revêtement métallique par voie sèche .....	24
a) Les dépôts en phase vapeur .....	24
b) Les dépôts par projection thermique .....	24
II.3.4 Déposition par immersion dans les métaux fondus .....	24
II.3.5 Revêtement métallique par voie humide .....	24
II.3.5 .1 Les revêtements métalliques électrolytiques .....	25
II.3.5 .1 .1 Nickelage électrolytique .....	25
1- Bains au sulfate (bain de Watts) .....	26
2- Bains au chlorure .....	28
3- Bains au sulfamate.....	28
4- Bains au fluoborate.....	29
II.3.5 .2 Revêtements chimiques .....	29
a) Procédé par contact .....	30
b) Procédé par réduction chimique .....	30
c) Nickelage chimique .....	30
Références.....	33
Liste des figures. ....	34
Liste des tableaux.....	34

<b>CHAPITRES III : COMPORTEMENT A LA CORROSION DE</b>	
<b>L'ALUMINIUM NON ALLIÉ (ALUMINIUM DE SERIE 1000).....</b>	<b>35</b>
III.1 Introduction.....	36
III.2 La corrosion intercrystalline .....	37
III.3 L'origine de la corrosion intercrystalline (intergranulaire) .....	38
III.4 Mécanisme général de cette corrosion dans les aluminiums de série 1000 .....	39
III.4.1 Amorçage des piqûres .....	42
III.4.2 Propagation des piqûres .....	43
Références.....	45

Liste des figures. ....	47
-------------------------	----

**CHAPITRE IV : EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE SUR LA CORROSION ET LES REVETEMENTS.....48**

IV.1 Introduction.....	49
IV.2 Intérêt de l'utilisation du champ magnétique dans les revêtements .....	50
IV.3 Le champ magnétique.....	50
IV.4 Les phénomènes magnétiques dans la matière.....	50
IV.4.1 La susceptibilité magnétique .....	50
IV.5 Les différents comportements magnétiques .....	52
IV.6 Forces agissant sur un corps aimantable se trouvant dans un champ magnétique .....	53
IV.7 Conséquences du champ magnétique en électrochimie .....	54
IV.7.1 Principaux éléments de l'électrochimie .....	54
IV.7.1.1 La double couche électrochimique.....	54
IV.7.2 Le transfert de charge.....	56
IV.7.2.1 Le transport de matière dans le système électrochimique.....	57
IV.8 Effet du champ magnétique sur les phénomènes d'interfaces .....	59
IV.9 La force de Lorentz en électrochimie .....	60
IV.10 Les dépôts en présence d'un champ magnétique .....	60
IV.11 l'influence du champ magnétique sur le transport de matière.....	61
Références.....	62
Liste des figures. ....	64

**CHAPITRE V : TECHNIQUES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES.....65**

V.I Matériau pour le substrat .....	66
V.I.1- Le Substrat .....	66
V.I.2 Surfaces étudiées.....	66
V.I.3 Le bain du nickelage .....	67

V.I.3.1 Nickelage Chimique.....	67
V.I.3.2 Nickelage électrolytique.....	67
V.1.4 La cellule de Nickelage électrolytique .....	68
V.1.5 Solution de corrosion.....	68
V.1.6 Le Champ Magnétique .....	68
V.1.7 La cellule de corrosion .....	70
V.1.8 Préparation de l'électrode de travail pour la corrosion et le dépôt du nickel .....	71
V.2- Essais de Microdureté .....	71
V.3 Méthodes d'observation et d'analyse des métaux et de couches minces .....	72
V.3.1 Technique macrographique .....	72
V.3.2 L'examen micrographique .....	73
V.3.3 Le microscope électronique à balayage (MEB) .....	73
V.4 Techniques de caractérisation électrochimique (caractérisation de la corrosion du substrat et de la couche de nickel) .....	74
V.4.1 Potentiel de corrosion .....	75
V.4.2 Voltampérométrie.....	76
V.4.2.1 Mesure de la résistance de polarisation .....	76
V.4.3 Impédance électrochimique .....	77
Références.....	83
Liste des figures. ....	84
Liste des tableaux.....	84

<b>CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>85</b>
VI.1 Introduction.....	86
VI.2 Corrosion de l'aluminium 1370 .....	87
VI.2.1 Le substrat .....	87
VI.2.2 Corrosion du fil d'aluminium AA1370.....	89
VI.2.2.1 Morphologie de corrosion après 24 heures d'immersion .....	89
a) Section du fil .....	89
b) Surface centrale longitudinale du fil.....	92

VI.2.2.2 Cinétique de corrosion du fil d'aluminium AA1370 .....	95
a) Section du fil .....	95
b) Surface centrale longitudinale du fil.....	97
VI.3 Nickelage Chimique de l'aluminium 1370 .....	100
VI.3.1 En absence d'un champ magnétique permanent .....	100
VI.3.1.1 Section du fil .....	101
VI.3.1.2 Surface centrale longitudinale .....	101
VI.3.2 En présence d'un champ magnétique permanent .....	102
VI.3.2.1 Section du fil parallèle champ permanent .....	103
VI.3.2.2 Surface centrale longitudinale centrale parallèle au champ permanent .....	104
VI.3.2.3 Section du fil, échantillon perpendiculaire au champ magnétique permanent .....	105
VI.3.2.4 surface centrale longitudinale échantillon perpendiculaire au champ permanent .....	105
VI.3.3 : Caractérisation par le potentiel de la corrosion libre du revêtement du nickel élaboré par la voie chimique : (en absence du champ magnétique) .....	106
VI.3.4 : Caractérisation du potentiel de la corrosion libre du revêtement du nickel élaboré par la voie chimique : (en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface de travail .....	110
VI.3.5 Caractérisation de la morphologie de la corrosion du revêtement du nickel élaboré par voie chimique : (en absence ou en présence du champ magnétique permanent) .....	115
VI.4 Nickelage électrochimique de l'aluminium 1370.....	118
VI.4.1 Nickelage électrochimique de l'aluminium 1370 en absence du champ magnétique .....	118
VI.4.2 Nickelage électrochimique de l'aluminium 1370 en présence du champ magnétique parallèle à la surface.....	122
VI.4.3 Nickelage électrochimique de l'aluminium 1370 en présence du champ magnétique perpendiculaire à la surface .....	127
VI.4.4 Caractérisation du nickelage électrochimique .....	129
VI.4.4.1 Caractérisation de la morphologie de corrosion du nickel déposé par voie électrolytique .....	129
VI.4.4.2 Caractérisation de la morphologie de corrosion du nickel déposé par voie électrolytique en présence du champ magnétique perpendiculaire à la section du fil.....	132
VI.4.4.3 Caractérisation de la cinétique de corrosion du nickel déposé par voie électrolytique sur la section du fil.....	132

VI.4.5 Effet du temps de nickelage électrolytique .....	133
VI 4.6 Effet du nickelage électrolytique sur la dureté.....	134
VI.4.7 Courbes de polarisations et courbes d'impédances des échantillons nickelés .....	134
Références.....	137
Liste des figures. ....	138
Liste des tableaux.....	143

**CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES..... 144**

*Nomenclature des symboles*

***Chapitre I :***

**IACS:** International Annealed Copper Standard

    : le coefficient de dilatation linéique

    : la conductivité thermique

    : résistivité électrique

**E :** module de Young

**R :** résistance de solution

**R<sub>ox</sub> :** résistance ohmique

**C<sub>ox</sub> :** la capacité d'oxyde

**R<sub>m</sub> :** résistance mécanique

**C :** le pourcentage de conductivité

    : l'angle de travail

**r :** la réduction

**μ :** le coefficient de frottement

***Chapitre II :***

**PVD :**dépôt par voie physique

**CVD :** dépôt par voie chimique

**I :** densité de courant

***CHAPITRE IV***

**M :** aimantation

**H :** intensité du champ magnétique

    : susceptibilité magnétique spécifique

**m<sub>s</sub> :** susceptibilité massique

    : la densité

**M :** susceptibilité molaire

**p :** La susceptibilité paramagnétique

**C :** constante de CURIE

**N<sub>v</sub> :** le nombre de moments par unité de volume

<sub>m</sub> : le moment magnétique,

**k :** constante de Boltzmann,

$\epsilon_0$  : perméabilité du vide

$\chi_m$  : susceptibilité magnétique

$\lambda_D$  : la longueur de Debye

**R** : la constante des gaz parfaits

**T** : la température (Kelvin),

$\epsilon_r$  : la permittivité relative de la solution,

$\epsilon_0$  : la constante diélectrique du vide

**z** : le nombre de charge de l'anion et du cation,

**F** : la constante de Faraday

**Cs** : la concentration équivalente en électrolyte au sein de la solution

**M<sup>n+</sup>** : l'ion métallique

**n** : la charge de l'ion métallique

**e<sup>-</sup>** : l'électron

**R<sub>tc</sub>** : résistance de transfert de charge

**C<sub>dc</sub>** : la capacité de double couche

$\delta$  : l'épaisseur du couche limite

**j<sub>L</sub>** : la densité de courant limite de diffusion

**B** : le champ magnétique

**C** : la concentration de l'espèce électroactive

**F<sub>L</sub>** : Force de Lorentz

**j** : Densité de courant électrique

**B** : Champ magnétique

## **CHAPITRE : V**

**A** : ampère-mètre

**V** : volt-mètre

**P** : papier verre

**HV** : Microdureté Vickers

**F** : charge d'essai

**d** : diagonale (moyenne de d1 et d2) de l'empreinte en mm

**OCP** : potentiel du circuit ouvert

**Log(i)** : logarithme du courant

**E** : potentiel

**R<sub>p</sub>** : la résistance de polarisation

**E<sub>corr</sub>** : potentiel de corrosion

## NOMENCLATURE DES SYMBOLES

- $E_0$**  : potentiel constant de polarisation
- $\hat{E}(t)$**  : une variation de potentiel
- $Z(\omega)$**  : Impédance électrochimique
- $I(E)$**  : la courbe stationnaire
- $\hat{E}$**  : amplitude de la tension alternative  
: pulsation
- $|\hat{I}|$**  : amplitude du courant
- $\hat{I}(t)$**  : la réponse en courant
- $\hat{E}(t)$**  : la perturbation en potentiel
- $\hat{E}(\omega)$ ,  $\hat{I}(\omega)$**  : amplitudes complexes
- $I_f$**  : le courant faradique
- $I_c$**  : le courant capacitif,
- $Z_f$**  : impédance faradique
- $C_{dc}$**  : capacité d'impédance
- $Z$**  : impédance totale mesurée
- $R_e$**  : la résistance de l'électrolyte
- $R_{tc}$**  : la résistance de transfert de charge
- $R_e$**  : la résistance de l'électrolyte
- $C_{dc}$**  : la capacité de double couche
- $R_{tc}$**  : la résistance de transfert de charge
- $F$**  : la force
- MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

# INTRODUCTION

## INTRODUCTION

L'aluminium ayant une conductivité électrique de 62% comparativement à celle du cuivre et une densité inférieure font de lui un matériau remarquable. C'est pour cette raison que l'aluminium non allié est utilisé comme conducteur dans de nombreuses applications électriques. L'utilisation de l'aluminium pour la conduction d'électricité dans le domaine aéronautique permettra de diminuer le poids des avions.

L'aluminium est limité par ses propriétés de contact avec la contrainte électrique et des milieux de mise en service, ceci-ci est dû aux propriétés thermiques, chimiques de la surface et mécaniques du volume. Nous prenons comme exemple une légère déformation plastique après réalisation d'un contact électrique sous l'effet notamment des variations de température dues à l'échauffement.

L'aluminium pur ne présente que peu d'intérêt, car ses propriétés mécaniques sont médiocres. Ses alliages, sont des matériaux de choix dans des secteurs comme l'aéronautique et l'automobile.

L'aluminium AA1370 contient 99,70% d'élément de base et la conductivité électrique de l'aluminium dépend principalement des teneurs en impuretés, tels que le Cr, Ti, V, Mn, qui ont un fort effet sur sa conductivité, la teneur de ceux-ci dans ce métal AA1370 est faible.

Les fils électriques en aluminium, peuvent comprendre soit un revêtement en matériau isolant ou bien un revêtement métallique. Les fils en aluminium sont obtenus à partir d'un fil coulé, laminé en continu et tréfilé jusqu'au diamètre souhaité. La prise d'écroissance au cours du tréfilage contribue de façon importante à la baisse de la conductivité électrique. Il est possible d'appliquer des recuits intermédiaires pour restaurer la ductilité et la conductivité du matériau, mais après recuit la résistance mécanique diminue. Les revêtements métalliques tels que les revêtements au nickel sont appliqués pour diminuer la perte d'énergie par transfert thermique.

Dans ce travail, nous proposons une étude permettant la réalisation et la caractérisation structurale, mécanique et électrochimique de l'aluminium AA 1370 et du nickelage réalisé sur ce dernier, suite à une préparation par polissage mécanique. La caractérisation du fil d'aluminium 1370 et du revêtement au nickel a été effectuée sur la section du fil et la surface centrale longitudinale du fil en présence et en absence d'un faible champ magnétique permanent d'un aimant sous la forme de bague. Les revêtements sont obtenus par voies chimiques et électrochimiques. Dans ce travail nous avons modifié le bain de Nickelage (bain de WATTS) du fait qu'on ait remplacé l'acide borique ( $H_3BO_3$ ) par l'acide perborique ( $H_3BO_4$ ), ainsi on obtient par la voie électrochimique un dépôt de nickel cellulaire et un autre par croissance dendritique en présence d'un faible champ magnétique

permanent parallèle à la surface et d'un champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface du nickelage respectivement.

Cette thèse se compose de six chapitres :

- Un premier chapitre qui présente une synthèse bibliographique des propriétés et caractéristiques microstructurales, mécaniques et chimiques de l'aluminium et ses alliages en général et de l'aluminium AA 1370 en particulier et celles du nickel ;
- Un second chapitre qui traite des revêtements métalliques par la voie chimique et électrochimique. Ce chapitre à caractère bibliographique décrit les différentes techniques et mécanismes de nickelage électrochimique et chimique ;
- Le troisième chapitre est consacré au comportement à la corrosion des alliages d'aluminium de série 1000 en générale et l'aluminium AA1370 en particulier ;
- Le chapitre IV présente les différents effets du champ magnétique sur la corrosion et les revêtements ;
- Le chapitre V montre et présente les techniques et procédures expérimentales utilisées pour l'élaboration de ce travail ;
- Le chapitre VI présente les résultats expérimentaux obtenus et l'interprétation de la caractérisation obtenue.

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale et perspective de cette étude.

# CHAPITRE I : PROPRIETES DU NICKEL ET DE L'ALUMINIUM

## CHAPITRE I : PROPRIETES DU NICKEL ET DE L'ALUMINIUM

### I.1 Le nickel et ses propriétés

Le nickel est de structure CFC, son paramètre de maille est de 0,352 nm, tandis que son rayon atomique est de 0,124nm et son rayon ionique est de 0,069nm (+2) ; 0,06mn (+3), son numéro atomique est de 28, sa masse atomique de 58,71 g.mol<sup>-1</sup>, sa masse volumique est de 8,9g.cm<sup>-3</sup> à 20°C, sa température de fusion est de 1453°C, sa température d'ébullition est de 2732°C, il possède 5 isotopes stables, ses énergies de première, deuxième, et troisièmes ionisation sont respectivement 735 kJ.mol<sup>-1</sup>, 1753 kJ.mol<sup>-1</sup>, 3387 kJ.mol<sup>-1</sup> et son potentiel électrochimique standard est de 0.25V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène[1-3].

Le nickel est un métal blanc brillant, relativement dur, malléable et ductile, il est ferromagnétique jusqu'à la température de 335°C[1-3].

Le nickel s'oxyde difficilement à l'air libre, car il est protégé par une couche mince d'oxyde, il résiste bien à la corrosion dans l'eau distillée et à l'eau de ville, même à la température de 260°C et sous pression de 136 atm, l'eau de mer en mouvement est sans action corrosive sur le nickel, mais l'eau de mer stagnante peut le corroder localement. Dans les acides forts tel que l'acide nitrique il se corrode rapidement, il est peut-être attaqué par les solutions salines ou alcalines non oxydantes, de même que par la plus part des acides et les composés organiques que l'on rencontre dans l'industrie alimentaire. Il serait nécessaire de préciser qu'il résiste particulièrement bien à la soude et à la potasse à des concentrations supérieures à 75% et à des températures de plus de 400°C ainsi qu'aux halogènes secs et à leurs hydracides, même à des températures de 450°C. Aux températures élevées, le nickel se comporte bien en atmosphère oxydante ou réductrice, mais ne peut être utilisé en présence de composés sulfureux au-dessus de 325 à 350°C [1-3].

Le coefficient de dilatation linéique (à 20 °C) du nickel est égal à  $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  tandis que celui de l'aluminium est de  $23,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , celui-ci est deux fois plus grand que celui du nickel. La conductivité thermique du nickel est égale à  $74 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , celle-ci est environ le tiers de celle de l'aluminium qui est égale à  $237 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , la résistivité électrique du nickel est égale à  $0,092 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ , celle du nickel de pureté commerciale est égale à  $7 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ , cette valeur est deux fois et demi plus grande de celle de l'aluminium de pureté commerciale qui est égale  $2,65 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ . La capacité thermique massique du nickel est de  $0,44(\text{kJ/kg} \cdot \text{K})$ [1-3].

En ce qui concerne les propriétés mécaniques du nickel, celui-ci est sensible à l'écrouissage, il a une résistante à la traction de 380 à 540 MPa, une élasticité de 100 à 500 MPa, un allongement de 50 à 5 % et un module de Young compris entre 214 000 MPa et 219 200 N/mm<sup>2</sup>. Son coefficient de poisson est de 0,30 à 0,31, son module de glissement est compris entre 76 000 et

84 000 N/mm<sup>2</sup>. D'autres parts, l'aluminium de pureté commerciale possède des propriétés de résistances à la traction, l'élasticité et le module de Young qui sont plus faible que celles du nickel, mais son allongement est plus grand que celui du nickel, où celles-ci sont : résistance à la traction qui égale 70 à 80 MPa, l'élasticité est de 10 à 20 MPa, un allongement de 50 à 60 % et le module de Young qui est égale à  $E = 70\,000$  MPa. Le nickel et ses alliages ont une bonne tenue au fluage [1-3].

Le nickel est généralement de valence égale à 2; l'ion avec une valence de 3 ne se rencontre que dans les complexes. La couche électronique 3d est partiellement remplie (6 électrons) dont cinq qui sont parallèles et un antiparallèle. Chaque électron porte un moment magnétique, une orientation parallèle d'un grand nombre de spins qui donne lieu à l'apparition d'une aimantation spontanée (propriété ferromagnétique).

### **I.2 Domaines d'utilisation du nickel**

Le nickel a été et est souvent utilisé pour limiter les conséquences de la corrosion atmosphérique car son potentiel standard est voisin de zéro. Il est particulièrement apprécié pour sa bonne résistance à certaines corrosions et notamment à la corrosion à chaud par des gaz et pour sa tenue mécanique à chaud. Mais pour de nombreux emplois, on a recours à des alliages de nickel présentant:

- ó Une tenue spécifique à des milieux corrosifs très agressifs;

- ó Une tenue particulière à chaud impliquant à la fois la résistance mécanique et la résistance à la corrosion par des gaz chauds (ces alliages sont alors très employés dans la construction des moteurs aéronautiques et spatiaux).

### **I.3 propriétés générale de l'aluminium**

Avec une consommation annuelle de l'ordre de 25 millions de tonnes, l'aluminium est le métal non ferreux le plus utilisé, en particulier dans les secteurs du transport, du bâtiment, de l'emballage, et de l'industrie électrique et aéronautique. Son utilisation est donc particulièrement privilégiée du fait de:

- sa légèreté : avec une masse volumique de 2700 kg.m<sup>-3</sup>, l'aluminium est l'un des métaux les plus légers. A titre de comparaison, on cite le cuivre qui est trois fois moins léger avec une masse volumique de 8940 kg.m<sup>-3</sup>.

- sa conductivité thermique de 237 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (à 20°C), contre 390 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (à 20°C) pour le cuivre, le rend sur cet aspect, le plus performant des métaux usuels.

- sa bonne conductibilité électrique, de l'ordre de 65% IACS (International Annealed Copper Standard), c'est-à-dire 65% par rapport au cuivre recuit standard considéré comme ayant une conductibilité électrique égale à 100%.
- sa tenue à la corrosion est liée à l'existence à sa surface d'un film passif d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium protecteur et stable sur une large gamme de pH compris entre 4 et 9.
- son aptitude à être soumis à des traitements de surface visant à améliorer ses propriétés de surface.
- sa relative facilité de mise en œuvre.
- son aptitude à être recyclé.

L'aluminium d'une même fusion est utilisable car il est l'un des métaux dont le recyclage est le plus attractif tant sur le plan énergétique que sur le plan économique. La refusion de l'aluminium exige uniquement 5% de l'énergie nécessaire pour l'élaboration du métal à partir du minerai. L'expérience a montré que les déchets d'aluminium ont toujours une valeur marchande supérieure à celle des ferrailles.

L'aluminium pur ne présente que peu d'intérêt, car ses propriétés mécaniques sont médiocres. Son utilisation nécessite des propriétés mécaniques élevées, une bonne aptitude à la mise en forme et à la soudabilité. Ses alliages, eux, sont des matériaux de choix dans des secteurs comme l'aéronautique et l'automobile.

Afin de pallier ces faiblesses, des éléments d'addition sont donc incorporés à l'aluminium.

## **I.4 Microstructure et propriétés de l'aluminium**

### **I.4.1 Impuretés contenues dans l'aluminium**

Dans beaucoup de métaux, les teneurs en impuretés et en éléments dissous (oxygène, azote, hydrogène) doivent être le plus souvent réduites pour ne pas dégrader les propriétés spécifiques recherchées. Dans les applications d'aluminiums pour l'aéronautique, la teneur en hydrogène limite pour l'apparition de porosités est de l'ordre du dixième de la ppm.

Les atomes d'impuretés dans la solution solide d'aluminium constituent des défauts ponctuels qui représentent une contamination.

Les impuretés limitent, par un phénomène d'ancrage, le déplacement des joints de grains, et servent de germes pour une précipitation, la formation de particules intermétalliques, la corrosion ou peut être aussi l'apparition d'un dépôt. Leur présence conduit aussi à la formation d'une structure à grains fins.

Les impuretés contenues dans l'aluminium sont importantes car elles modifient, volontairement ou non, les diverses propriétés du matériau ;

## CHAPITRE I : PROPRIETES DU NICKEL ET DE L'ALUMINIUM

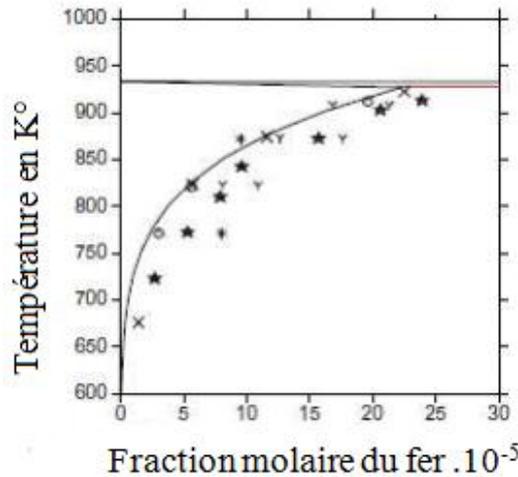
**Le fer :** c'est une impureté naturelle de l'aluminium. Il fragilise la pièce produite par formation de composés intermétalliques durs et fragiles qui peuvent faciliter l'amorçage d'une fissure par décohésion lors d'une sollicitation mécanique. De plus, il gêne l'alimentation en métal liquide des pièces dans le moule par formation de plaquettes d'éléments intermétalliques. Pour avoir de bonnes propriétés mécaniques, sa teneur est limitée à moins de 0.14% dans l'aluminium de première fusion dit à haute pureté ; le chrome et le manganèse ont sensiblement les mêmes effets. En plus de ça le fer est plus noble que l'aluminium, ceci dit les composés intermétalliques à base de fer représentent des zones cathodiques [1-3] ;

**Le nickel :** améliore légèrement les propriétés mécaniques à chaud ;

**Le plomb :** au-delà de 0.05%, il diminue les propriétés mécaniques de l'alliage ;

**L'étain :** abaisse les caractéristiques mécaniques, augmente la porosité, améliore très peu la coulabilité ;

Les alliages d'aluminium non alliés sont commercialisés pour les applications électriques. Ils sont utilisés actuellement en tant que câbles souples pour applications aéronautiques et pour les câbles téléphoniques de réseau urbain de diamètre 0,5 à quelques mm. Ces alliages appartiennent au système ternaire Al-Fe-Mg. Les phases pouvant se former en équilibre avec la matrice de ces alliages d'aluminium sont les composés binaires  $Al_3Fe$  et  $Al_8Mg_5$ . Différents auteurs ont affirmé que les composés ternaires Al-Fe-Mg ne peuvent pas être observés en raison de leur faible dimension. En effet, la solubilité du fer dans  $Al_8Mg_5$  et celle du magnésium dans  $Al_3Fe$  sont négligeables, et par conséquent, il ne peut pas y avoir formation de ces composés ternaires [4-10]. N.A. Belov et al. [6] affirment que la phase  $Al_3Fe$  se forme pour des taux très faibles en fer tandis que la précipitation du composé  $Al_8Mg_5$  se produit pour des teneurs en magnésium de l'ordre de 2 à 3%. De plus, la solubilité du fer dans l'aluminium est très faible et cela particulièrement à basse température (Figure I.1). La présence de ces particules a une influence importante sur les phénomènes se produisant à la surface, la corrosion, la dissolution et le dépôt.

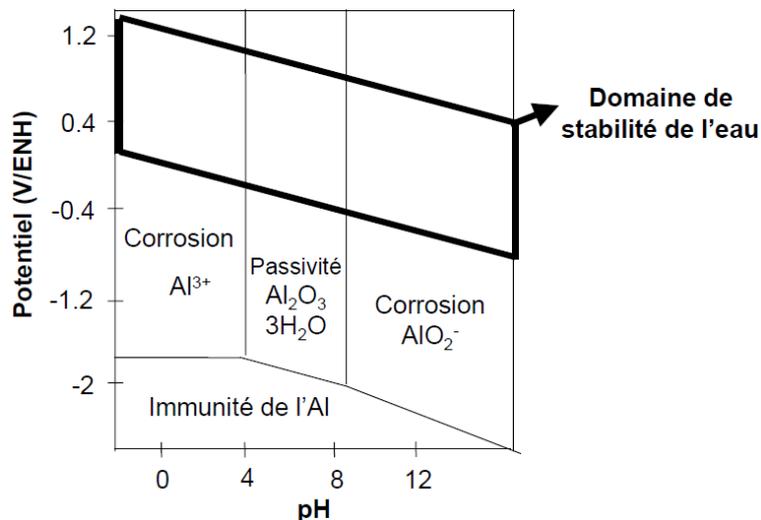


**Figure I.1 :** Solubilité du fer dans l'aluminium [10].

On connaît plusieurs alliages d'aluminium qui offrent une bonne tenue dans le temps des propriétés de contact électrique, tels que le AA 1370, le AA 1310 ou le AA 6101. Cependant, il est bien connu que, pour certaines applications, les conducteurs en aluminium doivent subir un traitement de surface complémentaire afin de diminuer la résistance de contact et de mieux maîtriser son évolution dans le temps [10].

### I.5 Comportement en corrosion de l'aluminium pur

La résistance à la corrosion de ce matériau dans l'eau pure peut être caractérisée en première approximation par le diagramme potentiel-pH appelé aussi diagramme de POURBAIX à 25 °C. Il apparaît sur la Figure I-2 que les domaines de stabilité de l'eau et de l'aluminium sont totalement séparés, le domaine de stabilité de l'eau se situant au-dessus de celui de l'aluminium. Ainsi, l'aluminium est un matériau très peu noble.



**Figure I.2 :** Diagramme de POURBAIX de l'aluminium dans l'eau pure à 25 °C [11].

Il apparaît sur ce diagramme que la dissolution de l'aluminium pur dépend du pH de l'électrolyte. Les réactions anodiques conduisent ainsi à la dissolution des atomes d'aluminium en ions  $Al^{3+}$  dans le milieu acide, ou en ions  $AlO_2^-$  dans un milieu basique. Les réactions cathodiques associées font entrer en jeu différents oxydants comme les ions  $H^+$  en milieu acide, les ions  $OH^-$  en milieu basique et l'oxygène dissous dans tous les milieux. Dans les deux cas, les réactions s'accompagnent d'une décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène. Dans le domaine des pH avoisinant la neutralité, un caractère passif plus ou moins prononcé du métal peut lui permettre la formation d'un film d'oxyde à sa surface. Plusieurs types de films d'oxyde plus ou moins hydratés peuvent se former. L'aluminium pur exposé à l'air libre se recouvre d'un film passif d'alumine  $Al_2O_3$  amorphe d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm. En milieux aqueux, c'est l'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  qui apparaissent. Ce film est très peu stable et ne confère à l'aluminium aucune protection vis-à-vis de la corrosion néanmoins, par vieillissement, ce composé se transforme successivement en böehmite  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ , puis en bayérite  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  et enfin en hydrargillite également trihydratée. Ainsi, grâce à ce phénomène de vieillissement, les films de passivité développés sont de plus en plus stables et de moins en moins solubles dans des solutions acides ou basiques. De ce fait, le domaine de passivité de l'aluminium pur s'étend avec le vieillissement et la Figure I-2 caractérise le cas le plus favorable vis-à-vis de la corrosion, c'est-à-dire une passivation du matériau par un film d'hydrargillite dans un domaine de pH allant de 4 à 8,6.

Si le film passif protège bien l'aluminium pur contre la corrosion généralisée ou uniforme, tout « défaut » de ce film peut entraîner une attaque localisée, comme la corrosion par piqûres, qui peut être plus ou moins importante, voire perforante selon les conditions [11].

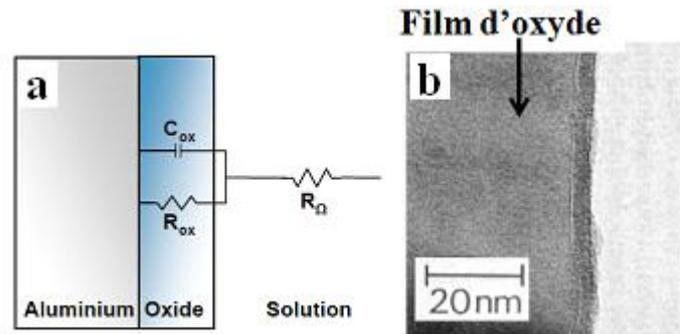
Ainsi, dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion de ce matériau, comme pour les caractéristiques mécaniques, des éléments d'alliages y sont associés. Selon le domaine d'application et dans la même optique d'un compromis comportement mécanique / résistance à la corrosion, différents alliages sont adoptés. Par exemple, le molybdène et le chrome améliorent la résistance à la piqûration.

## **I.6 Oxydes formés sur la surface de l'aluminium pur dans les milieux de pH neutre**

Les films permettant le développement de la passivité sur de l'aluminium pur dans des milieux d'un pH neutre sont amorphes, compacts et tout à fait uniformes en composition et en épaisseur [12] (Figure I.3) [13-14]. Malgré tout, inévitablement, il y a des zones imparfaites dans ces films conduisant à des phénomènes de corrosion localisée. Le nombre de ces défauts sur la surface

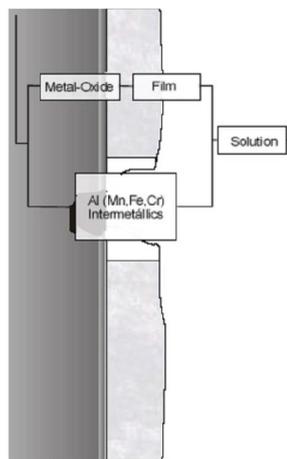
de ce type de films varie de  $10^8$  à  $10^{12}$  /  $m^2$  dans le cas de films formés sur des surfaces polies et abrasées respectivement [15-16].

Le modèle supposé par K.Jüttner [13] représente une surface couverte par un film passif homogène et non poreux à trois dimensions qui bloquent les réactions extérieures (Figure I.3), montrant une résistance de solution ( $R_s$ ) en série avec une combinaison parallèle de la résistance ohmique de la couche passive ( $R_{ox}$ ) et de la capacité d'oxyde ( $C_{ox}$ ).

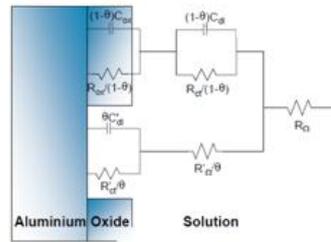


**Figure I.3 :** Formation d'oxyde homogène sur la surface de l'aluminium : a- circuit électrique équivalent proposé par K.Jüttner[13], b- morphologie de cet oxyde [14].

Dans la réalité il est impossible de trouver une surface homogène, ainsi pour une surface hétérogène le modèle de corrosion est différent et plus compliqué, car il y a une possibilité de présence de porosités, une rupture du film d'oxyde, et de particules intermétalliques. Dans ce cas un autre modèle de corrosion a été suggéré par Aballe et al [17] (Figure I.4). Pour ce faire, plusieurs circuits électriques équivalents ont été proposés par différents auteurs, parmi ceux-ci on cite celui proposé par G.R.T. Schuelleret al (Figure I.5) [18].



**Figure I.4 :** Modèle de corrosion de l'aluminium proposé par Aballe et al [17].



$\theta$  = Fraction de la surface piquée

**Figure I.5 :** Circuit électrique équivalent proposé par G.R.T. Schuelleret al pour une surface hétérogène [18].

T. Suter et al [19] attribuent la corrosion par piqure à la présence de défauts dans la surface du film d'oxyde. Ceci a été conclu suite à des tests de corrosion sur des surfaces de dimensions différentes.

Ce qui est important à retenir, est que l'aluminium n'existe jamais à l'état nu à l'air libre, il y a tjrs un film d'oxyde à la surface. Ce film se forme instantanément lorsque le métal est en contact avec l'air.

## **I.7 Utilisation de l'aluminium pour la conduction de l'électricité**

L'utilisation intensive de l'aluminium dans la fabrication des conducteurs électriques est due à ses propriétés exceptionnelles ; une conductivité électrique élevée et une faible masse volumique, ceci dit : la masse d'un conducteur en aluminium est égale à environ la moitié de celle d'un conducteur en cuivre.

Pour des raisons économiques et également de qualité métallurgique, les aluminums pour conducteurs électriques sont actuellement essentiellement obtenus, à partir de métal liquide, par des procédés de coulée et laminage en continu (procédés Properzi, Cecim...). Le fil machine ainsi directement obtenu a généralement un diamètre pouvant varier de 7,5 à 12 mm mais pouvant atteindre 24 mm.

### **I.7.1 Les différentes nuances de l'aluminium destinées pour la conduction de l'électricité**

1) L'aluminium 1370 est le plus couramment utilisé dans les deux applications ci-après :

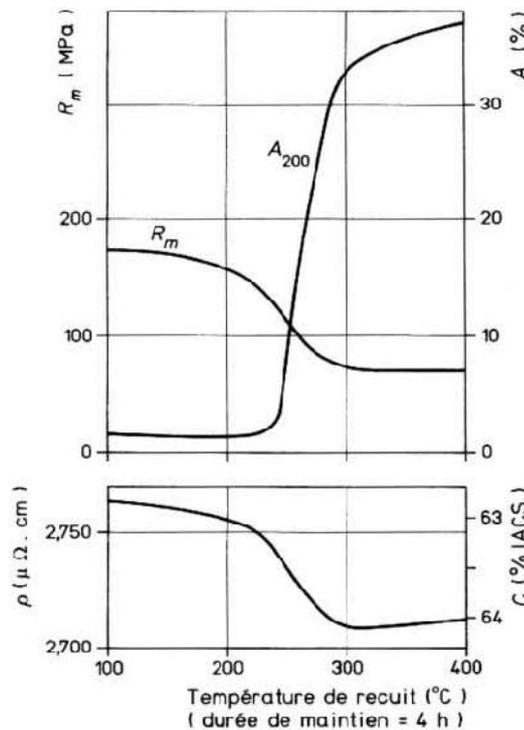
Les fils pour câbles nus aériens (câbles homogènes ou câbles mixtes aluminium-acier): on recherche pour ces fils une bonne résistance mécanique ( $R_m$  minimale allant de 188 MPa pour les fils de diamètre 1,5 à 1,75 mm à 162 MPa pour les fils de diamètre 3,5 à 3,75 mm) et une résistivité maximale de  $2,826 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$  (ce qui correspond à une conductivité relative minimale  $C$  de 61 % IACS) ; leur fabrication est effectuée à partir de fil machine relativement dur ( $R_m$  : 105 à 130 MPa) ;

C est le pourcentage de conductivité du matériau considéré rapporté à un cuivre de référence de résistivité  $\rho_0 = 1,7241 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  :

$$C (\% \text{ IACS}) = (1,7241 / (\rho \cdot 10^8)) \cdot 100$$

Les fils pour câbles isolés pour lesquels on recherche une résistivité aussi faible que possible et une bonne aptitude au compactage dans le cas des câbles rétreints ; ces fils sont réalisés à partir d'un fil machine plus mou ( $R_m$  : 60 à 110 MPa) soit directement par tréfilage de ce fil machine, soit, dans le cas des plus petits diamètres, par tréfilage avec recuit intermédiaire (recuit avec recristallisation totale) ou avec recuit final (avec restauration ou recristallisation partielle) [20-21].

(La Figure I.6) montre, les courbes typiques de variation de la charge de rupture, de l'allongement et de la résistivité en fonction de la température de traitement thermique pour un fil tréfilé à 3 mm de diamètre et recuit 4 h dans un four [20-21].



**Figure I.6 :** Variation des caractéristiques mécaniques et électriques en fonction de la température de traitement thermique de l'Aluminium conducteur 1370 [21].

2) L'aluminium 1350 est réservé à la fabrication des fils tréfilés à l'état H16 (3/4 dur) pour câbles isolés de transport d'énergie électrique. Ces fils sont réalisés par tréfilage à partir du fil machine recuit ; grâce à ce traitement, ils présentent une excellente aptitude au tréfilage et au compactage lors du rétreint du câble [20-21].

3) L'aluminium 1310 avec additions de magnésium (0,08 à 0,25 %) et à teneur en fer élevée mais contrôlée (0,50 à 0,80 %) a été spécialement mis au point pour la fabrication :

Des fils pour câbles souples isolés utilisés en automobile, électroménager, aéronautique, marine, soudage etc.[20-21] ;

Des fils pour câbles téléphoniques de réseau urbain (diamètre 0,5 à 0,8 mm) ; ces fils sont réalisés sur lignes tandems (tréfilage, recuit et isolation au polyéthylène) en continu à très grande vitesse.

4) L'aluminium 1340 qui ne se différencie du 1310 que par l'absence du magnésium, est réservé à la fabrication des fils émaillés pour bobinage, mais peut être utilisé pour les câbles souples et les câbles téléphoniques [20-21].

### **I.7.2 L'aluminium 1370**

L'aluminium 1370 appartient à la famille 1000, les deux derniers chiffres indiquent la teneur maximale en impuretés: l'alliage AA1370 contient au moins 99,70% d'aluminium. La conductivité électrique de l'aluminium dépend principalement des teneurs en impuretés. Des éléments tels que le Cr, Ti, V, Mn, qui ont un effet fort sur la conductivité, sont limités à des teneurs très basses. Le chiffre « 3 » de 1370 indique un contrôle spécial de ces impuretés pour les applications électriques tel que la composition chimique de l'aluminium AA1370 est donnée par le Tableau I.1. La prise décroissance au tréfilage contribue de façon importante à la conductivité électrique baissant pendant le tréfilage. Il est possible d'appliquer des recuits intermédiaires pour restaurer la ductilité et la conductivité du matériau, aux dépens de la résistance mécanique [22].

**Tableau I.1** : la composition chimique d'aluminium AA1370.

<b>Al</b>	<b>Fe</b> max	<b>Si</b> max	<b>Cu</b> max	<b>Zn</b> max	<b>Ti</b> max	<b>V</b> max	<b>Ga</b> max	<b>Mg</b> max	<b>Mn</b> max	<b>Cr</b> max	<b>B</b> max
99,70	0,25	0,10	0,020	0,040	0,020	0,020	0,03	0,020	0,010	0,010	0,020

Les concentrations sont en pourcentage massique. Les valeurs en caractères gras sont celles des éléments caractéristiques de l'alliage concerné.

Les fils unitaires, qui font l'objet de notre étude, sont obtenus par tréfilage ; une ou plusieurs étapes de tréfilage sont nécessaires pour obtenir des fils aux diamètres souhaités.

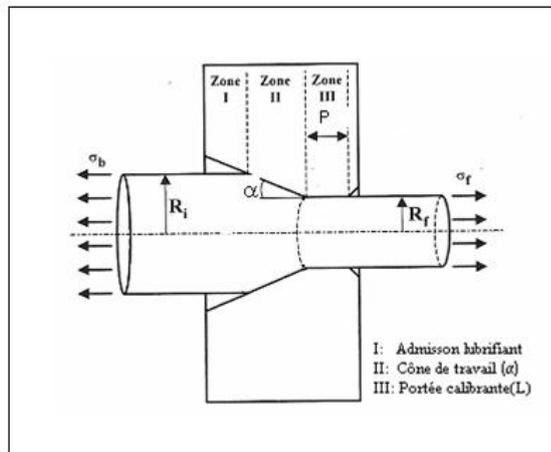
Le tréfilage, qui est un procédé de mise en forme à froid couramment utilisé dans le secteur électrique, consiste à étirer un fil, en plusieurs passes, en réduisant progressivement son diamètre à travers des filières, sous l'action d'une traction continue. Ainsi, le fil subit de fortes déformations qui modifient notablement ses propriétés mécaniques. Lors du tréfilage multipasses, le fil est constamment soumis à une force de traction accompagnée d'un frottement avec la filière.

L'ensemble est immergé (ou arrosé) dans un bain d'huile ou d'émulsion d'huile qui joue le rôle de lubrifiant et d'échangeur thermique. Ces paramètres ont une influence majeure sur la qualité finale des fils d'une part et sur l'endommagement des filières d'autre part. De même, les paramètres géométriques jouent un rôle primordial dans l'opération de tréfilage [23-24].

Les principaux paramètres du processus de tréfilage sont:

- 1) l'angle de travail  $\alpha$ , la réduction  $r$ ,
- 2) le coefficient de frottement fil-filière  $\mu$  et la vitesse de tréfilage.
- 3) Les vitesses de tréfilage élevées, car pour ces vitesses, la chaleur produite, par la déformation plastique et par le frottement entre le fil et filière, a une grande influence sur la qualité finale du fil,
- 4) La lubrification,
- 5) Les propriétés mécaniques de la filière
- 6) L'usure des filières.

Plusieurs travaux de recherche présentent des approches différentes pour résoudre ces problèmes [25].



**Figure I.7 :** Schématisation des zones de tréfilage. Définitions géométriques [24].

Les fils et câbles électriques en aluminium, peuvent comprendre un revêtement, celui-ci permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces conducteurs. Le nickel peut constituer un revêtement.

## **Références**

- [1] Michel Colombié et coll, Matériaux métalliques, 2ème Edition, Dunod, Paris, 2001, 2008.
- [2] Michel Dupeux, Aide-mémoire science des matériaux, Edition Dunod, Paris, 2004.
- [3] Guy Murry, Aide-mémoire métallurgie, Métaux, Alliages, Propriétés, 2ème Edition, Dunod, Paris, 2004, 2010.
- [4] Norme EN 573-3. Aluminium et alliages d'aluminium. Composition chimique et forme des produits corroyés, partie 3, composition chimique, 1994.
- [5] Phillips, Henry Wilfred Lewis, Annotated Equilibrium Diagrams of Some aluminium Alloys Systems, London: institute of metals, 1959.
- [6] N.A. Belov, D.G. Eskin and A.A. Aksenov, Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminium Alloys, first edition, Elsevier Ltd, Oxford, 2005.
- [7] M .E. Drits, E.S. Kadaner, E.M. Padezhnova, L.L. Rokhlin, Z.A. Sviderskaya and N.I.Turkina, Phase Diagrams of Aluminium- and Magnesium-Based Systems, Moscow: Noka, 1977.
- [8] N.A. Belov, D.G. Eskin and A.A. Aksenov, Iron in Aluminium Alloys: impurity and Alloying Element, 2002a.
- [9] L.F. Mondolfo, Aluminium Alloys: Structure and Properties, Butterworths & Co. Ltd, London, 1976.
- [10] Adrien Laurino, thèse de doctorat, Intégration des alliages d'aluminium dans le câblage électrique automobile : procédés de mise en forme, microstructure et durabilité, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.
- [11] Corrosion Basics, chap V, Localised corrosion 93-108, Ed. Nace, (1984).
- [12] G.E.Thompson, K.Shimizu and G.C.Wood, Nature, 286, p. 471, (1980).
- [13] K. Jüttner, ElectrochimicaActa, 35(1990), 1501.
- [14] M.F. Da Silva, K. Shimizu, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, Corros. Sci. 37 (1995) 1511.
- [15] J.A.Richardson and G.C.Wood, Corros. Sci., 10, p. 313, (1970).
- [16] K.Shimizu, G.E.Thompson and G.C.Wood, Thin Solids Films, 92, p. 231, (1982).
- [17] A.Aballe, M.Bethencourt, F.J.Botana, M.J. Cano, M. Marcos, 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, EMCR2000 Paper No. 115, Budapest, Hungary (2000)
- [18] G.R.T. Schueller, S.R. Taylor and E.E. Hajcsar, J. Electrochem. Soc., 139(1992), 2799
- [19] T. Suter and R. C. Alkire, Microelectrochemical Studies of Pit Initiation at Single Inclusions in Al 2024-T3. J. Electrochem. Soc., 148(1), B36, 2001.

- [20] Buttoudin (R.), L'aluminium raffiné pour les condensateurs électrolytiques. Soc. Des Électr. et Électron., p. 157 à 160, déc. 1986.
- [21] Roger Develay, Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés, Techniques de l'Ingénieur, M 440.
- [22] L.Cottignies, B.Loreau, Les progrès dans les alliages d'aluminium à usages électriques, Aluminium Pechiney, 2001.
- [23] Jean-Charles Delomel, Conducteurs métalliques - Présentation générale, Techniques de l'Ingénieur, D 2 610, p9.
- [24] Guillaume Vega, Abdelkader Haddi, Abdellatif Imad, Modélisation numérique de mise en forme par tréfilage, 18ème Congrès Français de Mécanique, 2007, pp 1-2.
- [25] G. VEGA, A. HADDI, A. IMAD, Influence des conditions du tréfilage sur le comportement thermomécanique dans le cas d'un fil en cuivre, 19ème Congrès Français de Mécanique, 2009, pp 1-3.

**Liste des figures**

**Figure I.1** : Solubilité du fer dans l'aluminium..... 8

**Figure I.2** Diagramme de POURBAIX de l'aluminium dans l'eau pure à 25 °C ..... 9

**Figure I.3** : Formation d'oxyde homogène sur la surface de l'aluminium : a- circuit électrique équivalent proposé par K.Jüttner [13], b- morphologie de cet oxyde..... 11

**Figure I.4** : Modèle de corrosion de l'aluminium proposé par Aballe et al..... 11

**Figure I.5** : Circuit électrique équivalent proposé par G.R.T. Schuelleret al [18] pour une surface hétérogène..... 11

**Figure I.6** : Variation des caractéristiques mécaniques et électriques en fonction de la température de traitement thermique de l'Aluminium conducteur 1370 ..... 13

**Figure I.7** : Schématisation des zones de tréfilage. Définitions géométriques ..... 15

**Liste des tableaux**

**Tableau I.1** :la composition chimique d'aluminium AA1370 ..... 14

# Chapitre II : Les revêtements chimiques et électrochimiques

## CHAPITRE II : LES REVETEMENTS CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES

### II. 1 Introduction

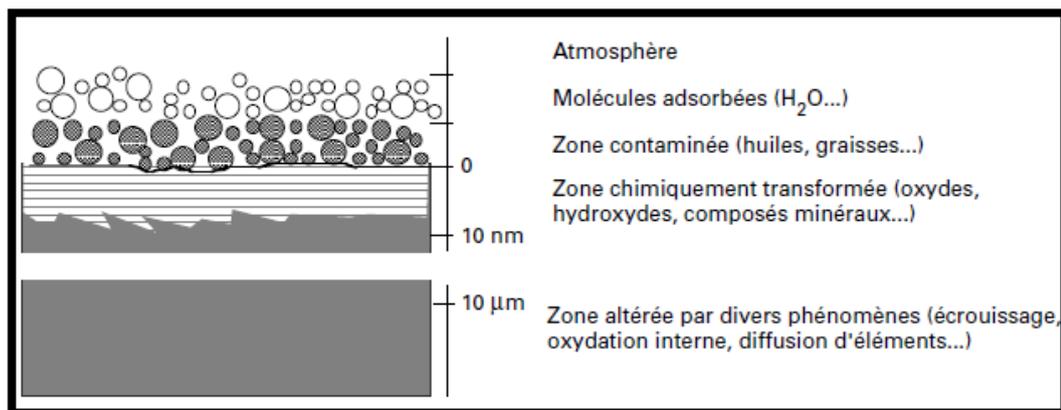
Les revêtements et les traitements de surfaces constituent un moyen pour améliorer les propriétés surfaciques et volumétriques des matériaux, notamment la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la tenue à la fatigue sous toutes ses formes (fatigue mécanique, fatigue thermique), la résistance au frottement et à l'usure, la résistivité thermique et électrique sans oublier la couleur et l'aspect du matériau [1].

### II.2 La surface des matériaux

Une surface propre, exempte de contaminants organiques ou minéraux, est exigée lors d'un traitement de surface et de revêtement. Les surfaces des matériaux métalliques ou non élaborées dans l'industrie comportent souvent des contaminants et des oxydes à la surface. Le nettoyage de ces surfaces s'impose et est obligatoire afin de rendre la surface apte à recevoir un revêtement.

#### II.2.1 Surface des métaux élaborés dans l'industrie

Lors de son élaboration et/ou de sa mise en œuvre, un matériau métallique subit diverses transformations mécaniques ou thermiques au cours desquelles sa surface évolue tant d'un point de vue physico-chimique que micro-géométrique. Une surface industrielle est donc de nature complexe et sera constituée de plusieurs couches superposées résultant d'interactions entre le métal et son environnement (Figure II.1) [2].



**Figure II.1 :** La surface d'un matériau métallique élaboré dans l'industrie (surface industrielle) [2].

## CHAPITRE II : LES REVETEMENTS CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES

En partant du volume du métal vers l'extérieur (vers la surface), plusieurs zones peuvent être distinguées :

Une zone perturbée par divers phénomènes physiques (écrouissage, laminage) ou chimiques (oxydation interne, décarburation) ;

Une zone transformée, constituée par un mélange d'oxydes divers, qui constitue la calamine;

Une zone contaminée caractérisée par la présence de couches physisorbées et chimisorbées de molécules organiques ou d'autres composés issus de l'atmosphère ambiante [2].

L'épaisseur de ces différentes couches dépend, de la nature du métal et des modifications subies. Notons que la profondeur de la zone perturbée (c'est-à-dire les deux couches internes) peut atteindre quelques centaines de micromètres alors que la couche externe de pollution n'est estimée qu'à quelques nanomètres.

La contamination organique pourra être éliminée par un dégraissage. La contamination minérale regroupe généralement des oxydes ou des couches superficielles réductrices.

Les oxydes sont généralement éliminés par un décapage chimique « classique ». La couche de durcissement structural réductrice devra être, quant à elle, préalablement oxydée avant décapage. Généralement on désigne par calamines les couches superficielles d'oxydation, ce terme regroupe des produits d'oxydation différents, au point de vue de la composition et des caractéristiques structurales. Il est clair que la nature chimique, l'histoire métallurgique, les opérations thermomécanique du métal et ses propriétés superficielles contrôlent la sensibilité de la surface à la dissolution ou au dépôt et l'aptitude au décapage du matériau [2].

La surface industrielle doit subir un dégraissage pour éliminer les pollutions superficielles d'origine organiques suivi d'un décapage qui permet l'enlèvement des oxydes superficiels formés lors des traitements thermiques et/ou mécaniques antérieurs ; ou des hydroxydes éventuellement engendrés au cours de la phase précédente [2].

### **II.2.2 Surfaces des métaux traités au niveau du laboratoire**

Ces surfaces sont souvent d'origine industrielle, donc elles sont composées d'une zone perturbée, d'une zone transformée et d'une zone contaminée. Mais la préparation du matériau au laboratoire peut être effectuée par polissage mécanique ou électrochimique ou bien par dégraissage et décapage chimique.

### **II.3 Les revêtements.**

Il existe deux types de revêtements suivant leurs compositions :

- revêtement inorganique ;
- revêtement organique.

Les revêtements inorganiques sont composés uniquement d'un matériau métallique ou céramique. Les revêtements organiques sont composés principalement d'un matériau polymère qui fait office de liant pour des « pigments » qui fournissent les fonctionnalités désirées au revêtement (couleur, protection anticorrosion, photosensitivité pour les films photographiques, etc.).

#### **II.3.1 revêtements métalliques**

Terme général désignant toute couche d'un métal sur une surface obtenue par un procédé de recouvrement, tel que la surface du métal constituant le revêtement soit le plus homogène possible et les modifications des propriétés volumétrique du substrat sont négligeables [3-4]. Il est aussi important de signaler qu'un revêtement métallique est une couche mince.

#### **II.3.2 Inconvénients des couches minces**

Le principal inconvénient observé sur les couches minces est l'absence de la reproductibilité de leurs caractéristiques qui dépendent énormément des conditions expérimentales utilisées. Une couche mince est un matériau dont l'une des dimensions appelée épaisseur, a une dimension très faible, celle-ci peut atteindre dans certains cas l'ordre du nanomètre, elle peut donc être considérée comme étant bidimensionnelle, ceci dit, la sensibilité des propriétés physiques de cette couche est importante en général et notamment en ce qui concerne les phénomènes de transport.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et une couche mince est que, dans le cas d'un matériau massif, le rôle des limites sur les propriétés est négligé, tandis que, dans une couche mince, les effets liés aux surfaces sont importants. Ces effets se manifestent énormément dans les phénomènes de transport de masse ceci est dû au fait que l'épaisseur de la couche mince soit comparable au libres parcours moyens dus aux divers types de diffusions tels que ceux des phonons, des surfaces externes et des joints de grains.

La deuxième caractéristique de la couche mince est qu'elle soit réalisée sur un substrat; même s'il est parfois possible d'arracher le film mince du substrat. Notons que le substrat a des effets important sur les propriétés structurales de la couche déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes

## **CHAPITRE II : LES REVETEMENTS CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES**

selon qu'elle sera déposée sur un substrat cristallin (métallique) ou amorphe (verre), ou un substrat monocristallin (silicium).

Notons aussi que selon le mode d'élaboration, le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent, ceci-dit une couche mince est souvent influencée par l'environnement dans lequel elle est élaborée et que ses propriétés physiques dépendront du mode d'élaboration.

La couche mince va donc croître en épaisseur à partir de la surface du substrat. Dans certains cas on est amené à faire subir à une couche mince un traitement thermique post-déposition destiné à en améliorer la structure métallique et ses propriétés.

Quel que soit le mode d'élaboration utilisé, et à partir d'une certaine épaisseur, une couche mince ne peut pas être continue mais constituée d'assemblages de sous-couches plus ou moins étendues et plus ou moins proches les unes des autres.

### **II.3.3 Revêtement métallique par voie sèche**

#### **a) Les dépôts en phase vapeur**

Les dépôts en phase gazeuse d'un métal, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD : Physical Vapor Deposition), soit par voie chimique (dépôt CVD : Chemical Vapor Deposition) [5].

#### **b) Les dépôts par projection thermique**

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés dans lesquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur. Dans ce cas de dépôt la matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, fondue au chalumeau ou à l'arc est projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet [5-6].

### **II.3.4 Dépôt par immersion dans les métaux fondus**

Les dépôts par immersion dans les métaux fondus sont appliqués essentiellement sur des surfaces en fer ou en acier. En effet, ils sont susceptibles de s'allier avec le métal de base afin de constituer le dépôt. Cette gamme de procédés occupe une place particulière dans le domaine des dépôts métalliques. Industriellement, leur application touche surtout le domaine de la visserie.

### **II.3.5 Revêtement métallique par voie humide**

On utilise l'électrolyse pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est comme suit : la pièce à recouvrir doit être placée dans un bac à électrolyse en position de cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques. L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré.

La couche obtenue possède des caractéristiques précises ; celles-ci dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique et cela, aussi bien en ce qui concerne sa structure que ses

propriétés. Cette opération permet d'attribuer au métal certaines propriétés de surface telle que la dureté et la résistance à la corrosion.

### **II.3.5 .1 Les revêtements métalliques électrolytiques**

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations existantes entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. On s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant aux deux extrémités des conducteurs électroniques (métal, carbones,..) et, entre ces deux conducteurs, au moins un conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu..). Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface des deux systèmes conducteurs (électroniques et ioniques) lors du transfert de charge. Ce dernier s'accompagne de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôts métalliques, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées). L'électrochimie permet de mieux comprendre les phénomènes d'oxydoréduction. Les revêtements par voie électrolytique sont nombreux car l'électrochimie permet de bien contrôler la nature et la qualité du revêtement.

Les revêtements par électrolyse sont très utilisés en raison de leur grande souplesse car on dispose d'une grande variété de paramètres pour modifier la structure et l'épaisseur des revêtements (composition des bains, densités de courant, tension, temps de dépôts).

Les revêtements métalliques par voie électrolytiques sont réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un autre métal inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution. C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition des métaux suivants (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles et des fils. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous-couches [3].

### **II.3.5 .1 .1 Nickelage électrolytique**

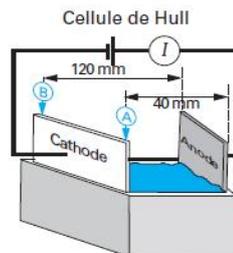
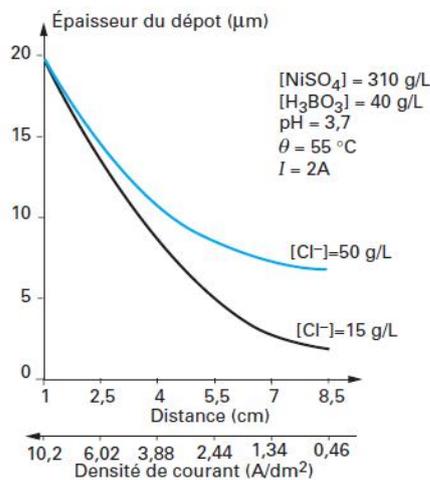
#### **Bains de nickelage**

On distingue quatre bains principaux dont la formulation comporte un sel métallique spécifique majoritaire :

#### **1-Bains au sulfate (bain de Watts)**

La source du nickel est essentiellement le sulfate de nickel  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dont la solubilité dans l'eau est élevée (570 g/L à 50 °C) [7]. 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 du courant limite de ce fait la déposition sera plus rapide.

En présence de sulfates, les anodes en nickel tendent à se passiver en formant un oxyde de nickel celui-ci a tendance à gêner la dissolution du nickel : il est donc nécessaire d'ajouter au bain des ions chlorures qui favorisent l'attaque anodique. Pour éviter cette situation, on ajoute notamment du chlorure de nickel  $\text{NiCl}_2$  et/ou du chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et/ou du chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ . Cette introduction de chlorure a aussi pour effet d'améliorer la conductibilité des bains et la capacité de répartition comme on peut le constater sur la **Figure II.2** [8].



**Figure II.2 :** Influence de la teneur en chlorure d'un bain de sulfate de nickel sur la répartition d'un dépôt effectué en cellule de Hull [9].

### Rôle du chlorure de nickel

Une des fonctions principales de l'ion chlorure est d'améliorer la dissolution anode en réduisant la polarisation. Il permet d'améliorer l'efficacité de la cathode et permet également d'améliorer la conductivité électrique de la solution. Une petite quantité de chlorure de nickel est généralement ajoutée aux solutions de sulfamate de nickel pour minimiser la passivité de l'anode, en particulier à fortes densités de courant.

### Rôle de l'acide borique

Cela sert comme une faible mémoire tampon dans une solution de placage de nickel. Son effet principal est de contrôler le pH dans le film de cathode. En l'absence d'un tampon, un gisement de nickel, à la température ordinaire, a tendance à être dur, fissuré et dénoyauté. L'acide borique est obtenu sous une forme très pure et peu coûteuse, il est non-volatile et stable, il produit des dépôts de couleurs blanches, il est utile dans son action de lissage du dépôt. Il est unique en son effet coopératif avec le nivellement des agents d'addition [10].

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel  $Ni(OH)_2$  si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5. Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on contrôle le pH par addition de produits. Un additif courant est l'acide borique ( $H_3BO_3$ ) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



Son action d'après la littérature étant maximale vers pH 4, l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon dans les bains de nickelage dont on veut maintenir le pH entre 3 et 5 [7]. Il pourrait également avoir un rôle catalytique en diminuant la surtension de la déposition du nickel [1]. D'autres agents tampons (acétate ou formiate) peuvent être employés pour les bains dont les pH sont plus faibles [7].

La composition classique des bains de Watts est donnée dans le Tableau II.1. Comme dans la quasi-totalité des dépôts électrolytiques, les dépôts obtenus sont mats, les contraintes résiduelles sont faibles et les duretés varient de 100 à 250 HV.

**Tableau II.1 : Bains de nickelage au sulfate (bains de Watts).**

<b>Bains de nickelage au sulfate</b>			
<b>Paramètre</b>	<b>Watts [12]</b>	<b>Watts semi-brillant [13]</b>	<b>Chloruresulfate [12]</b>
<b>Sulfate de nickel NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	<b>220 à 280 g/L</b>	<b>200 à 300 g/L</b>	<b>150 à 225 g/L</b>
<b>Chlorure de nickel NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	<b>35 à 65 g/L</b>	<b>30 à 50 g/L</b>	<b>150 à 225 g/L</b>
<b>Acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	<b>35 à 45 g/L</b>	<b>30 à 40 g/L</b>	<b>30 à 45 g/L</b>
<b>Coumarine</b>		<b>0,4 à 0,6 g/L</b>	
<b>Sel de sodium du sulfate d'alcool laurique</b>		<b>0,2 à 0,5 g/L</b>	
<b>Température</b>	<b>45 à 55 °C</b>	<b>50 à 60 °C</b>	<b>40 à 55 °C</b>
<b>Densité de courant cathodique</b>	<b>2 à 10 A/dm<sup>2</sup></b>	<b>3 à 5 A/dm<sup>2</sup></b>	<b>2,5 à 15 A/dm<sup>2</sup></b>
<b>pH</b>	<b>3 à 5</b>		<b>1,5 à 2,5</b>

Pour augmenter la densité de courant maximale limite du bain (c.-à-d. les vitesses de déposition), on augmente la teneur en chlorure de nickel, ce qui conduit à une composition de bain intermédiaire entre le bain de Watts et l'électrolyte tout chlorure.

Ce type de bain chlorure-sulfate, permet d'obtenir des dépôts dont les duretés varient de 150 à 280 HV, l'ajout de ces chlorures, qui représentent des composés fragilisant, peut provoquer une augmentation des contraintes internes et les risques de piqûres. Avant d'exécuter le nickelage on peut réaliser d'abord un pré-nickelage dans un bain à base de sulfate qui permet de déposer une sous-couche préalable de nickel sur les alliages cuivreux [13], pour éviter la corrosion du substrat on ajoute du sulfate d'ammonium afin d'augmenter le pH.

## **2- Bains au chlorure**

L'apport en sels métalliques s'effectue à l'aide de chlorure de nickel. Le Tableau II.2 donne les paramètres de fonctionnement d'un bain tout chlorure. La conductibilité de ces bains est plus élevée que celle des électrolytes au sulfate, la répartition du dépôt est meilleure, la tension entre les électrodes est plus faible, les ions chlorure dépassaient le nickel lors d'interruptions de courant, ces derniers assurant une excellente adhérence du dépôt lors de la reprise. La dureté des dépôts obtenus peut atteindre 390 HV, ceci est dû à la concentration élevée en chlorure, les dépôts obtenus ont des contraintes internes élevées et sont fragiles.

**Tableau II.2 :** Bains de nickelage au chlorure.

<b>Bains de nickelage au chlorure</b>		
<b>Paramètre</b>	<b>Tout chlorure [12]</b>	<b>Pré-nickelage au chlorure (bain de Wood)</b>
<b>Chlorure de nickel NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	<b>280 à 300 g/L</b>	<b>100 à 250 g/L</b>
<b>Acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	<b>28 à 30 g/L</b>	
<b>Acide chlorhydrique Hcl</b>		<b>85 à 125 cm<sup>3</sup>/L</b>
<b>Température</b>	<b>60 à 65 °C</b>	<b>20 à 30 °C</b>
<b>Densité de courant cathodique</b>	<b>3 à 8 A/dm<sup>2</sup></b>	<b>3 à 10 A/dm<sup>2</sup></b>
<b>pH</b>	<b>2 à 2,3</b>	<b>1 à 1,5</b>

### 3- Bains au sulfamate

Le composé principal de ce bain est le sulfamate de nickel Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O celui-ci permet l'obtention des concentrations élevées en nickel. Il existe une formulation remarquable dite Ni-speed dans ce cas la solubilité du sulfamate est de 650 g/L contre 450 g/L pour un bain normal (Tableau II.3). En utilisant ce type de bain, on peut utiliser des densités de courant cathodique qui atteignent 50 A/dm<sup>2</sup> et ceci se produit en utilisant une agitation adaptée. Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique (NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H) et de carbonate de nickel (NiCO<sub>3</sub>).

La raison de l'utilisation de ces bains résulte de son bon pouvoir couvrant, des vitesses de déposition supérieures à celles des bains au sulfate ainsi que des faibles contraintes internes résiduelles, son utilisation est conseillée pour la réalisation des dépôts de nickel épais.

**Tableau II.3 :** Bains de nickelage au sulfamate.

<b>Bains de nickelage au sulfamate</b>		
<b>Paramètre</b>	<b>Sulfamate [12]</b>	<b>Ni-speed [12]</b>
<b>Sulfamate de nickel Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	<b>250 à 450 g/L</b>	<b>550 à 650 g/L</b>
<b>Chlorure de nickel NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	<b>5 à 30 g/L</b>	<b>5 à 15 g/L</b>
<b>Acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	<b>30 à 40 g/L</b>	<b>30 à 40 g/L</b>
<b>Température</b>	<b>40 à 60 °C</b>	<b>jusqu'à 60 °C</b>
<b>Densité de courant cathodique</b>	<b>5 à 20 A/dm<sup>2</sup></b>	<b>1 à 20 A/dm<sup>2</sup></b>
<b>pH</b>	<b>3,5 à 4,5</b>	<b>3,5 à 4,5</b>

#### **4- Bains au fluoborate**

Ces bains ont un avantage d'être souple vis-à-vis de la densité du courant. Cela est dû à la concentration des électrolytes en fluoborate de nickel  $Ni(BF_4)_2$  qui varie de 220 à 480 g/L permettant d'obtenir une concentration élevée en ions nickel (de 55 à 120 g/L). Ceci-dit, il est possible d'augmenter les densités de courant cathodique jusqu'à 30 A/dm<sup>2</sup> pour les plus fortes teneurs en fluoborate [12]. La pénétration du nickel est cependant limitée aux fortes densités de courant [13]. L'acide borique, en plus de son rôle de tampon, permet d'éviter l'hydrolyse de l'acide fluoborique.

**Tableau II.4 :** Bain de nickelage au fluoroborate.

<b>Bain de nickelage au fluoroborate</b>	
<b>Paramètre</b>	<b>Bain au fluoborate</b>
<b>Fluoborate de nickel <math>Ni(BF_4)_2</math></b>	<b>200 à 480 g/L</b>
<b>Acide fluoborique <math>HF_4</math></b>	<b>5 à 40 g/L</b>
<b>Acide borique <math>H_3BO_3</math></b>	<b>30 à 40 g/L</b>
<b>pH</b>	<b>2 à 3,5</b>
<b>Température</b>	<b>40 à 80 °C</b>
<b>Densité de courant cathodique</b>	<b>jusqu'à 30 A/dm<sup>2</sup></b>

#### **II.3.5 .2 Revêtements chimiques**

Il est possible d'obtenir des revêtements homogènes en épaisseur avec un dépôt chimique, sur des pièces de formes compliquées. On a plus besoin d'anodes et on a plus besoin de source extérieure de courant. Les électrons indispensables à la réduction des ions métalliques en solution, sont fournis à l'électrode soit par une ionisation d'un métal (par réaction avec la surface du matériau à recouvrir) ou soit par une oxydation d'une forme réduite en solution (par réaction avec un autre corps présent dans la solution), la première méthode est appelé procédé par déplacement ou par contact et la deuxième méthode est appelée procédé par réduction chimique.

##### **a) Procédé par contact**

Dans cette méthode, l'échange électronique se produit au niveau de l'interface métal-solution. En effet, si on immerge un métal M(2) dans une solution contenant des ions  $M(1)^{n1+}$  du métal M(1) à déposer qui est plus noble que M(2),  $M(1)^{n1+}$  sera réduit à l'état du métal M(1); par conséquent M(2) s'oxyde et passe dans solution sous forme d'ions  $M(2)^{n2+}$ . La réaction s'arrête lorsque M(1) aura recouvert toute la surface de M(2) ; ceci-dit les épaisseurs obtenues sont très faibles.

**b) Procédé par réduction chimique**

Dans ce procédé, l'agent réducteur est un constituant de la solution. L'épaisseur peut devenir importante car la réaction de réduction ne s'arrête pas.

Dans ce procédé deux cas sont possibles :

- Cas du procédé non catalytique

Dans ce cas, les conditions de travail sont telles que la réduction s'opère brutalement et sur toutes surfaces, même sur les surfaces du récipient ; le métal précipité est souvent spongieux [14].

- Cas du procédé catalytique

Dans ce cas la réduction métallique se produit uniquement sur les surfaces catalytiques immergées ; le dépôt étant lui-même catalytique, l'épaisseur croît en fonction du temps [14].

Il y a uniquement certains métaux appartenant au huitième groupe de la classification périodique des éléments naturels qui sont catalyseurs, parmi ces éléments il y a : le nickel, le cobalt et le fer.

L'avantage des dépôts chimiques par rapport aux dépôts électrolytiques est l'homogénéité de l'épaisseur. Ceci-dit, à la surface des dépôts électrolytiques l'épaisseur est irrégulière, dans certains endroits, pour lesquels les lignes de courant sont moins accessibles, ces endroits sont totalement ou partiellement dépourvus de dépôt. Dans le cas où l'épaisseur est faible, il y a une probabilité pour que dans certaines zones le substrat soit nu. Dans le cas où le substrat est anodique une corrosion par piqure se produit [15].

**c) Nickelage chimique**

Les revêtements du nickel élaborés par ce procédé ne sont appliqués que pour la préparation de certains substrats, afin de favoriser l'adhérence de dépôts ou de revêtements ultérieurs, par exemple :

Nickelage avant émaillage ; où un dépôt discontinu de nickel, obtenu par déplacement sur de l'acier, améliore l'adhérence de l'émail ;

Nickelage de l'aluminium sur lequel un zingage chimique où le cuivrage a été préalablement exécuté, ce qui est couramment pratiqué dans les gammes de fabrication. Notons que le dépôt de nickel dans ce cas est selon le mode par déplacement suscité au-dessus.

Le dépôt chimique de nickel peut avoir lieu directement sur les pièces activées sans avoir besoin de passer par un cuivrage intermédiaire, ce dernier est appliqué pour une augmentation significative de la qualité d'adhérence du dépôt fini.

Il existe deux grandes familles de dépôts [16]. Celles-ci se distinguent par le type de réducteur mis en œuvre :

Si le réducteur utilisé est un sel d'hypophosphite, le dépôt obtenu sera à base de phosphore ; si le réducteur est un composé dérivé du bore, le dépôt contiendra du bore.

D'autres recherches sont en cours visant principalement la réalisation des dépôts de nickel les plus purs possible présentant des caractéristiques particulières.

### **Nickel-phosphore**

Il existe deux grandes familles de bains offrant des dépôts plus ou moins riches en phosphore et pouvant être regroupés sous les dénominations suivantes :

➤ **Nickels classiques** (type A)

Ces types de revêtements rassemblent les dépôts ayant une concentration de phosphore variant de 6 à 9 % en masse. Ces revêtements présentent une résistance à la corrosion de moyenne à bonne, une bonne résistance à l'usure et à l'abrasion.

➤ **Nickels techniques** (type B)

Dans ces types de revêtements la concentration de phosphore est comprise entre 9 et 13 % en masse. Ces revêtements sont plus riches en phosphore, ils sont plus utilisés en raison de leurs propriétés exceptionnelles de tenue en corrosion, leurs bonnes résistances à l'usure et à l'abrasion. La densité diminue, ainsi que la susceptibilité magnétique. Ces propriétés peuvent encore être améliorées par la mise en œuvre de traitements par la suite. D'autres catégories de nickels à fort pourcentage de phosphore sont de type ternaire.

### **Nickel-bore (type C)**

Ces dépôts peuvent être obtenus à partir de deux bains :

Les bains alcalins utilisant les borohydrures et les bains neutres ou légèrement acides utilisant comme réducteur, principalement, la diméthylamine-borane (DMAB).

La dureté de ces revêtements augmente après traitement thermique. En plus, la nature et la quantité de l'élément en addition fournissent des caractéristiques de résistivité et de soudabilité supérieures pour les applications électroniques.

### **Dépôts composites (types D)**

Ce sont généralement des dépôts du type A qui contiennent une dispersion de particules réparties dans la couche de nickel. Donc ces derniers contiennent en plus du nickel et le phosphore d'autres particules, nous citons par exemple les particules déposées sont soit des carbures de silicium ou du diamant.

## **Références**

- [1] Robert Lévêque, Traitements et revêtements de surface des métaux, édition Dunod, 2007.
- [2] Martine Wéry, Décapage des métaux, Techniques de l'ingénieur, M 1 455.
- [3] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, 3<sup>ème</sup> Edition, Masson, Paris, 1969.
- [4] Normes NF A 91-010, définitions de base en traitements de surface, Fiche RTS, 2010.
- [5] A. Galerie, Traitements de surface en phase vapeur. Traité Mécanique et ingénierie des matériaux, Hermès Science Publications, 400 p. (2002).
- [6] Gérard Beranger et Henri Mazille, Revêtements et traitements de surface. Approche technologique, Techniques de l'ingénieur, CNRS Editions, Paris, 2008.
- [7] Dennis (J.K.) et Such (T.E.), Nickel and chromium plating. Butterworth & Co, Londres, 1972.
- [8] Patrick BENABEN, Frédéric DURUT, Nickelage électrolytique Mise en œuvre, Techniques de l'ingénieur, M 1 611.
- [9] Brugger (R.), Le nickelage électrolytique. Éditions BPI, Paris, 1971.
- [10] O. Sadiku-Agboola, E.R. Sadiku, O.I. Ojo, O.L. Akanji, O.F. Biotidara, Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process, Portugaliae Electrochimica Acta, 29(2), 91-100, 2011, pp 92-99.
- [11] Hoare (J.P.), Boric acid as a catalyst in nickel plating solutions. Journal of the Electrochemical Society, vol. 134, n° 12, p. 3102- 3103, déc. 1987.
- [12] Wrzecian (M.), Recueil de formules de galvanoplastie. Librairie des Traitements de Surface, Paris, 1992.
- [13] Lacourcelle (L.), Traité de galvanotechnique. Galva-Conseils Édition, 1996.
- [14] Mecislas Wrzecian, Recueil de formules de galvanoplastie, Edition Galvano-Organo, Paris.
- [15] G. W. Walter, Corro. Sci. 2005.
- [16] Les dépôts par voie chimique. Aspects thermodynamiques et formulations. Traitements de Surface no 148 (1976).

**Liste des figures**

**Figure II.1** : La surface d'un matériau métallique élaboré dans l'industrie (surface industrielle) . 21  
**Figure II.2** Influence de la teneur en chlorure d'un bain de sulfate de nickel sur la répartition d'un dépôt effectué en cellule de Hull ..... 26

**Liste des tableaux**

**Tableau II.1** : Bains de nickelage au sulfate (bains de Watts)..... 28  
**Tableau II.2** : Bains de nickelage au chlorure ..... 29  
**Tableau II.3** : Bains de nickelage au sulfamate ..... 29  
**Tableau II.4** : Bain de nickelage au fluoroborate..... 30

CHAPITRES III :  
COMPORTEMENT A LA  
CORROSION DE  
L'ALUMINIUM NON ALLIE  
(ALUMINIUM DE SERIE  
1000)

## CHAPITRES III : COMPORTEMENT A LA CORROSION DE L'ALUMINIUM NON ALLIÉ (ALUMINIUM DE SERIE 1000)

### III.1 Introduction

Le potentiel électrochimique standard de l'aluminium pur est très faible (-1.66 V/ENH). Il s'agit d'un métal très sensible à l'oxydation. Un film d'oxyde d'aluminium se forme instantanément à la surface du métal dans un milieu oxydant tel que l'air ou l'eau. Cet oxyde est très stable, compact, peu conducteur et donc peu sensible à la corrosion. Donc la résistance à la corrosion s'améliore considérablement au fur et à mesure que la pureté de l'aluminium augmente, mais le film d'oxyde d'aluminium pur contient toujours certains défauts où une corrosion minutieuse peut se développer.

Sur l'aluminium de haute pureté, le film d'oxyde (dont on peut augmenter artificiellement l'épaisseur par anodisation dans l'acide borique) est un isolant parfait qui est utilisé comme couche diélectrique dans les condensateurs électrolytiques. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est aussi une céramique, c'est-à-dire un matériau dur et fragile. Le film mince qui recouvre l'aluminium contient habituellement un nombre important de défauts mécaniques [1] (10<sup>4</sup>/cm<sup>2</sup>), le plus souvent sous forme de microfissures [1]. Le film d'oxyde s'hydrolyse en milieu humide, de ce fait, l'aluminium est habituellement protégé par une double couche d'oxyde dont :

- une couche d'oxyde anhydre et amorphe côté métal ;
- une couche d'oxyde hydratée côté environnement.

La couche hydratée est moins protectrice que la couche anhydre, cette perte de protection sera automatiquement compensée par une oxydation du métal formant une couche d'oxyde plus épaisse correspondant au nouvel équilibre entre le métal et l'environnement humide.

L'aluminium apparaît comme un métal peu noble car son domaine d'immunité se situe à des potentiels largement en dessous du domaine de stabilité de l'eau et ne peut être atteint naturellement en solution aqueuse. Ainsi, trois cas peuvent se présenter en fonction du pH.

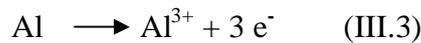
Le diagramme de POURBAIX de l'aluminium dans l'eau à une température de 25°C montre que pour les pH inférieurs à 4, l'acidité de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al<sup>3+</sup> selon la réaction (III.1) tandis que pour des pH supérieurs à 8, il se dissout sous forme d'ions AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> selon la réaction (III.2) :



Enfin, il apparaît que pour des pH compris entre 4 et 9, une couche d'oxyde d'aluminium hydratée ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) de dimension nanométrique allant de 5 à 10 nm se forme et protège le substrat métallique. La corrosion des métaux est donc provoquée par la réaction électrochimique entre un métal et une phase aqueuse. Elle se déroule selon un procédé électrochimique complexe lié à la structure atomique de la matière.

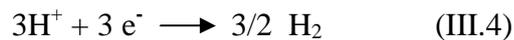
Dans le cas de l'aluminium, les réactions électrochimiques de corrosion peuvent être : [2-3]

- l'oxydation de l'aluminium dans la solution aqueuse à l'anode :



- la réduction des protons  $\text{H}^+$  de l'eau à la cathode :

L'aluminium se corrodant dans une solution acide, les ions  $\text{H}^+$  sont donc présents en forte concentration et peuvent être alors réduits selon la réaction (III.4) créant ainsi du dihydrogène.



- la réduction du dioxygène dissout à la cathode :

Dans une solution aqueuse neutre ou basique le dioxygène dissout dans l'eau va être réduit en ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) selon la réaction (III.5):



Ces aluminiums sont sujets à la corrosion inter cristalline [4] car dans l'eau à une température au-dessus de 60 à 70°C, la sensibilité à la corrosion inter cristalline augmente avec l'augmentation de la pureté du métal. La corrosion inter cristalline est provoquée par la présence des particules intermétalliques telles que  $\text{AlFe}_3$  aux joints des grains [5]. C'est la raison pour laquelle les alliages de  $\text{AlFeNi}$  ont été développés. La formation de nombreuses particules intermétalliques cathodiques dans la matrice réduit le risque de corrosion inter cristalline [6]. Cette corrosion se produit aléatoirement, sur toute la surface, mais elle apparaît au voisinage des joints des grains et elle n'est pas souvent évidente visuellement [7].

### III.2 La corrosion inter cristalline

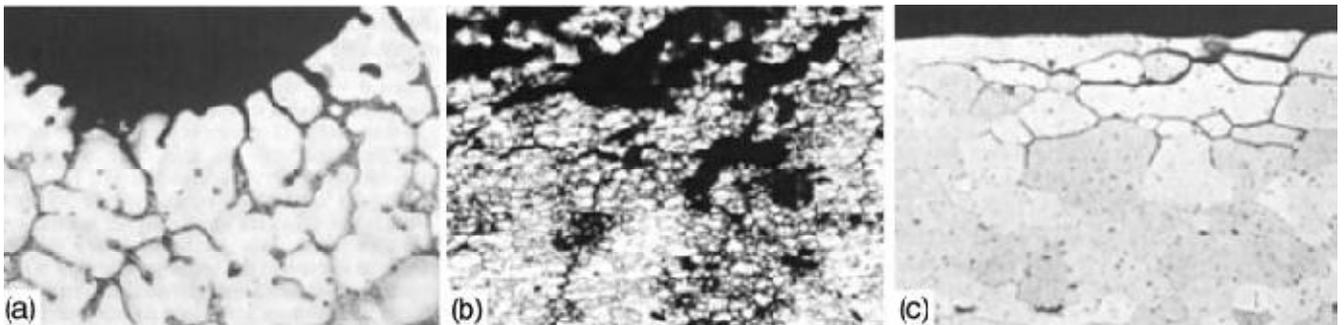
Ce type de corrosion suit les chemins préférentiels Figure III.1 (a et c) et Figure III.2 : propagations de corrosion aux joints de grain. À la différence de la corrosion transgranulaire, cette

forme de corrosion intercrystalline consomme une très faible masse du métal, c'est pourquoi la perte de masse n'est pas un paramètre significatif pour l'évaluation de ce type de corrosion. Elle n'est pas discernable avec l'œil nu mais exige l'observation microscopique. En pénétrant dans la majeure partie du métal, la corrosion intercrystalline peut mener à une réduction des propriétés mécaniques [6-7].

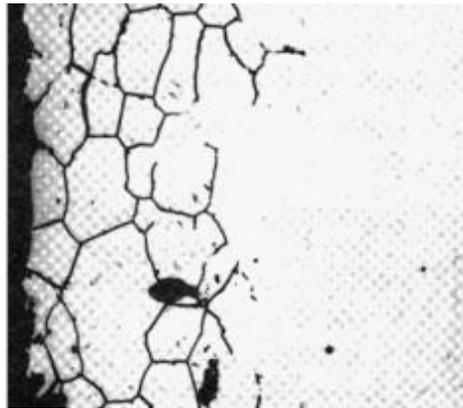
La propagation de la corrosion intercrystalline commence aux piqures. Il n'y a aucun rapport entre la profondeur de pénétration de la corrosion intercrystalline et le diamètre des piqures de corrosion. Ceci signifie que la corrosion d'intercrystalline peut également propager à partir de petites piqures superficielles.

### **III.3 L'origine de la corrosion intercrystalline (intergranulaire)**

La corrosion intercrystalline est due à la différence des potentiels électrochimiques entre les grains de la matrice et les joints des grains ou les particules intermétalliques. Dans la matrice on retrouve les particules intermétalliques dispersés. À la température ambiante, la solubilité du fer, le nickel, ou le magnésium dans l'aluminium est très faible, de ce fait le potentiel de l'aluminium tend vers le potentiel de l'aluminium 1050. Les différents types de la corrosion intergranulaire (intercrystalline) sont représentés sur la Figure III.1.



**Figure III.1 :** les différents types de la corrosion intergranulaire: (a) morphologie de la corrosion interdendritique dans le cas d'un alliage de fonderie, (b) La morphologie de la corrosion interfragmentaire dans une microstructure déformée et non recristallisée, et (c) corrosion intergranulaire dans une structure déformée et recristallisée (500X) [8].



**Figure III.2 :** Corrosion intergranulaire (intercristalline) [5].

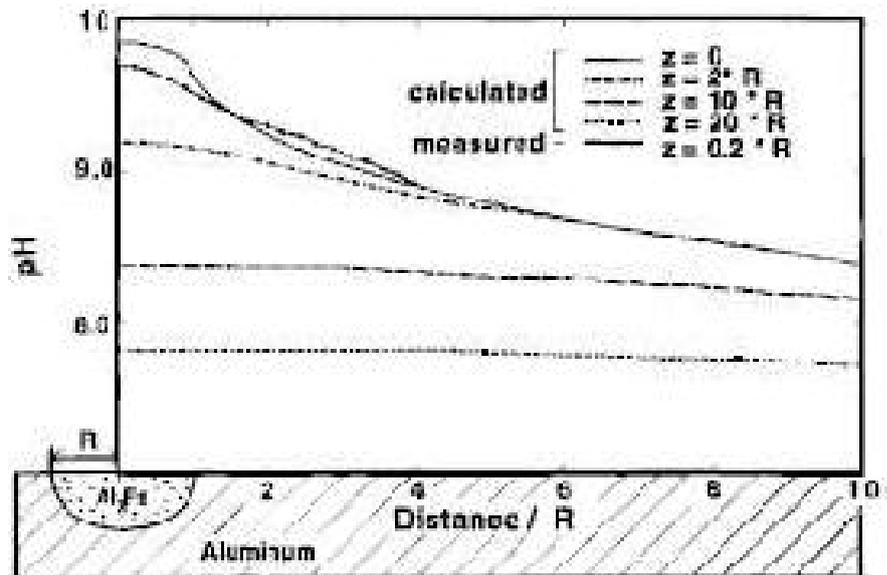
### **III.4 Mécanisme général de cette corrosion dans les aluminiums de la série 1000**

Les particules intermétalliques  $Al_3Fe$  présentes dans la matrice des aluminiums de la série 1000, par exemple AA 1310 et AA 1370 jouent le rôle de microcathodes locales au sein de la matrice d'aluminium. Ces particules intermétalliques constituent des zones fragiles de la couche protectrice d'oxyde qui est plus fine voire inexistante à leur niveau. Ces sites cathodiques sont le siège de la réaction de réduction de l'oxygène qui conduit à la formation d'ions hydroxyde  $HO^-$  [9], ceci est dû à la présence de cation d'hydrogène au voisinage de ces particules. Par conséquent, une augmentation locale du pH est observée à proximité de ces particules intermétalliques riches en fer.

Ces évolutions de pH ont été mises en évidence expérimentalement sur des alliages de la série 6xxx qui sont riches en fer donc riche en ces particules intermétalliques, et ces tests ont été effectués en particulier sur des alliages d'aluminium AA 6061, très riches particules intermétalliques  $Al_3Fe$ , immergés dans une solution de NaCl 0,6M, de pH initial et acide égale à 3, nous prendrons en considération que les observations réalisées sur l'alliage aluminium AA 6061 et les commentaires qui lui sont associés sont valables pour les aluminiums de la série 1xxx. Ainsi, certains auteurs ont utilisé des microélectrodes à pH afin de déterminer l'évolution du pH en fonction de la distance aux particules intermétalliques riches en fer, selon deux directions [10-11]. Une augmentation locale du pH est clairement visible au niveau de la particule intermétallique, les mesures expérimentales étant en accord avec les valeurs de pH théoriques (**Figure III.3**). Les auteurs montrent que, localement, le pH devient supérieur à 9,5 à proximité des précipités  $Al_3Fe$ , donc les zones proches des particules intermétalliques deviennent basiques après avoir été acides.

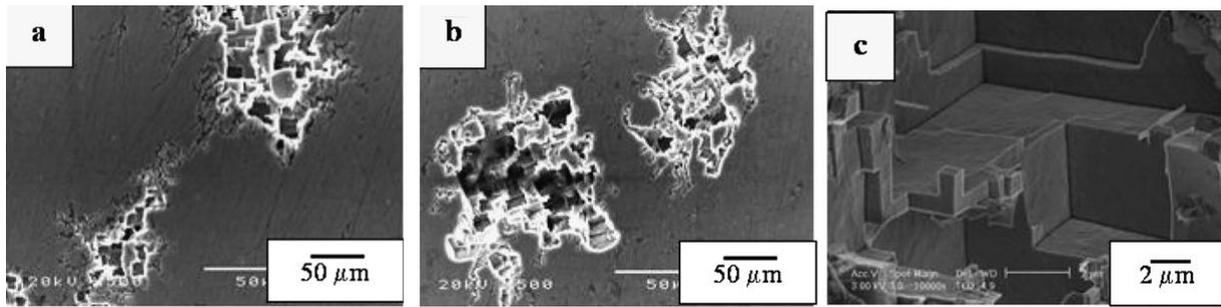
De ce fait, le film est passif et stable pour un pH compris entre 4 et 9 [12], puis deviendra instable et se dissoudra à proximité de ces particules intermétalliques, ainsi le film d'oxyde est fragilisé au voisinage de ces particules, par la suite une dissolution de la matrice autour des particules intermétalliques se produira. Dans certains cas, les particules intermétalliques riches en

fer ne sont plus présentes au bout d'un temps d'immersion suffisamment long car, les particules intermétalliques se détachent. Après un certain temps d'immersion, un dégagement d'hydrogène est observé par différents auteurs [9,12], ainsi, les piqûres se forment par la suite et la corrosion se propage vers la profondeur.



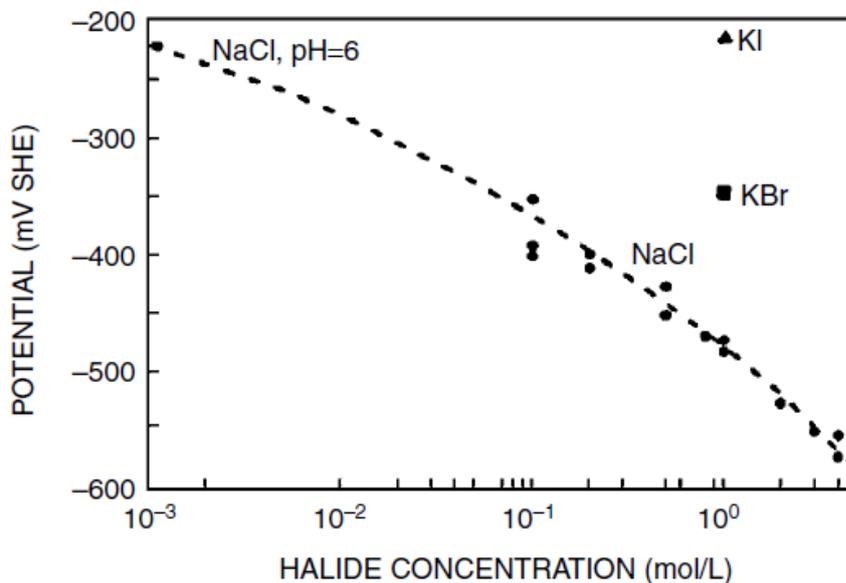
**Figure III.3 :** Mesure du pH à proximité des précipités Al<sub>3</sub>Fe dans un alliage AA 6061 [10].

Dans le cas des aluminiums de la série 1xxx, il a été observé que les morphologies des défauts de corrosion dépendent de la polarisation imposée au métal. Ainsi, au cours d'une polarisation cathodique, la corrosion se traduit par une dissolution de la matrice autour des intermétalliques Al<sub>3</sub>Fe. Par contre, au cours d'une polarisation anodique [13-15], la corrosion observée correspond à des piqûres aux facettes orientées selon les plans cristallographiques {200}. Autour du cœur des piqûres, de nombreux filaments sont visibles. Les Figure III.4 (a, b et c) illustrent ce type d'attaque observée sur des alliages binaires Al-Fe après une polarisation anodique dans une solution de chlorure de sodium à 5% massique (0,85M), de pH de cette solution est égale à 3.



**Figure III-4** : Micrographies au MEB des états de surface suite à une polarisation anodique en milieu NaCl 5% massique (a) alliage Al-0,11Fe en massique (b) alliage Al-0,42Fe en massique (c) alliage Al-0,11Fe en massique (MEB-FEG) [13].

Pour les matériaux de la série 1000, nous avons souligné dans le passage précédent que les piqûres de corrosion sont très souvent associées à la présence de ces intermétalliques riches en fer comme B. Zaid et al [16] montrent qu'une augmentation de la teneur en ions chlorures conduit à un déplacement des potentiels dits « de piqûres » vers des potentiels plus cathodiques et à une augmentation de la densité de courant anodique sur les courbes potentiocinétiques globales. Ainsi, l'augmentation de la teneur en agents agressifs favorise la germination des piqûres et augmente ainsi la sensibilité du matériau à la corrosion par piqûres.



**Figure III.5** : Les potentiels de piqûre de l'aluminium 99.99 % en poids en fonction de la concentration des chlorures [17-19].

La réactivité des particules intermétalliques  $Al_3Fe$  a été étudiée dans des milieux autres que les ions chlorures, par exemple un milieu d'ions sulfates [9]. Ainsi, des éprouvettes en alliage d'aluminium AA 6061 ont été immergées en milieu  $Na_2SO_4$  0,6M pendant 400 minutes. Les

micrographies obtenues par AFM de la surface d'un échantillon ne montrent aucune trace de corrosion à la surface du matériau après immersion dans ce milieu. Ces essais semblent donc montrer que la réactivité des particules intermétalliques  $Al_3Fe$  est énormément réduite en présence d'ions sulfates. Par ailleurs, K. Nisancioglu a étudié le comportement électrochimique des intermétalliques  $Al_3Fe$  dans une solution de NaOH à 0,1M [20]. Au cours du processus de corrosion, l'aluminium contenu dans les particules intermétalliques se dissout. Par conséquent, les particules intermétalliques s'enrichissent en fer. Cet auteur certifie que le fer s'oxyde et crée une couche protectrice  $Fe_3O_4$  qui inhibe la dissolution de la matrice d'aluminium adjacente aux particules intermétalliques.

Les aluminiums 1xxx contiennent en plus des particules intermétalliques  $Al_3Fe$  les particules intermétalliques  $Al_6Fe$  [21]. Ce dernier type n'est pas très différent du premier type de particules.

Toutefois, la présence de particules intermétalliques n'est pas nécessairement une condition pour la formation de corrosion par piqûres sur l'aluminium. Certaines études sur les mécanismes de formation de la corrosion par piqûres sur l'aluminium ont recherché les facteurs métallurgiques qui sont à l'origine de la corrosion par piqûres. Ces études de corrélation ont confirmé que les composés intermétalliques superficiels sont à l'origine des piqûres dans les alliages de provenance industrielles. Une étude avec de l'aluminium de haute pureté (99,99 %) a montré l'existence d'une bonne corrélation entre la localisation des piqûres et les lieux des joints de grains. Enfin une autre étude avec des monocristaux d'aluminium de haute pureté montre que la résistance à la corrosion par piqûres est meilleure, mais des piqûres se forment toujours. L'auteur de cette étude concluait que la corrosion par piqûres sur l'aluminium s'amorce aux points faibles de la couche d'oxyde qui sont au voisinage des particules intermétalliques superficiels dans les alliages industriels. La résistance à la corrosion par piqûres est améliorée avec de l'aluminium de haute pureté, mais le risque de corrosion par piqûres n'est pas complètement inexistant et ne permet pas d'éviter tout risque de corrosion par piqûres et de perforation sur feuilles minces (100 $\mu$ m). Ceci rend encore plus complexe le phénomène de la corrosion dans les aluminiums.

#### **III.4.1 Amorçage des piqûres**

La corrosion par piqûres des aluminiums de la série 1000 se produit essentiellement dans des milieux qui contiennent des chlorures, mais un agent oxydant doit obligatoirement être présent dans le milieu (c'est souvent l'oxygène dissous dans la solution). La corrosion par piqûres ne se produit pas sur un échantillon isolé dans une solution de chlorure complètement désaérée. Les principales étapes sont :

- l'absorption de Cl<sup>-</sup> dans les défauts de la couche d'oxyde ;
- la réduction lente de l'oxygène dissout aux sites cathodiques (la capacité de double couche se charge jusqu'à la rupture de passivité du film d'oxyde) ;
- la rupture de la couche passive aux points faibles, tels que les composés intermétalliques;
- l'oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de rupture.

### III.4.2 Propagation des piqûres

Pour les aluminiums de la série 1000, la réaction cathodique limite et contrôle le phénomène de corrosion par piqûres (amorçage et propagation). Un plus grand nombre de piqûres vont se former dans des composés intermétalliques cathodiques. Moins il y a d'éléments cathodiques (impuretés), meilleure est la résistance à la corrosion par piqûres. En l'absence de polarisation, seulement quelques piqûres vont se propager sur des échantillons isolés. Pendant la propagation, la teneur en chlorures Cl<sup>-</sup> des piqûres en cours de propagation augmente (parce que le transport du courant dans l'électrolyte est principalement assuré par le mouvement des ions les plus mobiles Cl<sup>-</sup>).

Dans cette solution concentrée en Cl<sup>-</sup>, une couche de complexe chlorurée se forme au fond des piqûres à la place de la couche passive. Cette couche de complexe soluble est une condition nécessaire à la poursuite de la propagation.

Les ions Al<sup>3+</sup> engendrés aux sites anodiques actifs vont s'hydrolyser dans le milieu neutre, ce qui consomme des ions OH<sup>-</sup> et rend l'intérieur de la piqûre acide, puis précipitent dans le milieu neutre externe en formant un volume important d'alumine au-dessus de la piqûre.

Les deux phénomènes, formant une solution agressive (acide et riche en chlorures) à l'intérieur des piqûres actives, contribuent à conserver l'activité des piqûres, pour cette raison on dit que le phénomène de corrosion par piqûres sur l'aluminium est un phénomène autocatalytique. Par contre, les bulles d'hydrogène, formées par l'auto corrosion de l'aluminium dans la piqûre au contact de la solution agressive, participent, avec la diffusion, à limiter la formation d'une solution agressive concentrée à l'intérieur des piqûres actives.

La propagation des piqûres s'arrête quand le courant de corrosion diminue et ne peut plus récidiver assez vite la couche de complexe chlorurée en fond de piqûres. Le complexe est alors dissous et échangé par la couche passive ; la solution agressive à l'intérieur de la piqûre va se diluer, c'est la fin de la propagation et la fin de la piqûre, la courbe de passivation ci-après montre le domaine de présence de piqûres et la relation entre le courant et la stabilité de la piqûre.

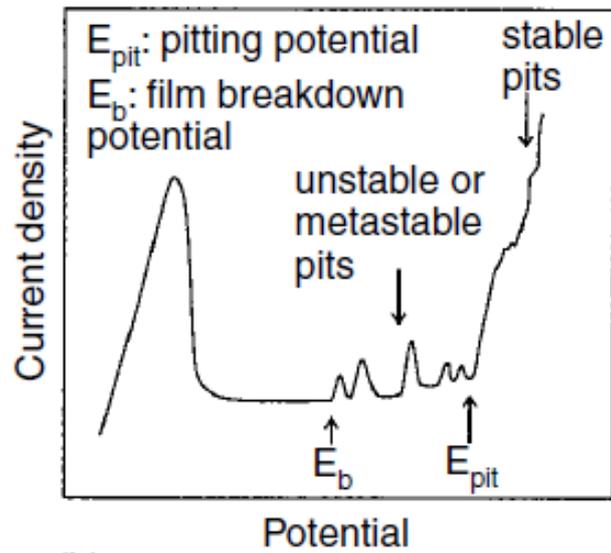


Figure III.6 : Courbe de passivation.

## Références

- [1] Thompson (G.E.), Doherty (P.E.) et Wood (G.C.). J. Electrochem. Soc. 129, 7, 1515-7 (1982).
- [2] J.M. Bryan, Chemistry and Industry, 1948.
- [3] R. T. Foley, Journal of The Electrochemical Society 129, 3, 1982, 464-467.
- [4] Brown R.H., Fink W.L., Measurement of irreversible potentials as a metallurgical research tool, Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1940, p. 1234, technical publication.
- [5] Burleigh T.D., Bovard F.S., Rennick R.C., Corrosion potential for aluminium alloys measured by ASTM G. 69, Corrosion, vol. 49, 1993, p. 683-685.
- [6] Christian Vargel, Translated by Dr. Martin P. Schmidt, Corrosion of aluminium, Edition Elsevier Ltd, 2004 (First published by Dunod, Paris 1999 (French Edition))
- [7] Edward Ghali, Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys Understanding, Performance, and Testing, Published by John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey Published simultaneously in Canada.
- [8] J. E. Hatch, Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. ASM International, Materials Park, OH, 1984.
- [9] H. Ezuber, A. El-Houd and F. El-Shawesh, A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater, Materials and Design, 29, 801-805, 2008.
- [10] J.O. Park, C.H. Paik, Y.H. Huang and R.C. Alkire, Influence of Fe-Rich Intermetallic Inclusions on Pit Initiation on Aluminum Alloys in Aerated NaCl, Journal of the Electrochemical Society, 146, 517-523, 1999.
- [11] J.O. Park, C.H. Paik and R.C. Alkire, Scanning Microsensors for Measurement of Local pH Distributions at the Microscale, Journal of the Electrochemical Society, 143, L174-L176, 1996.
- [12] W.C. Moshier, G.D. Davis and J.S. Ahearn, The corrosion and passivity of aluminum exposed to dilute sodium sulfate solutions, Corrosion Science, 27, 785-801, 1987.
- [13] R. Ambat, A.J. Davenport, G.M. Scamans and A. Afseth, Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium, Corrosion Science, 48, 3455- 3471, 2006.
- [14] W. Hüber and G. Wranglén, Current Corrosion Research in Scandinavia, Keskusitto, Helsinki, p.59, 1965.
- [15] O. Seri, The effect of NaCl concentration on the corrosion behavior of aluminum containing iron, Corrosion Science, 36, 1789-1803, 1994.

- [16] B. Zaid, D. Saidi, A. benzaid and S. Hadji, Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy, *Corrosion Science*, 50, 1841-1847, 2008.
- [17] B.W. Lifka, in *Corrosion Engineering Handbook*, edited by P. A. Schweitzer. Marcel Dekker, New York, 1996, pp. 996-106.
- [18] eFunda Temper Designations of Aluminium Alloys. Available at <http://www.efunda.com/Materials/alloys/aluminum/temper.cfm>.
- [19] D. Furrer et R. Noel, *Advanced Materials & Processes* 151, 59660 (1997).
- [20] K. Nisancioglu, Electrochemical Behavior of Aluminum-Base Intermetallics Containing Iron, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 69-77, 1990.
- [21] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corrosion Science* 41 (1999) 1743-1767.

## Liste des figures

<b>Figure III.1</b> : les différents types de la corrosion intergranulaire: (a) morphologie de la corrosion interdendritique dans le cas d'un alliage de fonderie, (b) La morphologie de la corrosion interfragmentaire dans une microstructure déformée et non recristallisée, et (c) corrosion intergranulaire dans une structure déformée et recristallisée (500X) .....	38
<b>Figure III.2</b> : Corrosion intergranulaire (intercristalline) .....	39
<b>Figure III.3</b> : Mesure du pH à proximité des précipités Al <sub>3</sub> Fe dans un alliage AA 6061.....	40
<b>Figure III-4</b> : Micrographies au MEB des états de surface suite à une polarisation anodique en milieu NaCl 5% massique (a) alliage Al-0,11Fe en massique (b) alliage Al-0,42Fe en massique (c) alliage Al-0,11Fe en massique (MEB-FEG) .....	41
<b>Figure III.5</b> : Les potentiels de piqûre de l'aluminium 99.99 % en poids en fonction de la concentration de chlorures.....	41
<b>Figure III.6</b> : Courbe de passivation.....	44

# **CHAPITRE IV : EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE SUR LA CORROSION ET LES REVETEMENTS**

## CHAPITRE IV : EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE SUR LA CORROSION ET LESREVETEMENTS

### IV.1 Introduction

De nombreux travaux dans le domaine de l'électrochimie (la corrosion et revêtements électrolytiques ou chimiques) ont introduit l'effet du champ magnétique sur la morphologie et la cinétique de la corrosion et de la déposition. Ces travaux ont ouverts une voie de recherche qui se fonde sur l'action du champ magnétique et qui représente une nouvelle discipline.

Bien sûr, pour appréhender proprement et objectivement les effets du champ magnétique il convient d'en analyser tous les phénomènes séparément et notamment de comparer dans les mêmes conditions les transferts de matière en l'absence et en présence du champ magnétique.

Le champ magnétique est devenu un paramètre intéressant pour l'étude des processus électrochimiques. Il peut être utilisé par exemple pendant l'électrodéposition (le revêtement électrolytique) pour accroître la vitesse de déposition ou pour modifier les propriétés physiques des dépôts.

Dans le cas des revêtements en présence du champ magnétique, deux aspects sont présents : l'électro-cristallisation-transfert et l'hydrodynamique-transfert. Les expériences dévoilent que les champs magnétiques peuvent agir sur ces aspects dans deux directions :

- 1) Ils permettent d'accroître le taux de transfert ;
- 2) Ils peuvent aussi agir sur l'homogénéité du dépôt et ceci représente une action bénéfique sur la qualité des dépôts.

Tous les travaux relatifs à l'action des champs magnétiques sur les processus de transfert de matière (magnéto-électrochimie) qu'ils soient d'aspect expérimental, théorique ou numérique, certifient l'existence d'un effet du champ magnétique. De ce fait, la recherche a avancé dans le but de comprendre les phénomènes se déroulant lors de la déposition en présence du champ magnétique. Toutefois, des questions restent sans réponses.

Sous champ, les ions dans la solution peuvent subir plusieurs forces. Ces forces peuvent être d'origine électromagnétique (Force de Laplace-Lorenz) ; elles sont alors contrôlées par la conductivité électrique de la solution. Elles peuvent être d'origine purement magnétique et font alors intervenir les lois de la nature physique des espèces électro-actives. L'action des forces magnétiques est importante pour les particules paramagnétiques. Ces forces proviennent de l'interaction du champ magnétique avec le gradient de susceptibilité magnétique qui coexiste avec les gradients de concentration au voisinage de l'électrode.

## **IV.2 Intérêt de l'utilisation du champ magnétique dans les revêtements**

Il est difficile de contrôler le transfert de matière dans les procédés électrochimiques. L'électrodéposition est en effet une activité industrielle importante et très compétitive, ce qui pousse les chercheurs à investiguer des domaines pouvant apporter une amélioration des techniques classiquement utilisées. Les tentatives effectuées sont très variées parmi celles-ci, l'utilisation d'un champ magnétique représente une des voies d'approche [1-6].

Les possibilités d'amélioration des processus de transfert de matière en électrochimie est fondée sur la compréhension et le contrôle de l'hydrodynamique des écoulements par les forces d'origine magnétique ou électromagnétique.

## **IV.3 Le champ magnétique**

Le champ magnétique est une grandeur physique générée par un déplacement de charges électriques (courant électrique) ou par la mitoyenneté d'un aimant dont la perméabilité magnétique est non nulle. Le champ engendré peut exercer une force sur d'autres charges électriques en mouvement ou sur des matériaux qui possèdent une susceptibilité magnétique non nulle [7]. Il influe sur le déplacement des particules chargées en leur changeant la trajectoire sans modifier l'intensité de leur vitesse. Il est ainsi utilisé pour modifier leur trajectoire dans les accélérateurs de particules [7].

En électrochimie, l'utilisation du champ magnétique est de plus en plus intéressante tant sur le transport de matière que sur les propriétés des différents revêtements métalliques ou non métalliques préparés par magnéto électrolyse (électrolyse réalisée en présence d'un champ magnétique appliqué sur toute ou une partie de la cellule d'électrolyse) [7].

## **IV.4 Les phénomènes magnétiques dans la matière**

### **IV.4.1 La susceptibilité magnétique**

Les substances magnétiques représentent les milieux susceptibles de s'aimanter en présence d'un champ magnétique, c'est-à-dire que celles-ci ont le pouvoir de créer un champ magnétique propre en présence d'un champ magnétique externe. D'après leurs propriétés magnétiques, ces composés magnétiques se divisent en trois groupes principaux de types: diamagnétiques, paramagnétiques et ferromagnétiques. L'aimantation  $M$  est la réponse d'un matériau magnétique à la présence d'un champ magnétique, elle est donnée par :

$$M = \mu H \quad (\text{IV.1})$$

**CHAPITRE IV : EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE SUR LA CORROSION ET LES  
REVETEMENTS**

H étant l'intensité du champ magnétique imposé.

La constante de proportionnalité est un nombre sans dimension appelé "susceptibilité magnétique spécifique" du matériau.

Les paramagnétiques acquièrent une faible aimantation dirigée dans le sens du champ H donc leurs susceptibilité ( $> 0$ ). Les substances diamagnétiques acquièrent une très faible aimantation dirigée en sens inverse de H ( $< 0$ ). Les matériaux ferromagnétiques sont des substances jouissant de propriétés magnétiques particulières.

Il est possible de ramener les susceptibilités magnétiques à l'unité de masse. Entre la susceptibilité massique  $\chi_m$  (susceptibilité spécifique par gramme) et la susceptibilité en volume on a la relation :

$$\chi_m = \chi / \rho \quad (\text{IV.2})$$

Où  $\rho$  est la densité.

On définit également une susceptibilité molaire qui s'exprime en  $\text{m}^3/\text{mol}$  suivant la relation :

$$\chi_M = \chi_m M \quad (\text{IV.3})$$

La susceptibilité paramagnétique est inversement proportionnelle à la température absolue. On appelle constante de CURIE la constante de proportionnalité C relative à une mole de matière :

$$\chi_M = C / T \quad (\text{IV.4})$$

Cette loi est suivie rigoureusement par l'oxygène gazeux, les sels minéraux en solution et certains solides. Ce sont des corps paramagnétiques parfaits. La constante de Curie [8] est définie dans la théorie de Langevin par :

$$C = \frac{\mu_0^2 N_v \mu_m^2}{3k} \quad (\text{IV.5})$$

$N_v$ , le nombre de moments par unité de volume

$\mu_m$ , le moment magnétique,

k, constante de Boltzmann,

$\mu_0$ , perméabilité du vide  $\mu_0 = 4 \cdot 10^{-7}$  H/m.

Cette théorie néglige complètement l'influence des moments magnétiques les uns sur les autres. Il faut rappeler que les susceptibilités des corps paramagnétiques et diamagnétiques étant

Toujours extrêmement faibles, leur polarisation magnétique l'est aussi et le champ démagnétisant y est par suite négligeable.

#### **IV.5 Les différents comportements magnétiques**

La matière est formée de noyaux et d'électrons. Ce sont les mouvements de ceux-ci qui sont à l'origine des propriétés magnétiques des corps [9].

A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il est porteur d'un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit non magnétiques ou magnétiques. On différencie les principaux types de comportements magnétiques :

➤ **Diamagnétisme**

Il caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques ; leur aimantation, induite par champ, est très faible et opposée à ce dernier.

La susceptibilité magnétique, pratiquement indépendante du champ et de la température, est négative et habituellement de l'ordre de  $10^{-5}$ . Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Exemple : l'eau, le chlorure de sodium, le quartz, la majorité des composés minéraux et pratiquement tous les composés organiques.

➤ **Paramagnétisme**

Il provient des moments magnétiques permanents portés par la totalité ou par une partie des atomes. En absence de champ magnétique, ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent avoir librement une orientation dans n'importe quelle direction. Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît. Notons que l'aimantation d'une masse donnée de substance paramagnétique à une température définie est proportionnelle au champ imposé, et le coefficient d'aimantation est inversement proportionnel à la température absolue.

A la température ambiante, la susceptibilité est assez faible et de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$ .

Exemple : Al, Na, NiSO<sub>4</sub>, CuCl<sub>2</sub>

➤ **Ferromagnétisme**

Les substances ferromagnétiques sont caractérisées par les valeurs considérables que peut prendre leur polarisation magnétique, qui en outre, varie indépendamment du champ et persiste plus au moins après la suppression de celui-ci. Il en résulte que les phénomènes d'aimantation induite sont plus complexes dans les corps que ceux induit par les corps diamagnétiques ou

paramagnétiques et que l'on peut obtenir, à l'aide des espèces ferromagnétiques, de fortes inductions et de fortes aimantations permanentes, ayant d'importantes applications.

Les ferromagnétiques, dont Certains métaux : le fer, le nickel, le cobalt, le gadolinium, le dysprosium, la plus part de leurs alliages, y compris les aciers et certains de leurs composés comme la magnétite  $Fe_3O_4$ . Mais, il existe aussi des combinaisons ferromagnétiques d'éléments non ferromagnétiques, telles que les composés du manganèse et du chrome (comme par exemple 75% de Cu, 14% de Mn, 10% de Al). On peut remarquer qu'inversement, certains composés d'éléments ferromagnétiques, par exemple l'alliage  $(Fe_{0,68}Ni_{0,32})$ , ne sont pas ferromagnétiques mais paramagnétiques.

Le ferromagnétisme n'existe que dans les corps à l'état condensé ; il n'est donc pas une propriété atomique ou moléculaire comme le diamagnétisme ou le paramagnétisme mais résulte d'une interaction entre les atomes d'une même structure cristalline.

Cette interaction représente l'état ordonné, constitué d'une orientation parallèle (ferromagnétisme) ou un état d'orientation antiparallèle (antiferromagnétisme) des moments magnétiques de spin des atomes voisins dans le réseau cristallin qui représente un état stable quant à l'énergie du système d'électrons dans le cristal.

Les ferrimagnétiques ; ce sont des substances caractéristiques semblables à celles des substances ou matériaux ferromagnétiques; à part que pour celles-ci l'aimantation est spontanée et elles présentent de l'hystérésis. A l'état ordonné, ces matériaux sont constitués de deux types de dipôles (de moments magnétiques différents) disposés de façon antiparallèle. Il en résulte une aimantation médiane entre les corps ferromagnétiques et les corps antiferromagnétiques.

#### **IV.6 Forces agissant sur un corps aimantable se trouvant dans un champ magnétique**

On peut calculer dans chaque cas les forces et les couples sur une substance en prenant en considération le type d'aimantation de la substance et l'uniformité du champ magnétique imposé.

- Pour les substances diamagnétiques ou paramagnétiques :

Un champ magnétique uniforme n'exerce aucune force et aucun couple sur un corps diamagnétique ou paramagnétique puisque le moment magnétique est continuellement parallèle au champ magnétique.

Par contre dans un champ magnétique non uniforme, un corps sphérique de substance isotrope est soumis à une force [10]. Si le corps n'a pas une forme voisine de la forme sphérique, il est possible qu'il soit soumis à un couple dans un champ magnétique non uniforme.

Enfin, si la substance, bien que de forme régulière, est anisotrope, la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  peut aussi être anisotrope. Si l'échantillon est libre de changer son orientation, il le fait même dans un champ uniforme, de manière à ce que la direction de susceptibilité maximale (en valeur absolue) coïncide avec les lignes du champ pour un corps paramagnétique et perpendiculaire à celle du champ pour un corps diamagnétique.

➤ Pour les corps ferromagnétiques :

Quelque soit le type du champ magnétique imposé, uniforme ou non, les propriétés ferromagnétiques font que la substance ferromagnétique est toujours soumise à une force dépendant du gradient du champ appliqué et un champ magnétique induit non uniforme est créé.

## **IV.7 Conséquences du champ magnétique en électrochimie**

Plusieurs chercheurs [11-15] ont travaillé ces dernières années, dans le but d'expliquer certains effets du champ magnétique au sein de la solution, à l'interface électrode-solution ainsi que les transformations morphologiques engendrées sur la corrosion et les dépôts ou revêtements électrolytiques.

Chaque configuration d'électrode vis-à-vis d'un champ magnétique imposé correspond à un effet spécifique sur le transfert de matière, la corrosion et le dépôt électrochimique. Les travaux théoriques de T. Z. Fahidy [16] ont mis en place un bilan général sur ces conséquences possibles du champ magnétique sur les phénomènes observés en électrochimie. Ils proposent un modèle physique qui regroupe les équations fondamentales de la magnéto-électrochimie.

### **IV.7.1 Principaux éléments de l'électrochimie**

L'électrochimie est l'étude des structures des milieux contenant des espèces conductrices en solution et des phénomènes ayant lieu aux interfaces entre ces électrolytes ou bien entre un milieu conducteur électronique (un métal par exemple) et un électrolyte.

#### **IV.7.1.1 La double couche électrochimique**

À l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution appelée double couche électrique, celle-ci possédant des propriétés différentes de celles de la solution. La différence de potentiel entre la surface chargée (électrode métallique par exemple) et la solution permet un transport de charge au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charge en surface de l'électrode et à son entourage dans la solution.

La charge existant dans le conducteur métallique est due à un excès ou un déficit d'électrons, dans une zone d'épaisseur très faible ( $< 0.01$  nm) se trouvant à la surface du métal. Du côté de la solution, la couche compacte est appelée couche de Helmholtz ou couche de Stern, son épaisseur est de quelques dixièmes de nanomètres, contenant des molécules de solvant orientées au

contact du métal et parfois certaines espèces (ions ou molécules) spécifiquement adsorbées sur l'interface. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne de Helmholtz (PIH) (Figure IV.1). Les ions non spécifiquement adsorbés sont solvatés et ne peuvent s'approcher de la surface à une distance inférieure au rayon de leur sphère de solvation. Le plan qui passe par le centre des ions non spécifiquement adsorbés les plus proches de la surface de l'électrode est nommé plan externe de Helmholtz (PEH). Du fait de leur déplacement brownien, les ions non spécifiquement adsorbés sont mobiles et ne sont pas fixes dans le plan de Helmholtz, et leur distribution près de l'électrode découle de la compétition entre les interactions électrostatiques qui les attirent dans la direction de l'interface et l'agitation thermique qui tend à les éloigner de la surface du métal et qui les dispersent dans la solution. Ces interactions font que les concentrations en ions près de l'interface est différente de celle qui sont loin de l'électrode (au sein de la solution). Cet excès d'ions est situé dans une couche stationnaire près de l'électrode, nommée couche diffuse, son épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

Dans le cas le plus simple d'une solution aqueuse ne contenant qu'un électrolyte symétrique (anions et cations de même charge), l'épaisseur de la couche diffuse est égale à la longueur de Debye  $D$  :

$$D = \left[ \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot RT}{2zF^2 C_z} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.6})$$

É  $R$ , la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),

É  $T$ , la température (Kelvin),

É  $\epsilon_r$ , la permittivité relative de la solution,

É  $\epsilon_0$ , la constante diélectrique du vide (8,854187×10<sup>-12</sup>F/m)

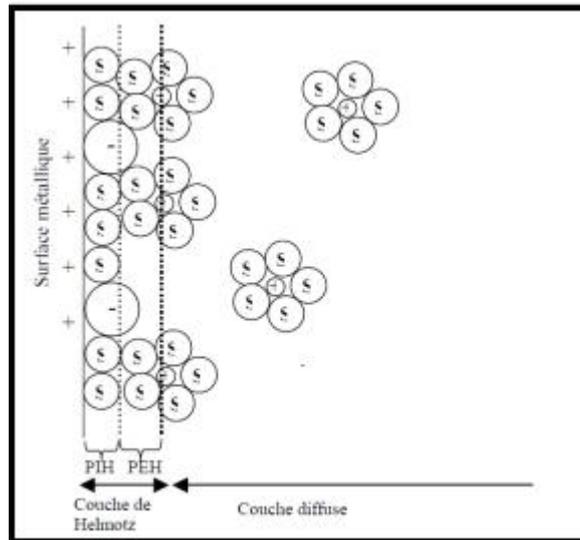
É  $z$ , le nombre de charge de l'anion et du cation,

É  $F$ , la constante de Faraday (96484,5 C. mol<sup>-1</sup>)

É  $C_s$ , la concentration équivalente en électrolyte au sein de la solution.

L'ensemble, couche de Helmholtz (couche compacte) + couche de Gouy-Chapman (couche diffuse), constitue la double couche électrochimique (selon le modèle théorique de Stern) [17]. La charge de cette interface est donc tout à fait semblable à celle d'un condensateur plan. Les capacités de tels systèmes (électrodes de quelques cm<sup>2</sup> de surfaces) sont de l'ordre du nano ou picofarad et les différences de potentiels de quelques volts au plus de sorte que le transfert effectif de charge, nécessaire pour créer la différence de potentiel est extrêmement faible de l'ordre du nano ou pico coulomb.

On voit donc que le transport de charges n'engage qu'un transfert de matière minime (1 Coulomb représente environ  $10^{-5}$  moles de charge élémentaire). Ce transfert est donc absolument négligeable dans le bilan total d'électroneutralité des deux phases.

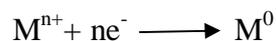


**Figure IV.1 :** Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution.

Les molécules de solvant sont marquées d'un « S », les anions " - " et les cations " + ".

#### IV.7.2 Le transfert de charge

Dans le cas d'un dépôt métallique ou d'une corrosion (par exemple une dissolution) réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation suivante, mais dans le cas de la dissolution c'est l'équation inverse qui se déroule :



$M^{n+}$ , l'ion métallique,

n, la charge de l'ion métallique,

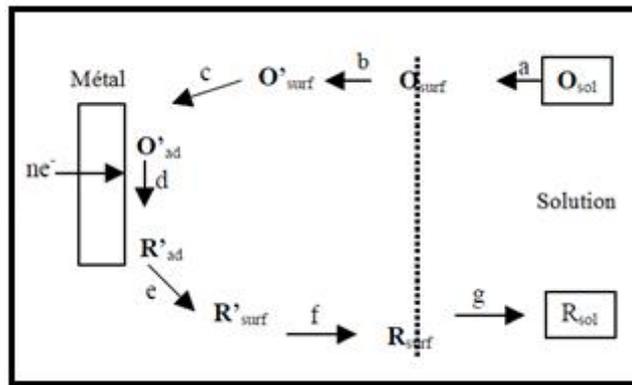
$e^{-}$ , l'électron.

Le transfert de charge au cours de l'électrocrystallisation ou de l'électrodissolution correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de Helmholtz) de la solution (l'électrolyte). Cette réaction électrochimique est caractérisée par une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  tel que la valeur de  $R_{tc}$  indique la facilité avec laquelle se produit le transfert électronique de  $M^{n+}$  vers l'électrode ou le contraire : plus le transfert est facile plus  $R_{tc}$  (la résistance de transfert de charge) est faible et dans ce cas la réaction électrochimique est rapide, et si la résistance de transfert de charge est importante la réaction

électrochimique est lente. A ce phénomène de transfert de charge sera toujours associée la capacité de double couche,  $C_{dc}$ .

Comme les  $n$  électrons ne sont pas transférés en une seule étape, cette équation ne décrit naturellement pas le mécanisme microscopique du transfert de charge entre le métal et les espèces adsorbées [18].

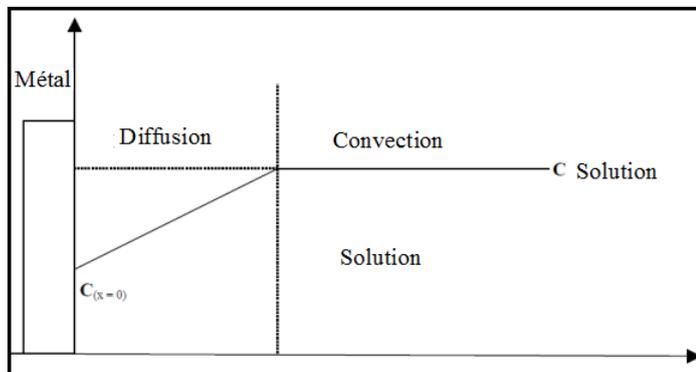
Les réactions électrochimiques aux interfaces sont complexes et font intervenir plusieurs étapes qui se suivent. Le schéma de la Figure (IV.2) donne un exemple du processus réactionnel intermédiaire intervenant dans une réaction électrochimique où les deux espèces, réactif et produit, sont solubles.



**Figure IV.2 :** Processus réactionnels intermédiaires dans une réaction électrochimique où les deux espèces, réactif et produit, sont solubles.

#### IV.7.2.1 Le transport de matière dans le système électrochimique

En plus de la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent être engendrées et contrôler le déplacement des espèces vers l'interface métal solution. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion (Figure IV.3). Souvent, l'un des trois modes est prioritaire sur les autres, ceci permet de simplifier l'étude du phénomène de transport de matière.



**Figure IV.3 :** Profil de concentration stationnaire dans le modèle de la couche de Nernst.

➤ **La migration**

On nomme migration le mouvement des espèces chimiques sous l'effet du champ électrique. Au sein de la solution électrolytique, la migration garantit le passage du courant électrique pendant l'électrolyse et c'est pour cela qu'il est essentiel d'avoir en solution des espèces de grande conductibilité électrique si on veut accroître ce courant.

Lorsque la solution électrolytique est légèrement concentrée en espèces électroactives, l'électrolyte support garantit le transport des espèces à proximité des électrodes ; c'est très souvent le cas des études fondamentales.

➤ **La diffusion**

La diffusion apparaît comme le résultat de l'insuffisance d'homogénéité de la composition d'un système, ceci dit dans le cas où différentes portions de ce système renferment soit des corps différents, soit les mêmes corps mais en proportions différentes.

Lorsqu'une réaction se produit à l'interface entre le métal et la solution, la transformation des réactifs et l'apparition concomitante de produits à la surface du métal créent naturellement des différences de concentrations dans une zone voisine de la surface du métal : la concentration d'une espèce électroactive change en fonction de la distance du métal. Le gradient de concentration qui en découle rend dominant le transport de matière par diffusion dans la région proche métal appelée couche limite de diffusion d'épaisseur .

Les autres espèces existantes en solution qui ne participent pas dans la réaction subissent également une modification relative beaucoup plus faible afin de garantir la neutralité de la solution dans la couche de diffusion.

➤ **La convection**

La convection d'un fluide correspond au déplacement pris par ce fluide sous l'influence des variations de certains facteurs :

- La convection libre ou naturelle : apparaît lorsque le mouvement en question n'est pas provoqué par une dépense d'énergie mécanique (agitation, pompageí .) mais par des changements locaux de la masse volumique, qui peuvent résulter des changements locaux de température, et surtout des différences de concentration résultant des réactions comme nous l'avons vu ci-dessus.
- La convection forcée : apparaît lorsque le fluide est agité ou mis en mouvement par un dispositif contrôlé par l'extérieur comme une électrode tournante, ou bien champ magnétiqueí

La convection par le mouvement qu'elle engendre dans la solution, augmente le déplacement des espèces électroactives vers la surface du métal ayant pour conséquence de confiner le gradient de concentration près de la surface du métal (Figure IV.3). La conséquence de la convection est l'augmentation du courant diffusionnel.

#### **IV.8 Effet du champ magnétique sur les phénomènes d'interfaces**

L'étude de l'effet du champ magnétique sur la cinétique électrochimique de transfert de charge a donné en général des résultats contradictoires.

L'étude de Kelly [19] montre que le champ magnétique influe sur la cinétique d'oxydation et de réduction des espèces chimiques en provoquant une différence de potentiel additionnelle, ce qui conduit à un changement de l'équation de Butler-Volmer.

E. Tronel-Peyroz et A. Olivier dans leurs travaux [12,15] ont lié cette d.d.p aux effets transverses observés dans une cellule d'électrolyse pour laquelle on applique un champ magnétique. En effet, il y a formation d'un gradient de concentration perpendiculaire au champ magnétique appliqué et à la direction du courant d'électrolyse ce qui mène à l'apparition d'une d.d.p en régime stationnaire.

Par contre Noninski [20], en fondant ses travaux sur les effets transitoires observés sur les courbes densités de courant-surtension, avec l'application d'un champ magnétique, a montré l'effet du champ magnétique appliqué sur le phénomène de transfert de charge. Ses résultats ont été débattus par plusieurs chercheurs particulièrement sur le changement de la surface durant le processus de revêtement (dépôt) qui provoque par conséquent des artefacts.

En conclusion et pour les travaux fait dans ce domaine, parmi ceux-ci ceux que nous avons cité, et du fait de la non existence de la linéarité du système d'équations et du fort couplage entre les variables, il est souvent pénible d'obtenir des solutions analytiques justes.

Par conséquent, la majorité de ces travaux fournissent des expressions semi empiriques ou empiriques sous la forme d'une dépendance entre la densité de courant limite de diffusion  $j_L$ , le champ magnétique  $B$  et la concentration  $C$  de l'espèce électroactive. Les expressions sont souvent proposées sous la forme suivante :

$$j_L = k B^a C^b \quad (IV.7)$$

Les valeurs des constantes  $a$ ,  $b$  et  $k$  sont caractéristiques à chaque configuration.

### IV.9 La force de Lorentz en électrochimie

La force électromagnétique est responsable des phénomènes de convection MHD classique. Cette force est générée par l'interaction du champ magnétique  $B$  avec une densité de courant électrique. Par rapport à des procédés électrochimiques elle s'exprime sous la forme :

$$F_L = j \times B \quad (IV.8)$$

Dans laquelle les notations suivantes ont été utilisées :

$F_L$ : Force de Lorentz (N/m<sup>3</sup>)

$J$  : Densité de courant électrique (A/m<sup>2</sup>)

$B$  : Champ magnétique (T)

Si le système électrochimique est sous le mode diffusionnel (limite diffusionnelle), la densité de courant (équation (8)) est égale à  $j_L$  (densité de courant limite).

### IV.10 Les dépôts en présence d'un champ magnétique

Les résultats de Chiba et al [21-23], ont montré l'existence d'une inhibition des dendrites pour les dépôts de zinc et d'étain. Des résultats similaires ont été annoncés par Mogi et al, [24-25], en utilisant des champs magnétiques de grandes intensités pour l'étude de la croissance dendritique dans les métaux et dans les polymères.

L'étude menée par P.Fricotaux [26] sur l'électrodéposition du cuivre en présence d'un champ non intense n'a révélé aucun changement sensible de la texture des dépôts autre que celle résultant d'un phénomène de convection classique par agitation mécanique. De même le travail de O.Devos [27], par observation au microscope électronique à balayage des dépôts de Ni réalisés en solution de Watts pure ou en présence d'un inhibiteur organique, n'avait remarqué qu'une modification de l'orientation cristalline due à l'augmentation par l'apport convectif MHD des espèces inhibitrices à l'électrode de travail. Il a aussi observé, un changement de la forme des cratères de bulles d'hydrogène sur le dépôt de Ni. Ceci implique que la présence d'un champ magnétique a des conséquences sur les dépôts.

Des transformations remarquables de la forme des cristallites et de la surface du dépôt ont été observées par Coey et al et G. Hindset al [28-29] sur la déposition du cuivre en présence d'un champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail. Il a été constaté aussi que la présence de la force électromagnétique influe sur l'épaisseur des dépôts, celle-ci les rend plus épais et moins rugueux.

#### **IV.11 Influence du champ magnétique sur le transport de matière**

Plusieurs travaux expérimentaux ont observés l'action du champ magnétique sur le transport de matière et de nombreux résultats cités dans le paragraphe précédant relient le transport de matière à l'effet convectif. Cette action conduit à l'accroissement des courants limites pour les systèmes régis par le transport de matière. Plusieurs travaux ont été faits dans le but d'approcher une loi d'évolution du courant limite en fonction des différents paramètres tels que l'intensité du champ magnétique B, la concentration de l'électrolyte, etc.

Aogakiet al. [30] sur une cellule permettant la visualisation, ont mis en évidence l'existence d'un réel transport convectif par un champ de force paramagnétique.

En tenant compte des forces mises en jeu qui sont liées à la géométrie de la cellule électrochimique (la disposition des électrodes de la cellule et leurs orientations) et à la direction du champ magnétique deux situations doivent être examinées de près dans le cas où le champ magnétique appliqué est uniforme :

- 1- les lignes du champ magnétique sont perpendiculaires aux lignes du courant électrique, c'est le cas où le champ magnétique est parallèle à une électrode de travail plane.
- 2- Les lignes du champ magnétique sont parallèles aux lignes du courant électrique et, dans ce cas, le champ magnétique est perpendiculaire à l'électrode de travail.

## Références

- [1] R. A. Tacke and L. J. J. Janssen, Applications of magneto electrolysis, J. Applied Electrochemistry, 25 (1995) 1 (review).
- [2] P. R. Aogaki, K. Fueki and T. Makaido, Diffusion process in viscous flow of electrolyte solution in magnetohydrodynamic pump electrodes, Denki Kagaku, 44 (1976) 89.
- [3] J-P. Chopart, Approche microscopique des processus interfaciaux à une électrode sous contrôle magnéto-électrochimie, Doctorat d'état, Reims, (1998)
- [4] O. Devos, Contribution à l'étude de l'électrodéposition métallique sous champ magnétique : Analyses stationnaire et dynamique, Thèse Université de Reims, URCA (1997)
- [5] R. Aogaki, K. Fueki and T. Makaido, Application of magnetohydrodynamic effect to the analysis of electrochemical reactions, Denki Kagaku, 43 (1975) 504-514.
- [6] O. Aaboubi, Etude de l'influence du champ magnétique sur les phénomènes de transport de masse en électrochimie: impédance magnéto-électrochimique, Thèse Université de Reims, (1991)
- [7] L. Rabah, Convection par gradient de susceptibilité magnétique : Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer, Thèse Université de Reims, (2007).
- [8] R C. O'Handley, Modern magnetic materials, Eds John Wiley and Sons, Inc. 2000.
- [9] G. Bruhat, Electricité, Eds Masson, 1967, Paris.
- [10] P. Fleury, J.P. Mathieu. Electrostatique courants continus magnétisme Eds Eyrolles, 1967.
- [11] S. Mohanta, T.Z. Fahidy, Can. J. Chem. Eng, 1972, 50, 248.
- [12] E. Tronel-Peyroz, Etude des effets de température galvanomagnétiques transverses dans les solutions aqueuses électrolytiques, thèse doctorat, 1978, Reims (France).
- [13] R. Aogaki, K. Fueki, T. Makaido, DenkiKagaku, 1975, 43, 509.
- [14] E. Z. Gak Soviet Electrochemistry, 1967, 3, 75.
- [15] A. Olivier, thèse d'Etat, 1979, Reims.
- [16] T. Z. Fahidy, Magneto electrolysis, Journal of applied electrochemistry, 13 (1983)
- [17] B. Trémillion. Electrochimie analytique et réactions en solution, Eds Masson, 1993.
- [18] C. Amatore. Physical electrochemistry, Eds Rubinstein, Marcel Dekker: New york, 1995.
- [19] E. J. Kelly, J. Electrochem. Soc, 1977, 124 (7), 987.
- [20] V. C. Noninski, Electrochim. Acta, 1997, 42, 251.
- [21] A. Chiba, K. Kitamura, T. Ogawa, Surf. Coat Technol, 1986, 27, 83.
- [22] A. Chiba, A. Hosokwa, T. Ogawa, Surf.Coat. Technol, 1986, 27, 131.
- [23] A. Chiba, T. Niimi, H. Kitayama, T. Ogawa, Surf .Coat.Technol, 1986, 29, 347.
- [24] I. Mogi, M. Kamiko, J. Cryst. Growth, 1996, 166, 276.

- [25] I. Mogi, K. Watanabee, M. Motokawa, Synth.Met, 1998, 101, 33.
- [26] P. Fricoteaux, thèse, 1991, Reims.
- [27] O. Devos, thèse, 1997, Reims.
- [28] J. M. D. Coey, G. Hinds, M. E. G. Lyons, Europhys. Lett, 1999, 47 (2), 267.
- [29] G. Hinds, F. E. Spada, J. M. D. Coey, T. R. Ni Mhiocham, M. E. G. Lyons, J. Phys. Chem, B, 2001, 105, 94.
- [30] R. Aogaki et al, a new flow type cell by the application of magnetic microfluidic chip, J. Solid State Electrochem, (2007) 11:757-762.

### Liste des figures

- Figure IV.1 :** Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution. Les molécules de solvant sont marquées d'un « S », les anions " -" et les cations " + " ..... 56
- Figure IV.2 :** Processus réactionnels intermédiaires dans une réaction électrochimique où les deux espèces, réactif et produit, sont solubles ..... 57
- Figure IV.3 :** Profil de concentration stationnaire dans le modèle de la couche de Nernst ..... 57

**CHAPITRE V :  
TECHNIQUES ET  
PROCEDURES  
EXPERIMENTALES**

## CHAPITRE V : TECHNIQUES ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales mises en œuvre, dans le but :

- Observer la morphologie et la cinétique de corrosion de l'aluminium 1370 en présence et en absence d'un champ magnétique de faible intensité,
- De déposer des couches de nickel par la voie chimique et électrochimique sur l'aluminium 1370 en présence et en absence d'un champ magnétique de faible intensité.
- Caractériser la réponse à la corrosion des couches de nickel élaborées par voie chimique et électrochimique.
- Caractériser par voie de microdureté le substrat (l'aluminium 1370) et les couches de revêtements de nickel.

### V.I Matériau pour le substrat

#### V.I.1- Le Substrat

Le substrat est un fil en aluminium de nuance AA1370, de diamètre de 2 mm, obtenu par tréfilage, ce matériau est de provenance industrielle, la dernière opération qu'il subit dans l'industrie est le tréfilage. Ce matériau est un aluminium de pureté industriel dont la composition chimique en masse est donnée par le **Tableau V.1**.

**Tableau V.1** : Composition chimique de l'aluminium étudié.

Al	Fe max	Si max	Cu max	Zn max	Ti max	V max	Ga max	Mg max	Mn max	Cr max	B max
99.70	0,25	0,10	0,020	0,040	0,020	0,020	0,03	0,020	0,010	0,010	0,020

#### V.I.2 Surfaces étudiées

Pour étudier la corrosion du fil d'aluminium 1370 et pour déposer le nickel par la voie chimique et électrochimique nous avons utilisé les deux surfaces suivantes :

- La section du fil ;
- La surface centrale longitudinale.

### **V.I.3 Le bain du nickelage**

Pour le nickelage chimique et électrolytique nous avons utilisé le bain de WATTS que nous avons modifié :

Le bain de WATTS non modifié est comme suit :

**Tableau V.2 :** Bain de WATTS non modifié.

<b>Composant</b>	<b>Concentration (g/l)</b>
Sulfate de nickel (NiSO <sub>4</sub> , 6 H <sub>2</sub> O)	260
Chlorure de nickel (NiCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O)	30
Acide borique : H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20

Le bain de WATTS modifié est représenté par le tableau qui suit :

**Tableau V.3 :** Bain de WATTS modifié.

<b>Composant</b>	<b>Concentration (g/l)</b>
Sulfate de nickel (NiSO <sub>4</sub> , 6 H <sub>2</sub> O)	260
Chlorure de nickel (NiCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O)	30
Acide perborique : H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	20

#### **V.I.3.1 Nickelage Chimique**

Le nickelage chimique est un procédé de déposition en solution aqueuse qui permet, sans apport externe de courant, de déposer le nickel sur tous les métaux usuels utilisés.

Le dépôt chimique a été effectué à la température de 25°C dans le bain de WATTS modifié comme il a été cité ci-dessus. La durée de ce nickelage est de 24 heures. Ce bain est un bain oxygéné. Le pH de ce bain est égal à 4,32.

#### **V.I.3.2 Nickelage électrolytique**

Le dépôt électrolytique a été effectué dans le bain modifié de WATTS ce bain est oxygéné, la température de dépôt électrolytique est de 56±1°C et lors de l'opération de dépôt électrolytique aucune agitation n'a été effectuée.

Des mesures au cours du temps du pH de ce bain ont été prises, ces mesures ont indiquées un pH aux alentours de 4,32.

L'observation de l'adhérence est effectuée pour comprendre les liaisons entre le revêtement et le substrat.

#### V.1.4 La cellule de Nickelage électrolytique

Le montage électrolytique utilisé pour l'électrolyse comporte trois parties essentielles: Une source de courant continu pour procurer l'énergie nécessaire à la réaction. Deux électrodes (la cathode et l'anode) et un électrolyte.

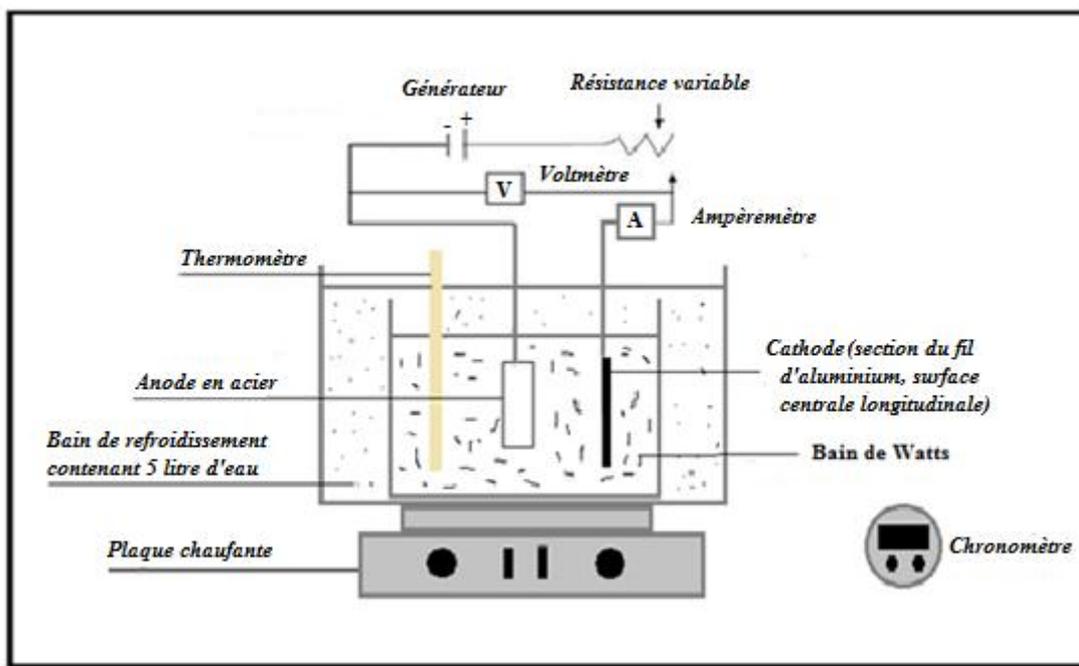


Figure V.1 : Cellule de dépôt électrolytique.

#### V.1.5 Solution de corrosion

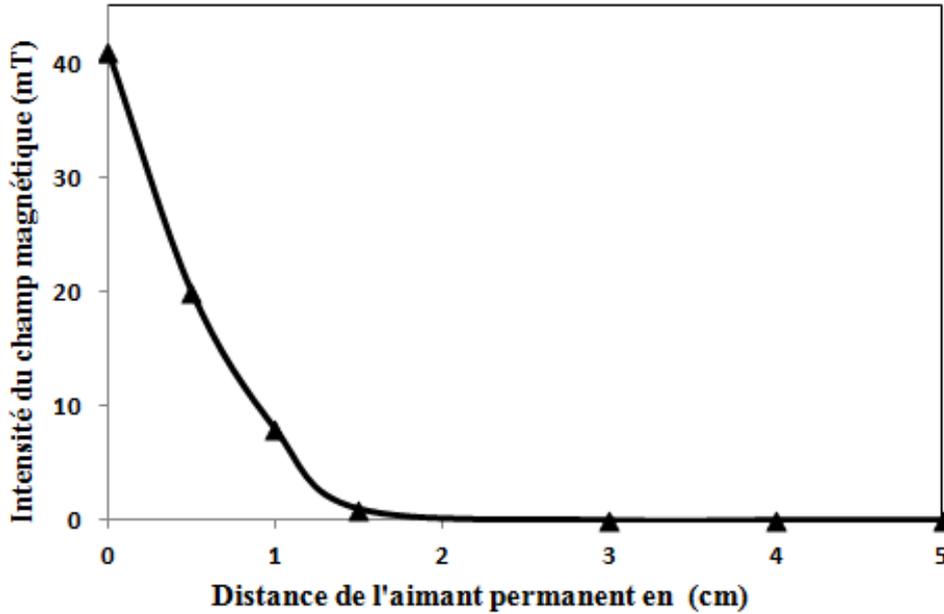
La corrosion du substrat et du dépôt a été effectuée dans une solution de NaCl d'une concentration de 0,3% de NaCl. La solution représentant le milieu corrosif (solution de 0,3% NaCl est préparée à partir de chlorure de sodium solide de pureté 99,9%. Cette solution est oxygénée.

#### V.1.6 Le Champ Magnétique

La corrosion et le dépôt du nickel ont été effectués en présence et en absence d'un champ magnétique d'un aimant permanent sous la forme d'un anneau, la valeur du champ magnétique de cet aimant est de 41 mT. Cette valeur est celle du champ à une distance de 0 cm. Pour une distance supérieure à 0 cm la valeur du champ diminue graduellement avec l'augmentation de la distance. La (Figure (V.2)) montre l'évolution de la valeur du champ magnétique en fonction de la distance du champ.

Sachant que l'aimant a été collé sur les électrodes, c.-à-d. collé à la surface de l'enrobage des échantillons (pour la corrosion et pour le dépôt du nickel). De ce fait la surface du substrat et la surface externe de l'aimant partagent le même plan, dans le cas où l'aimant sous la forme de

l'anneau est parallèle à la surface de corrosion ou de dépôt. Dans le cas où la surface du dépôt est perpendiculaire à la surface de l'aimant sous forme de l'anneau, la surface externe de l'anneau est perpendiculaire à la surface de corrosion ou de dépôt (**Figure (V.3)**).



**Figure V.2 :** Evolution du champ magnétique en fonction de la distance de l'aimant.



**Figure V.3 :** a) aimant positioné perpendiculairement à la section du fil, b) aimant positioné parallèlement à la section du fil.

Dans la (**Figure V.2. (a)**) le vecteur du champ magnétique est perpendiculaire à la section du fil, dans la (**Figure V.2. (b)**) le vecteur du champ est parallèle à la section du fil.

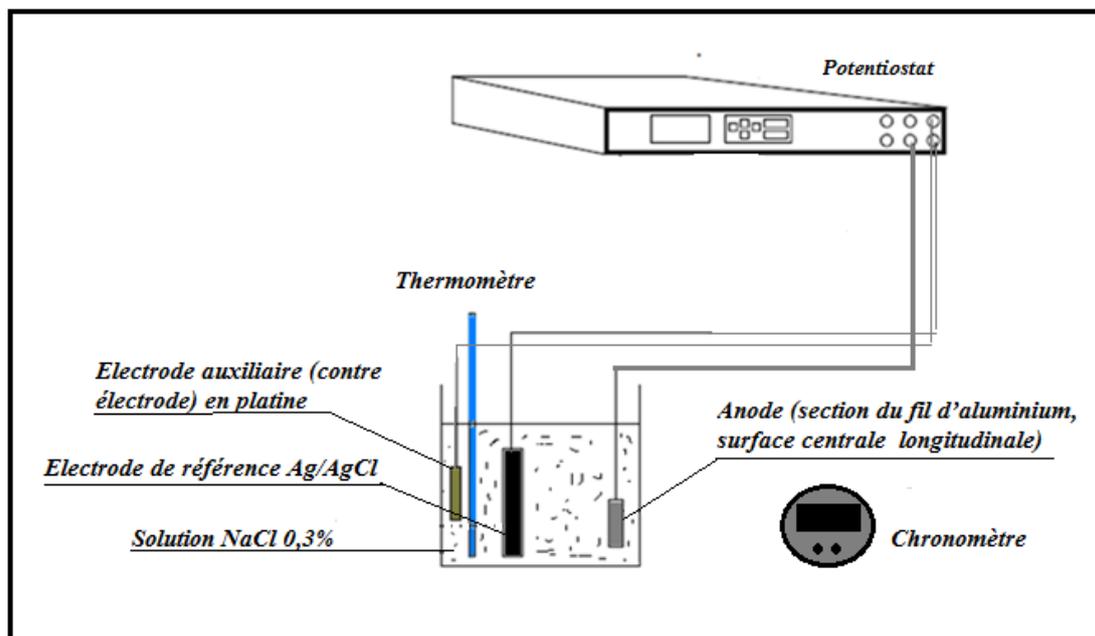
Dans les deux situations on est le plus proche possible du centre de l'aimant.

### **V.1.7 La cellule de corrosion**

L'étude de la sensibilité à la corrosion localisée ou généralisée des matériaux et la compréhension des mécanismes de corrosion de ces matériaux sont basées sur la mise en œuvre de techniques électrochimiques stationnaires conventionnelles. La cinétique de la corrosion est effectuée sur le fil en aluminium de provenance industrielle et les couches de dépôt de nickel (dépôt chimique et électrolytique), par des essais d'immersion durant 24 heures dans la solution de NaCl de concentration (0.3%).

Les techniques électrochimiques utilisées nécessitent un montage à deux et dans certains cas à trois électrodes, à savoir une contre-électrode de platine, une électrode de référence en Ag/AgCl et enfin une électrode de travail c'est-à-dire l'échantillon d'étude, toutes trois reliées à un potentiostat. L'appareil utilisé est un potentiostat relié à un système d'acquisition de données.

Dans notre travail une cellule classique à trois électrodes (**Figure V.4**) a été utilisée, l'électrode de travail est circulaire quand il s'agit de la section du fil d'aluminium, et rectangulaire lorsque il s'agit de la surface centrale longitudinale du fil d'aluminium, La contre-électrode est en général un fil en platine et l'électrode de référence est l'électrode Argent/Chlorure d'argent. Les tests de corrosion ont été effectués à la température ambiante (25 °C). Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat piloté par ordinateur.



**Figure V.4 :** Schéma de la cellule de corrosion utilisée.

### V.1.8 Préparation de l'électrode de travail pour la corrosion et le dépôt du nickel

La préparation de la surface conditionne les propriétés d'adhérence entre le substrat et le fil d'aluminium 1370 et de notre revêtement du nickel, cette étape permet aussi d'enlever les oxydes et les graisses attachés à la surface du substrat.

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la surface de l'électrode est polie en respectant les étapes suivantes à chaque fois qu'on procède à la préparation d'une surface :

- Polissage de la surface au papier abrasif P # 320 jusqu'à # 4000.
- Polissage à l'aide d'un feutre avec une suspension d'alumine dont l'épaisseur du grain est de 1 m.
- Lavage à l'eau distillée.

### V.2- Essais de Microdureté

La connaissance du comportement mécanique du revêtement et du substrat constitue un impératif pour l'étude des déformations de la surface du revêtement et du substrat. Pour y parvenir, il apparaît nécessaire d'utiliser des techniques expérimentales telles que la microdureté Vickers de façon à voir le comportement de la couche du nickel et la couche superficielle du substrat, sur toutes les couches de nickel obtenues par la voie électrolytique sur les deux surfaces du fil.

Le test de dureté à charges réduites (microdureté) permet l'obtention des résultats intéressants dans les cas suivants :

- Cas des petits échantillons (aiguilles, fils, rubans minces) ;
- Cas des couches superficielles (couches cémentées, nitrurées, dépôts électrolytiques, couche d'anodisation) ;
- Cas des matières dures et fragiles (carbures, verres, émaux) susceptibles de se fissurer, sauf sous de très faibles charges ;
- Cas de mesure de la dureté des divers constituants des alliages ; on peut apprécier la variation de dureté dans les grains d'une solution solide non homogène en fonction de la diffusion des éléments ou de celle des différentes phases précipitées.

Les essais de Microdureté Vickers consistent à étudier les longueurs des diagonales de l'empreinte laissée à la surface de l'échantillon après application d'une charge constante d'un pénétrateur en forme de pyramide droite à base carrée en diamant. Le temps de mise en charge est de 15 secondes, tout comme le temps de maintien de la charge. L'empreinte est d'autant plus grande que le matériau est mou. La dureté Vickers est donnée par la formule :

$$HV=0,102.[2F.\sin(136^\circ/2)]/ d^2= (0,189. F/d^2) \quad (V.1)$$

F : charge d'essai, d : diagonale (moyenne de d1 et d2) de l'empreinte en mm.

Nous avons utilisé un microduromètre de marque ZWICKROELZHV1M model tester et nous avons opté pour une charge de 50 g pour effectuer sept(07) mesures sur une zone donnée de l'échantillon puis la plus grande et la plus petite valeur sont retirées pour ensuite calculer la moyenne des cinq (05) autres restantes.



**Figure V.5 :** Microduromètre ZWICKROELZHV1M.

### **V.3 Méthodes d'observation et d'analyse des métaux et des couches minces**

La macrographie et la micrographie constituent deux méthodes optiques d'examen direct de la surface des métaux. Elles présentent un très grand intérêt car elles fournissent à une échelle différente de nombreux renseignements sur la texture et la structure des métaux et des couches minces. Elles sont utilisées dans tous les laboratoires de recherche et de contrôle. Le microscope électronique à balayage permet des études très micrographiques très fines.

#### **V.3.1 Technique macrographique**

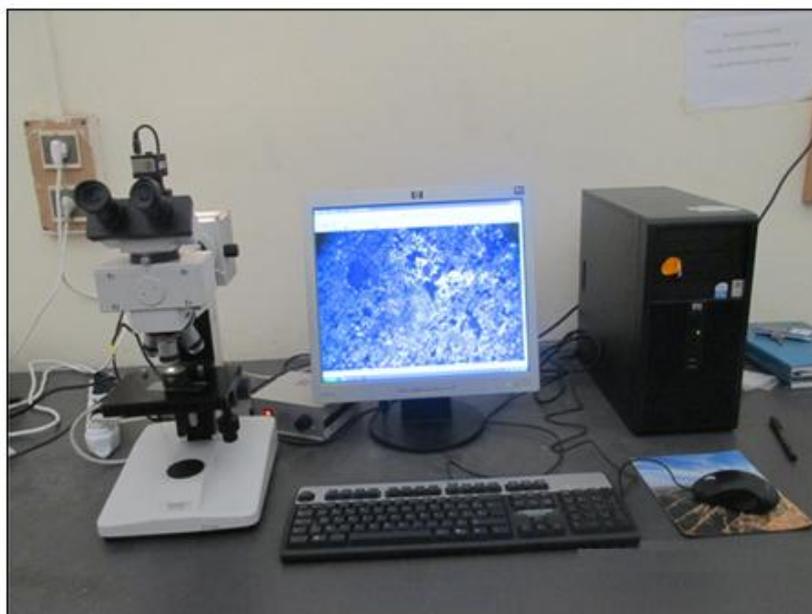
Cette technique permet de mettre en évidence la grosseur et la forme des grains du métal qui nous conduira directement vers les subi traitements préalables par le métal, et la répartition des impuretés.

Pour l'examen macrographique nous avons adopté la loupe du microduromètre ayant un grossissement de 10 fois.

### **V.3.2 L'examen micrographique**

L'examen micrographique des échantillons est utilisé comme technique d'observation des différents échantillons avant et après les dépôts et les essais de corrosion, en particulier pour caractériser les différentes régions de dépôts, et des défauts de corrosion localisés tel que les piqûres. Cet examen utilise le microscope métallographique. Les microstructures ont été obtenues à l'aide de deux microscopes optiques l'un de type HUND(WETZLAR) ayant un grossissement maximal allant jusqu'à 400X (**Figure V.6**) et l'autre de marque Carl Zeiss ICM405 ayant un grossissement allant jusqu'à 1000X.

Le premier microscope est muni d'une caméra permettant la transmission de l'image sur l'écran ordinateur et un logiciel d'acquisition et de traitement d'image Piced CORA (**Figure V.6**).



**Figure V.6:** Microscope métallographique de type HUND(WETZLAR).

### **V.3.3 Le microscope électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type Philips ESEM6 XL30SEM équipé d'un spectromètre à sélection d'énergie (**Figure V.7**).

Ce système permet l'acquisition des images électroniques et aussi des spectres d'émission X ainsi que les cartographies chimiques de la zone analysée.

Lors de l'irradiation de la matière par un faisceau électronique, trois types d'électrons sont émis : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les électrons dit Auger. Ces derniers ne concernent pas cette étude.

**a) Les électrons secondaires**

Ces électrons sont produits par l'interaction des électrons primaires avec les électrons des atomes de la cible. Ce sont des électrons de faible énergie. Les images obtenues à l'aide de ces électrons permettront d'avoir un contraste topographique de l'échantillon avec une résolution spatiale conditionnée par la taille du faisceau primaire.

**b) Les électrons rétrodiffusés**

Ces électrons représentent la fraction des électrons primaires qui ont quitté la cible irradiée après avoir cédé une part plus ou moins importante de leur énergie. Grâce à leur grande énergie cinétique, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante que les électrons secondaires. Par conséquent la résolution spatiale des images correspondantes sera moins bonne. Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent des contrastes topographiques ou des contrastes chimiques.



**Figure V.7:** Microscope électronique à balayage (Philips ESEM6XL30SEM).

**V.4 Techniques de caractérisation électrochimique (caractérisation de la corrosion du substrat et de la couche de nickel)**

La corrosion de ces alliages est principalement due à la présence de couplages galvaniques entre la matrice (cas de l'aluminium la matrice d'aluminium, cas du dépôt du nickel : le nickel) et les autres constituant figurant sur la surface (les éléments chimiques constituant la surface, les oxydes). Le couplage galvanique peut induire plusieurs types de corrosions localisées, telle que la corrosion par piqûres, la corrosion intergranulaire, í

#### V.4.1 Potentiel de corrosion

La potentiométrie est une technique qui permet de suivre l'évolution du potentiel de corrosion libre en fonction du temps, le potentiel du circuit ouvert (OCP). C'est la tension du matériau mesurée par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne s'écoule de ou vers cet échantillon. L'unité de mesure est le V ou bien le mV par rapport au potentiel de cette électrode de référence.

Pour évaluer l'intérêt du potentiel de corrosion d'une électrode il est nécessaire de le différencier du potentiel standard d'électrode.

Le potentiel standard d'électrode d'un couple redox  $M^{n+}/M$  est un paramètre thermodynamique, lié à l'enthalpie de la réaction et correspondant au transfert des  $n$  électrons dans les conditions normales (25°C, une mole d'ions, une pression d'une atmosphère).

Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et la solution et n'est pas représentatif de la corrosion réelle du matériau (dans ce cas il y a un équilibre entre les atomes oxydés et ceux réduits), mais il indique le sens de la réaction dans des conditions standards. Par contre, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur qui tient en compte toutes les composantes du système : c'est le potentiel de corrosion  $E_{CORR}$  ou potentiel mixte. Il varie selon le milieu dans lequel est immergé le matériau et est directement relié à sa cinétique de corrosion.

Pour mesurer le potentiel d'une électrode, il est nécessaire d'introduire dans la solution électrolytique une seconde électrode conductrice électronique qui va constituer une deuxième électrode ; c'est la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques qui représente le potentiel de l'électrode. A condition de choisir comme sonde toujours la même électrode appelée électrode de référence, pour avoir des résultats représentatifs, il est possible, à une température donnée, de comparer le potentiel de différentes électrodes dites de travail ou de suivre le potentiel d'un système.

Cette technique permet de caractériser les évolutions du matériau en fonction du temps. Des phénomènes de passivation ou d'activité peuvent ainsi être observés lors de ce test. Cette technique permet aussi de déterminer l'état stationnaire où le potentiel du matériau est fixe en fonction du temps; au cours de cet état l'application de certaines méthodes électrochimiques comme la spectroscopie d'impédance électrochimique est nécessaire pour comprendre les phénomènes qui se déroulent dans le matériau.

### V.4.2 Voltampérométrie

Lorsqu'on applique une rampe de potentiel à l'électrode et on mesure la densité de courant pour chaque potentiel, on obtient une courbe de polarisation. Cette courbe peut être sous forme de  $\text{Log}(i) = f(E)$  c.-à-d. tracer le logarithme du courant en fonction du potentiel.

Le test effectué consiste à polariser l'électrode de travail depuis le potentiel cathodique vers le potentiel anodique à l'instant  $t$  après immersion de l'échantillon.

Cette technique permet de déterminer de nombreux paramètres cinétiques et thermodynamiques comme le courant de corrosion, la résistance à la polarisation, et le potentiel de corrosion.

#### V.4.2.1 Mesure de la résistance de polarisation

Pour mesurer la résistance de polarisation,  $R_p$ , on doit tracer la courbe de polarisation pour de faibles surtensions anodiques et cathodiques, la résistance de polarisation est proportionnelle au courant de corrosion. Les principaux avantages de cette mesure sont sa rapidité, sa facilité de mise en œuvre et les faibles surtensions requises pour la réalisation de la mesure. Cette mesure est l'une des plus utilisées permettant également l'obtention des informations sur la cinétique de corrosion.

Plusieurs techniques expérimentales ont été développées pour la détermination de la valeur de  $R_p$  :

- Potentiostatique, galvanostatique qui se base sur l'application d'un saut de potentiel ou courant constant dans le temps,
- Potentiodynamique, galvanodynamique qui se base sur la variation du potentiel ou courant dans un certain intervalle.

L'avantage d'un contrôle en potentiel est que l'on puisse s'assurer de rester dans le domaine de linéarité au voisinage de  $E_{\text{corr}}$  correspondant au domaine de mesure de la résistance de polarisation. Lorsqu'un courant est appliqué le potentiel peut, suivant l'état de l'électrode (actif ou passif) être décalé hors du domaine de linéarité. La méthode potentiodynamique est la méthode qui a été utilisée lors de l'étude.

Par définition, la valeur de résistance de polarisation correspond à l'inverse de la pente ( $i=f(E)$ ) de la courbe de polarisation au voisinage du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  :

$$R_p = \left( \frac{dE}{di} \right)_{E=E_{\text{corr}}}$$

### V.4.3 Impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de distinguer les divers processus (réaction de transfert de charge, adsorption, transport de masse...) d'une réaction globale lorsqu'elle a des constantes de temps suffisamment différentes.

La mesure de l'impédance électrochimique est effectuée en superposant à un potentiel constant de polarisation  $E_0$ , une variation de potentiel  $\hat{E}(t)$  de faible amplitude et en enregistrant la réponse en courant du système. Inversement  $\hat{I}(t)$  peut être imposé au courant stationnaire  $I_0$  et le potentiel enregistré (**Figure V.8**).

L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  est le rapport de la tension sur le courant dans le domaine des fréquences de perturbation variables ( $\omega = 2\pi f$ ). La mesure de  $Z$  tout au long de la courbe courant-tension conduit à une caractérisation complète du système électrochimique non linéaire et permet ainsi une comparaison avec un modèle mécanistique [1].

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans ce qui suit, nous considérons le cas d'une régulation en potentiel (contrôle potentiostatique).

L'électrode de travail est polarisée en un point M ( $I_0, E_0$ ) de la courbe stationnaire  $I(E)$ . Le potentiel est ensuite modulé autour de sa valeur stationnaire. Si l'amplitude de la perturbation est suffisamment petite, le système électrochimique non linéaire peut être considéré comme linéaire autour du point de polarisation. La réponse en courant est alors proportionnelle à la perturbation en potentiel.

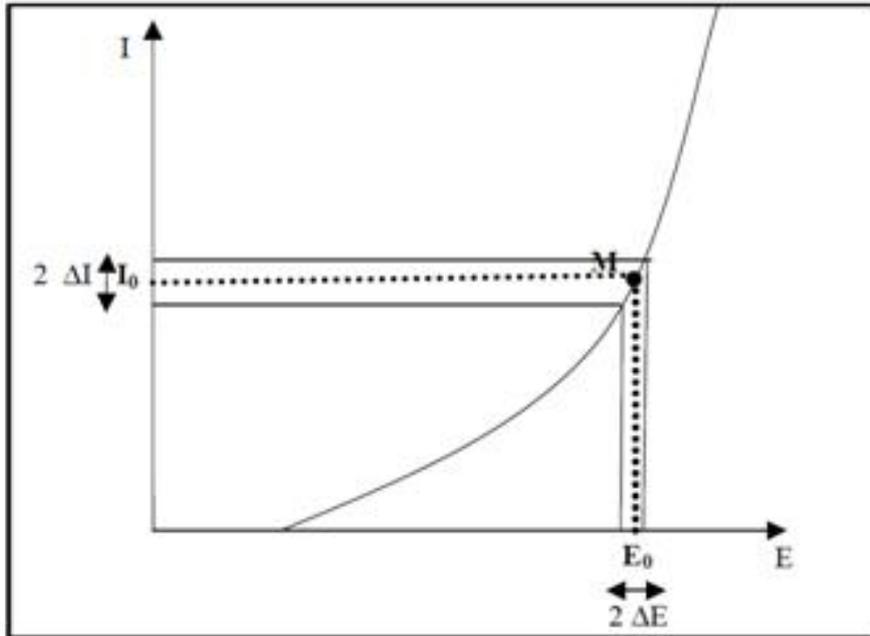
Si la perturbation en potentiel est de la forme :

$$\hat{E}(t) = |\hat{E}| \cdot \sin \omega t \quad (\text{V.2})$$

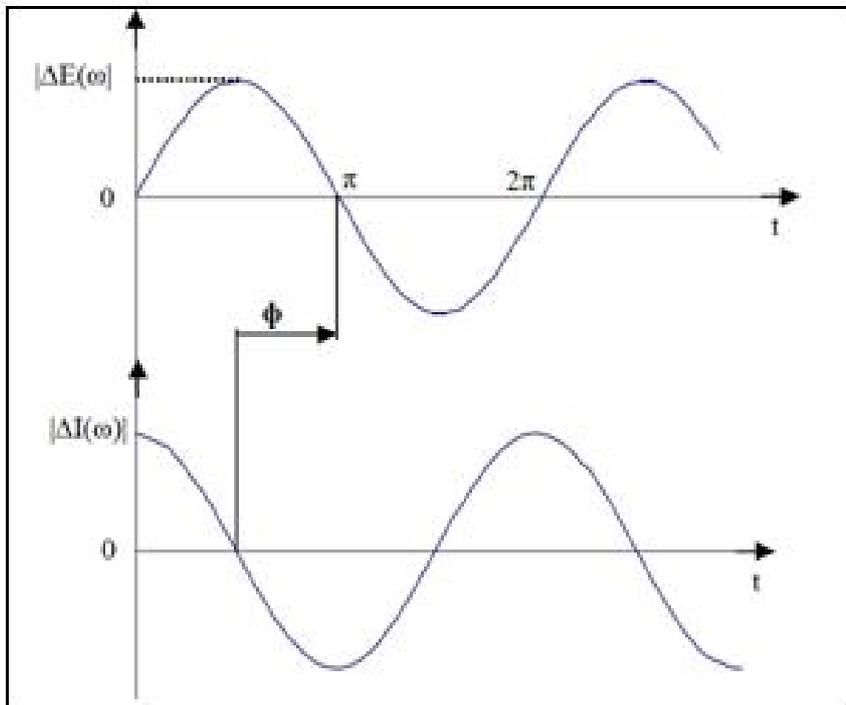
$\hat{E}$ , amplitude de la tension alternative et  $\omega$ , pulsation en rad/s, ( $\omega = 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence) Et si l'amplitude  $|\hat{E}|$  (indépendante de  $\omega$ ) reste suffisamment petite pour satisfaire aux conditions de linéarité, alors la réponse en courant du système est:

$$I(t) = I_0 + \hat{I}(t) \text{ où } \hat{I}(t) = |\hat{I}| \cdot \sin(\omega t - \phi) \quad (\text{V.3})$$

Où  $|\hat{I}|$ , amplitude du courant et  $\phi$ , déphasage entre la réponse en courant  $\hat{I}(t)$  et la perturbation en potentiel  $\hat{E}(t)$ . Il est à noter que  $|\hat{I}|$  dépend de  $\omega$  et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation. Les signaux  $\hat{E}(t)$  et  $\hat{I}(t)$  sont illustrés sur la **Figure V.9**.



**Figure V.8 :** Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire M ( $E_0, I_0$ ).



**Figure V.9 :** Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie à chaque pulsation  $\omega$  par :

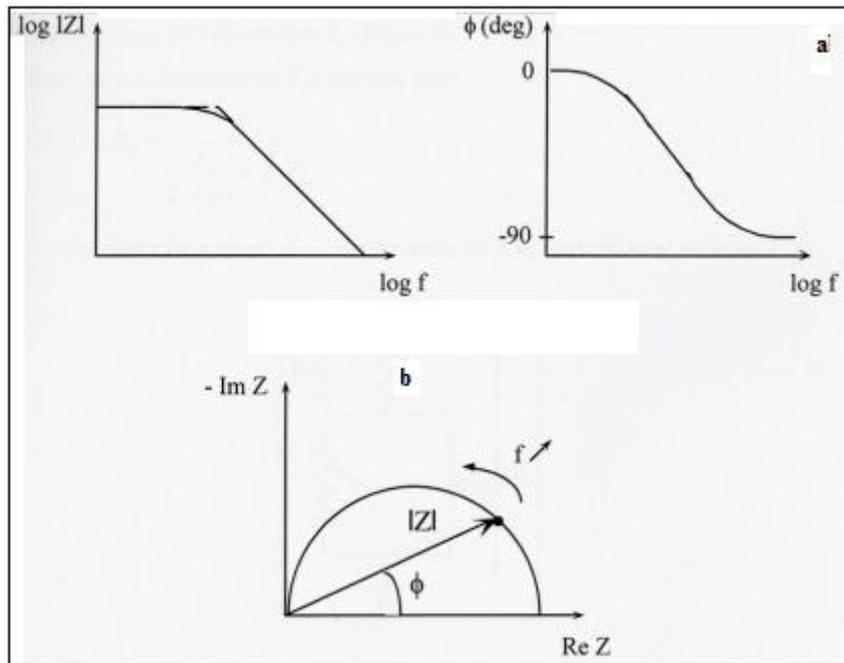
$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{V.4})$$

$\hat{E}(\omega)$  et  $\hat{I}(\omega)$ , appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, i.e.  $\hat{E}(t)$  et  $\hat{I}(t)$  respectivement.  $|Z|$  représente le module et  $\phi$  l'argument de l'impédance.

Comme  $|\hat{I}|$  dépend de  $\omega$ ,  $|Z|$  est fonction de la fréquence appliquée.  $Z(\omega)$  peut aussi être exprimé en termes de partie réelle et partie imaginaire :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + j \cdot \text{Im}(Z(\omega)) \quad (\text{V.5})$$

Excepté le cas d'un comportement purement résistif,  $Z$  est fonction de  $\omega$ . Deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique.



**Figure V.10** Exemple de :a) Diagramme de BODE, b) diagramme de NIQUIYST.

Les diagrammes de BODE consistent à tracer le module de  $|Z|$  et l'angle de phase en fonction du logarithme décimal de la fréquence (**Figure V.10**).

L'impédance peut encore être représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes  $x$  et  $y$  sont respectivement  $\text{Re}(Z)$  et  $-\text{Im}(Z)$ . Cette représentation est

appelée diagramme de NYQUIST (**Figure V.10**). Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.

A l'interface métal-électrolyte, il existe deux origines du courant :

- le courant faradique  $I_f$ , lié au transfert d'électrons à travers l'interface (réaction électrochimique),
- le courant capacitif,  $I_c$ , issu de la charge de la double couche électrique et illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte).

Au courant  $I_f$  correspond une impédance faradique  $Z_f$  et au courant  $I_c$  correspond une impédance

$Z_c$  définie ainsi :

$$Z_c = (1/j \cdot \omega \cdot C_{dc}) \quad (V.6)$$

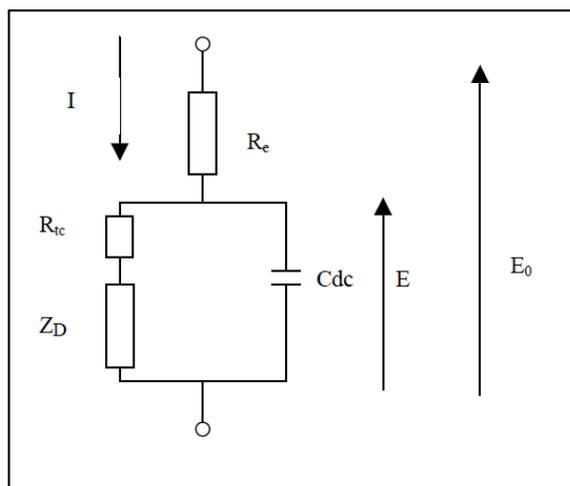
En termes d'impédance, la double couche électrique est représentée par une capacité  $C_{dc}$  qui est de l'ordre de quelques dizaines de  $F \cdot cm^{-2}$  pour les électrodes métalliques en solution aqueuse.

Si les processus de double couche et faradique sont considérés comme indépendants, l'impédance totale mesurée  $Z$  est le résultat de la mise en parallèle de  $I_f$  et  $I_c$  et de la mise en série de la résistance de l'électrolyte  $R_e$  (**Figure V.11**)

Dans ce cas, l'impédance  $Z$  s'exprime ainsi :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{Z_f(\omega)} + j\omega C_d} \quad (V.7)$$

$$I = f(E, \xi(E)) \quad (V.8)$$



**Figure V.11** : Exemple d'un circuit équivalent d'une cellule électrochimique.

L'expression de l'admittance  $1/Z_c$  au point stationnaire ( $E_0, I_0$ ) s'obtient par différenciation de l'équation (V.7). Les termes d'ordre supérieur à 1 sont négligés car l'amplitude de la perturbation est choisie suffisamment faible pour que le système puisse être considéré comme linéaire :

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{\Delta I}{\Delta E} = \left(\frac{dI}{dE}\right)_{C_i, \theta_i, \dots} + \sum \left(\frac{\partial I}{\partial C_i}\right)_{E, \theta_i, \dots} \frac{\Delta C_i}{\Delta E} + \left(\frac{\partial I}{\partial \theta_i}\right)_{E, C_i, \dots} \frac{\Delta \theta_i}{\Delta E} + \dots \quad (\text{V.9})$$

Aux fréquences élevées, les phénomènes physiques liés aux paramètres  $C_i, R_i$  n'ont pas le temps de relaxer pendant une période du signal sinusoïdal et l'expression de  $Z_c$  se simplifie au premier terme de l'expression ci-dessus qui définit la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  :

$$R_{tc} = \frac{1}{\left(\frac{dI}{dE}\right)_{C_i, \theta_i, \dots}} \quad (\text{V.10})$$

Ainsi la forme du diagramme d'impédance, mesuré dans un large domaine de fréquences, permet d'obtenir des informations sur l'état du système.

En très basse fréquence ( $\omega \rightarrow 0$ ),  $Z_c$  tend vers la résistance de polarisation notée  $R_p$  définie

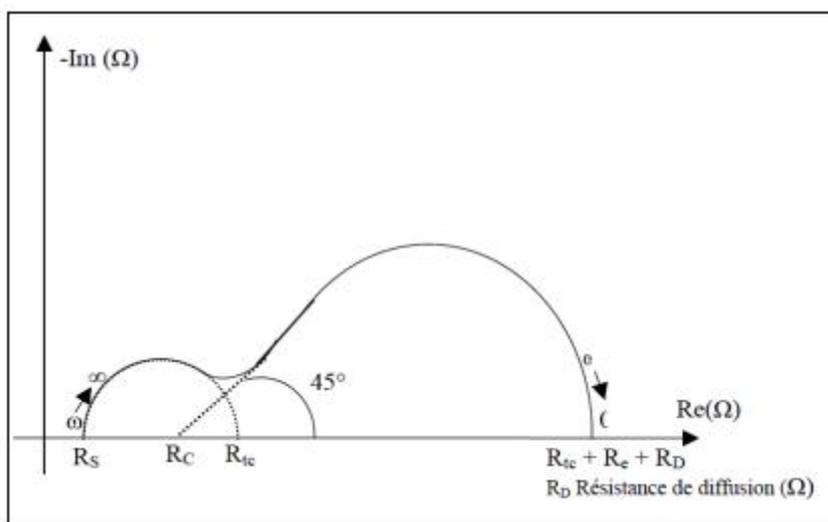
Ainsi :  $R_p = dI/dE$

Qui est identique à l'inverse de la pente de la courbe stationnaire  $I(E)$  au point de polarisation.

A partir d'un modèle cinétique donné, l'expression théorique de  $Z(\omega)$  peut être établie puisque les équations différentielles qui gouvernent la dépendance avec le temps des variables (concentration, taux de recouvrement) sont linéaires.  $Z(\omega)$  peut être mesuré dans un large domaine de fréquences allant de  $10^5$  à  $10^{-3}$  Hz.

Une comparaison peut être faite entre les valeurs de  $Z$  expérimentale et  $Z$  théorique et les paramètres apparaissant dans l'expression de  $Z$  théorique peuvent être obtenus par une technique numérique d'ajustement des paramètres.

L'impédance du circuit équivalent pour lequel  $Z_f$  est constituée des termes  $R_{tc}$  et  $Z_D$  en série (**Figure V.11**) est schématisée en représentation de Nyquist (**Figure V.12**) pour une épaisseur de couche de diffusion d'épaisseur finie.



**Figure V.12 :** Représentation schématique dans le plan de Nyquist de l'impédance du circuit équivalent de la Figure V.11.

- La première boucle de hautes fréquences caractérise le processus de transfert de charge à l'interface électrode/solution.
- La deuxième boucle basses fréquences identifiée par sa pente initiale égale à 45° le processus de transport de matière.

En résumé, la mesure d'impédance peut fournir la valeur de :

- la résistance d'électrolyte  $R_e$ , dont la contribution à l'impédance globale doit être corrigée dans chaque milieu faiblement conducteur (solutions diluées, eaux naturelles, milieux organiques, etc.).
- la capacité de double couche  $C_{dc}$ ,
- la résistance de polarisation  $R_p$ , définie par :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_e(\omega) \quad (V.11)$$

- la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , définie par :

$$R_{tc} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_e(\omega) \quad (V.12)$$

Et l'ensemble des grandeurs caractéristiques du processus faradique (constantes de vitesse,  $i_0$ ).

**Références**

- [1] C. Gabrielli, use and applications of electrochemical impedance techniques, 1990.

**Liste des figures**

**Figure V.1 :** Cellule de dépôt électrolytique .....68

**Figure V.2 :** Evolution du champ magnétique en fonction de la distance de l'aimant.....69

**Figure V.3 :** a) aimant positioné perpendiculairement à la section du fil, b) aimant positioné parallèlement à la section du fil .....69

**Figure V.4 :** Schéma de la cellule de corrosion utilisée .....70

**Figure V.5 :** Microduromètre ZWICK ROELZHV1M .....72

**Figure V.6:** Microscope métallographique de type HUND (WETZLAR).....73

**Figure V.7:** Microscope électronique à balayage (Philips ESEM6XL30SEM).....74

**Figure V.8 :** Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire M (E0, I0).....78

**Figure V.9 :** Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant 78

**Figure V.10** Exemple de : a) Diagramme de BODE, b) diagramme de NIQUIYST .....79

**Figure V.11 :** Exemple d'un circuit équivalent d'une cellule électrochimique.....80

**Figure V.12 :** Représentation schématique dans le plan de Nyquist de l'impédance du circuit équivalent de la Figure V.11 .....82

**Liste des tableaux**

**Tableau V.1 :** Composition chimique de l'aluminium étudié ..... 66

Tableau V.2 : Bain de WATTS non modifié..... 67

Tableau V.3 : Bain de WATTS modifié ..... 67

# CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

## CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION

### VI.1 Introduction

L'aluminium est destiné à être utilisé comme conducteur électrique dans l'électrotechnologie mais celui-ci a une dilatation thermique élevée avec une basse conductivité thermique par rapport au cuivre. La dilatation thermique fait que l'assemblage du fil d'aluminium et du cuivre est presque impossible.

Les aluminiums souffrent d'une faible résistance à l'usure comparée à celle des aciers. Le revêtement de la surface de l'aluminium fait augmenter cette résistance. L'aluminium commercial mécaniquement est plus souple mais sa résistance à la corrosion est plus faible. Donc le développement de l'aluminium pur, contenant des impuretés, avec des propriétés mécaniques élevées nécessite un traitement de surface, le revêtement le plus adéquat est celui des métaux tel que le nickel. Mais le revêtement des fils d'aluminium par du nickel ne peut pas se faire au cours du tréfilage, car une fissuration du revêtement est sûre.

L'objectif principal du dépôt de nickel sur de l'aluminium est la protection thermique.

Actuellement, il existe un procédé d'obtention des fils conducteurs en aluminium nickelé par la technique d'électrodéposition. L'électrodéposition s'applique sur le fil à son diamètre final après tréfilage : procédé de nickelage direct.

Ce procédé est réalisé en deux phases sur la même ligne en continu :

- L'activation de la surface par le passage dans un bain contenant de l'acide tétrafluoborique et du chlorure de nickel sous l'action d'un courant.
- Dépôt de nickel par électrodéposition dans un bain de sulfamate de nickel.

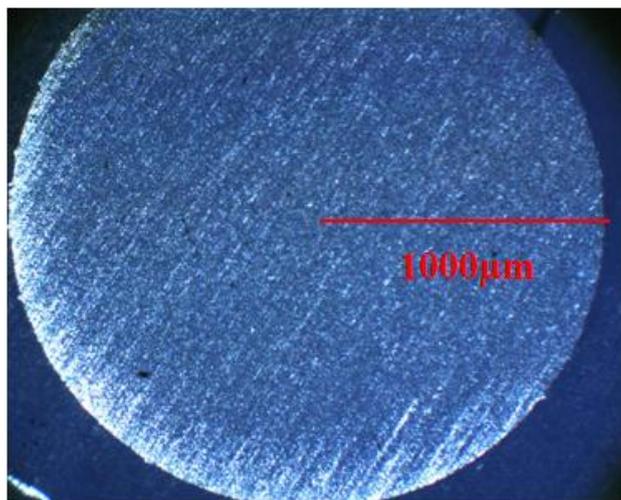
Ce procédé a l'inconvénient de ne pas permettre le tréfilage du fil, en raison de la fissuration du revêtement dès la première passe de tréfilage, de ce fait, le revêtement ne peut s'appliquer que sur le diamètre final.

Il existe aussi deux autres procédés de revêtement du fil d'aluminium par du nickel, le premier est celui qui a été breveté par Ericson, il utilise une préparation réduite sans le double Zingage chimique. L'autre concerne le nickelage par le courant pulsé, ce procédé utilise la génération d'un courant pulsé.

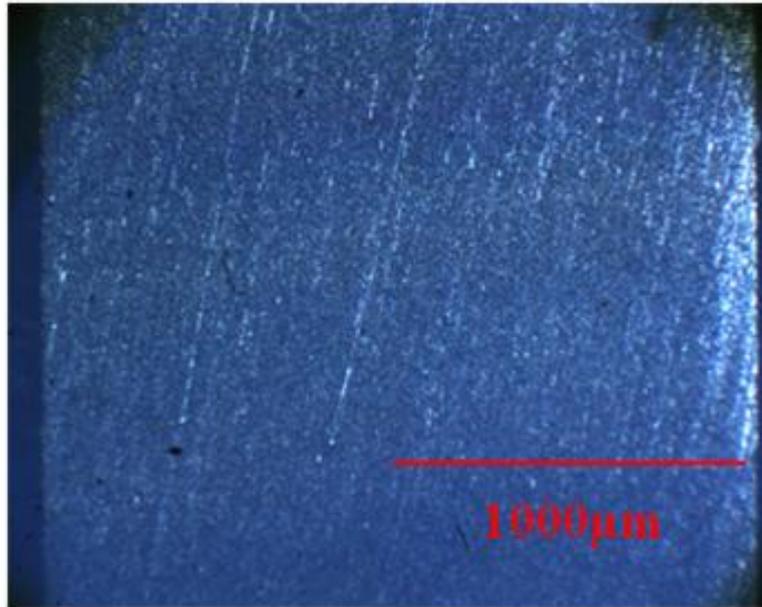
## VI.2 Corrosion de l'aluminium 1370

### VI.2.1 Le substrat

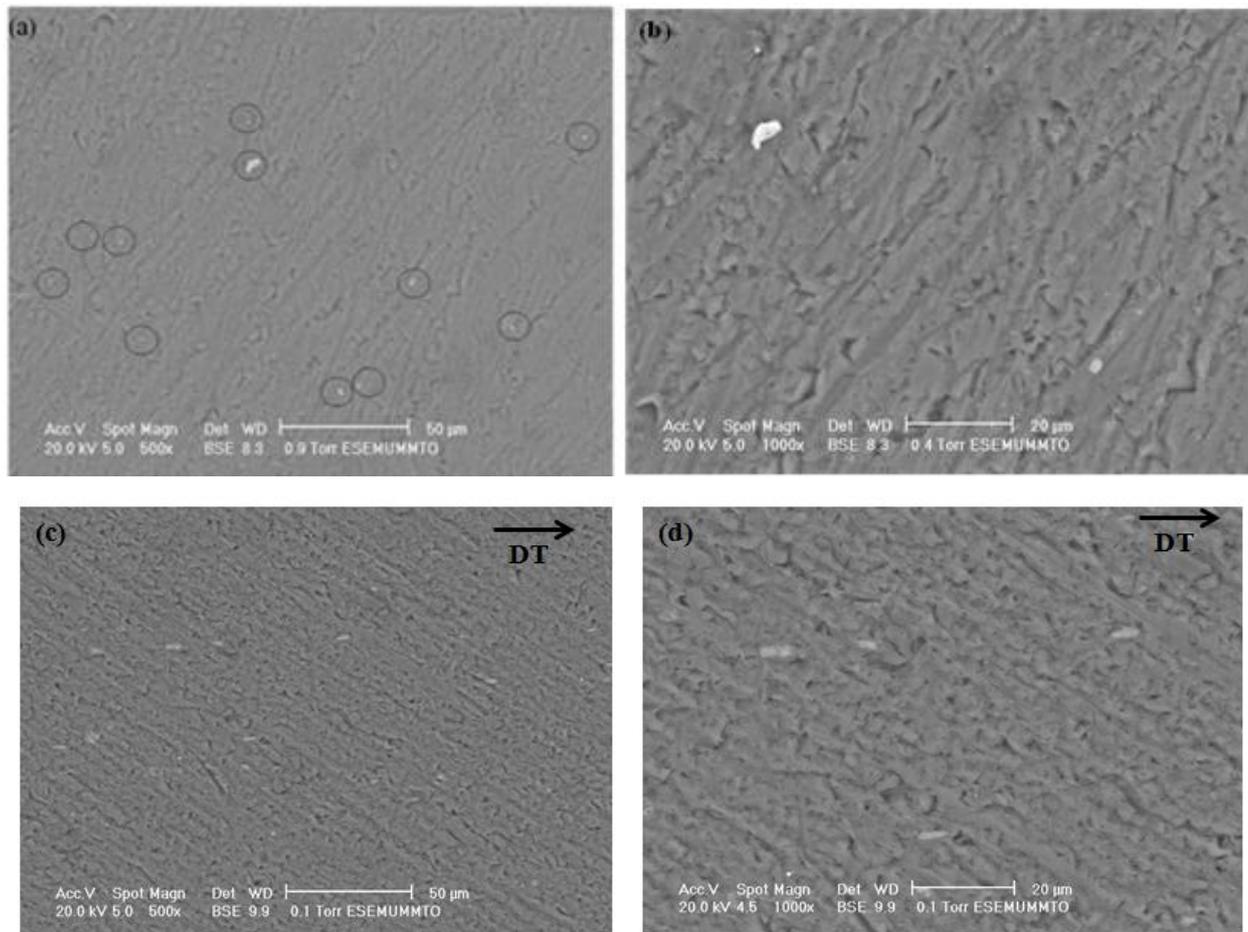
Le substrat est la surface circulaire ou la surface centrale longitudinale du fil d'aluminium 1370 de diamètre 2 mm. La **Figures (VI. (1-2))** représente la section du fil et la section centrale longitudinale du fil. Les macrostructures obtenues par le microscope optique ne révèlent pas grand-chose sur cet aluminium (Figure VI.1). Une investigation par le microscope électronique à balayage montre la présence de deux types de particules intermétalliques la première apparaît avec une couleur blanche et la seconde apparaît avec une couleur grise. La densité et la distribution de ces particules de la surface circulaire sont différentes de celles de la surface centrale longitudinale (**Figure VI.3**). Nous observons aussi que les particules intermétalliques sont allongées dans la direction du tréfilage (**Figure VI.3(c-d)**). Ces particules sont distribuées d'une façon hétérogène et leurs potentiels électrochimiques est différent de celui de la matrice. La concentration des particules est directement liée au procédé de fabrication. La concentration de l'impureté du fer dans l'aluminium de première fusion est de 0,1%, cette concentration est supérieure à la solubilité du fer dans l'aluminium à la température ambiante. L'aluminium de seconde fusion et plus contient plus de 0,1% de fer comme impureté. L'impureté du fer non dissoute forme avec l'aluminium des particules intermétalliques Al<sub>3</sub>Fe [1]. Ce type de particules intermétalliques est plus noble que la matrice [2], de ce fait ces particules sont responsables des réactions cathodiques qui opèrent au niveau de la surface du matériau. 0,1% de silicium est aussi supérieure à la limite de solubilité dans l'aluminium à la température ambiante. De ce fait, des particules intermétalliques à base de silicium peuvent précipiter à la température ambiante [3]. La composition chimique de l'aluminium montre que la concentration maximale du fer dans l'aluminium est de 0,25%, et celle du silicium est de 0,1%.



**Figure VI.1** : La section du fil d'aluminium 1370.

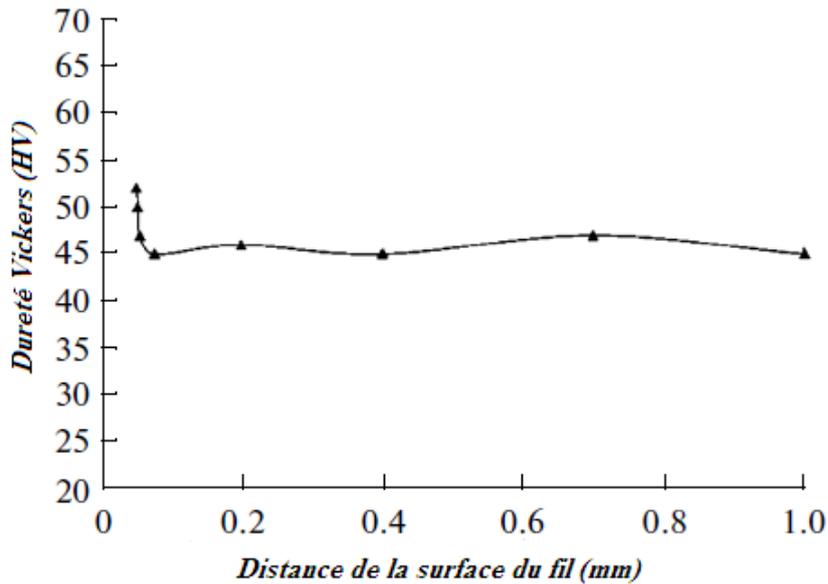


**Figure VI.2 :** la surface centrale longitudinale du fil d'aluminium 1370.



**Figure VI.3 :** Images MEB de la surface de l'aluminium AA1370: (a-b) surface circulaire, (c-d) surface centrale longitudinale.

Les mesures de microdureté Vickers sur la section du fil à différentes distances du périmètre de la section montrent que la dureté au périmètre de la section est plus grande, plus on se rapproche du centre de la section plus cette dureté diminue jusqu'à ce qu'elle devienne constante au centre de la section. Nous pensons que la dureté est plus grande sur le périmètre de la section parce que la surface externe du fil d'aluminium subi un écrouissage par tréfilage.



**Figure VI.4 :** Variation de Dureté Vickers en fonction de la distance de la surface du fil.

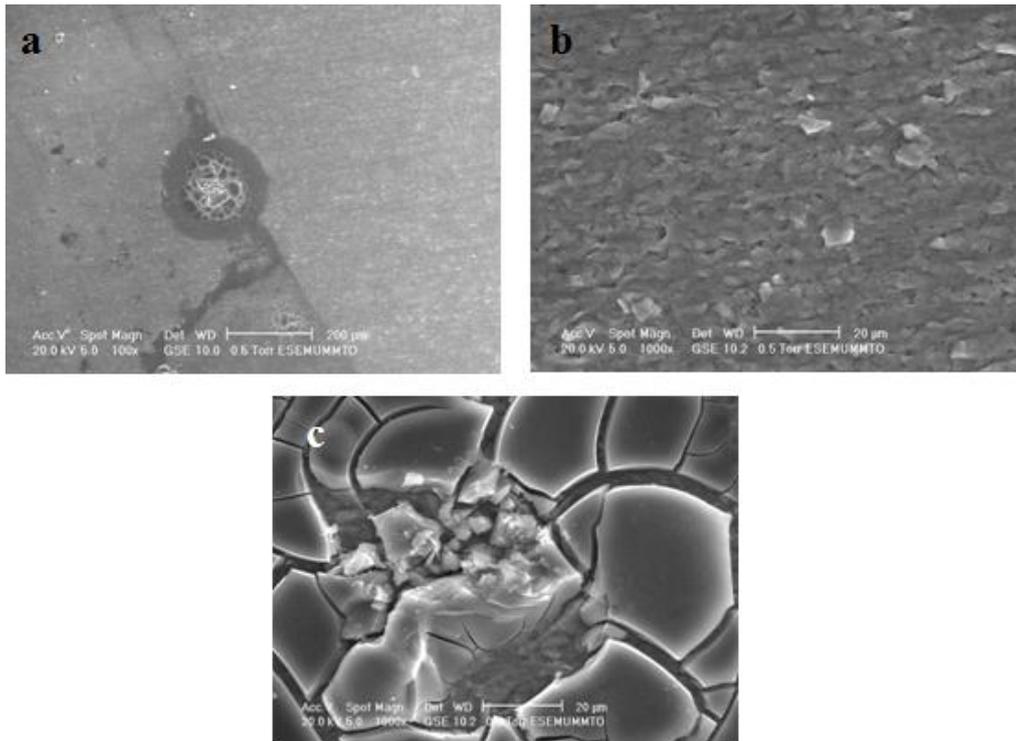
## **VI.2.2 Corrosion du fil de l'aluminium AA1370**

La corrosion du fil d'aluminium sur la section et la surface centrale longitudinale en absence et en présence du champ magnétique a été étudiée dans une solution de 0,3% de NaCl, durant 24 heures.

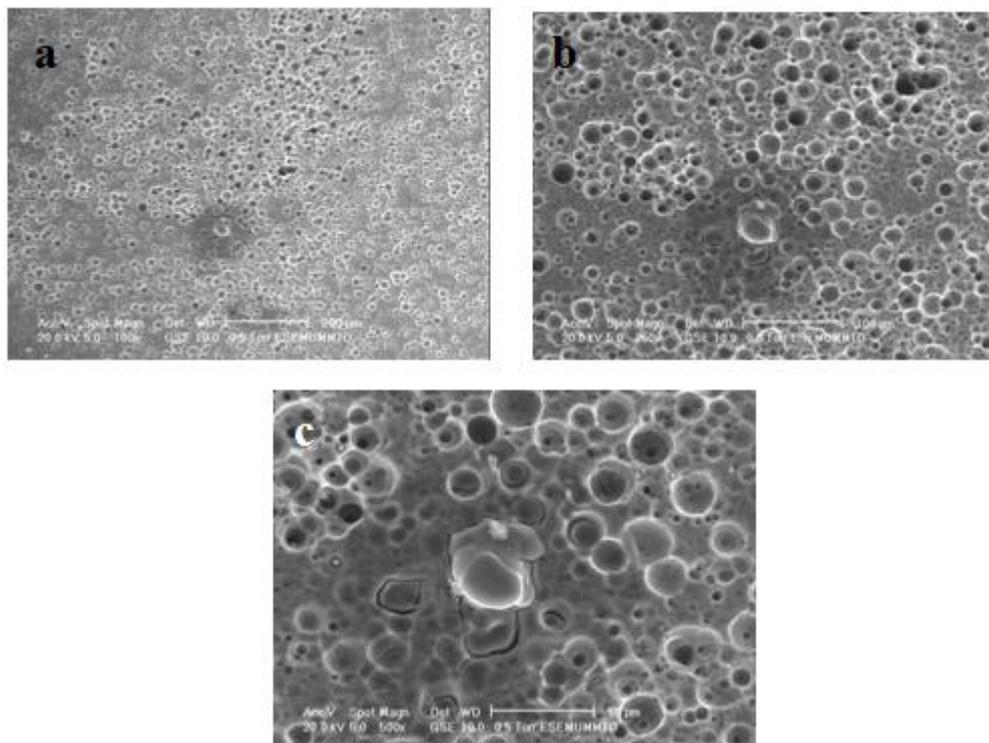
### **VI.2.2.1 Morphologie de corrosion après 24 heures d'immersion**

#### **a) Section du fil**

Après 24 heures d'immersion dans la solution de 0,3% de NaCl, sur la section du fil en absence du champ magnétique, nous observons la formation de piqûres dans certains endroits seulement et non les autres endroits (**Figure VI.5**). De ce fait la corrosion de cette surface est hétérogène. L'application d'un champ magnétique permanent parallèle à la section du fil, (ce champ est induit par un aimant durant le temps de corrosion) permet l'apparition d'une corrosion localisée qui semble homogène (**Figure VI.6**). En se basant sur ce qui a été dit dans le chapitre qui traite les effets du champ magnétique sur la corrosion et les revêtements, le champ magnétique appliqué a augmenté le phénomène de convection à l'interface solution-surface. Nous pensons que les microporosités formées sur la figure de corrosion sont dues à l'échappement d'un gaz réduit.

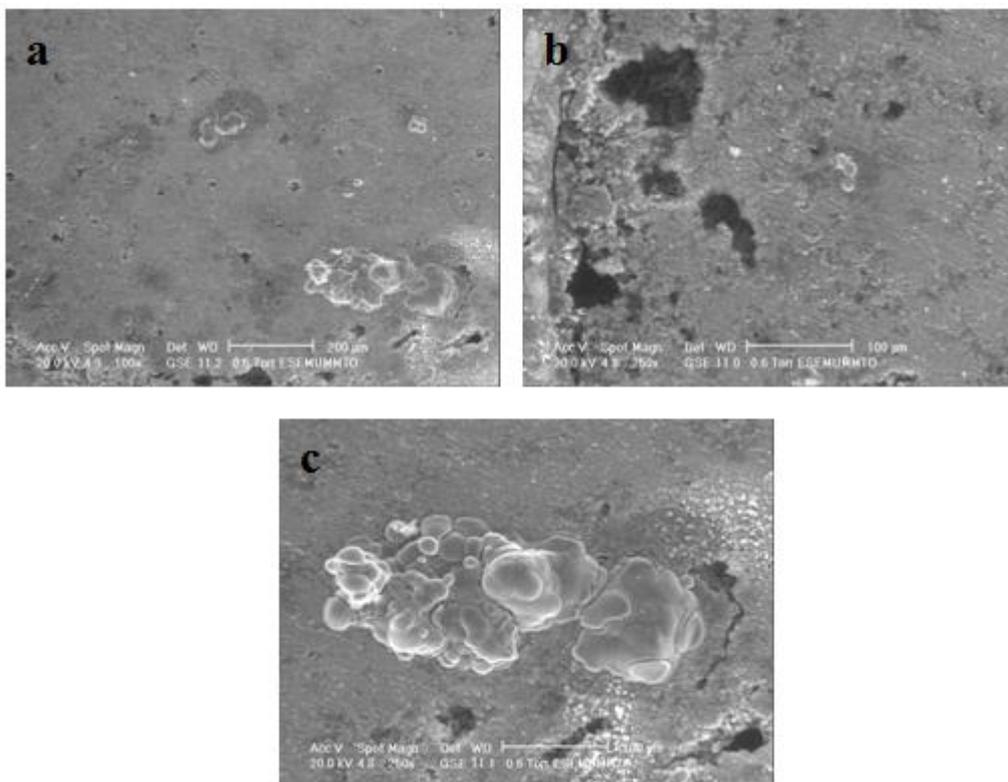


**Figure VI.5 :** Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en absence du champ magnétique permanent et du potentiel imposé de la section du fil.

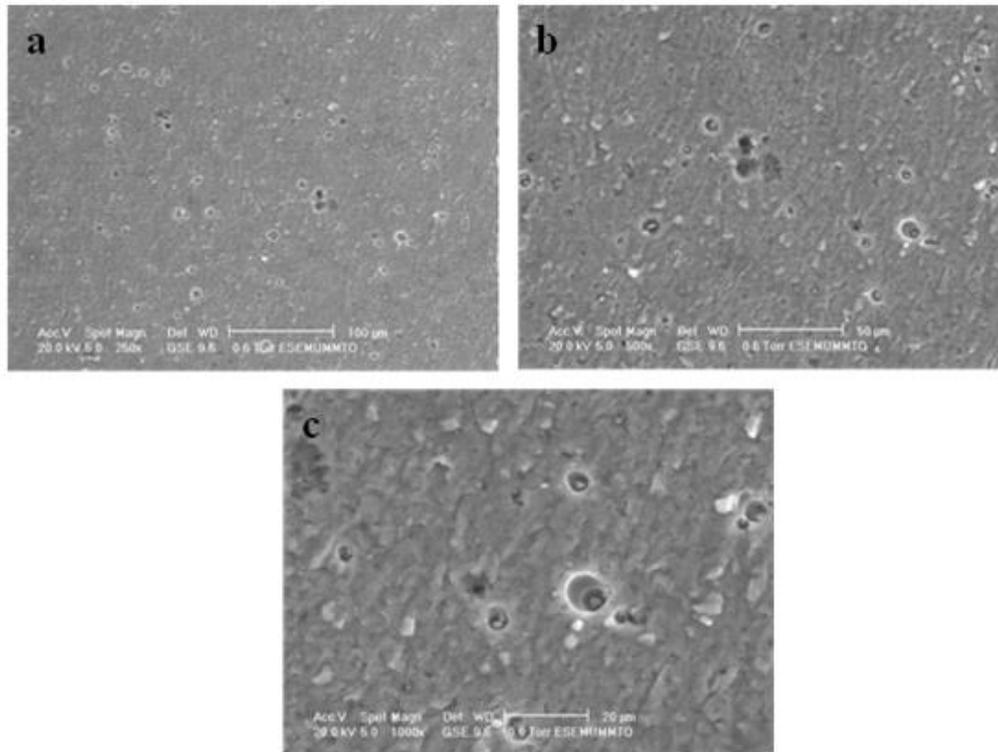


**Figure VI.6 :** Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence du champ magnétique permanent de la section du fil.

La (**Figure VI.7**) représente la morphologie de corrosion de la section du fil en absence du champ magnétique et sous une tension imposée de 1,5 V, cette corrosion semble être localisée par piqûre comme pour le cas de la section du fil sans tension imposée et sans champ magnétique appliqué. La densité de piqûres sur la surface est plus importante. Ceci est dû à la polarisation anodique de la section du fil. L'application d'un champ magnétique et l'imposition d'une tension de 1,5 V en même temps sur la section du fil lors de la corrosion permet l'obtention d'une figure de corrosion, proche de celle obtenue en présence d'un champ magnétique permanent et en absence de la tension imposée (**Figure VI. (6 et 8)**). Ceci confirme que la présence d'un champ magnétique améliore le phénomène de convection à l'interface solution surface.



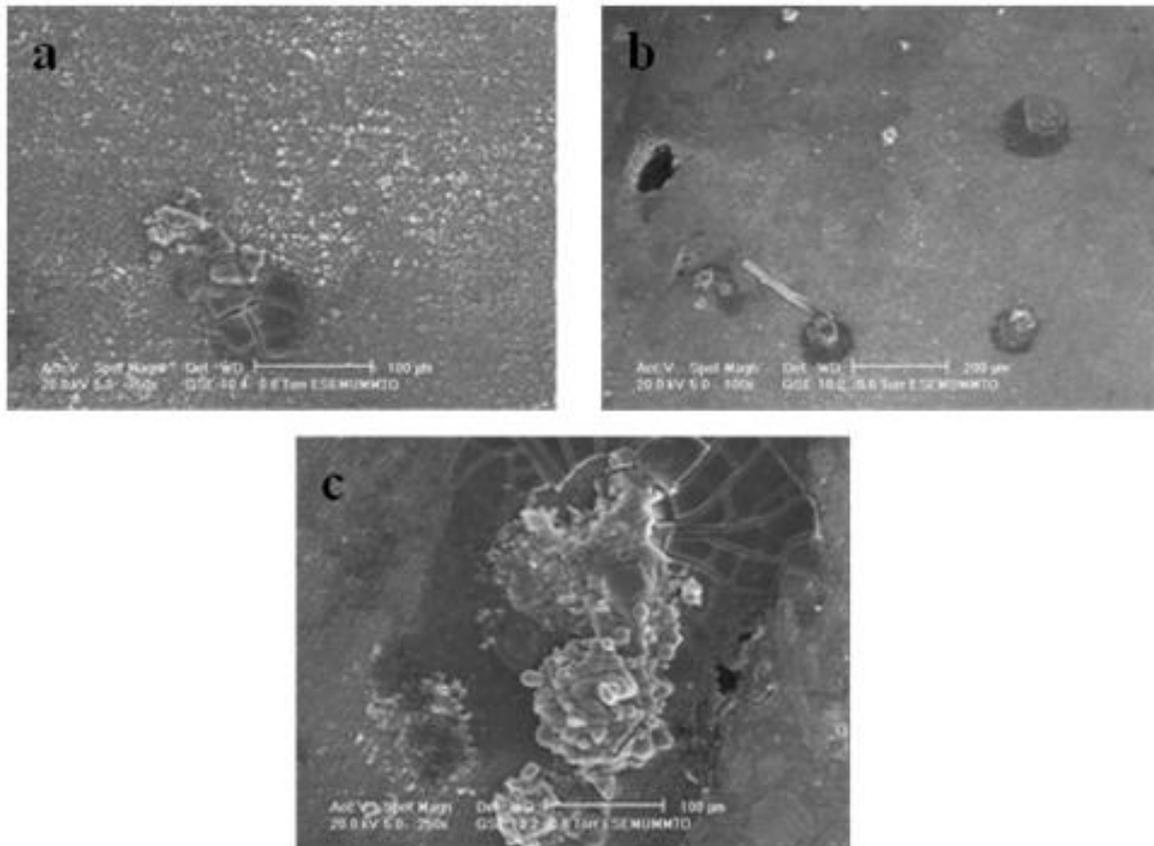
**Figure VI.7 :** Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence d'une tension continue imposée de 1.5 Volt de la section du fil.



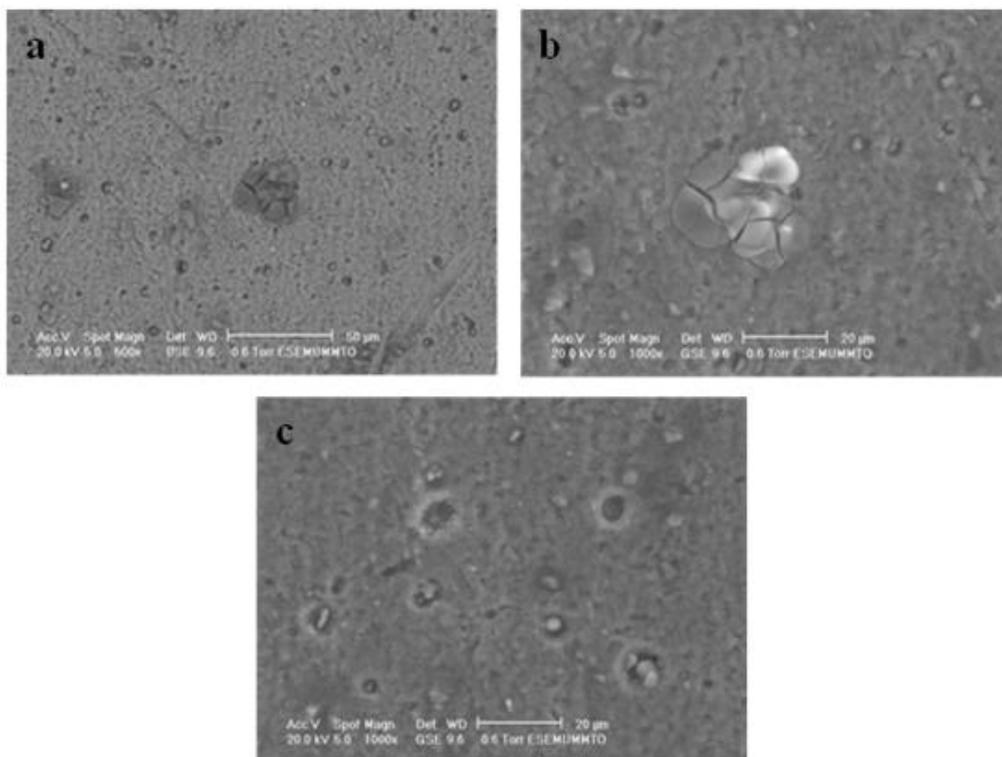
**Figure VI.8 :** Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence du champ magnétique permanent imposé et d'une tension continue imposée de 1.5 Volt de la section du fil.

**b) Surface centrale longitudinale du fil**

La (**Figure VI.9**) représente la morphologie de corrosion de la surface longitudinale, en absence du champ magnétique et en absence de la tension imposée, durant 24 heures dans une solution de 0,3% de NaCl. Cette figure montre que la surface centrale longitudinale subit une corrosion localisée par piqûre, la densité de piqûres sur cette surface semble être plus importante que celle sur la section du fil. L'application d'un champ magnétique permanent, durant la corrosion de cette surface, augmente le phénomène de convection à l'interface solution surface (**Figures VI.10**). Cette figure montre la présence de microporosité due à la corrosion localisée, mais cette microporosité est plus fine que celle obtenue sur la section du fil. Ceci est peut-être dû à la distribution des particules intermétalliques.

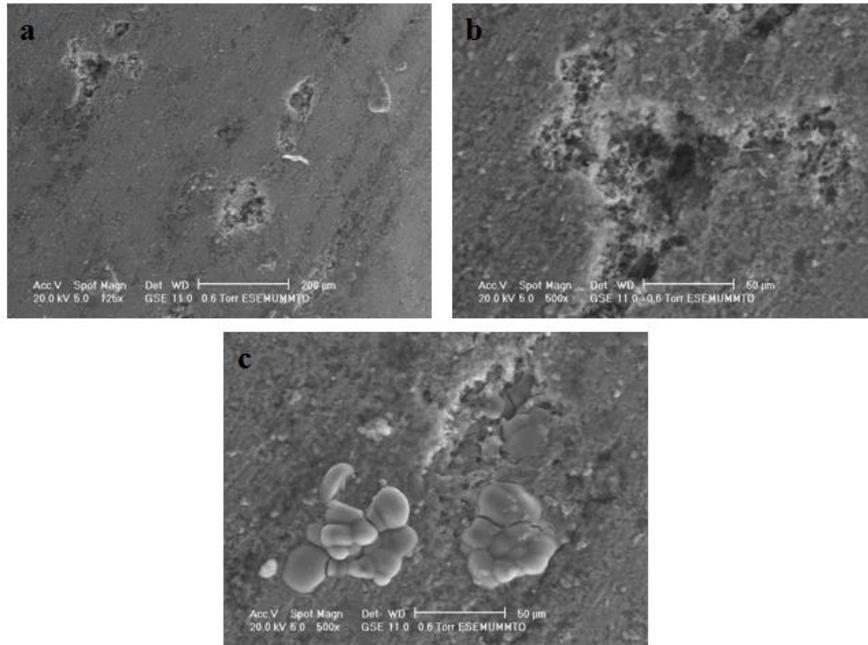


**Figure VI.9 :** Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en absence du champ magnétique permanent et du potentiel imposé de la surface centrale longitudinale du fil.

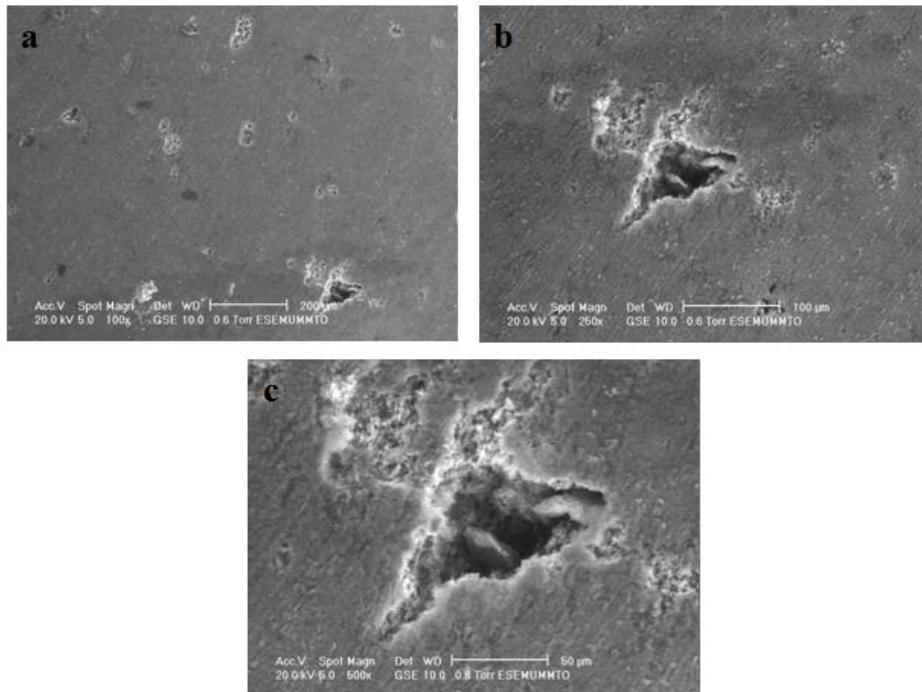


**Figure VI.10 :** Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence du champ magnétique permanent de la surface centrale longitudinale.

Une tension imposée de 1,5 Volt provoque une polarisation anodique de la surface et une corrosion profonde de la surface centrale longitudinale (**Figure VI.11**), l'application d'un champ magnétique permanent parallèle à la surface fait augmenter le phénomène convection (**Figure VI.12**).



**Figure VI.11** : Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence d'une tension continue imposée de 1.5 Volt de la surface centrale longitudinale du fil.



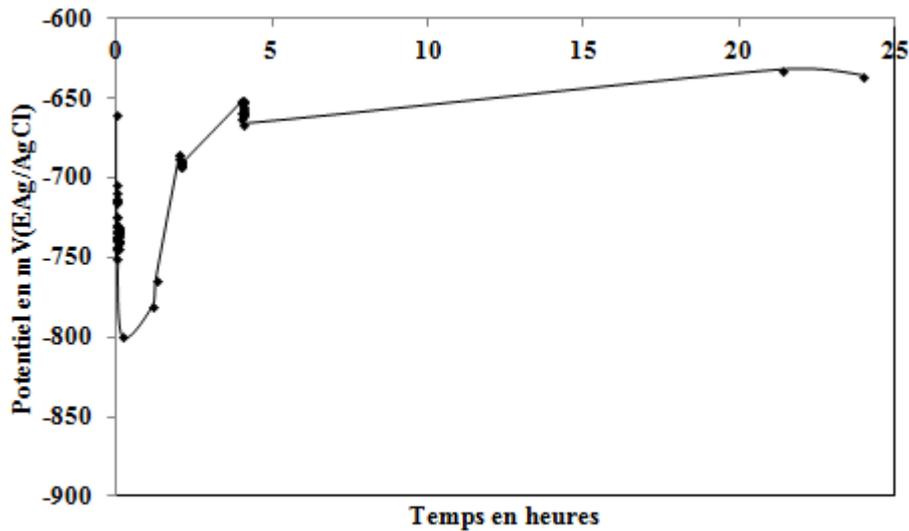
**Figure VI.12** : Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence du champ magnétique permanent imposé et d'une tension continue imposée de 1.5 Volt de la surface centrale longitudinale.

**VI.2.2.2 Cinétique de corrosion du fil d'aluminium AA1370**

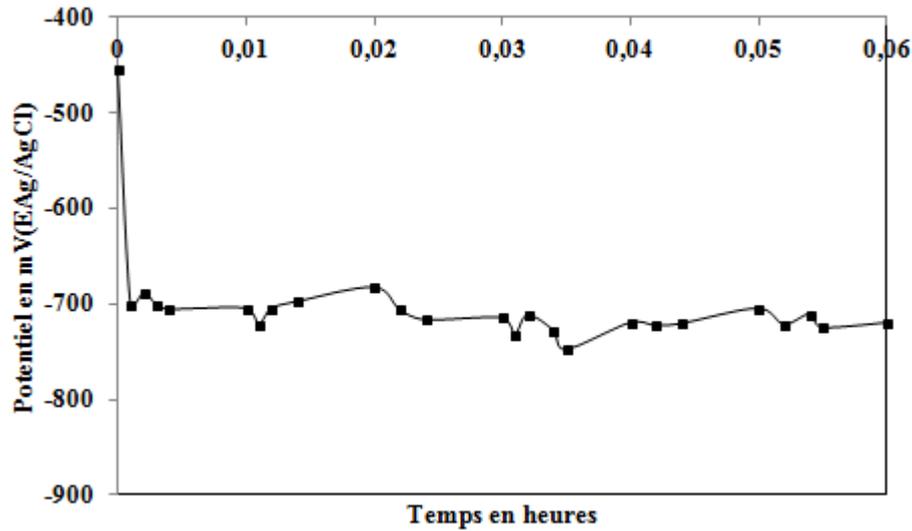
**a) Section du fil**

La courbe de corrosion libre de la section du fil dans une solution de 0,3% NaCl montre qu'aux premiers moments de la corrosion le potentiel de la corrosion libre prend une valeur proche de -650 mV ensuite celui-ci diminue jusqu'à -800mV et par la suite il augmente de nouveau vers des valeurs de -650mV (**Figure VI.13**), ceci dit, la diminution du potentiel jusqu'à -800 mV est due à la dissolution de la couche d'oxyde d'alumine recouvrant la surface ( c'est le phénomène de dépassivation), l'augmentation du potentiel de nouveau vers des valeurs proche de -650 mV signifie la formation à nouveau de la couche de passivation (la repassivation). La dissolution de la couche de passivation est due à la fragilisation de la surface par les ions de chlorures existant dans la solution de NaCl. Les effets de la solution sont évalués par l'agressivité de la solution sur le film passif. L'effet crucial de l'attaque du Cl<sup>-</sup> sur la surface, la destruction de la couche protectrice et la mise à nu de la surface dévoilent les joints de grains.

L'application d'un champ magnétique fait augmenter le potentiel de la corrosion libre jusqu'à -455 mV à la première seconde de corrosion et par la suite celui-ci diminue pour atteindre -748 mV après 2,1 minutes et puis il augmente à nouveau pour atteindre -720 pour 3.6 minutes (**Figure VI.14**). Ceci dit, le champ magnétique influence la corrosion dès les premières secondes d'immersion.

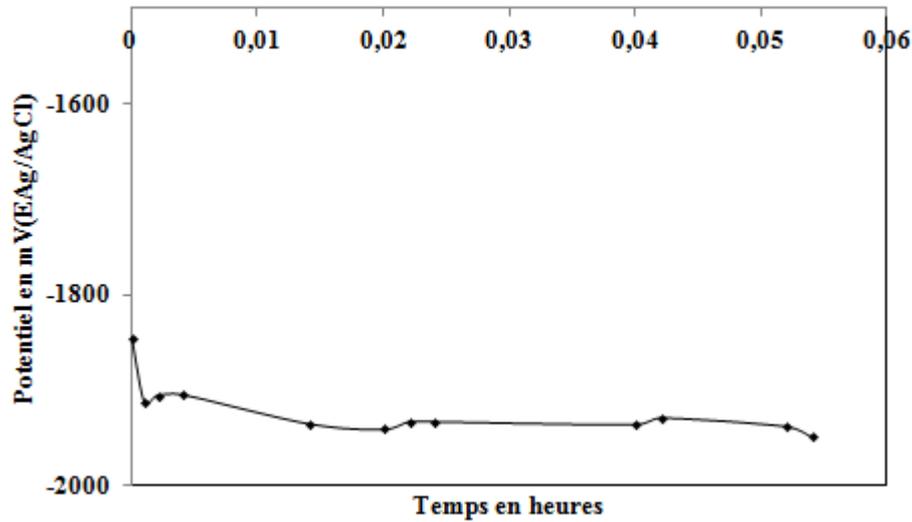


**Figure VI.13 :** Potentiel de corrosion libre du fil d'aluminium en absence du champ magnétique permanent et d'une tension continue imposée (section du fil).

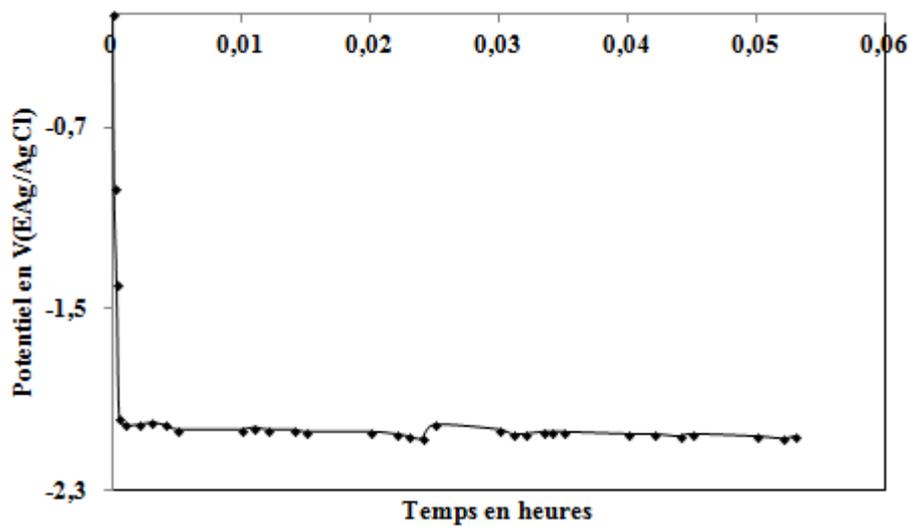


**Figure VI.14:** Potentiel de corrosion libre du fil d'aluminium en présence du champ magnétique permanent imposé parallèle à la section du fil.

L'imposition d'une tension de 1,5 V modifie le potentiel de la corrosion de la surface. Nous avons imposé ce potentiel parce que le fil d'aluminium peut remplacer le fil électrique utilisé dans les avions, le fil électrique utilisé dans ces derniers conduit un courant électrique continu de faible intensité. L'application d'une tension anodique imposée de valeur de 1500 mV fait descendre le potentiel de corrosion de 1165 mV aux premiers instants (**Figure VI. (13 et 15)**). Et après 3,6 minutes de corrosion cette diminution est de 1214 mV, ceci-dit cette diminution n'atteint pas 1500 mV au cours des premières minutes de corrosion. Cette question est importante car cela signifie que la couche d'oxyde diélectrique à la surface a modifié l'effet de la tension imposée. En présence du champ magnétique permanent, la tension imposée de 1500 mV fait descendre le potentiel de 501 mV à la première seconde de corrosion et de 1340 mV après 3,6 minutes de corrosion. Ces différences sont distinctes de la tension imposée de 1500 mV (**Figure VI. (14 et 16)**).



**Figure VI.15 :** Potentiel de corrosion du fil d'aluminium sous une tension imposée de 1,5V (section du fil).



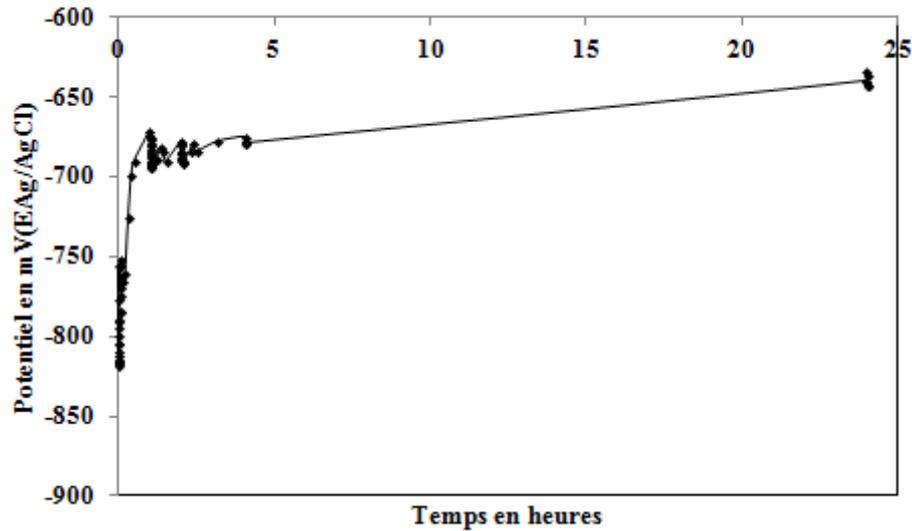
**Figure VI.16:** Potentiel de corrosion du fil d'aluminium sous une tension imposée de 1,5V et en présence d'un champ magnétique permanent parallèle à la section du fil.

**b) Surface centrale longitudinale du fil**

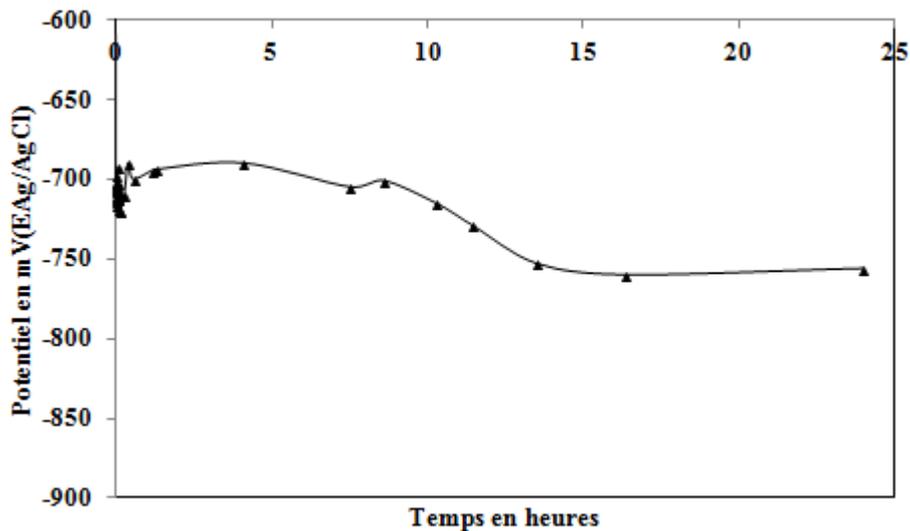
La courbe de corrosion libre de la surface centrale longitudinale dans une solution de 0,3% NaCl montre qu'aux premiers moments de la corrosion le potentiel de la corrosion libre prend une valeur proche de -756 mV ensuite celui-ci diminue jusqu'à -817 mV et par la suite il augmente de nouveau vers des valeurs de -634 passant par la valeur -752mV (**Figure VI.17**), ceci dit, la diminution du potentiel jusqu'à -817 mV est due à la dissolution de la couche d'oxyde d'alumine recouvrant la surface (le phénomène de dépassivation), et l'augmentation du potentiel à nouveau

vers des valeurs proches de -634 mV signifie la formation à nouveau de couche de passivation (la repassivation).

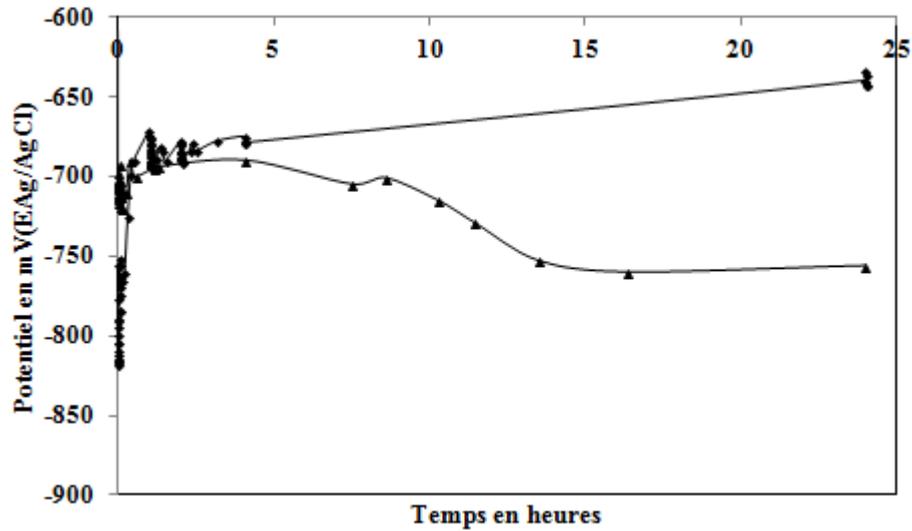
La corrosion en présence du champ magnétique permanent modifie le potentiel de corrosion libre de la surface à l'immersion, une augmentation de potentiel est observée au début de la corrosion, par la suite une diminution de celui-ci est notée (Figures VI.(17-19)).



**Figure VI.17 :** Potentiel de corrosion libre du fil d'aluminium en absence du champ magnétique permanent et d'une tension continue imposée (surface centrale longitudinale).

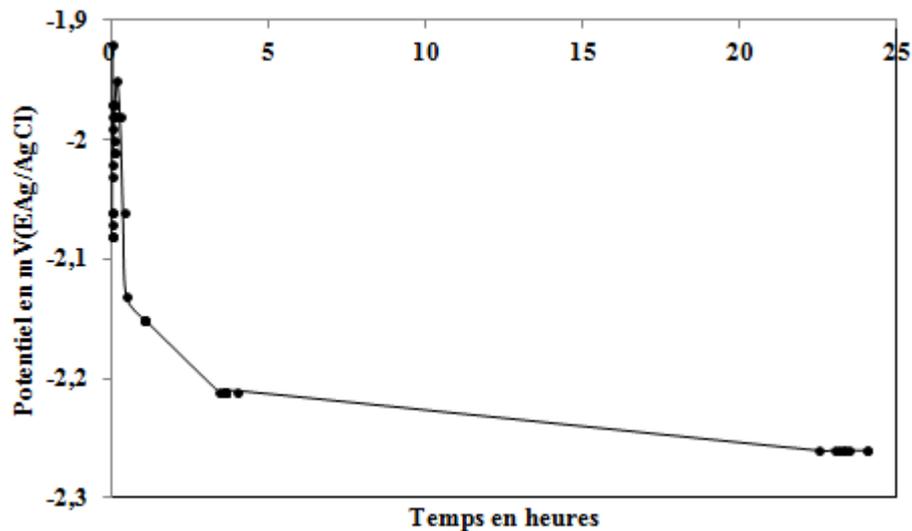


**Figure VI.18 :** Potentiel de corrosion libre du fil d'aluminium en présence du champ magnétique permanent imposé parallèle à la surface centrale longitudinale.

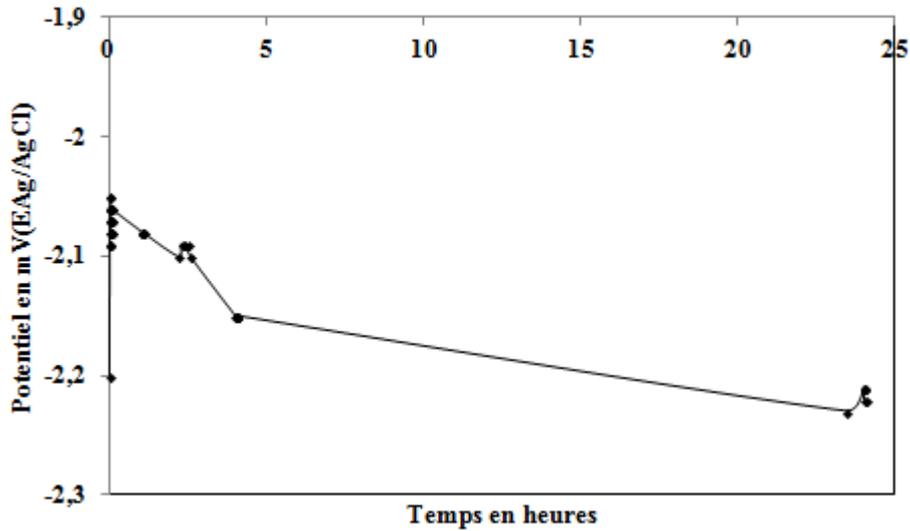


**Figure VI.19 :** Comparaison du potentiel de la corrosion libre du fil d'aluminium en présence du champ magnétique permanent parallèle ( ) et en absence du champ magnétique permanent imposé et de la tension continue imposée (surface centrale longitudinale).

La corrosion sous une tension imposée de 1500 mV, en absence de champ magnétique, fait diminuer le potentiel de corrosion avec une valeur de 1252 mV à l'instant 0 et avec une valeur de 1248 après 3,6 minutes de corrosion. Ceci dit la couche de passivation qui est un diélectrique influe sur la valeur de tension imposée (**Figures VI (20-21)**). Cette corrosion en présence du champ magnétique fait diminuer le potentiel à l'instant 0 de corrosion d'une valeur de 1444 mV et après 3,6 minutes de corrosion cette diminution est de 1280 mV (**Figures VI. (18et 21)**).



**Figure VI.20 :** Potentiel de corrosion du fil d'aluminium sous une tension imposée de 1,5V (surface centrale longitudinale).



**Figure VI.21 :** Potentiel de corrosion du fil d'aluminium sous une tension imposée de 1,5V et en présence d'un champ magnétique permanent parallèle à la surface centrale longitudinale.

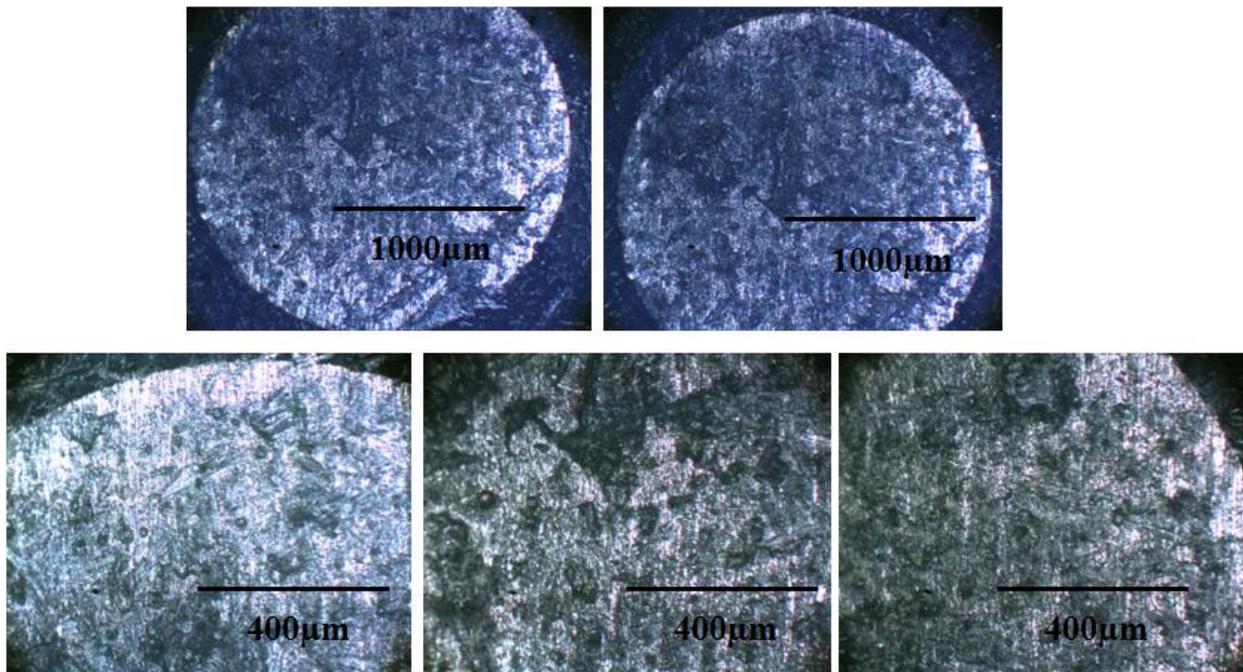
### **VI.3 Nickelage Chimique de l'aluminium 1370**

#### **VI.3.1 En absence d'un champ magnétique permanent**

Bien que le bain de Watts ne soit pas adéquat pour le nickelage chimique nous avons utilisé le bain de Watts modifié pour effectuer un nickelage chimique. Ceci permettra aussi de voir l'effet de ce bain sur la surface du fil en aluminium 1370, en absence et en présence d'un champ magnétique. Le nickelage chimique a été effectué à la température ambiante de 25°C, sur la surface du fil d'aluminium sans décapage et en absence d'agitation mécanique de la solution.

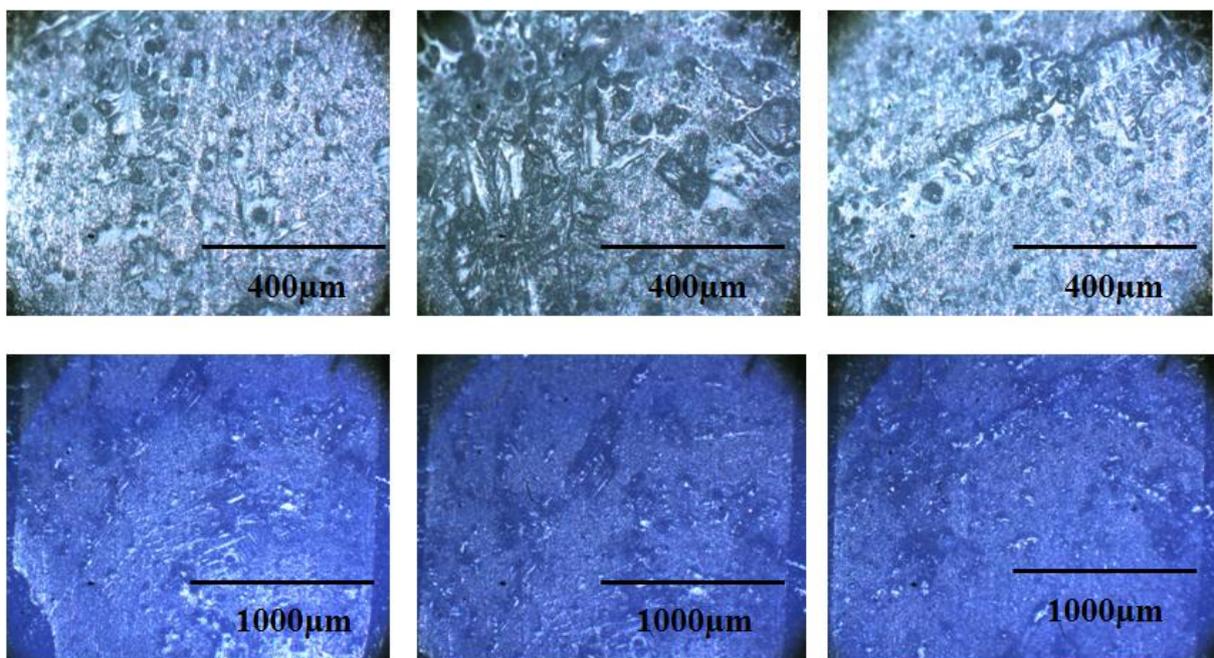
Le dépôt chimique obtenu est complètement hétérogène, sa morphologie varie d'une zone à une autre. On trouve des zones de dépôt avec un dépôt sous forme dendritiques et dans d'autres zones on observe des particules sphériques et des particules allongées et de formes irrégulières, on retrouve aussi des zones constituées de mélange de particules, de dendrites et sphères (**Figure VI. (22-24)**). Nous remarquons de même que le dépôt ne couvre pas toute la surface, il y a des zones non recouvertes par le dépôt du nickel, ce qui fait que le dépôt n'est pas dense.

**VI.3.1.1 Section du fil**

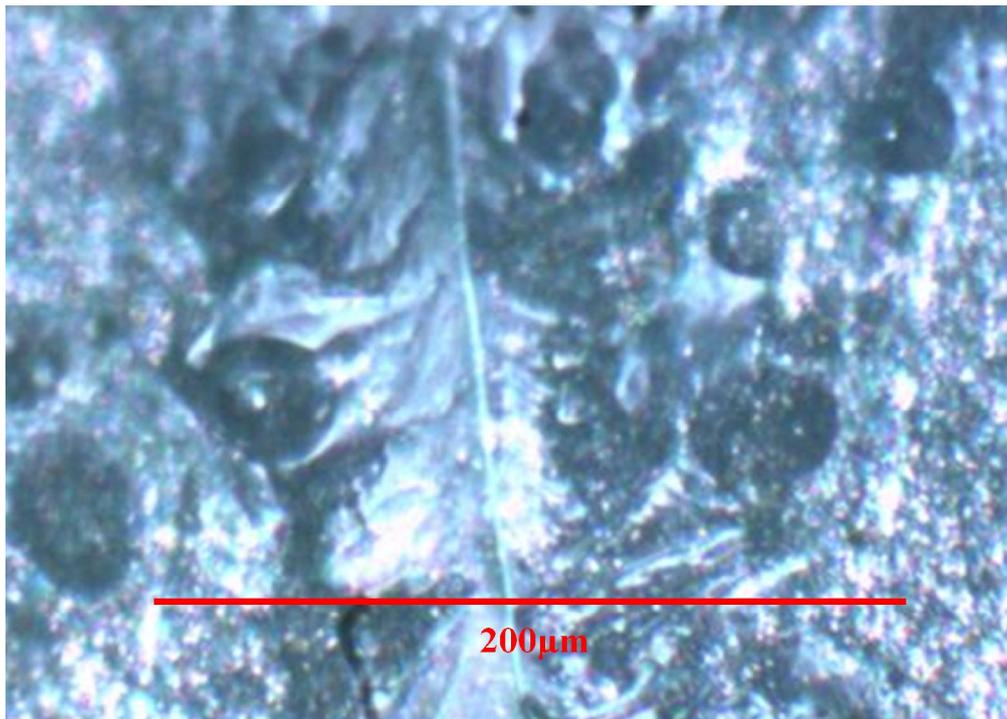
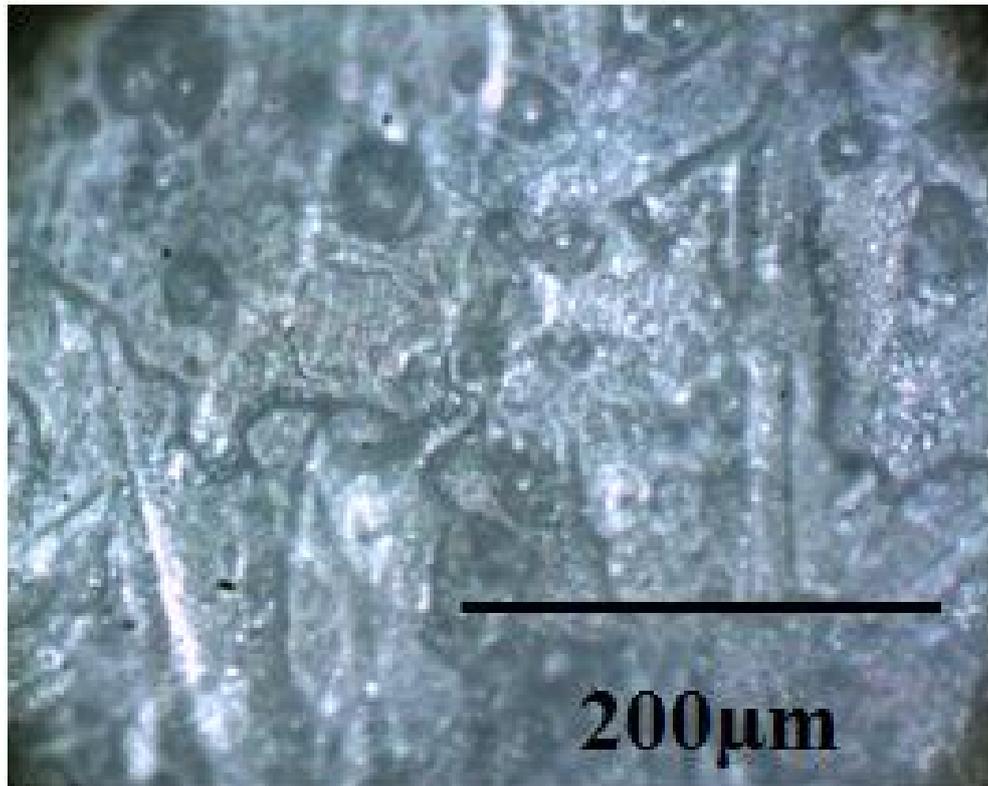


**Figure VI.22 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (section du fil) en absence du champ magnétique permanent.

**VI.3.1.2 Surface centrale longitudinale**



**Figure VI.23 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (surface centrale longitudinale) en absence du champ magnétique permanent.



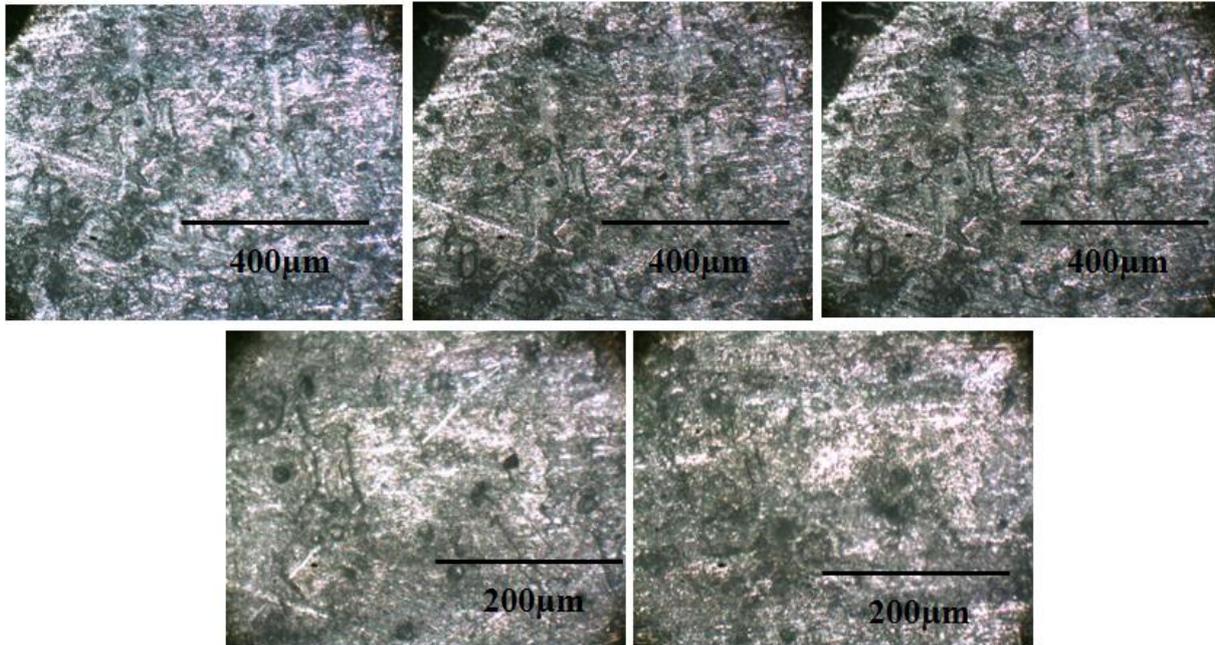
**Figure VI.24 :** Les différents composés de dépôt chimique du nickel à 20 min (surface centrale longitudinale) en absence du champ magnétique permanent.

### **VI.3.2 En présence d'un champ magnétique permanent**

Le dépôt chimique obtenu en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface, semble être plus homogène que celui obtenu en absence du champ. On trouve partout sur la surface des

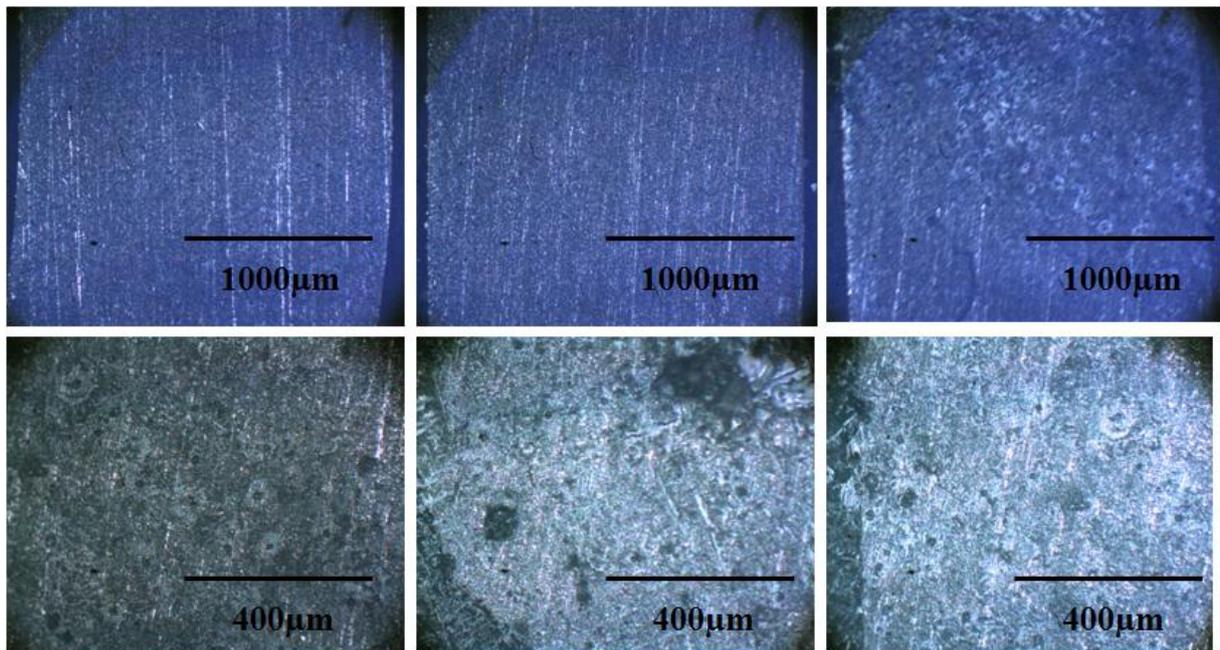
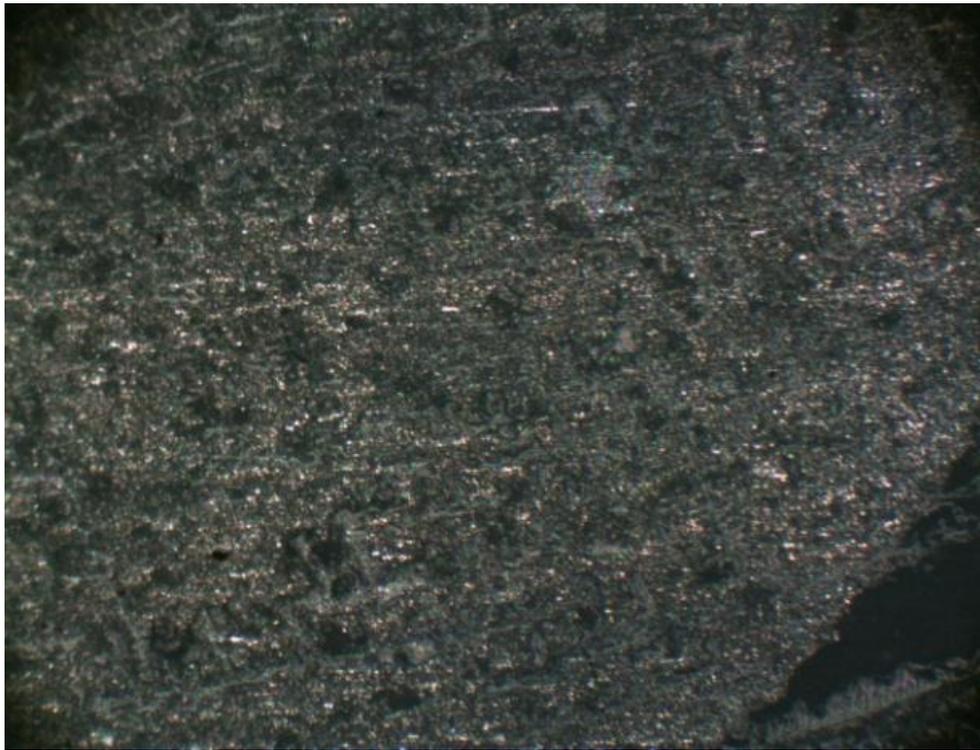
formes dendritiques et des particules sphériques et allongées et de formes irrégulières (**Figure VI. (25-27)**). Pour la section du fil nous remarquons que le dépôt ne couvre pas toute la surface il y a des zones nues de dépôt du nickel ce qui nous fait dire que le dépôt est poreux (**Figure VI.25**). Tandis que pour la surface centre longitudinale, le dépôt recouvre la totalité de la surface (**Figure VI.26**).

**VI.3.2.1 Section du fil parallèle au champ permanent**



**Figure VI.25** : Dépôt chimique du Nickel à 20 min (section du fil) en présence du champ magnétique permanent parallèle à l'échantillon.

**VI.3.2.2 Surface centrale longitudinale centrale parallèle au champ permanent**

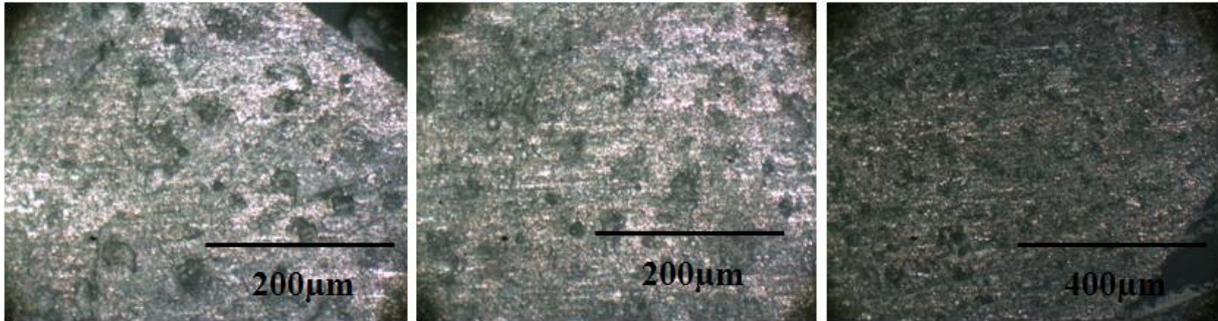


**Figure VI.26 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (surface centrale longitudinale) en présence du champ magnétique permanent parallèle à l'échantillon.

Dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire à la surface on retrouve, pour la section du filet pour la surface centrale longitudinale un dépôt qui couvre la totalité de la surface,

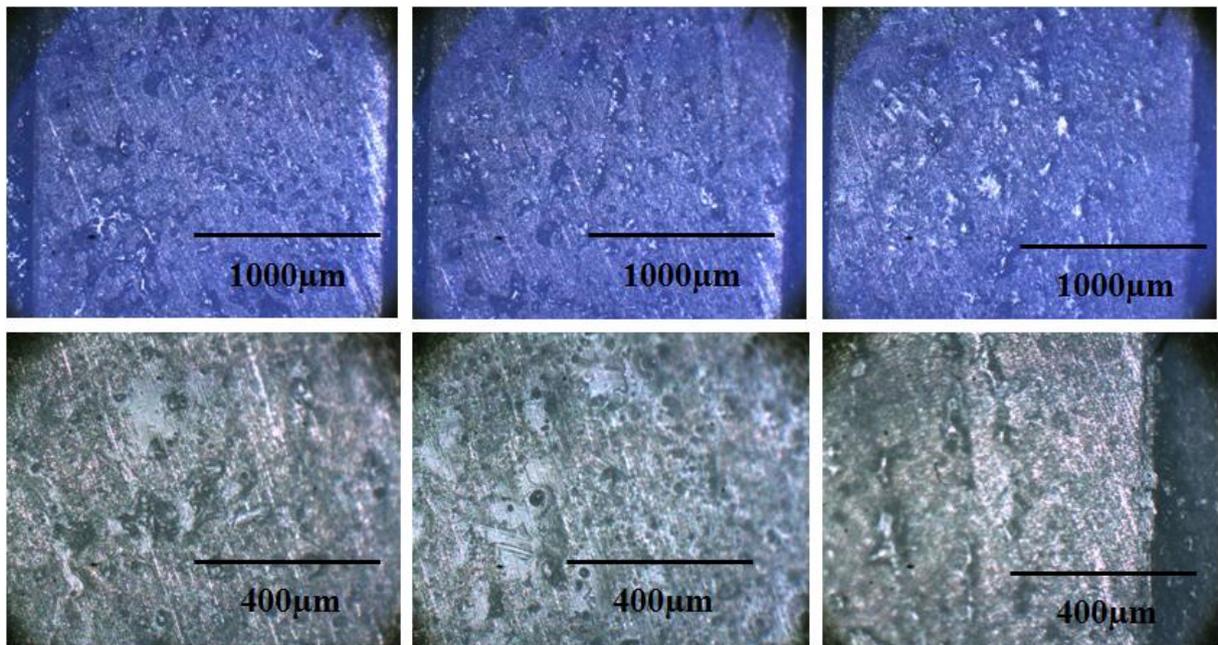
ce dépôt ressemble beaucoup à celui obtenu dans le cas du champ magnétique permanent parallèle à la surface centrale longitudinale du substrat.

**VI.3.2.3 Section du fil, échantillon perpendiculaire au champ magnétique permanent**



**Figure VI.27 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (section du fil) en présence du champ magnétique permanent perpendiculaire à l'échantillon.

**VI.3.2.4 surface centrale longitudinale échantillon perpendiculaire au champ permanent.**



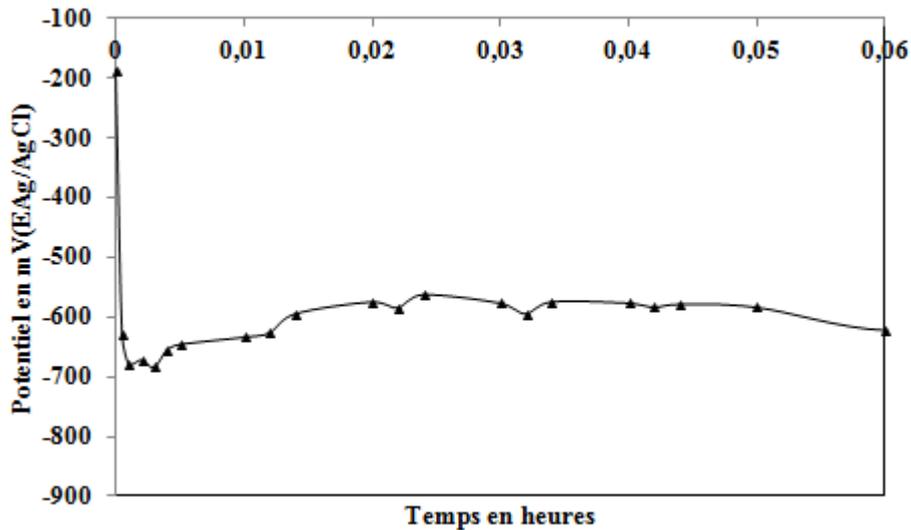
**Figure VI.28 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (surface centrale longitudinale) en présence du champ magnétique permanent perpendiculaire à l'échantillon.

**VI.3.3 Caractérisation par le potentiel de la corrosion libre du revêtement du nickel élaboré par la voie chimique : (en absence du champ magnétique)**

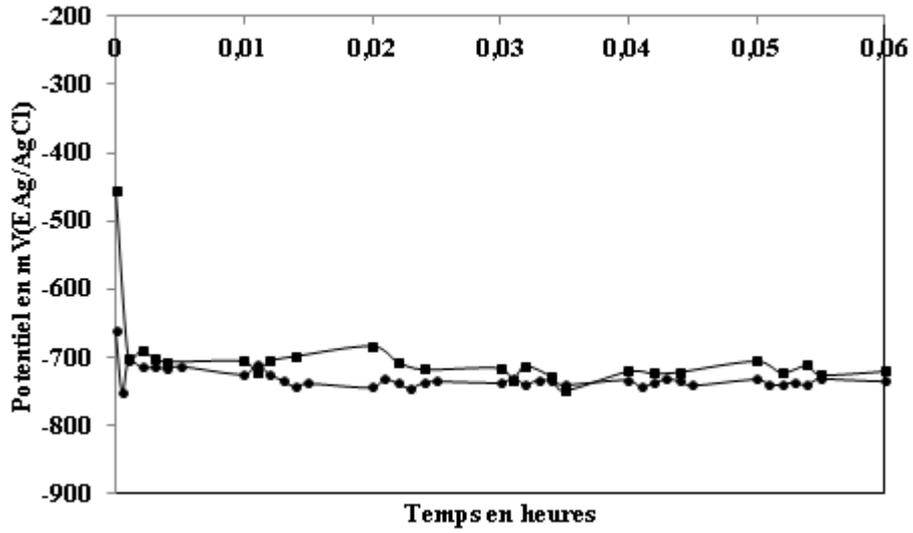
**La section su fil**

Le potentiel de corrosion libre obtenu, pour la couche de revêtement élaboré par la voie chimique en absence du champ magnétique (**Figures (29-30)**), pour la section du fil, a été comparée avec celui du substrat, les résultats ont montré que :

- La première valeur du potentiel à l'immersion est différente ;
- Les valeurs du potentiel libre de corrosion pour un temps de corrosion allant jusqu'à 3,6 minutes sont très proches ;
- Pour un temps plus grand ; ces valeurs sont différentes, d'abord jusqu'à 2,5 heures les valeurs du potentiel de la couche de revêtement chimiques sont plus grandes, par la suite c'est le potentiel du substrat qui est plus grand.

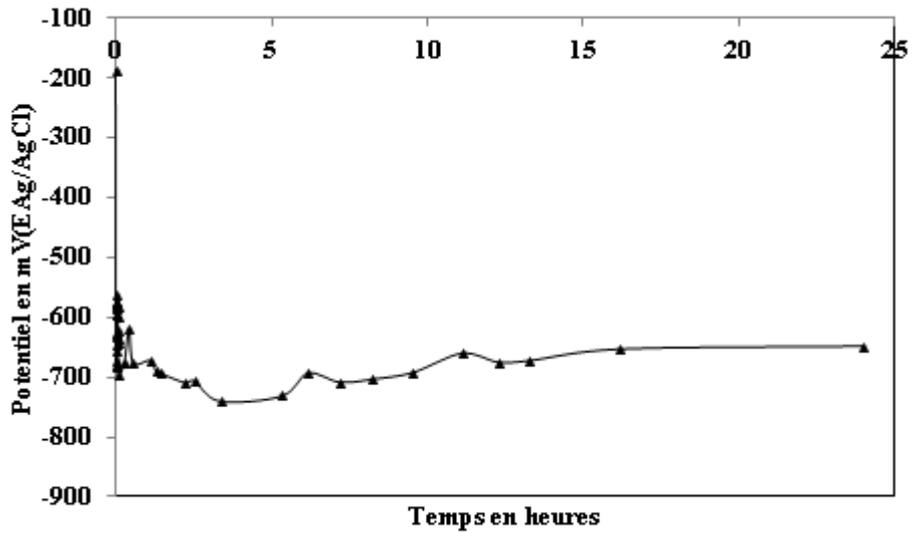


(a)

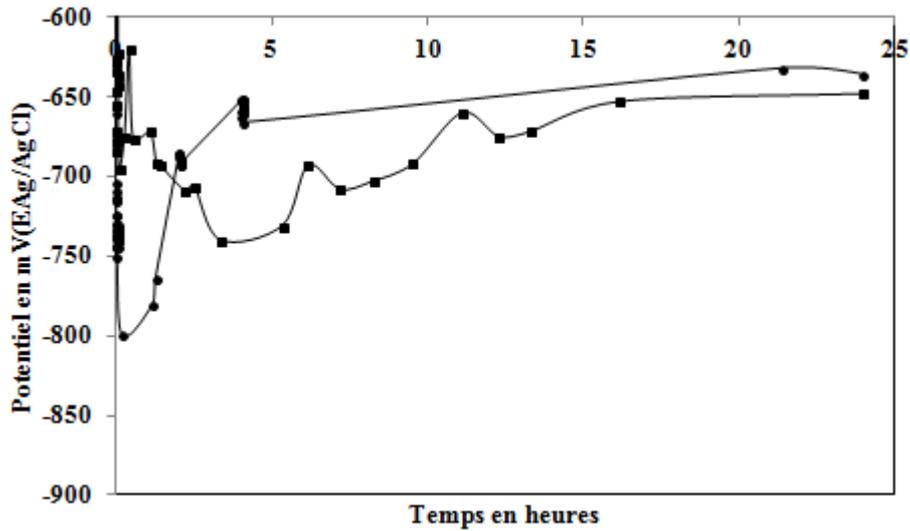


(b)

**Figure VI.29 :** Potentiel de la corrosion libre : a) du nickelage chimique élaboré en absence du champ magnétique (section du fil), premières minutes d'immersion, b) comparaison de la surface du substrat et de la surface avec nickelage chimique ( substrat, substrat avec le nickelage chimique).



(a)



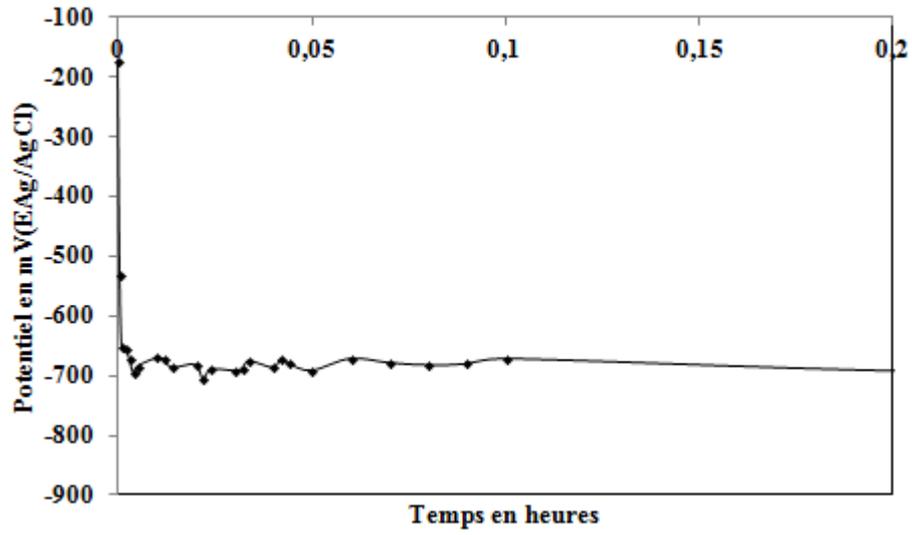
(b)

**Figure VI.30 :** Potentiel de la corrosion libre : a) du nickelage chimique élaboré en absence du champ magnétique (section du fil), 24 heures de corrosion, b) comparaison de la surface du substrat et de la surface avec nickelage chimique ( substrat, substrat avec le nickelage chimique).

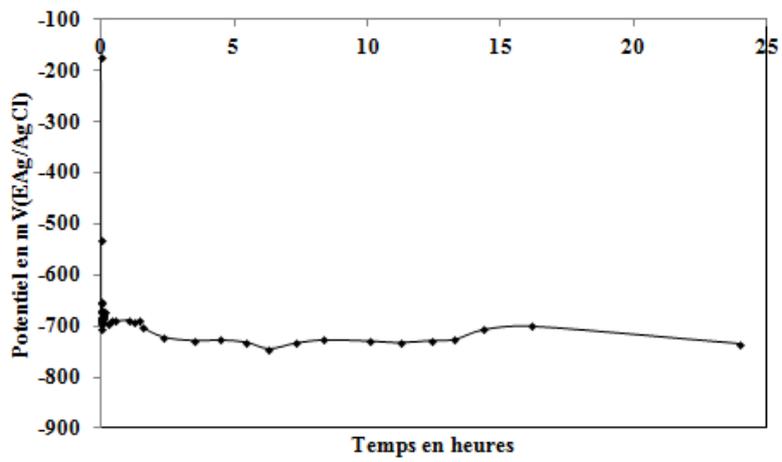
### La section centrale longitudinale

Pour la section centrale longitudinale, le potentiel libre de corrosion de la couche de revêtement élaboré par voie chimique :

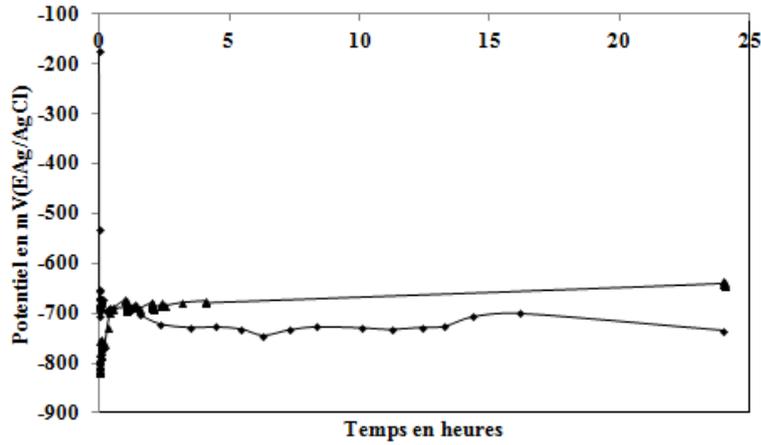
- 1- Est plus grand que le potentiel du substrat dès la première seconde jusqu'à quelques minutes ;
- 2- Au-delà de quelques minutes c'est le potentiel du substrat qui est plus grand (**Figure VI. (31-32)**).



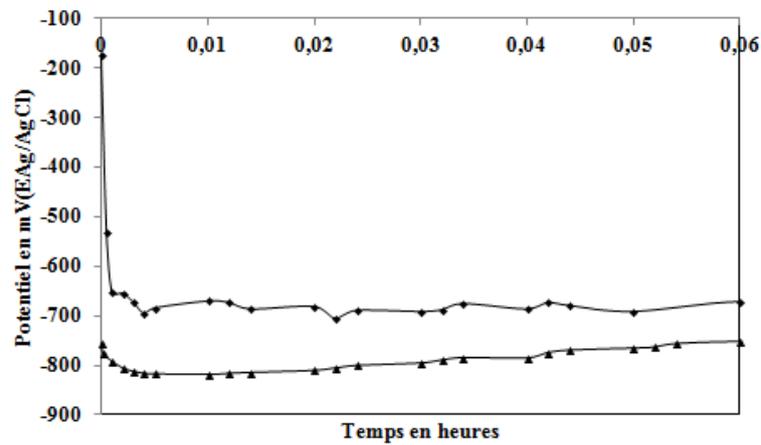
**Figure VI.31 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en absence du champ magnétique (surface centrale longitudinale), premières minutes d'immersion.



(a)



(b)



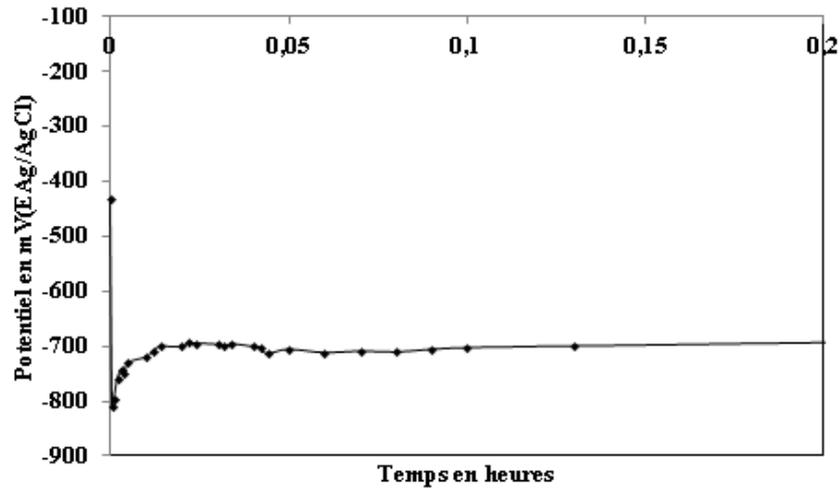
(c)

**Figure VI.32 :** Potentiel de la corrosion libre : a) du nickelage chimique élaboré en absence du champ magnétique (surface centrale longitudinale), 24 heures de corrosion, b),c) comparaison de la surface du substrat et de la surface avec nickelage chimique ( substrat, substrat avec le nickelage chimique).

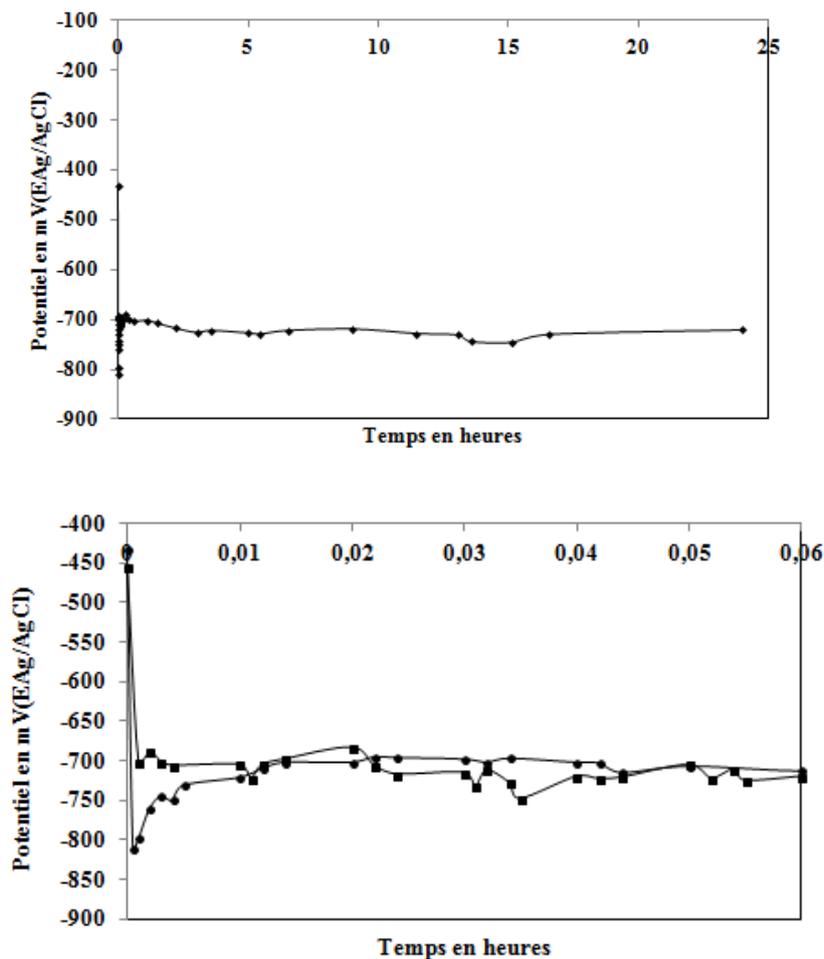
**VI.3.4 Caractérisation du potentiel de la corrosion libre du revêtement du nickel élaboré par voie chimique : (en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface de travail**

**Section du fil**

En présence d'un champ magnétique permanent parallèle à la section du fil, le potentiel de corrosion de la section du fil (le substrat) est égal à celui de la couche de revêtement à l'instant 0, pour un temps d'immersion inférieur à 0.6 minutes c'est celui du revêtement qui est plus grand, par la suite les deux potentiels se rapprochent (**Figure VI. (33-34)**).

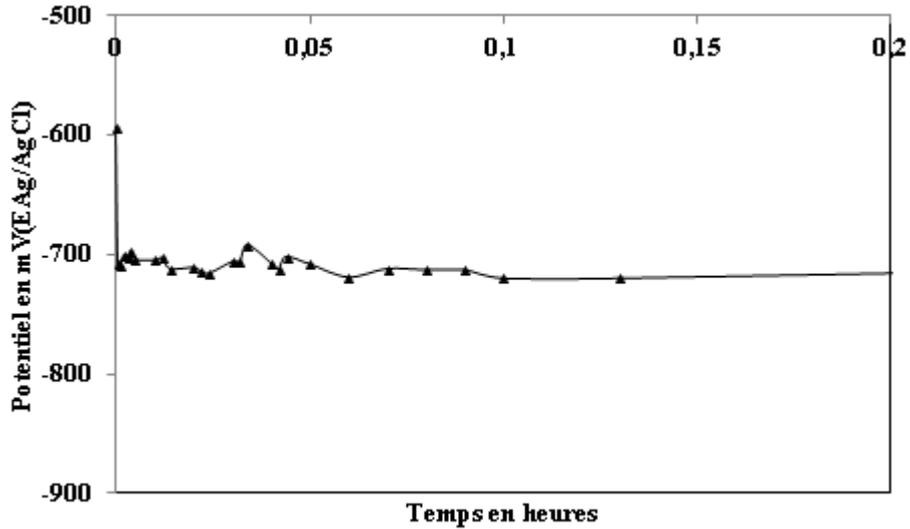


**Figure VI.33 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface (section du fil), premières minutes d'immersion.

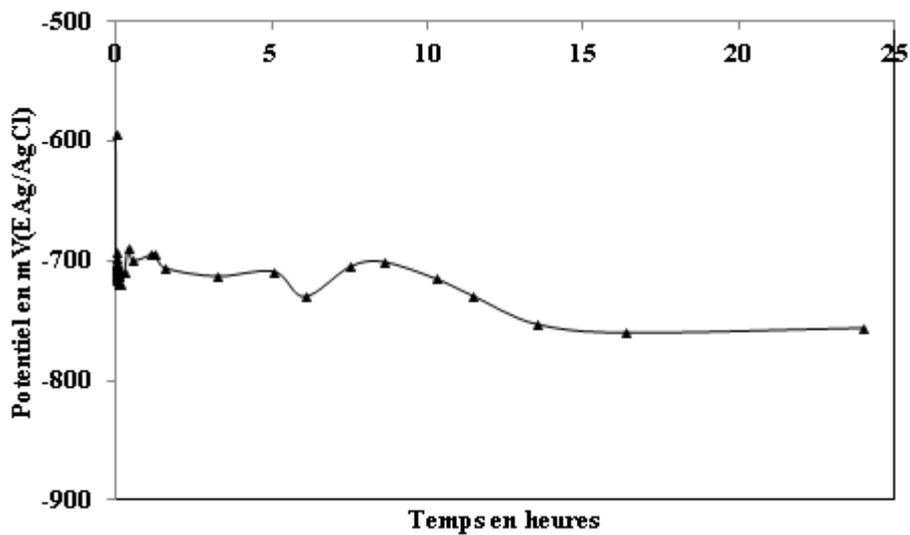


**Figure VI.34 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface (section du fil), a) 24 heures de corrosion, b) comparaison de la corrosion du substrat dans les mêmes conditions avec la corrosion après nickelage chimique .

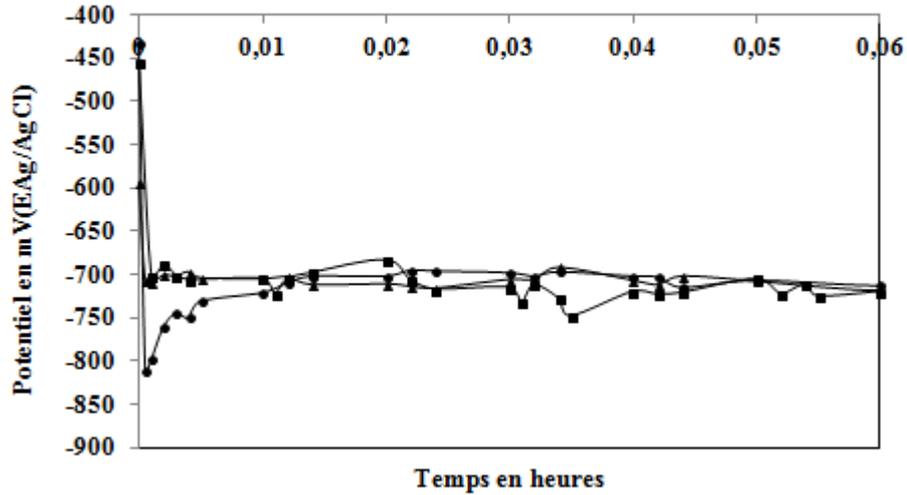
En présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface centrale longitudinale, le potentiel de la corrosion libre de la surface centrale longitudinale après nickelage par la voie chimique est plus faible que celui de la section du fil au début mais il se rapproche des autres potentiels par la suite (**Figure VI. (35-37)**).



**Figure VI.35 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface (surface centrale longitudinale), premières minutes d'immersion.

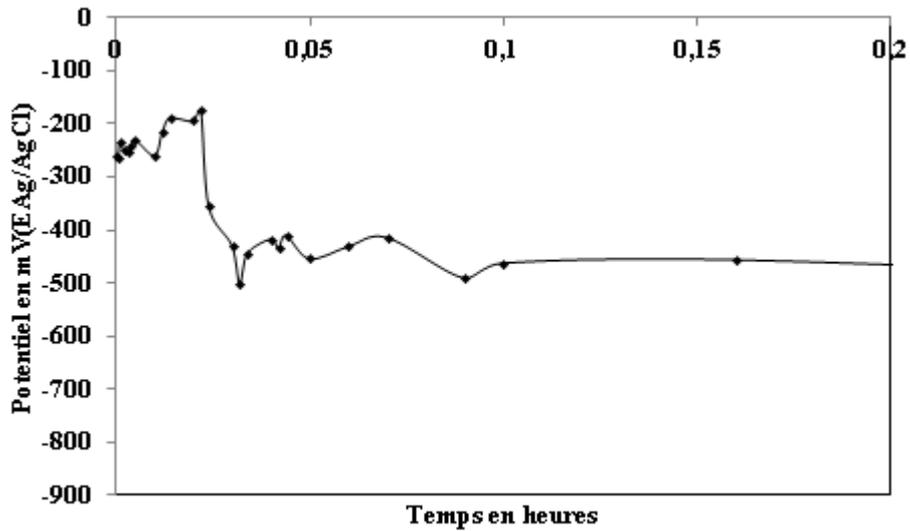


**Figure VI.36 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface (surface centrale longitudinale), 24 heures de corrosion.

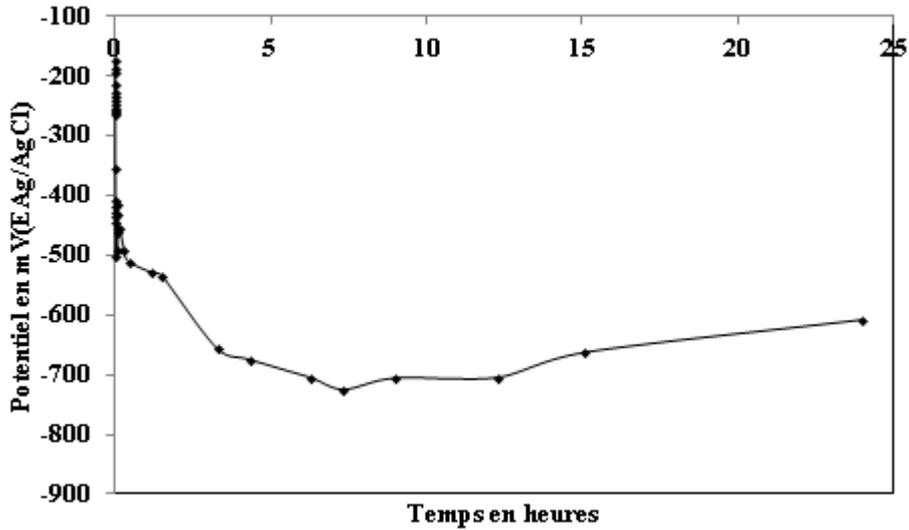


**Figure VI.37 :** Comparaison de la corrosion substrat (section du fil) dans les mêmes conditions, la corrosion après nickelage chimique (section du fil) , la corrosion après nickelage chimique (surface centrale longitudinale) .

Une couche de revêtement élaborée en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la section du fil fait augmenter le potentiel de corrosion libre aux premières minutes. Mais pour la suite ce potentiel est proche de celui du substrat (**Figure VI. (38-39)**).

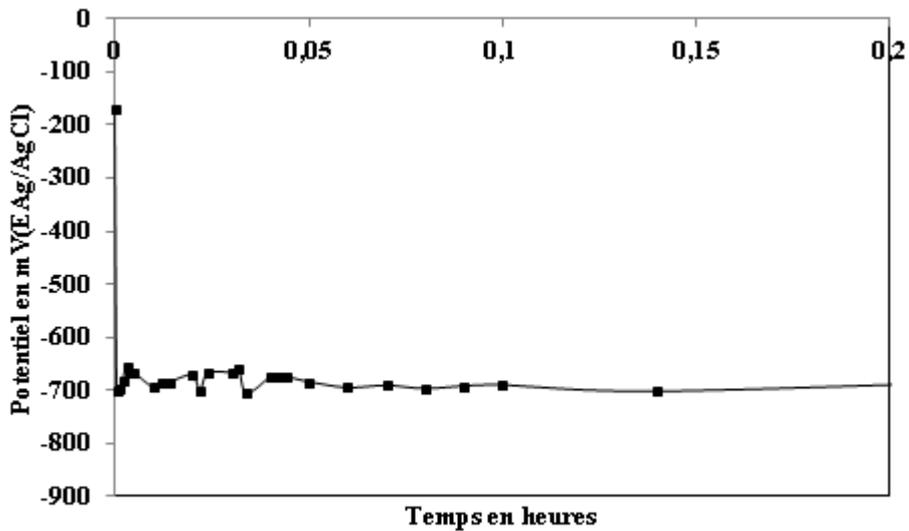


**Figure VI.38 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique perpendiculaire à la surface (section du fil), premières minutes d'immersion.

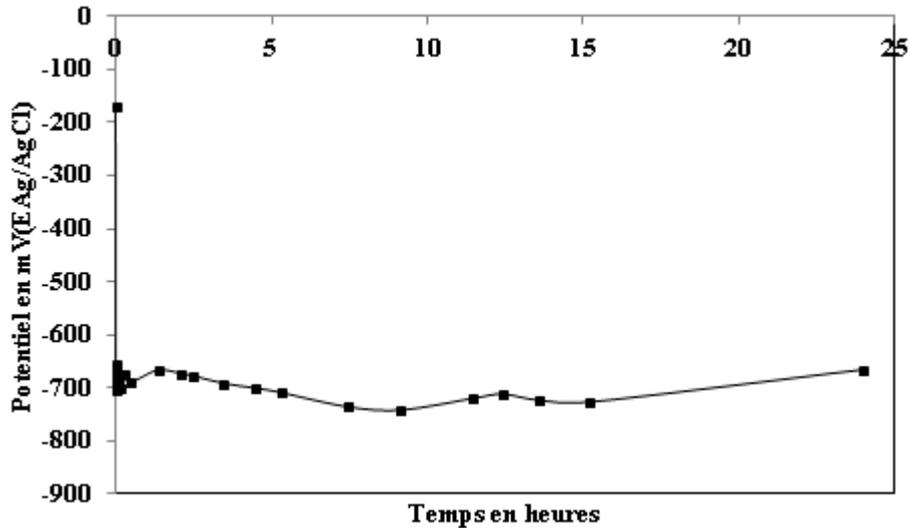


**Figure VI.39 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface (section du fil), 24 heures de corrosion.

Les (Figures VI. (40-41)) montrent que l'élaboration d'une couche de revêtement chimique en présence d'un champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface centrale longitudinale n'augmente pas le potentiel de la corrosion libre.



**Figure VI.40 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface (surface centrale longitudinale), les premières minutes d'immersion de corrosion.

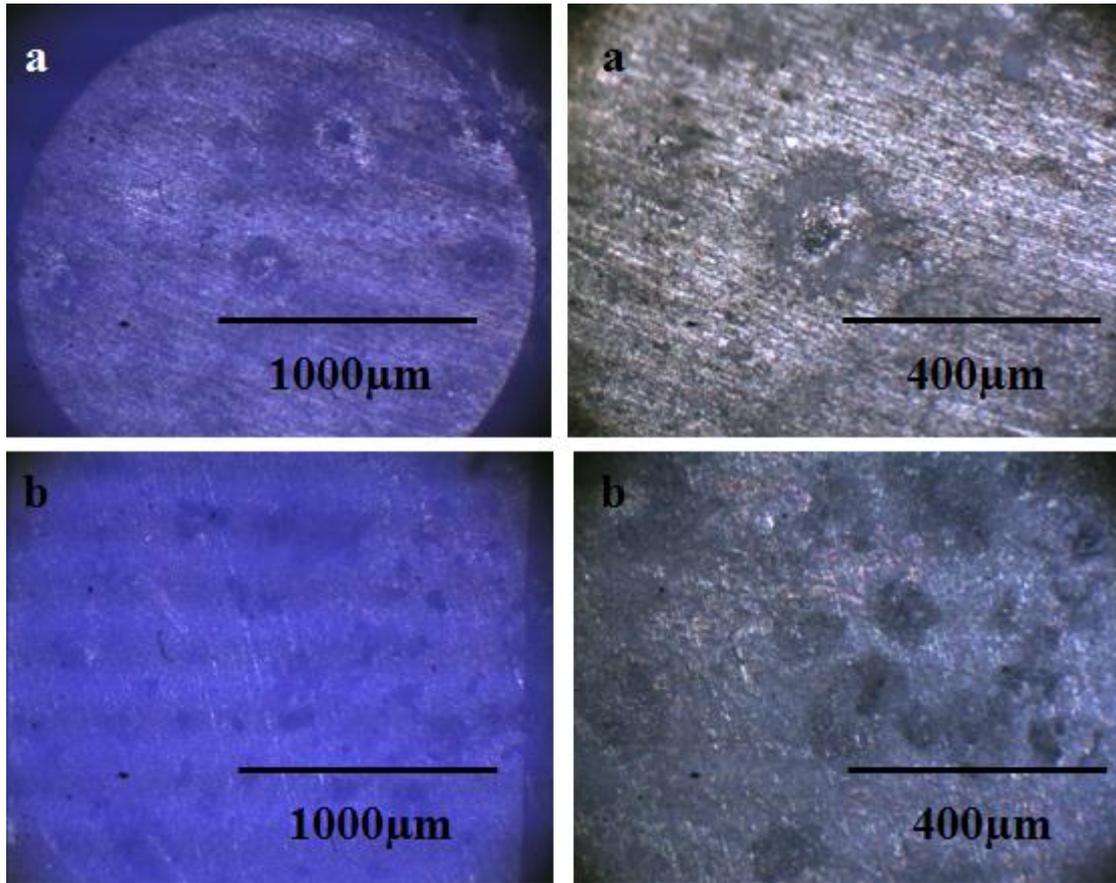


**Figure VI.41 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique perpendiculaire à la surface (surface centrale longitudinale), 24 heures de corrosion.

### **VI.3.5 Caractérisation de la morphologie de la corrosion du revêtement du nickel élaboré par voie chimique : (en absence ou en présence du champ magnétique permanent)**

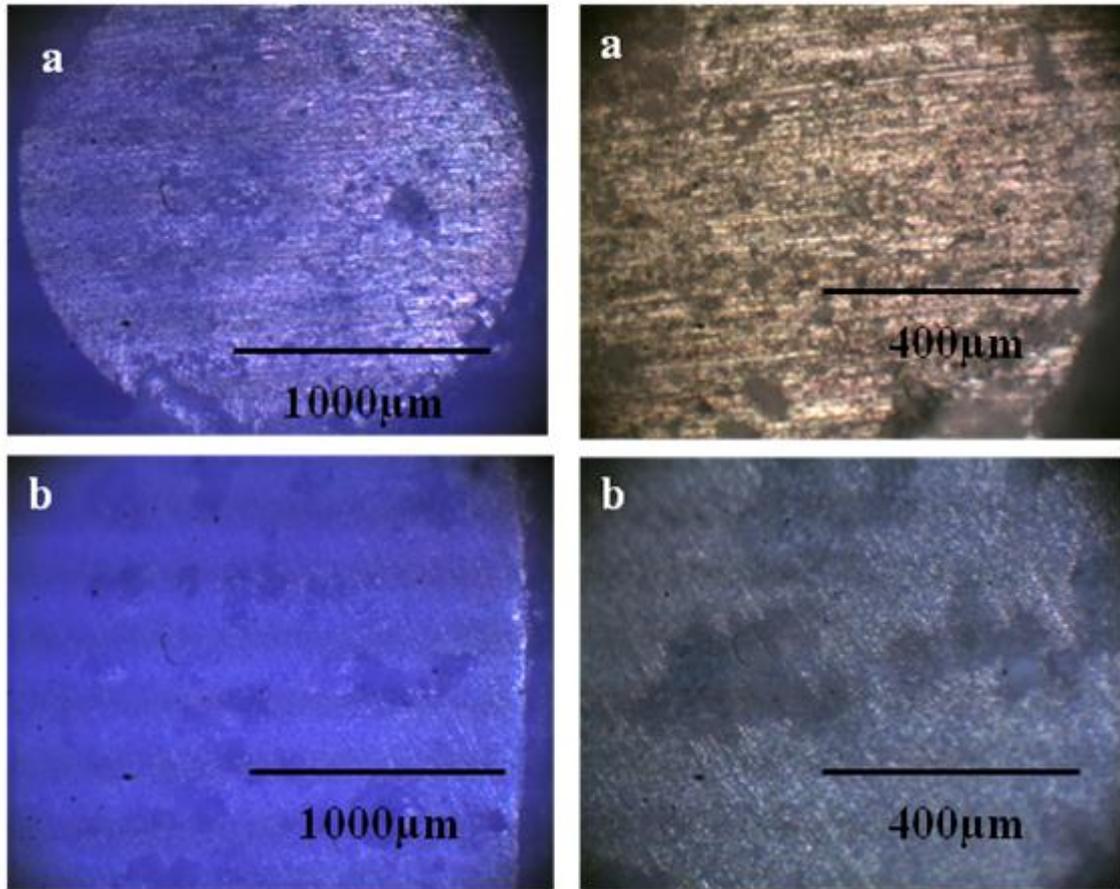
La microstructure de (la figure VI.42) obtenue après 24 heures d'immersion des surfaces nickelées (section du fil et la surface centrale longitudinale) par la voie chimique en absence du champ magnétique permanent dans une solution à 0,3% NaCl, montre qu'une corrosion localisée par piqûre s'installe sur les deux surfaces, la densité de piqûre semble plus importante sur la surface centrale longitudinale, mais la dimension de la piqûre est plus grande sur la section du fil.

En plus de cette corrosion, il semble qu'une corrosion généralisée s'est installée aussi dans certaines zones en dehors des piqûres. Ceci dit, le matériau après nickelage chimique dans le bain de WAATS modifié n'est pas plus résistant à la corrosion que le substrat. Cette situation est peut être due à la non adhérence du revêtement, ainsi l'oxygène dissous dans la solution rentre en contact avec le substrat, induit une corrosion par piqûre aux endroits de présence des particules intermétalliques, car celles-ci apparaissent entourant certaines particules, et une corrosion généralisée dans certaines zones. Le nombre de piqûres est plus important sur la section du fil parce que le tréfilage a été effectué dans le sens longitudinal, et lors de la déformation par tréfilage il y a allongement des particules intermétalliques et une possibilité de fragmentation de celles-ci.



**Figure VI.42 :** Morphologie de corrosion du nickel élaboré par la voie chimique en absence du champ magnétique après 24 heures de corrosion: a) section du fil, b) surface centrale longitudinale.

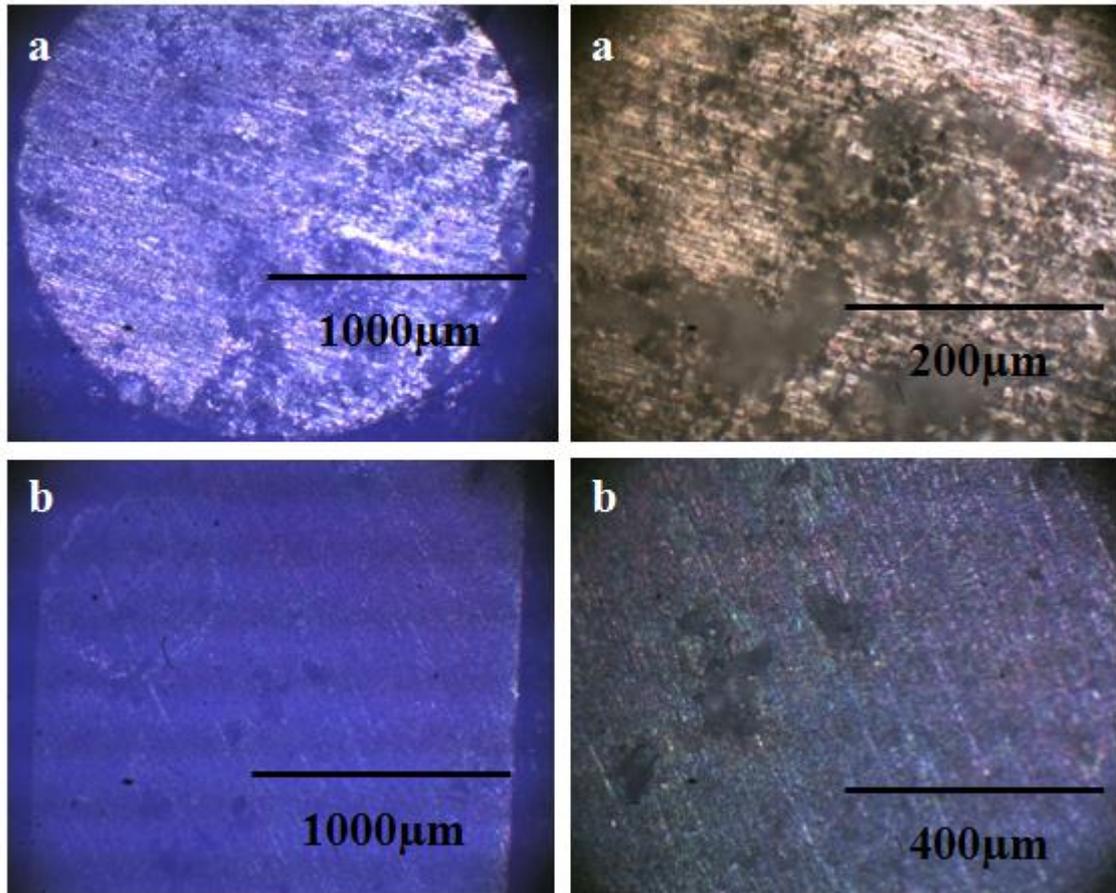
La microstructure de (**la figure VI.43**) obtenue après 24 heures d'immersion des surfaces nickelées (section du fil et la surface centrale longitudinale) par la voie chimique, en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface considéré, dans une solution à 0,3% NaCl, montre une corrosion localisée et une corrosion généralisée dans certaines zones de la surface pour la section du fil et la surface centrale longitudinale. En réalité il n'y a pas une énorme différence entre la corrosion observée sur les surfaces en présence du champ magnétique et celle où il y a absence du champ magnétique, à part que la taille des zones de corrosion localisée sont plus petites pour la section du fil en présence du champ et la surface centrale longitudinale en absence du champ magnétique. Ceci implique qu'il n'est y a pas vraiment une évolution de la corrosion entre le cas de présence et en absence du champ magnétique permanent parallèle à la surface considérée, pour un revêtement chimique.



**Figure VI.43 :** Morphologie de corrosion du nickel élaboré par la voie chimique en présence d'un champ magnétique permanent parallèle à la surface après 24 heures de corrosion: a) section du fil, b) surface centrale longitudinale.

La microstructure de (la figure VI.44) obtenue après 24 heures d'immersion des surfaces nickelées (section du fil et la surface centrale longitudinale) par la voie chimique, en présence du champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface considérée, dans une solution à 0,3% NaCl, pour ce cas de figure la section du fil semble très corrodée, par contre la surface centrale longitudinale semble peu corrodée, mais le type de corrosion observé est une corrosion localisée plutôt que généralisée.

En conclusion nous pouvons dire que le revêtement par la voie chimique n'apporte pas vraiment un plus dans la résistance à la corrosion. De ce fait un nickelage par voie chimique dans le bain de WAATS modifié à la température ambiante n'apporte pas des modifications dans les propriétés chimiques de la surface longitudinale et de la section du fil.



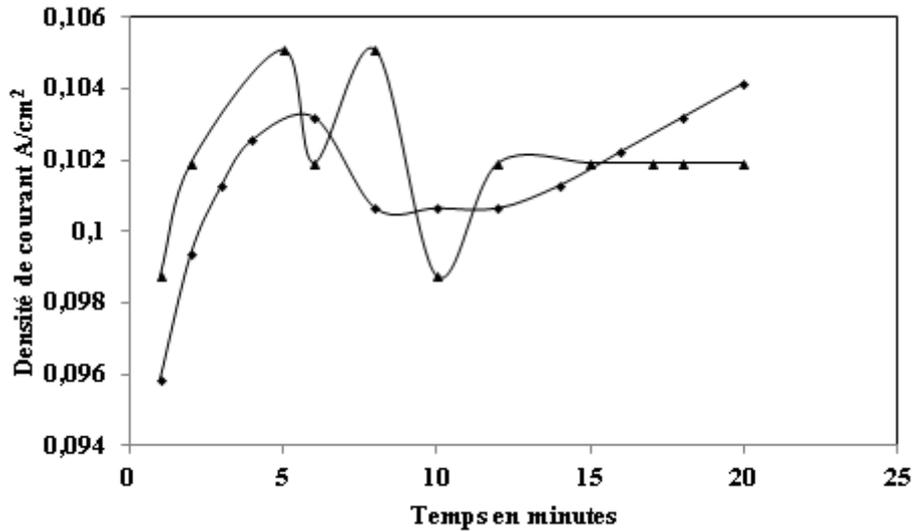
**Figure VI.44 :** Morphologie de corrosion du nickel élaboré par la voie chimique en présence d'un champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface après 24 heures de corrosion: a) section du fil, b) surface centrale longitudinale.

#### **VI.4 Nickelage électrochimique de l'aluminium 1370**

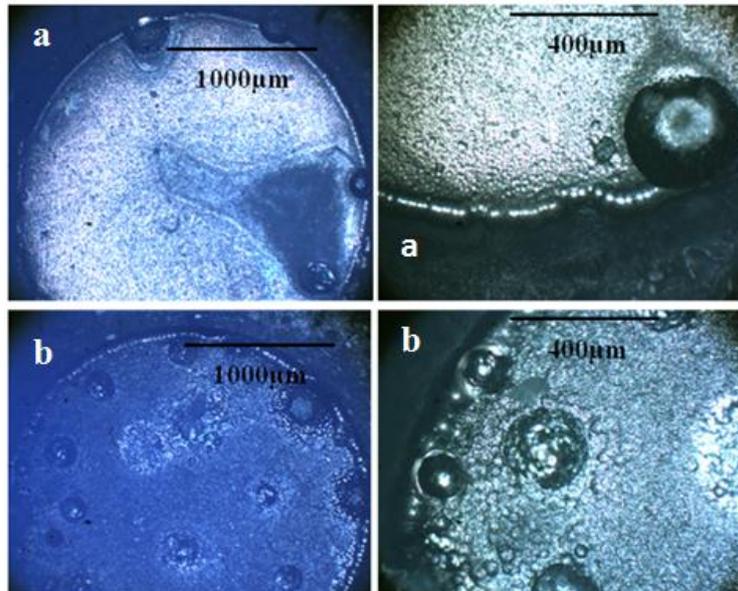
La température du dépôt était aux alentours de  $56 \pm 1^\circ\text{C}$ . Nous avons remarqué durant les différents dépôts électrochimiques que les dépôts sont très sensibles à la densité du courant appliquée.

##### **VI.4.1 Nickelage électrochimique de l'aluminium 1370 en absence du champ magnétique**

La (Figure VI.45) représente les densités de courant des dépôts sur la section du fil représentées par la (Figure VI.46), les deux densités de courants sont légèrement différentes, et les morphologies des dépôts obtenus sont aussi différentes. En comparant la surface du dépôt obtenu avec la première densité de courant nous observons une différence aux périphériques de la surface et à l'intérieur des surfaces, le dépôt obtenu par test 1 est plus fin que celui obtenu par test 2, et la densité moyenne de courant du test 1 est légèrement supérieure à celle obtenue par le test 2.

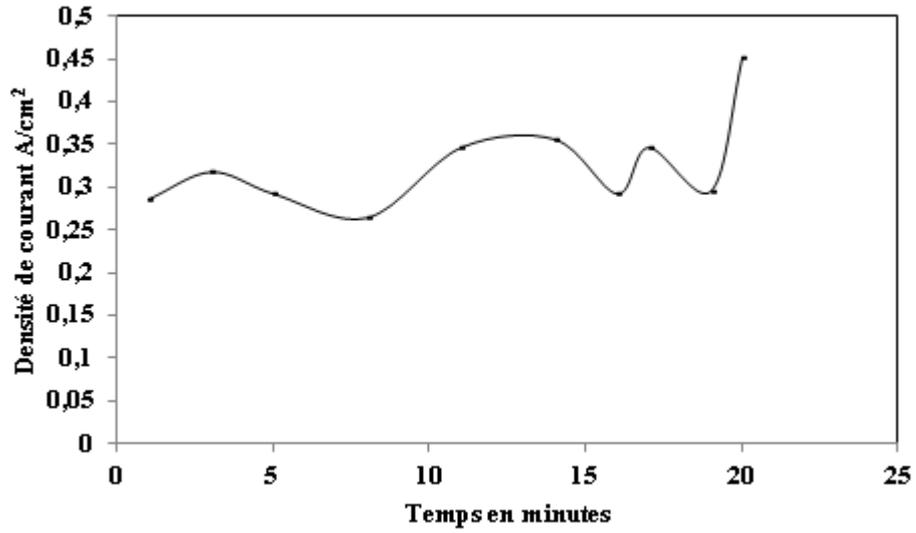


**Figure VI.45 :** Densité de courant de dépôt électrolytique en fonction du temps : (  $\blacktriangle$  ) test 1, (  $\bullet$  ) test 2, section du fil.

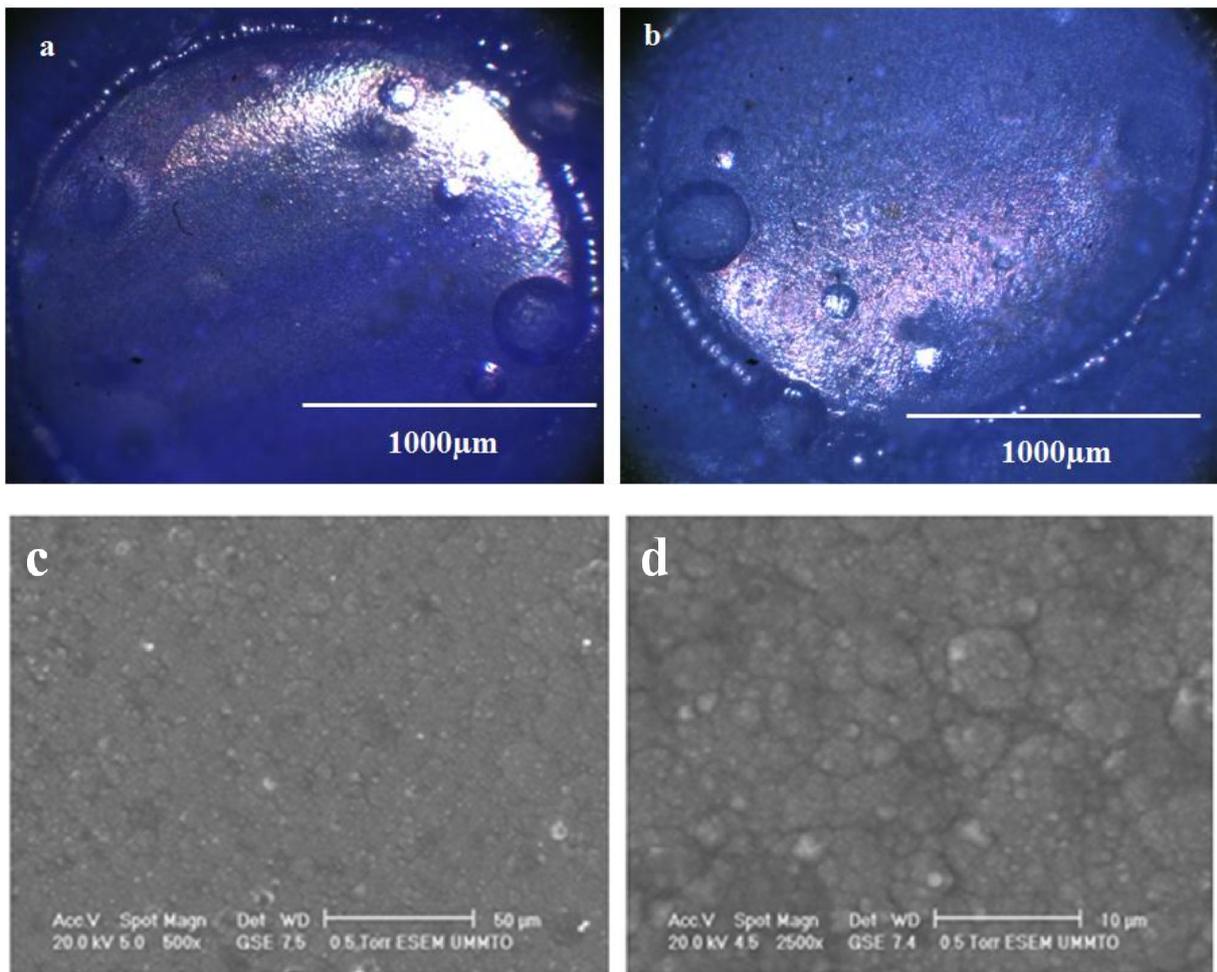


**Figure VI.46 :** Dépôt électrolytique de la Nickel section du fil : a) sous le courant (test 1), b) sous le courant (test 2).

La (Figure (47-48)) confirme ce qui a été remarqué au cours des tests précédents car en multipliant la densité de courant par une valeur d'environ 3 on constate que le dépôt devient plus dense que celui observé sur les deux surfaces précédentes. L'observation au microscope électronique à balayage confirme cette remarque, nous pensons qu'un dépôt de ce type peut améliorer la résistance à la corrosion et même la résistance mécanique.

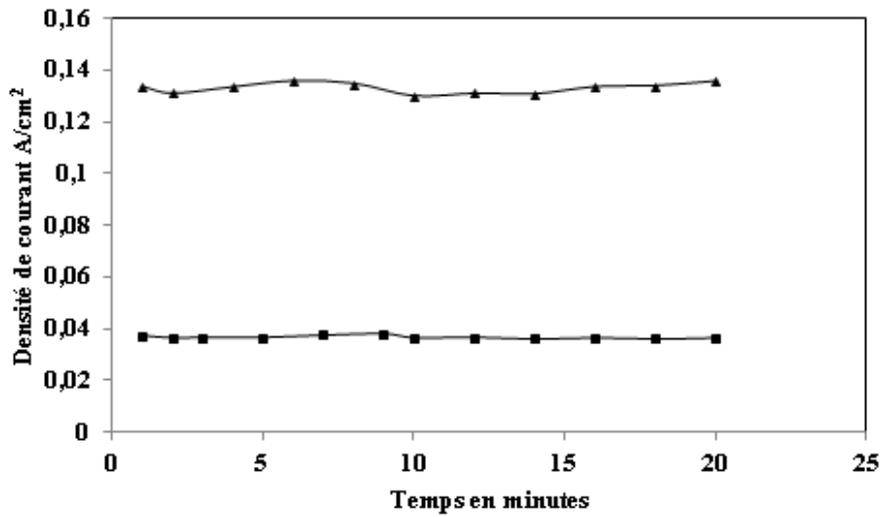


**Figure VI.47 :** Densité de courant de dépôt électrolytique en fonction du temps : test 3 (-) section du fil.

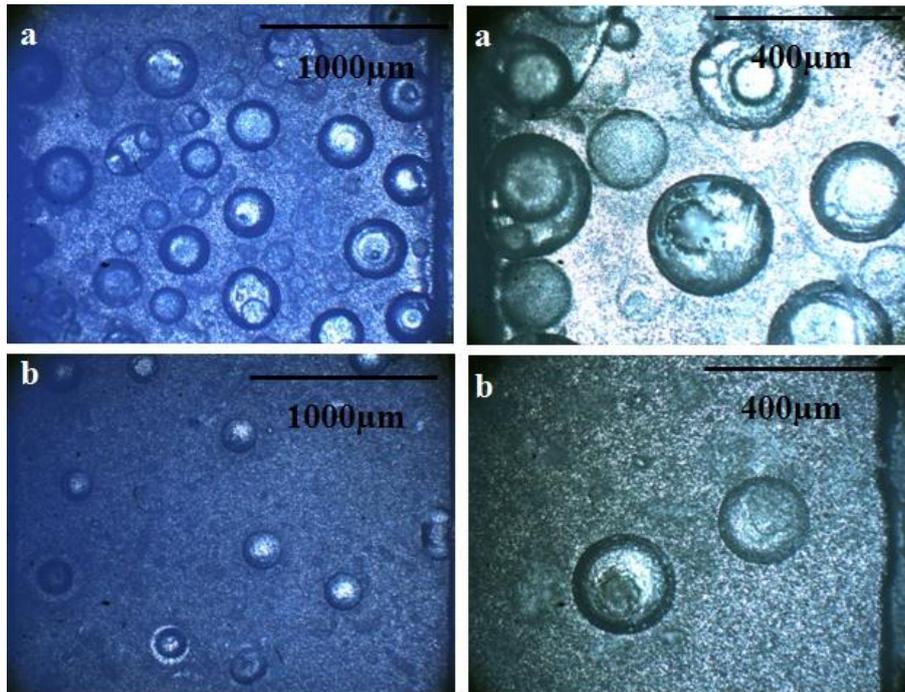


**Figure VI.48 :** Dépôt électrolytique de la Nickel section du fil : a) sous le courant (test 3), b) sous le courant (test 3), image MEB de l'échantillon du test 3.

L'observation effectuée sur les dépôts obtenus sur la section a été constatée sur les dépôts obtenus sur la surface centrale longitudinale. Le dépôt obtenu par une densité de courant plus grande est toujours plus fin et plus dense (Figures (49-50)).



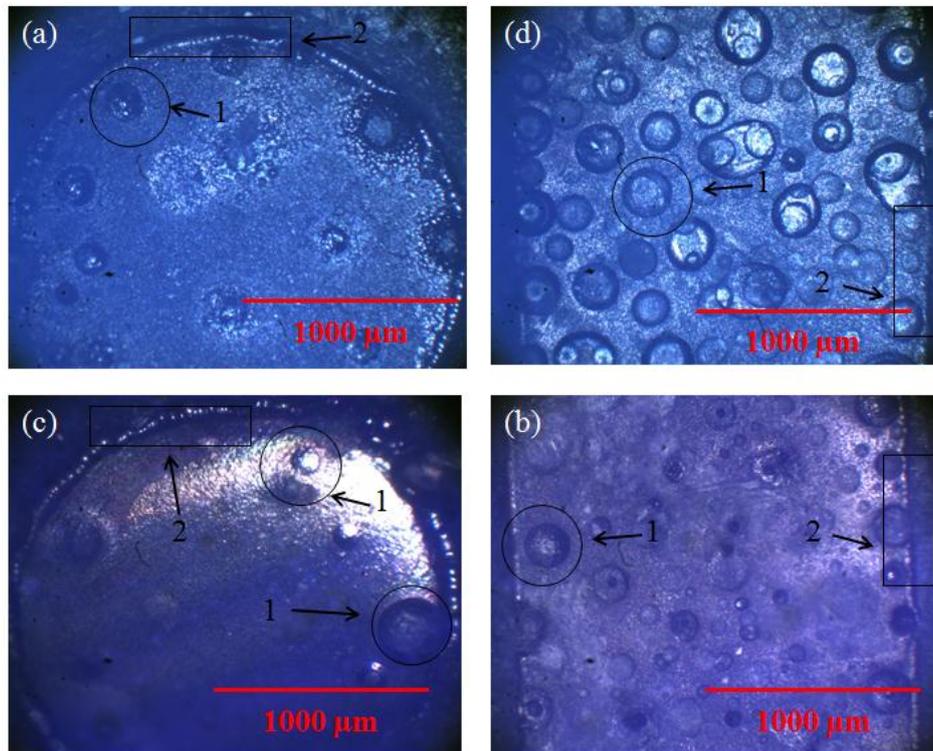
**Figure VI.49 :** Densité de courant de dépôt électrolytique en fonction du temps : ( ) test 4, ( ) test 5, surface centrale longitudinale.



**Figure VI.50 :** Dépôt électrolytique de Nickel sur la surface centrale longitudinale : a) sous le courant (test 4), b) sous le courant (test 5).

La comparaison du dépôt aux périphériques à celui du centre des surfaces montre que le dépôt aux périphériques est plus grossier que celui aux centres des surfaces. Nous pensons que cette différence est due à l'accroissement de la surface externe du fil en aluminium durant l'opération de tréfilage effectuée sur le fil à l'industrie permettant son élaboration. Ceci dit, l'état de surface du substrat influe considérablement sur la morphologie du dépôt obtenu. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par la dureté Vickers du substrat.

Le nickel obtenu par électrodéposition n'est pas homogène dans toute la surface ; dans quelques zones on observe un dépôt qui est sous une forme hémisphérique (ces endroits sont entourés par un cercle noté 1), un structure proche de celle-ci a été observé par N. D. Nikoli [4].

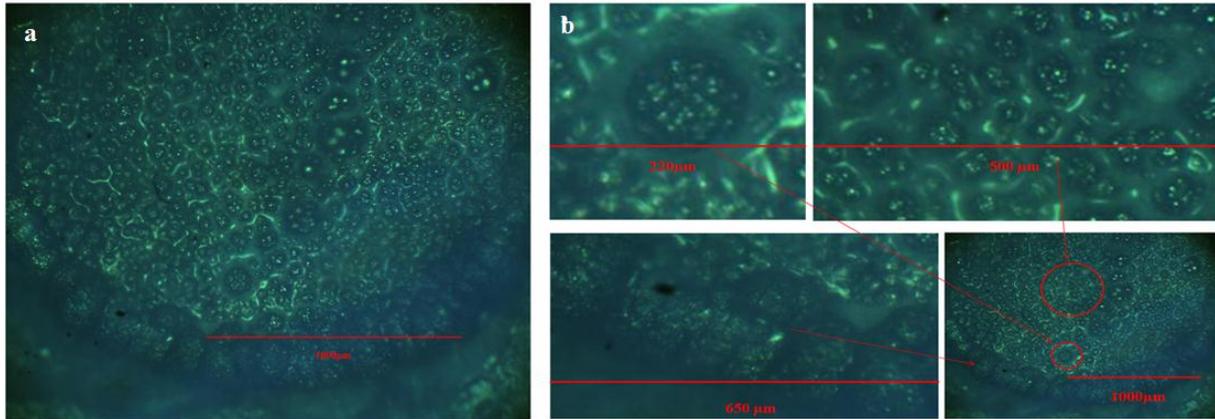


**Figure VI.51 :** Morphologie de dépôt sur le périmètre de la surface et au centre de la surface pour différentes surfaces.

#### **VI.4.2 Nickelage électrochimique de l'aluminium 1370 en présence du champ magnétique parallèle à la surface**

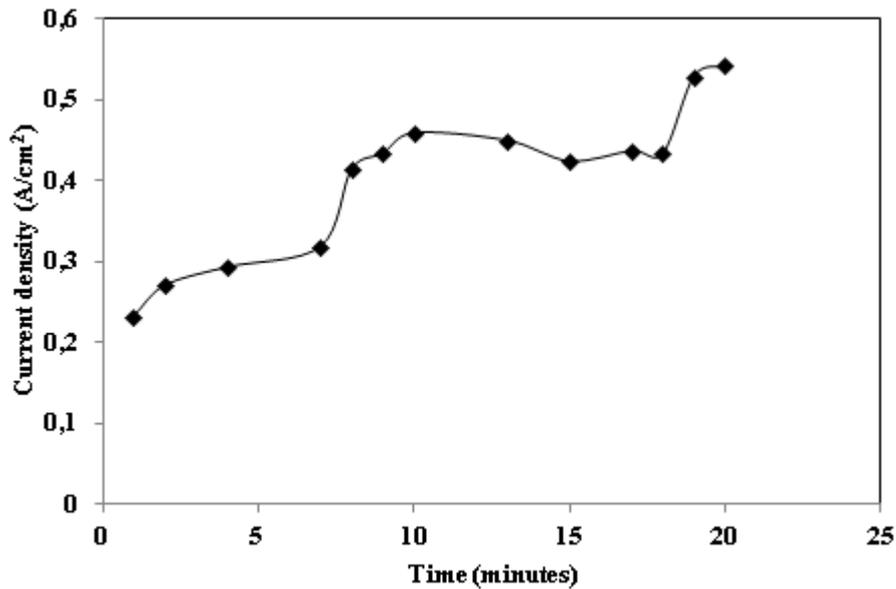
La présence d'un champ magnétique de faible intensité (40 mT) parallèle à la surface du substrat modifie considérablement la morphologie de l'électrodéposition. Cette situation nous permet l'obtention d'une morphologie de dépôt de forme cellulaire hexagonale ou polyédrique dans une majorité de la surface, à la périphérie le dépôt est sous une forme hémisphérique, et dans d'autres régions on observe un dépôt sous forme circulaire (**Figure VI.52**). La même structure a

été obtenue par N.D. Nikoli et al [5-7] pour le dépôt électrolytique du cuivre en absence de champ magnétique et ils ont noté cette structure sous le nom de structure à nid d'abeilles.



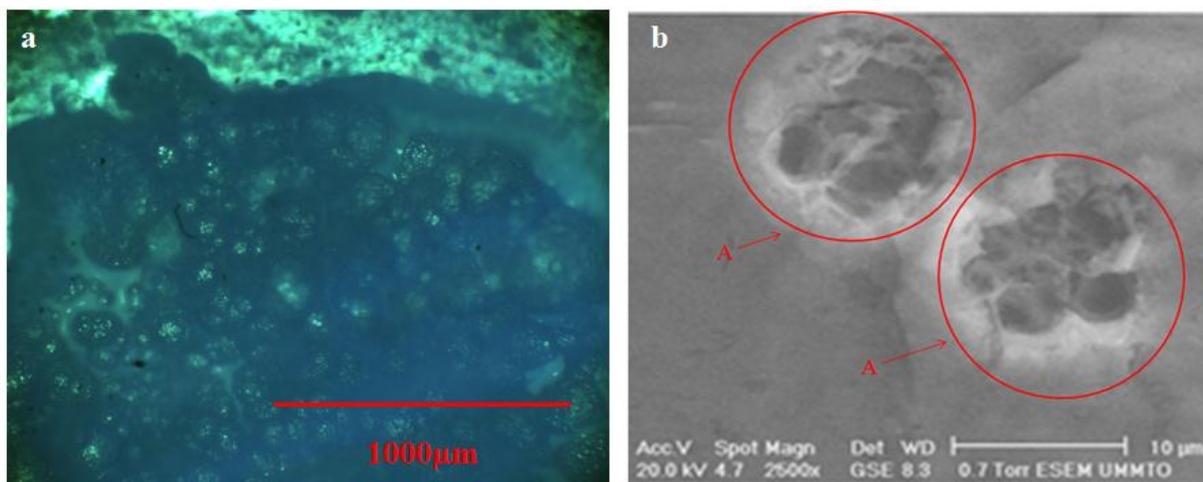
**Figure VI.52 :** a) Dépôt électrolytique du nickel sur la section du fil d'aluminium en présence du champ magnétique permanent parallèle à l'échantillon de 40mT, b) effet loupe (test 6).

La (**Figure VI.53**) montre la densité de courant utilisée pour l'obtention de ce dépôt la densité moyen du courant est de  $0,402\text{A}/\text{cm}^2$ .



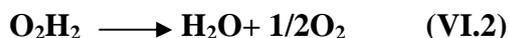
**Figure VI.53 :** Densité de courant de dépôt électrolytique en fonction du temps en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface (test 6).

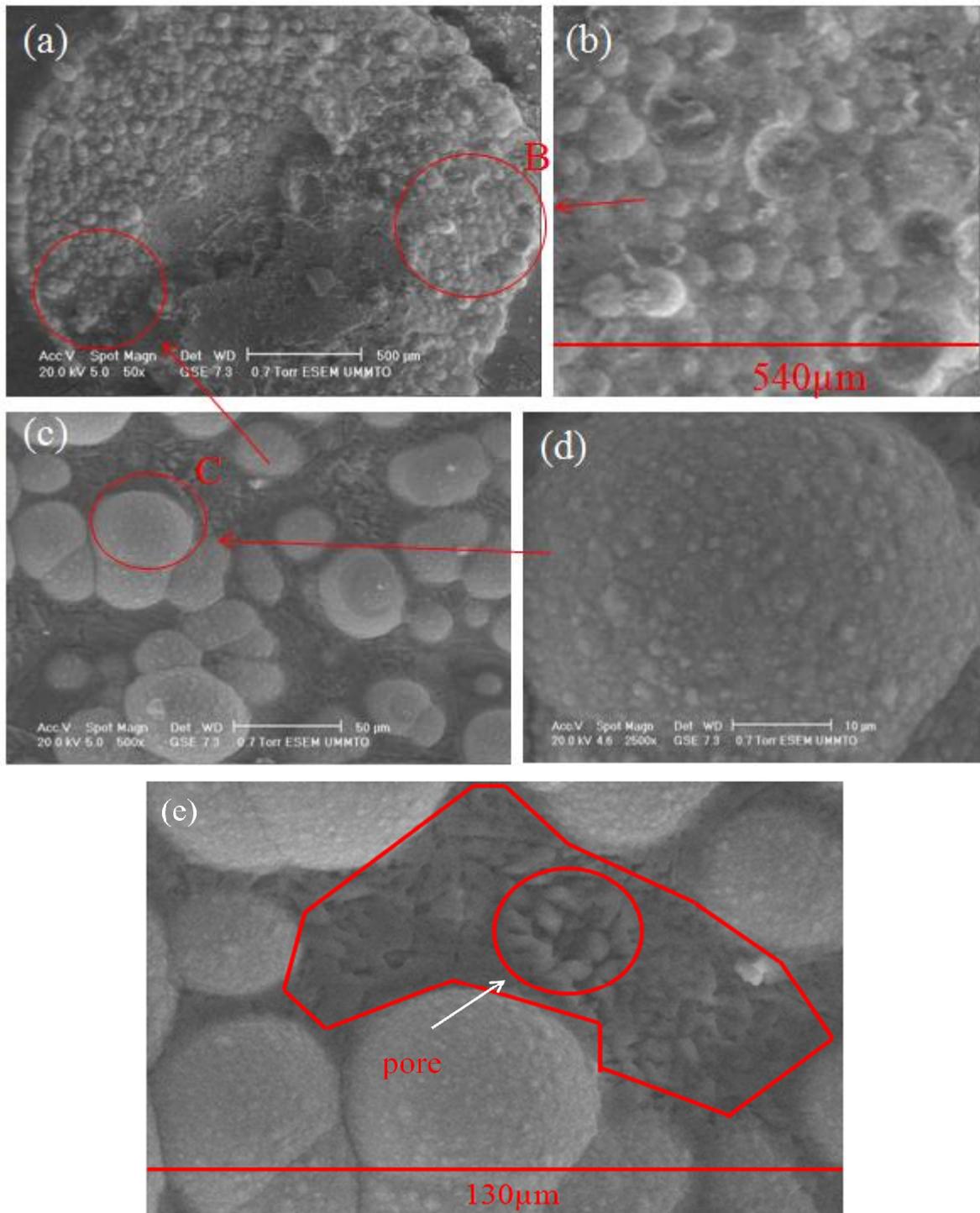
L'observation de l'intérieur de certains composés de la structure proche à celle observée dans la figure précédente (**Figure VI.52**), montre l'existence de pores normaux au dépôt allant jusqu'à la surface du substrat (**Figure VI.54**).



**Figure VI.54 :** a) déposition du nickel sur l'aluminium en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface b) Image MEB de la structure cellulaire entourée par un cercle et notée (A).

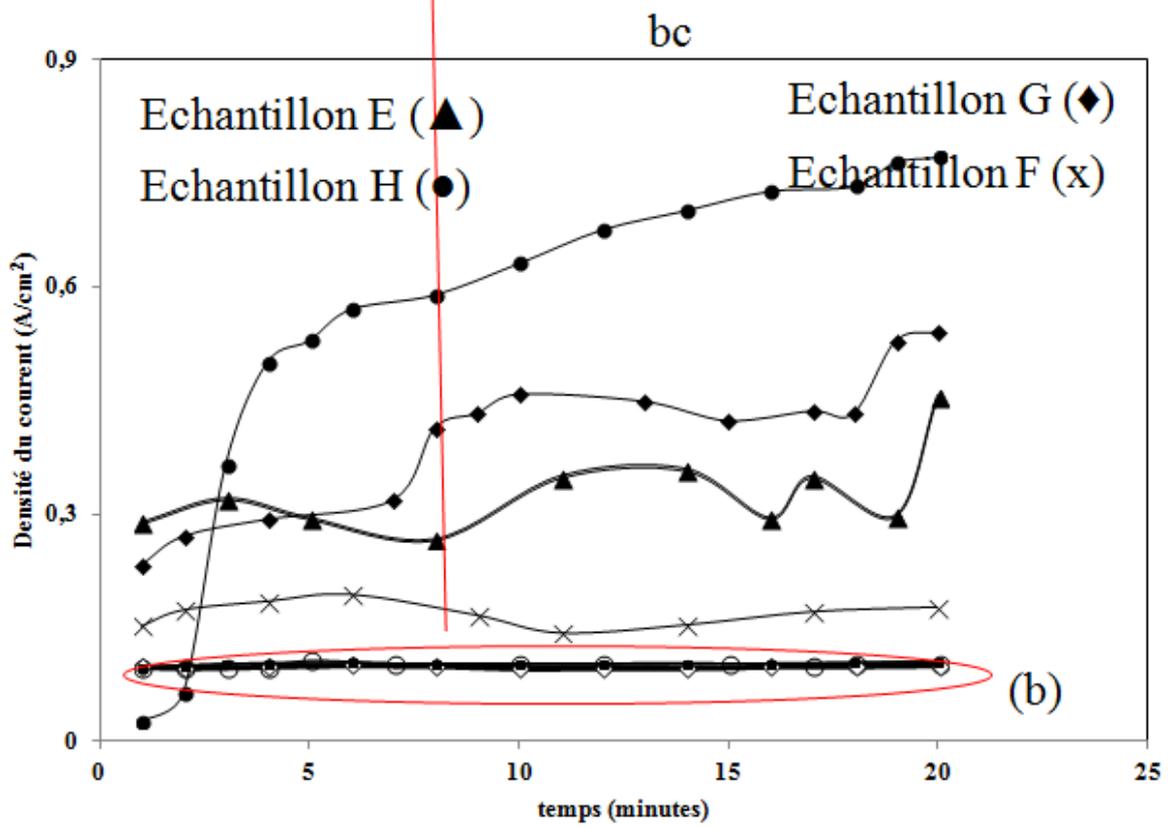
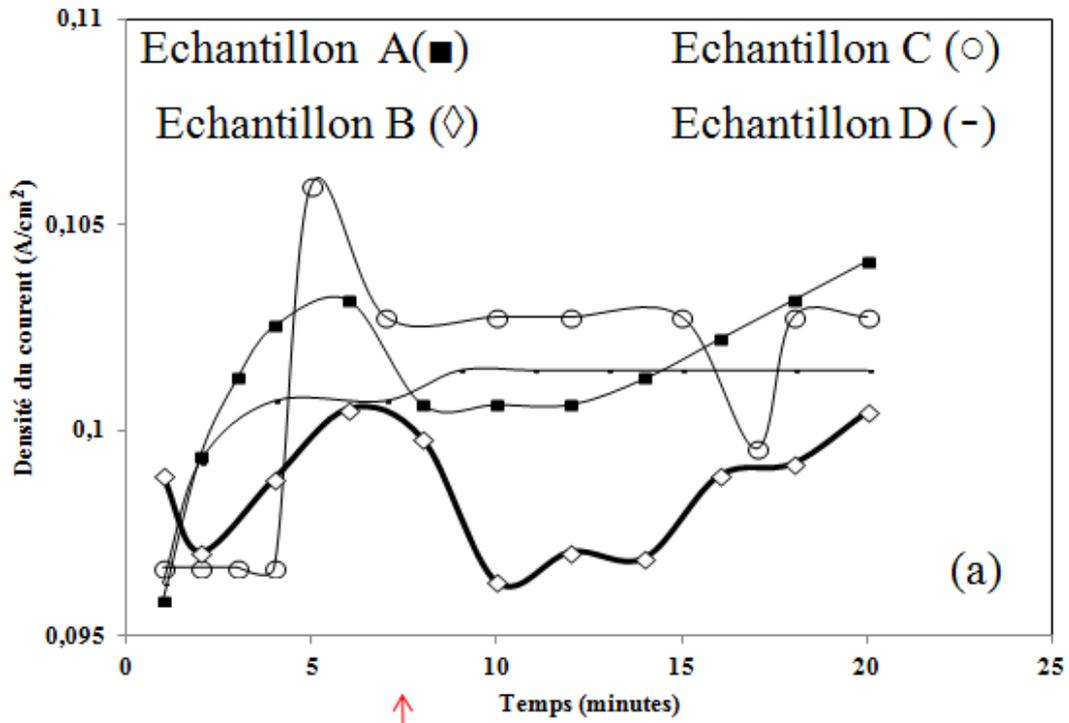
Nous observons la présence de crevasse dans certaines positions de la surface (**Figure VI.55**) celles-ci ont été observées par O.Devos et al [8] dans le dépôt électrolytique du nickel en présence de champ magnétique d'intensité moyenne de l'ordre du Tesla ils ont attribué la formation de ces crevasses à l'échappement des bulles résultant de l'évolution d'hydrogène. Ils concluent que pendant le dépôt électrolytique de nickel, une partie du courant est consacrée à la réaction d'évolution d'hydrogène. Nous pensons également que la formation de crevasse est due aux bulles d'oxygène qui se forment après la dissolution de l'eau près de la surface d'oxyde du dépôt de nickel, et l'excès de l'oxygène dans la solution acide perborique ( $H_3BO_4$ ) employé pour remplacer l'acide borique ( $H_3BO_3$ ), car  $H_3BO_4$  réagit avec de l'eau et donne de l'acide borique  $H_3BO_3$  et peroxyde d'hydrogène ( $O_2H_2$ ) celui-ci est dissocié dans l'oxygène et l'eau selon les réactions :

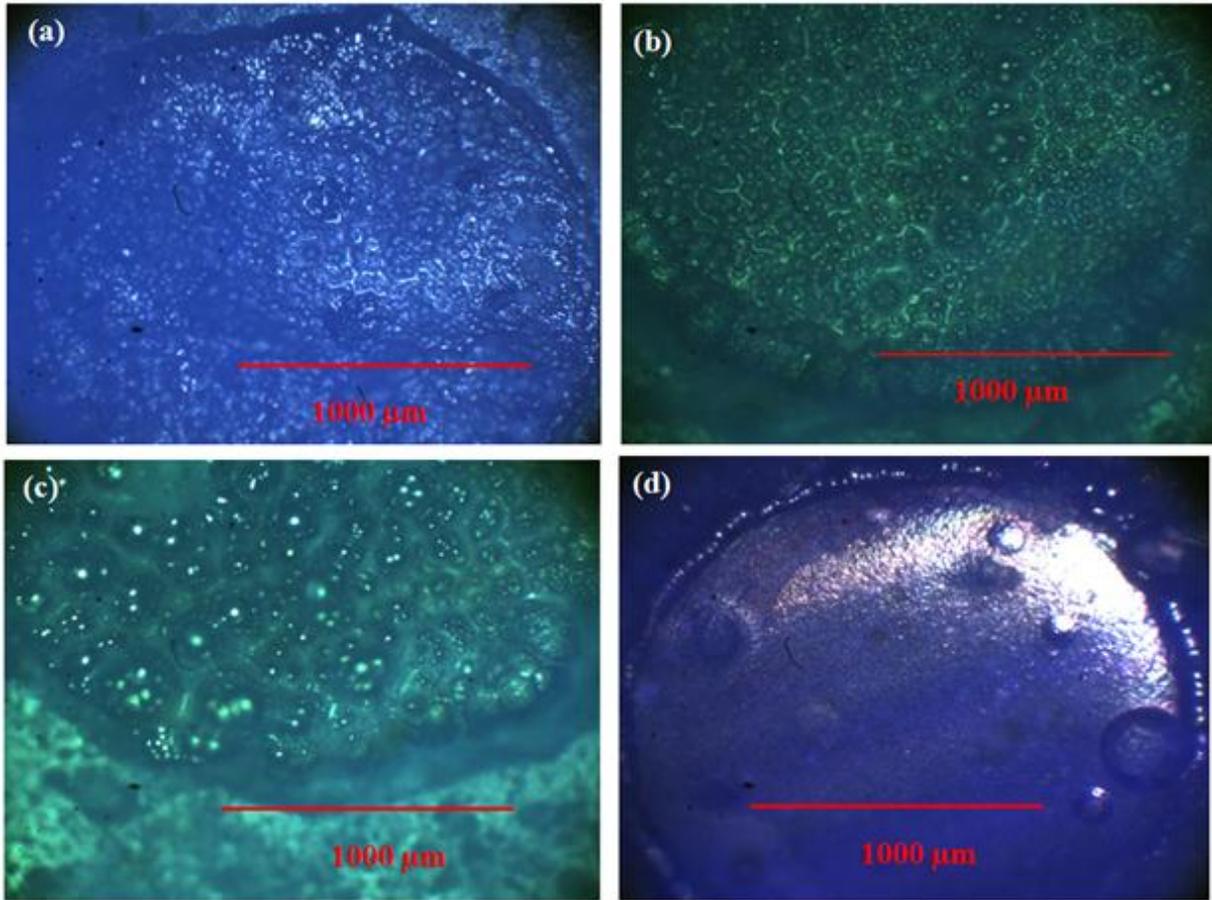




**Figure VI.55 :** Image MEB du dépôt du nickel sur l'aluminium en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface: a) dépôt du nickel de forme proche de la sphère à l'intérieur et l'extérieur de la section, b) crevasses entourées par un cercle noté (B), c) et d) forme hémisphériques du dépôt du nickel noté (C), e) pores entre les grains.

(La Figure VI.56) montre l'évolution de la structure du dépôt en fonction de la densité de courant ; plus la densité du courant est grande plus la structure est fine et plus le dépôt est dense.



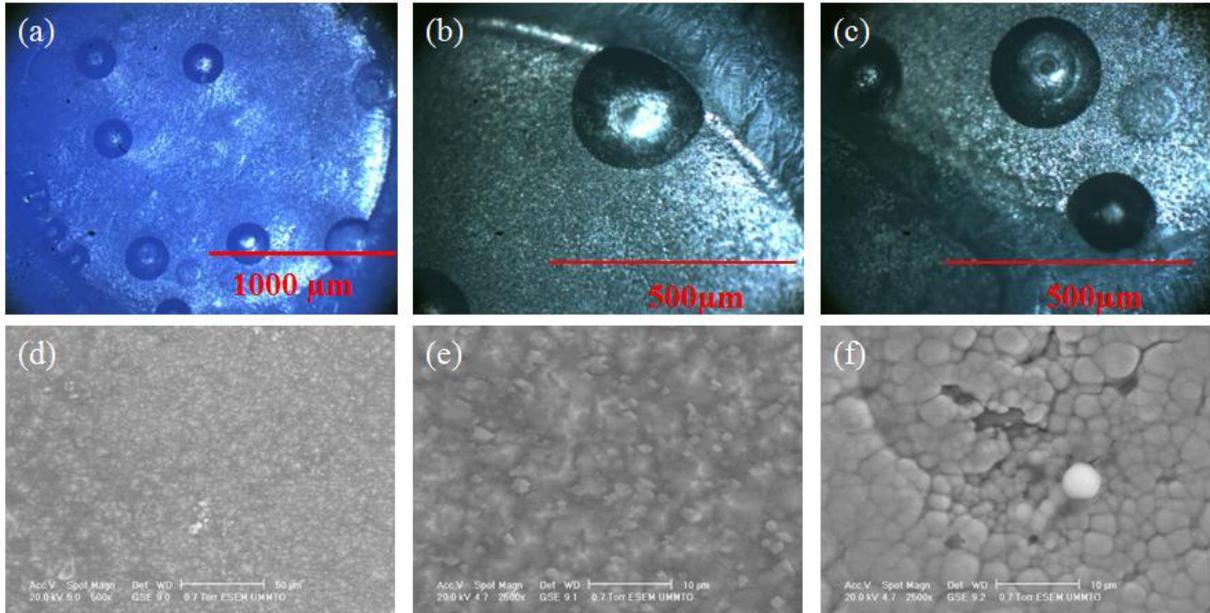


**Figure VI.56 :** Effet de la densité du courant sur la morphologie de dépôt (la sous figure a représente l'échantillon C, la sous figure b représente l'échantillon E, la sous figure c représente l'échantillon G, la sous figure d représente l'échantillon H), l'augmentation de la densité de courant donne une structure plus fine.

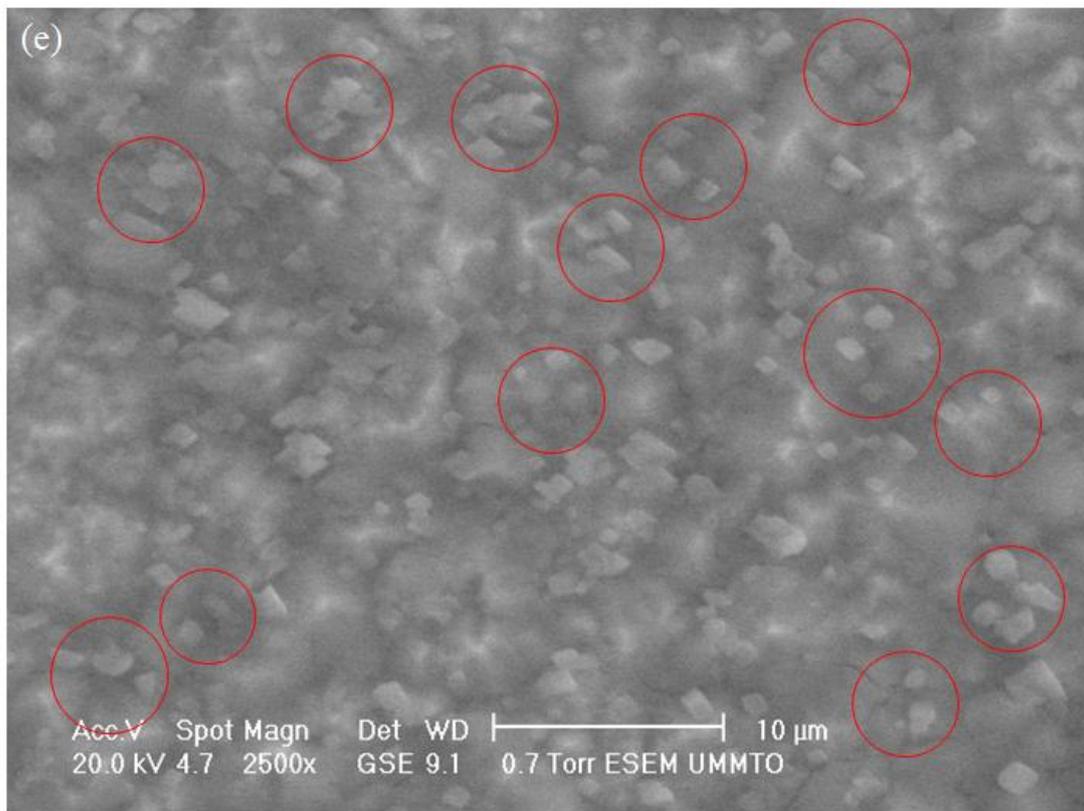
### **VI.4.3 Nickelage électrochimique de l'aluminium 1370 en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface**

Un champ magnétique de faible intensité perpendiculaire à la surface du substrat induit un dépôt du nickel différent de celui observé dans les cas des dépôts sans champ magnétique et orienté parallèle, ceci est en bon accord avec le travail de N. D. Nikoli [5,9]. Nous notons que le dépôt du nickel est différent d'une zone à une autre, nous observons une certaine structure de forme hémisphérique de dépôt de nickel dans la zone représentée par la (Figure VI.57 f) et dans une autre zone un dépôt sous forme dendritique peu développée (Figure VI.57 e) et (Figure VI.58).

De ce fait le dépôt du nickel en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface a tendance à disperser le nickel tandis que le dépôt en présence d'un champ perpendiculaire a tendance à tirer le dépôt vers le haut.



**Figure VI.57 :** Images de dépôts de nickel en présence d'un champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface.



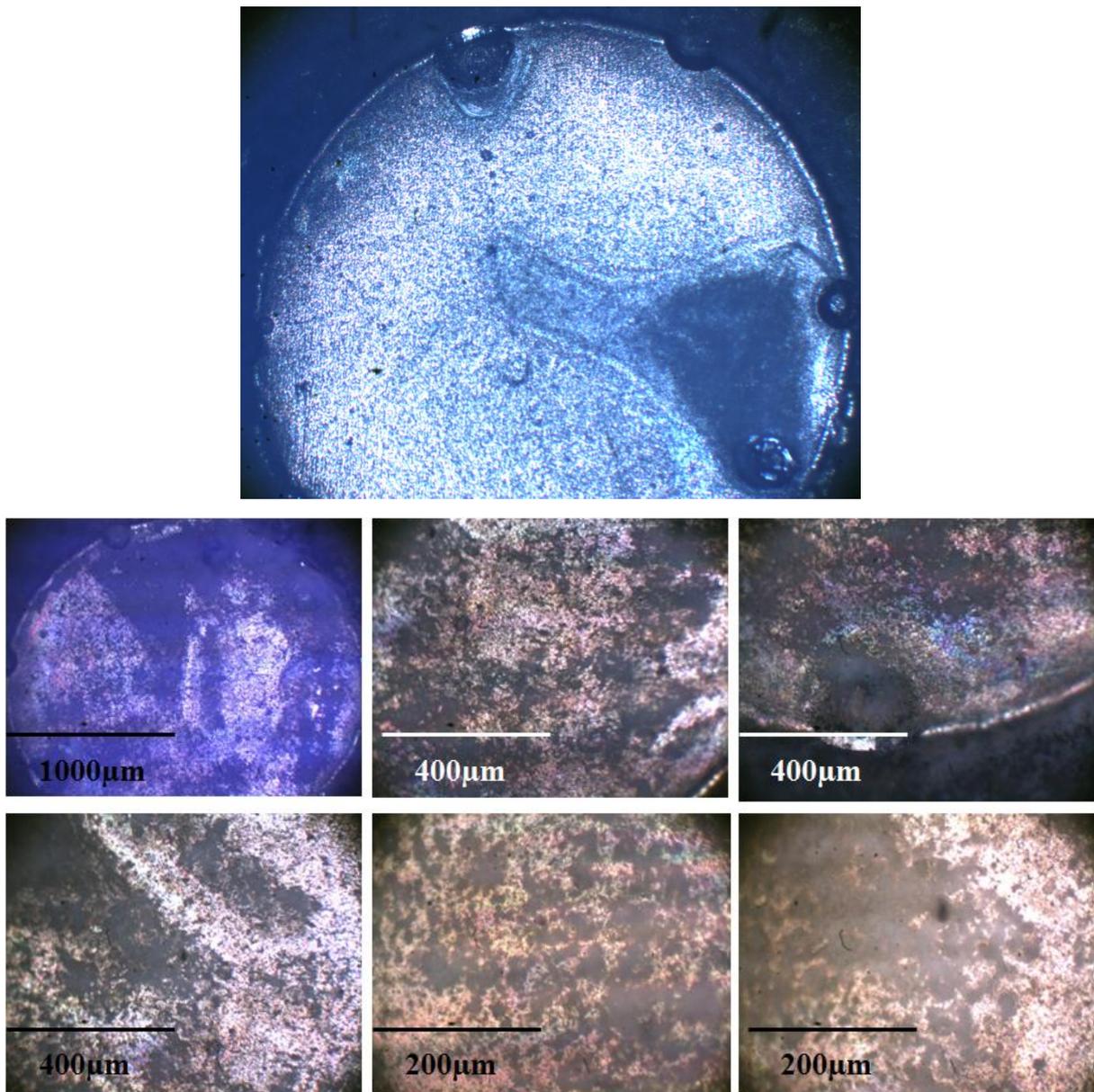
**Figure VI.58 :** Croissance dendritique du dépôt du nickel en présence d'un champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface.

**VI.4.4 Caractérisation du nickelage électrochimique**

**VI.4.4.1 Caractérisation de la morphologie de corrosion du nickel déposé par voie électrolytique**

**La section du fil en absence du champ magnétique**

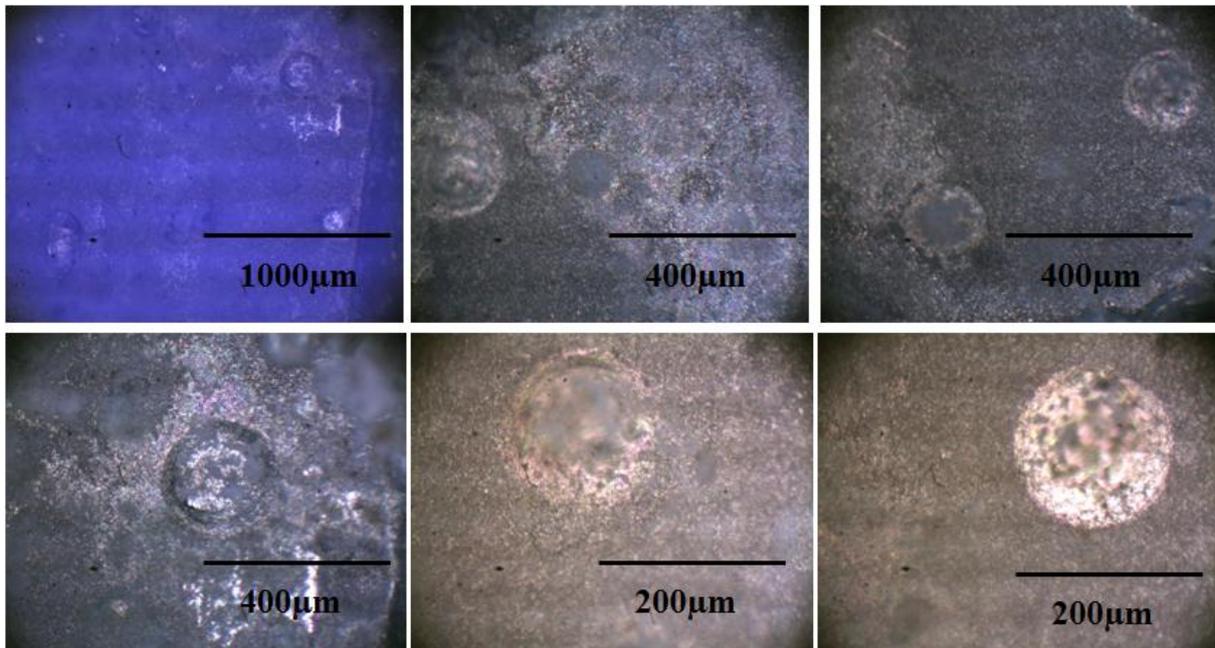
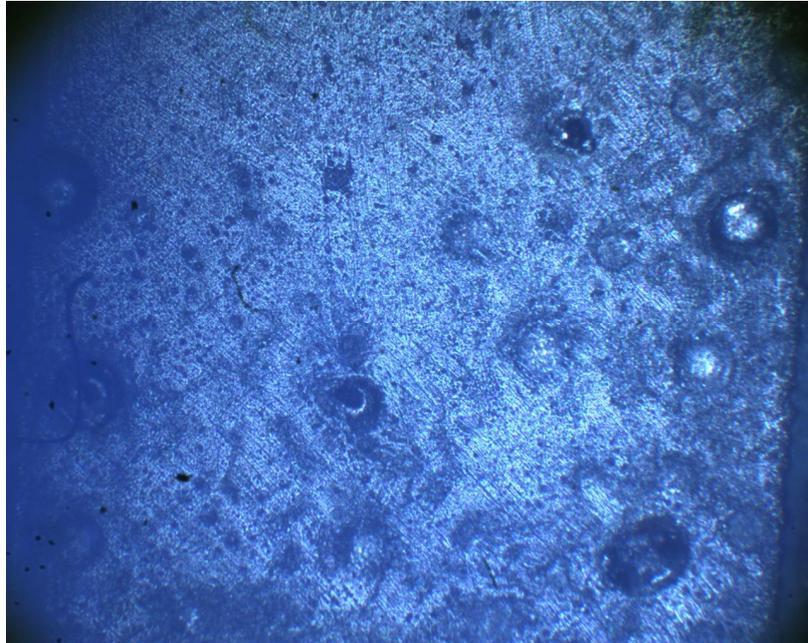
La surface (section du fil) ayant été le sujet du dépôt électrolytique du nickel en absence du champ magnétique subie une corrosion localisée (**Figure VI.59**).



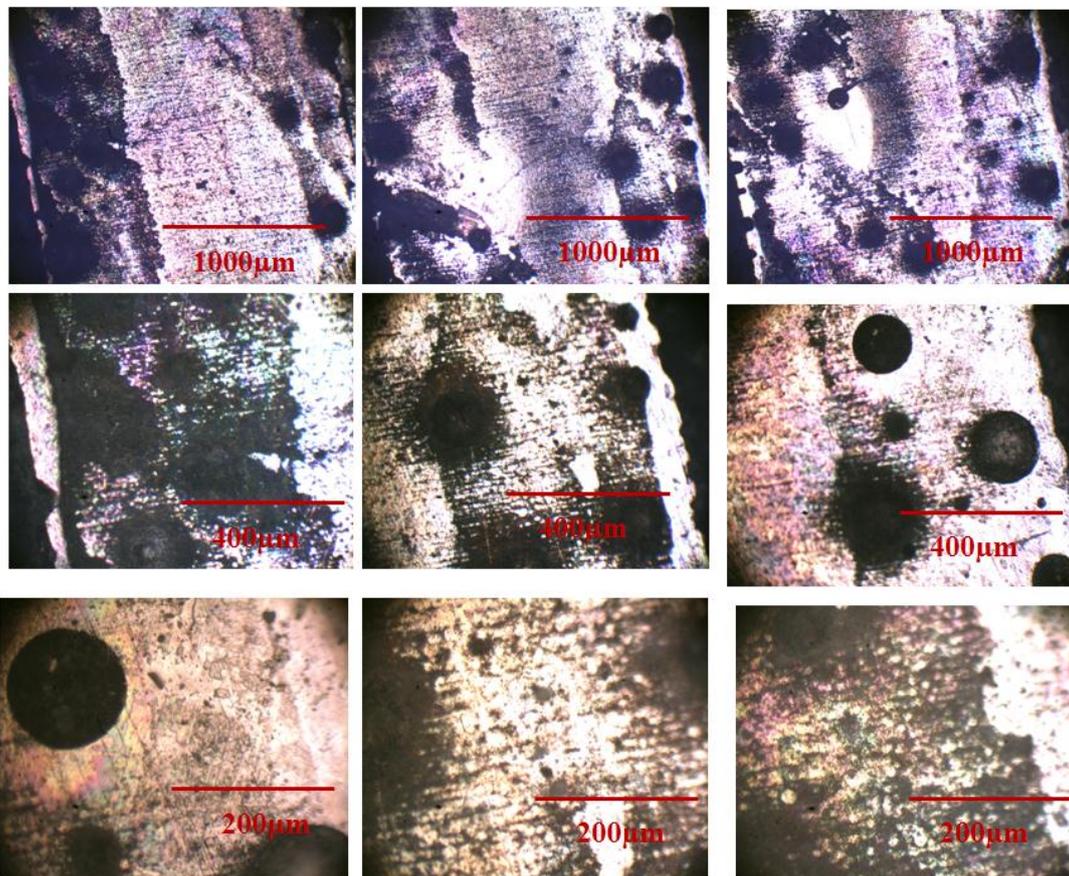
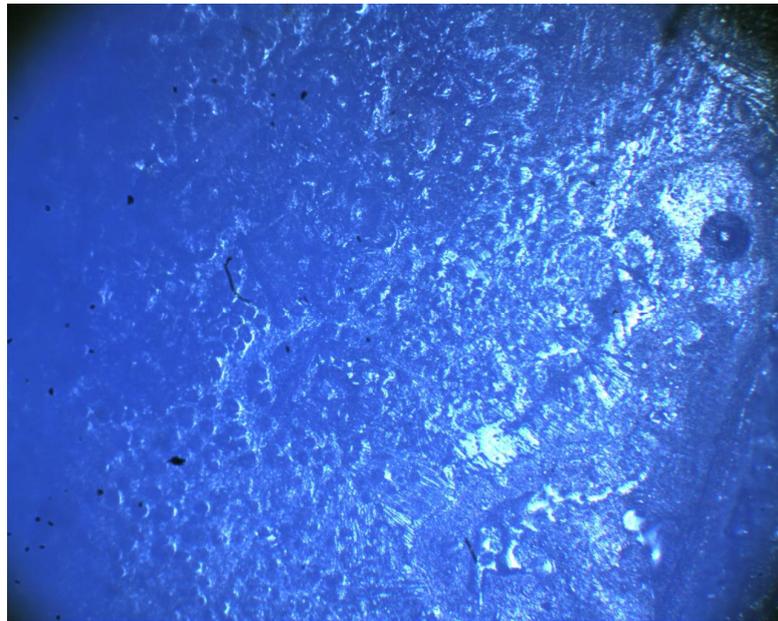
**Figure VI.59** : Morphologie d'une couche de nickel obtenue par dépôt électrolytique sur la section du fil en absence de champ magnétique permanent après 24 heures de corrosion.

La surface centrale longitudinale en absence du champ magnétique

La section centrale longitudinale ayant subi un dépôt électrochimique en absence du champ magnétique subit une corrosion généralisée pour certains échantillons et une corrosion localisée pour d'autres échantillons (**Figure (VI.60-61)**).



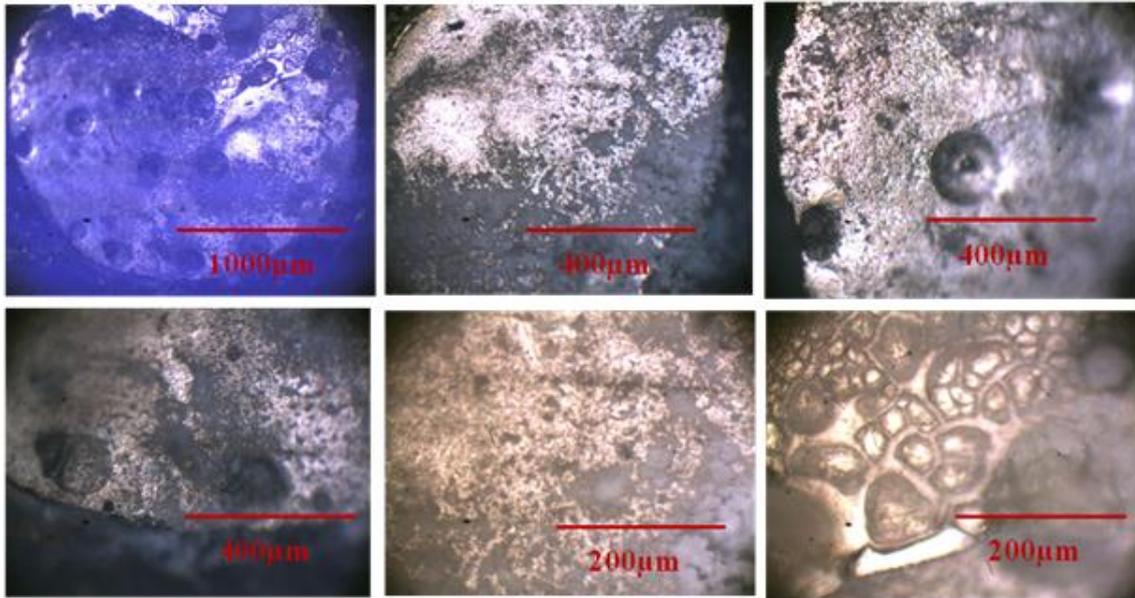
**Figure VI.60 :** Morphologie d'une couche de nickel obtenue par dépôt électrolytique sur la surface centrale longitudinale en absence de champ magnétique permanent après 24 heures de corrosion.



**Figure VI.61 :** Morphologie d'une couche de nickel obtenue par dépôt électrolytique sur la surface centrale longitudinale en absence de champ magnétique permanent après 24 heures de corrosion.

#### VI.4.4.2 Caractérisation de la morphologie de corrosion du nickel déposé par voie électrolytique en présence du champ magnétique perpendiculaire à la section du fil

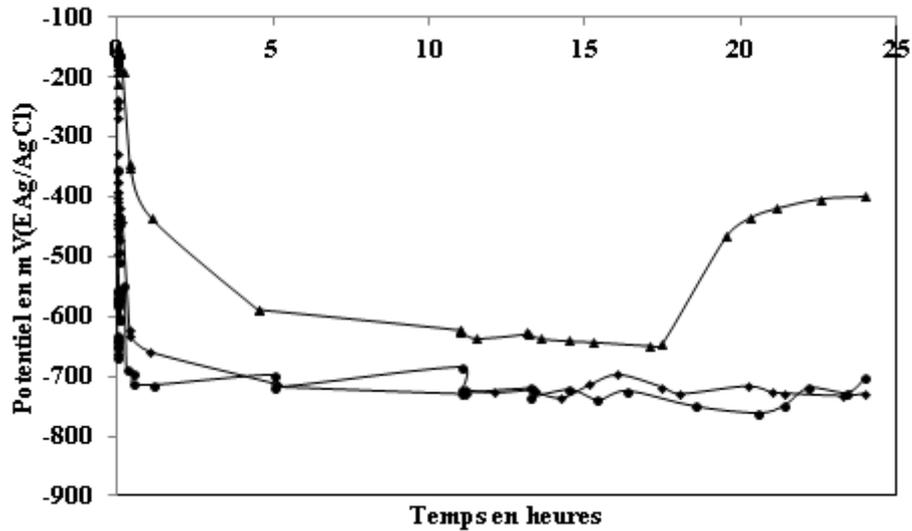
Le Dépôt électrochimique en présence du champ magnétique permanent ne change pas la situation de la corrosion localisée qui se produit sur tous les échantillons (**Figure VI.62**).



**Figure VI.62** : Morphologie d'une couche de nickel obtenue par dépôt électrolytique sur la section du fil en présence du champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface après 24 heures de corrosion.

#### VI.4.4.3 Caractérisation de la cinétique de corrosion du nickel déposé par voie électrolytique sur la section du fil

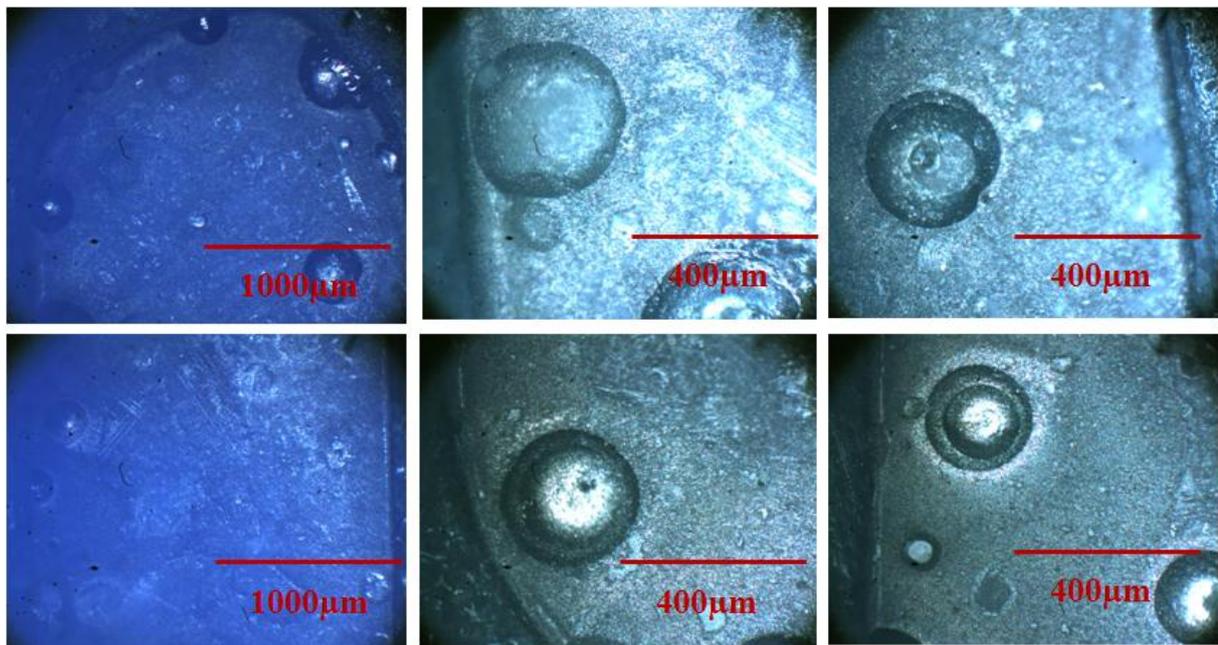
Le test de corrosion sur trois échantillons, dont le premier ayant subi un dépôt électrolytique en absence du champ magnétique, le second a subi le même dépôt en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface et le troisième le dépôt en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface, montre que le dépôt en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface du substrat augmente la valeur du potentiel de la corrosion libre (**Figure VI.63**).



**Figure VI.63 :** Potentiel de corrosion libre du substrat après dépôt de nickel par la voie électrolytique pour la section du fil, (▲) en absence du champ magnétique permanent, (■) en présence d'un champ magnétique parallèle à la section du fil, (●) en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la section du fil.

#### VI.4.5 Effet du temps de nickelage électrolytique

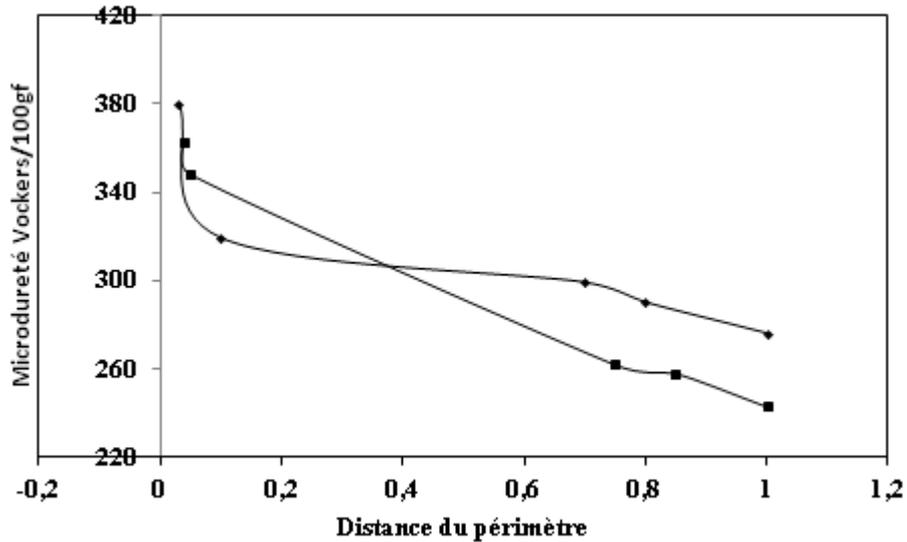
L'élaboration d'un dépôt avec plusieurs durées à différents temps d'immersion dans le bain de watts modifié montre que plus le temps de nickelage est grand plus le dépôt est plus dense (**Figure VI.64**).



**Figure VI.64 :** L'effet du temps de nickelage électrolytique sur la morphologie du dépôt en absence du champ magnétique permanent.

#### VI 4.6 Effet du nickelage électrolytique sur la dureté

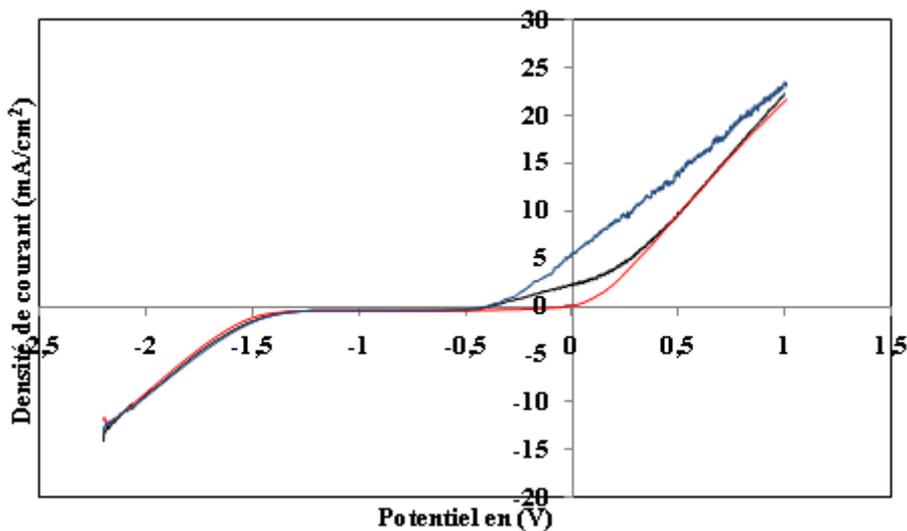
(La figure VI.65) montre qu'après dépôt électrolytique la dureté de la section du fil augmente considérablement sur la périphérie et au centre de la section.

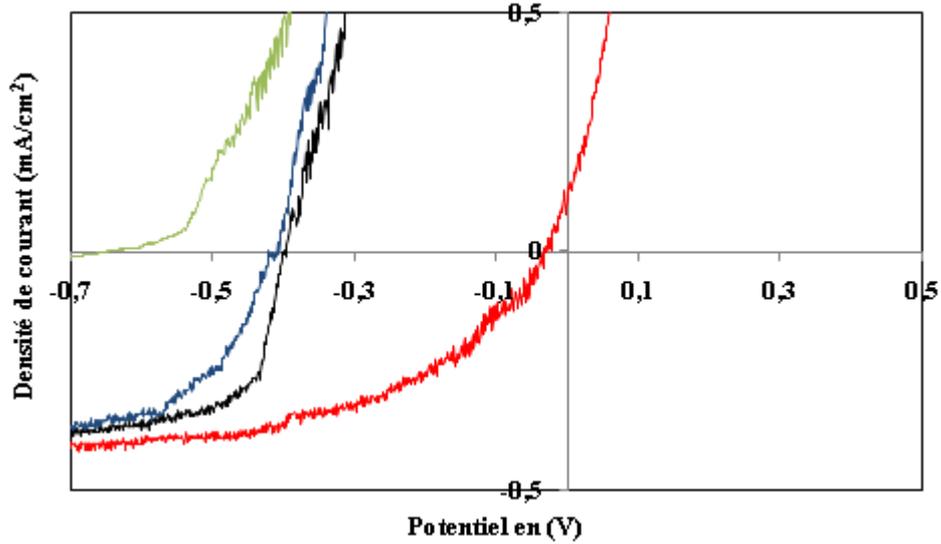


**Figure VI.65 :** Effet du nickelage électrolytique sur la microdureté Vickers : section du fil (  $\blacktriangle$  ), surface centrale longitudinale (  $\blacksquare$  ).

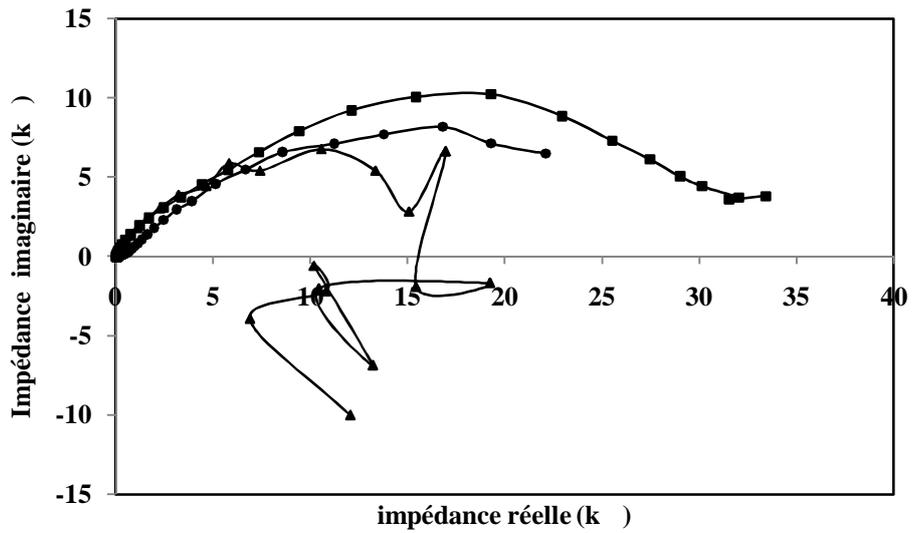
#### VI.4.7 Courbes de polarisations et courbes d'impédances des échantillons nickelés

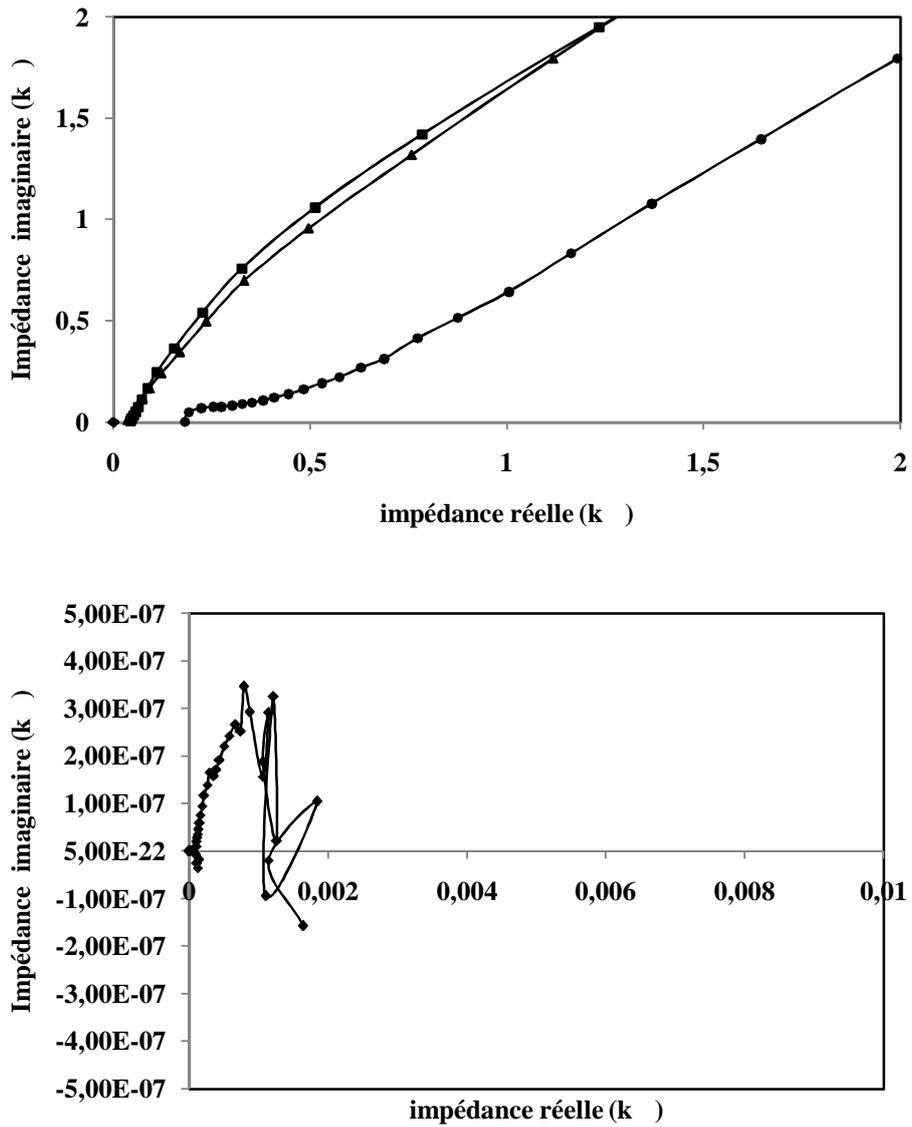
Les courbes de polarisation et d'impédances électrochimiques montrent que la cinétique de corrosion des échantillons ayant subi un nickelage est variable avec le temps, et montre que l'épaisseur de la couche de nickelage influe énormément sur la corrosion de la surface.





**Figure VI.66 :** Courbe de polarisation : Rouge (échantillon après immersion dans le bain de nickelage 20 minutes et ayant subi 24 heures de corrosion), Vert (échantillon après immersion dans le bain de nickelage 5 minutes et ayant subi 24 heures de corrosion), Bleu (échantillon après immersion dans le bain de nickelage 5 minutes et ayant subi 1 heure de corrosion), Noir (échantillon après immersion dans le bain de nickelage 20 minutes et ayant subi 1 heure de corrosion).





**Figure V.67 :** EIS des échantillons ayant subi un dépôt électrolytique, dans une solution de 0,3 % NaCl Echantillon après immersion 5 min dans le bain de nickelage après 24 heures de corrosion, échantillon après immersion dans le bain de nickelage 20 minutes et ayant subi 1 heure de corrosion, échantillon après immersion dans le bain de nickelage 20 minutes et ayant subi 24 heures de corrosion, Echantillon après immersion 5 min dans le bain de nickelage après 1 heure de corrosion.

## **Références**

- [1] RajanAmbat, Alison J.Davenport, Geoff M. Scamans, Andreas Afseth, Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behavior of aluminium, *Corrosion Science* 48(2008) 3455-3471.
- [2] A.Afseth, J.H.Nordien, G.M.Scamans, K.Nisancioglu, Filiform corrosion of binary aluminium model alloys, *Corrosion Science* 44(2002) 2529-2542.
- [3] L.F.Mondolfo, *Aluminiumalloys : structure and properties*, butterworths, london-boston, 1976.
- [4] N. D. Nikoli , Some aspects of nickel electrodeposition in the presence of a magnetic field, *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (10) 121361217 (2005)
- [5] N.D. Nikoli , K.I. Popov, Lj. J. Pavlovi , M.G. Pavlovi , Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high overpotentials, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 5606566.
- [6] N.D. Nikoli , G. Brankovi , M.G. Pavlovi , K.I. Popov, The effect of hydrogen co-deposition on the morphology of copper electrodeposits. II. Correlation between the properties of electrolytic solutions and the quantity of evolved hydrogen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 621 (2008) 13621.
- [7] N.D. Nikoli , Lj.J. Pavlovi , M.G. Pavlovi , K.I. Popov, Formation of dish-like holes and a channel structure in electrodeposition of copper under hydrogen co-deposition, *ElectrochimicaActa* 52 (2007) 809668104.
- [8] O. Devos, A. Olivier, J. P. Chopart, O. Aaboubi, G.Maurin, , Magnetic Field Effects on Nickel Electrodeposition. *Electrochem. Soc.* 145 (1998) 401
- [9] N. D. Nikoli , Hai Wang, Hao Cheng, C. A. Guerrero, N. Garcia, Influence of the magnetic field and magnetoresistance on the electrodeposition of Ni nanocontacts in thin films and microwires, *J. Magn. Mater.* 2726276 (2004) 2436.

**Liste des figures**

**Figure VI.1** : La section du fil d'aluminium 1370.....87

**Figure VI.2** : la surface centrale longitudinale du fil d'aluminium 1370.....88

**Figure VI.3** : Images MEB de la surface de l'aluminium AA1370: (a-b) surface circulaire, (c-d) surface centrale longitudinale.....88

**Figure VI.4** : Variation de Dureté Vickers en fonction de la distance de la surface du fil.....89

**Figure VI.5** : Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en absence du champ magnétique permanent et du potentiel imposé de la section du fil.....90

**Figure VI.6** : Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence du champ magnétique permanent de la section du fil.....90

**Figure VI.7** : Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence d'une tension continue imposée de 1.5 Volt de la section du fil.....91

**Figure VI.8** : Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence du champ magnétique permanent imposé et d'une tension continue imposée de 1.5 Volt de la section du fil .92

**Figure VI.9** : Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en absence du champ magnétique permanent et du potentiel imposé de la surface centrale longitudinale du fil.....93

**Figure VI.10** : Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence du champ magnétique permanent de la surface centrale longitudinale .....93

**Figure VI.11**: Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence d'une tension continue imposée de 1.5 Volt de la surface centrale longitudinale du fil.....94

**Figure VI.12** : Images MEB de la morphologie de corrosion de la section en présence du champ magnétique permanent imposé et d'une tension continue imposée de 1.5 Volt de la surface centrale longitudinale.....94

**Figure VI.13** : Potentiel de corrosion libre du fil d'aluminium en absence du champ magnétique permanent et d'une tension continue imposée (section du fil) .....95

**Figure VI.14** : Potentiel de corrosion libre du fil d'aluminium en présence du champ magnétique permanent imposé parallèle à la section du fil.....96

**Figure VI.15** : Potentiel de corrosion du fil d'aluminium sous une tension imposée de 1,5V (section du fil) .....97

**Figure VI.16 :** Potentiel de corrosion du fil d'aluminium sous une tension imposée de 1,5V et en présence d'un champ magnétique permanent parallèle à la section du fil .....97

**Figure VI.17 :** Potentiel de corrosion libre du fil d'aluminium en absence du champ magnétique permanent et d'une tension continue imposée (surface centrale longitudinale).. .....98

**Figure VI.18 :** Potentiel de corrosion libre du fil d'aluminium en présence du champ magnétique permanent imposé parallèle à la surface centrale longitudinale.....98

**Figure VI.19 :** Comparaison du potentiel de la corrosion libre du fil d'aluminium en présence du champ magnétique permanent parallèle ( ) et en absence du champ magnétique permanent imposé et de la tension continue imposée (surface centrale longitudinale) .....99

**Figure VI.20 :** Potentiel de corrosion du fil d'aluminium sous une tension imposée de 1,5V (surface centrale longitudinale).....99

**Figure VI.21 :** Potentiel de corrosion du fil d'aluminium sous une tension imposée de 1,5V et en présence d'un champ magnétique permanent parallèle à la surface centrale longitudinale..... 100

**Figure VI.22 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (section du fil) en absence du champ magnétique permanent.....101

**Figure VI.23 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (surface centrale longitudinale) en absence du champ magnétique permanent.....101

**Figure VI.24 :** Les différents composés de dépôt chimique du nickel à 20 min (surface centrale longitudinale) en absence du champ magnétique permanent..... 102

**Figure VI.25 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (section du fil) en présence du champ magnétique permanent parallèle à l'échantillon ..... 103

**Figure VI.26 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (surface centrale longitudinale) en présence du champ magnétique permanent parallèle à l'échantillon ..... 104

**Figure VI.27 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (section du fil) en présence du champ magnétique permanent perpendiculaire à l'échantillon..... 105

**Figure VI.28 :** Dépôt chimique du Nickel à 20 min (surface centrale longitudinale) en présence du champ magnétique permanent perpendiculaire à l'échantillon..... 105

**Figure VI.29 :** Potentiel de la corrosion libre : a) du nickelage chimique élaboré en absence du champ magnétique (section du fil), premières minutes d'immersion, b) comparaison de la surface du substrat et de la surface avec nickelage chimique ( substrat, substrat avec le nickelage chimique) ..... 107

**Figure VI.30 :** Potentiel de la corrosion libre : a) du nickelage chimique élaboré en absence du champ magnétique (section du fil), 24 heures de corrosion, b) comparaison de la surface du substrat et de la surface avec nickelage chimique ( substrat, substrat avec le nickelage chimique) .....108

**Figure VI.31 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en absence du champ magnétique (surface centrale longitudinale), premières minutes d'immersion ..... 109

**Figure VI.32 :** Potentiel de la corrosion libre : a) du nickelage chimique élaboré en absence du champ magnétique (surface centrale longitudinale), 24 heures de corrosion, b),c) comparaison de la surface du substrat et de la surface avec nickelage chimique ( substrat, substrat avec le nickelage chimique).....110

**Figure VI.33 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface (section du fil), premières minutes d'immersion.....111

**Figure VI.34 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface (section du fil), a) 24 heures de corrosion, b) comparaison de la corrosion du substrat dans les mêmes conditions avec la corrosion après nickelage chimique .....111

**Figure VI.35 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface (surface centrale longitudinale), premières minutes d'immersion.....112

**Figure VI.36 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique permanent parallèle à la surface (surface centrale longitudinale), 24 heures de corrosion .....112

**Figure VI.37 :** Comparaison de la corrosion substrat (section du fil) dans les mêmes conditions, la corrosion après nickelage chimique (section du fil) , la corrosion après nickelage chimique (surface centrale longitudinale) .....113

**Figure VI.38 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique perpendiculaire à la surface (section du fil), premières minutes d'immersion.....113

**Figure VI.39 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface (section du fil), 24 heures de corrosion .....114

**Figure VI.40 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface (surface centrale longitudinale), les premières minutes d'immersion de corrosion.....114

**Figure VI.41 :** Potentiel de la corrosion libre du nickelage chimique élaboré en présence du champ magnétique perpendiculaire à la surface (surface centrale longitudinale), 24 heures de corrosion ..... 115

**Figure VI.42 :** Morphologie de corrosion du nickel élaboré par la voie chimique en absence du champ magnétique après 24 heures de corrosion: a) section du fil, b) surface centrale longitudinale ..... 116

**Figure VI.43 :** Morphologie de corrosion du nickel élaboré par la voie chimique en présence d'un champ magnétique permanent parallèle à la surface après 24 heures de corrosion: a) section du fil, b) surface centrale longitudinale ..... 117

**Figure VI.44 :** Morphologie de corrosion du nickel élaboré par la voie chimique en présence d'un champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface après 24 heures de corrosion: a) section du fil, b) surface centrale longitudinale ..... 118

**Figure VI.45 :** Densité de courant de dépôt électrolytique en fonction du temps : ( ) test 1, ( ) test 2, section du fil ..... 119

**Figure VI.46 :** Dépôt électrolytique du Nickel sur la section du fil : a) sous le courant (test 1), b) sous le courant (test 2) ..... 119

**Figure VI 47 :** Densité de courant de dépôt électrolytique en fonction du temps : test 3 ( ) section du fil ..... 120

**Figure VI.48 :** Dépôt électrolytique du Nickel sur section du fil : a) sous le courant (test 3), b) sous le courant (test 3), image MEB de l'échantillon du test 3 ..... 120

**Figure VI 49 :** Densité de courant de dépôt électrolytique en fonction du temps : ( ) test 4, ( ) test 5, surface centrale longitudinale ..... 121

**Figure VI.50 :** Dépôt électrolytique du Nickel sur la surface centrale longitudinale : a) sous le courant (test 4), b) sous le courant (test 5) ..... 121

**Figure VI.51 :** Morphologie de dépôt sur le périmètre de la surface et au centre de la surface pour différentes surfaces ..... 122

**Figure VI.52 :** a) Dépôt électrolytique du nickel sur la section du fil d'aluminium en présence du champ magnétique permanent parallèle à l'échantillon de 40mT, b) effet loupe (test 6) ..... 123

**Figure VI.53 :** Densité de courant de dépôt électrolytique en fonction du temps en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface (test 6) ..... 123

**Figure.VI.54 :** a)déposition du nickel sur l'aluminium en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface b) Image MEB de la structure cellulaire entouré par un cercle et noté (A) ... 124

- Figure VI.55 :** Image MEB du dépôt du nickel sur l'aluminium en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface: a) dépôt du nickel de forme proche de la sphère à l'intérieur et l'extérieur de la section, b) crevasses entourées par un cercle noté (B), c) and d) forme hémisphériques du dépôt du nickel noté (C), e) pores entre les grains ..... 125
- Figure VI.56 :** Effet de la densité du courant sur la morphologie de dépôt (la sous figure a représente l'échantillon C, la sous figure b représente l'échantillon E, la sous figure c représente l'échantillon G, la sous figure d représente l'échantillon H), l'augmentation de la densité de courant donne une structure plus fine..... 127
- Figure VI.57 :** Images de dépôts de nickel en présence d'un champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface ..... 128
- Figure VI.58:** Croissance dendritique du dépôt du nickel en présence d'un champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface ..... 128
- Figure VI.59 :** Morphologie d'une couche de nickel obtenue par dépôt électrolytique sur la section du fil en absence de champ magnétique permanent après 24 heures de corrosion..... 129
- Figure VI.60 :** Morphologie d'une couche de nickel obtenue par dépôt électrolytique sur la surface centrale longitudinale en absence de champ magnétique permanent après 24 heures de corrosioní ..... 130
- Figure VI.61 :** Morphologie d'une couche de nickel obtenue par dépôt électrolytique sur la surface centrale longitudinale en absence de champ magnétique permanent après 24 heures de corrosioní ..... 131
- Figure VI.62 :** Morphologie d'une couche de nickel obtenue par dépôt électrolytique sur la section du fil en présence du champ magnétique permanent perpendiculaire à la surface après 24 heures de corrosion ..... 132
- Figure VI.63 :** Potentiel de corrosion libre du substrat après dépôt de nickel par la voie électrolytique pour la section du fil, ( ) en absence du champ magnétique permanent, ( ) en présence d'un champ magnétique parallèle à la section du fil, ( ) en présence d'un champ magnétique perpendiculaire à la section du fil..... 133
- Figure VI.64:** L'effet du temps de nickelage électrolytique sur la morphologie du dépôt en absence du champ magnétique permanent ..... 133
- Figure VI.65 :** Effet du nickelage électrolytique sur la microdureté Vickers : section du fil ( ), surface centrale longitudinale ( )..... 134

**Figure VI 66** : Courbe de polarisation : Rouge (échantillon après immersion dans le bain de nickelage 20 minutes et ayant subi 24 heures de corrosion), Vert (échantillon après immersion dans le bain de nickelage 5 minutes et ayant subi 24 heures de corrosion), Bleu (échantillon après immersion dans le bain de nickelage 5 minutes et ayant subi 1 heure de corrosion), Noir (échantillon après immersion dans le bain de nickelage 20minutes et ayant subi 1 heure de corrosion).....135

**Figure V.67** : EIS des échantillons ayant subis un dépôt électrolytique, dans une solution de 0,3 % NaCl Echantillon après immersion 5 min dans le bain de nickelage après 24 heures de corrosion, échantillon après immersion dans le bain de nickelage 20 minutes et ayant subi 1 heure de corrosion, échantillon après immersion dans le bain de nickelage 20 minutes et ayant subi 24 heures de corrosion, Echantillon après immersion 5 min dans le bain de nickelage après 1 heure de corrosion .....136

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

### CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis de conclure :

- La surface du fil électrique est constituée de deux types de particules intermétalliques, la densité et la distribution de ces particules dans la section du fil est différente de celle de la surface centrale longitudinale.
- Les défauts du dépôt du nickel sur l'aluminium sont liés à la distribution des particules intermétalliques.
- La morphologie de dépôt du nickel sur le périmètre de la surface est différente de la morphologie de dépôt au centre de la surface en présence et en absence du champ magnétique permanent de faible intensité, cette situation est due à l'écrouissage de la surface externe du fil en aluminium lors du tréfilage.
- Un champ magnétique de faible intensité et une densité de courant de l'ordre de  $0,3 \text{ A/cm}^2$  permet l'obtention d'une structure cellulaire du dépôt de nickel.
- L'augmentation de la densité du courant plus que  $0,3 \text{ A/cm}^2$  avec la présence du champ magnétique de faible intensité parallèle à la surface fait augmenter le diamètre des cellules obtenues.
- Un champ magnétique perpendiculaire aux surfaces de déposition du nickel cause la formation d'un dépôt de nickel sous forme de structure dendritique dans certaines régions.

- Le dépôt chimique dans le bain de WATTS modifié (remplacement de l'acide borique par l'acide perborique) à la température ambiante n'apporte aucune modification des propriétés de la surface, en plus celui-ci n'est pas adhérent avec la surface de l'aluminium.
- La corrosion de la section du fil et la surface centrale longitudinale sont différentes et le champ magnétique à faible intensité influe sur cette corrosion.
- Tous les dépôts obtenus sont sujets à une corrosion localisée après 24 heures d'immersion.

## **PERSPECTIVES**

La perspective de cette étude est l'investigation du phénomène de corrosion des dépôts présentant une structure cellulaire et dendritique.

## Résumé

Dans ce travail nous avons étudié le comportement à la corrosion de deux surfaces du fil électrique en aluminium AA1370 (la section du fil, et la surface centrale longitudinale du fil), et nous avons élaboré une couche de nickel par voie chimique et voie électrolytique sur les deux surfaces. La corrosion et le dépôt sur les deux surfaces ont été effectués en présence et en absence d'un champ magnétique de faible intensité. La corrosion des deux surfaces a été aussi étudiée sous une tension imposée de 1,5V. Les principaux résultats eus l'obtention d'une structure cellulaire de la couche de nickel par la voie électrolytique en présence d'un champ magnétique parallèle à la surface de dépôt, l'obtention de zones de structures dendritiques par voie électrolytique en présence d'un champ magnétique dans la direction perpendiculaire à la surface de dépôt. Le dépôt sur la périphérie est différent du dépôt au centre de la surface, cette différence a été attribuée à l'écrouissage de la surface du fil lors du tréfilage. La caractérisation de la corrosion des deux surfaces avant dépôt a montré que la présence du champ magnétique et d'une tension imposée modifie la forme et la cinétique de la corrosion des deux surfaces. La corrosion et la microdureté Vickers des deux surfaces après dépôt semblent être différentes de celles d'avant le dépôt.

**Mots clés :** Dépôt de Nickel, Corrosion, Aluminium, Champ magnétique.

## Summary

In this work we studied the corrosion behavior of both surfaces of the aluminum wire AA1370 (the cross section and the longitudinal section of the wire). We have deposited a nickel layer on both surfaces by chemical and electrolytical ways. Corrosion and deposit on both surfaces was performed in the absence and in the presence of a weak magnetic field. The corrosion of both surfaces was studied with 1,5V imposed potential. The main results are the obtention of a cell structure of nickel layer by using electrolytic deposition in the presence of a magnetic field parallel to the deposition surface and the obtention of a dendritic structure by electrolytic deposition in the presence of magnetic field perpendicular to the surfaces of deposition. The deposit on the periphery is different from the deposit in the center of the surface. This is due to wire drawing. The characterisation of both surfaces shows that the presence of magnetic field and an imposed potential modify the form and the kinetic of corrosion behavior of both surfaces. The microhardness and the corrosion before deposition are different from those of after deposition.

**Keys words :** Nickel deposit, Corrosion, Aluminum, Magnetic field.