



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude du comportement en corrosion et des évolutions microstructurales d'alliages Ni-Co : application au cas d'un alliage Ni-20Co utilisé dans l'aéronautique

Julie Dorenlor

## ► To cite this version:

Julie Dorenlor. Contribution à l'étude du comportement en corrosion et des évolutions microstructurales d'alliages Ni-Co : application au cas d'un alliage Ni-20Co utilisé dans l'aéronautique. Matériaux. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMC207 . tel-03168036

**HAL Id: tel-03168036**

**<https://theses.hal.science/tel-03168036>**

Submitted on 12 Mar 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Contribution à l'étude du comportement en corrosion et des évolutions microstructurales d'alliages Ni-Co. Application au cas d'un alliage Ni-20Co utilisé dans l'aéronautique**

Présentée et soutenue par  
**Julie DORENLOR**

**Thèse soutenue publiquement le 25/01/2021  
devant le jury composé de**

M. JUAN CREUS	Professeur des universités, Université de La Rochelle	Rapporteur du jury
Mme ANNE-LAURE HELBERT	Professeur des universités, Université Paris-Saclay	Rapporteur du jury
M. PATRICK BOSCHET	Ingénieur de recherche, Airbus	Membre du jury
M. FRÉDÉRIC CHRISTIEN	Professeur des universités, Ecole Nationale Supérieure des Mines	Membre du jury
Mme MAYERLING MARTINEZ	Maître de conférences, ENSICAEN	Membre du jury
M. ERIC HUG	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. LOIC LE PLUART	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Co-directeur de thèse
M. IVAN GUILLOT	Professeur des universités, Université Paris-Est Créteil (UPEC)	Président du jury

**Thèse dirigée par ERIC HUG et LOIC LE PLUART, Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (Caen)**



UNIVERSITÉ  
CAEN  
NORMANDIE





4

Intermezzo *Sinn*

*Andante teneramente*

2

*p* *p dolce*

Johannes Brahms  
Klavierstücke Op. 118  
1893





# Remerciements

---

Ce travail de thèse a été mené au laboratoire CRISMAT (Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux) de Caen, et je remercie en premier lieu le directeur Wilfrid Prellier.

Je tiens maintenant à remercier les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et m'ont permis de soutenir. Merci à Ivan Guillot, professeur à l'Université Paris-Est Créteil, pour avoir présider le jury, ainsi que pour son accueil au laboratoire ICMPE (Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est) de Thiais pour effectuer la synthèse d'une grande partie des échantillons. Merci beaucoup aux deux rapporteurs Anne-Laure Helbert, professeure à l'Université Paris-Saclay, et Juan Creus, professeur à l'Université de la Rochelle, pour leur intérêt marqué et tout le travail qu'ils ont consacré à écrire les rapports. Merci à Frédéric Christien, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pour ses commentaires instructifs lors de la discussion. Merci également à Patrick Boschet, ingénieur de recherche Airbus Helicopters, membre spécial du jury qui a joué un grand rôle pour construire le lien entre ce travail académique et les problématiques industrielles. Je te suis reconnaissante pour ton suivi régulier lors de la thèse, et la visite du site de production des pales à Dugny me restera en mémoire ! A présent, mes remerciements vont aux membres locaux. Un immense merci à Mayerling Martinez, pour tout ce que l'on a pu faire ensemble, pour ta bonne humeur et ton accessibilité, et peut-être plus encore pour les discussions à distance lors de la rédaction. La période était compliquée à tout point de vue, et ton appui, tant moral que scientifique, a été précieux. Merci à Loïc Le Pluart, co-directeur de thèse et surtout maître de stage de master 2 duquel je garde un excellent souvenir, qui m'a donné goût à la recherche. Encore merci pour ton aide et ta bienveillance. Enfin, merci à Eric Hug, directeur de thèse, pour m'avoir proposé ce projet qui m'a permis d'en apprendre beaucoup sur la métallurgie. Ces trois années de thèse ont été remplies d'expériences nouvelles et formatrices, comme les cours à l'Université ou la participation à des conférences, pour lesquelles je t'exprime toute ma gratitude.

Côté industriel, je remercie Laurent Bortolotto, Fabien Brambilla, Fabrice Devilliers et Jérôme Panter, avec qui j'ai pu échanger durant ces années de thèse. Pouvoir travailler avec un grand groupe industriel tel que le vôtre a été une grande source d'apprentissage.

Côté académique, je remercie d'abord l'équipe de l'ICMPE que j'ai monopolisée pendant deux semaines courant du mois de mars 2018 pour effectuer tout le travail de synthèse des matériaux modèles. Merci infiniment à Loïc Perrière pour le temps passé à tout me montrer et tout m'expliquer. Merci aussi à Yvan Cotrebil et Léon Preira, pour leur gentillesse quant à la réalisation des étapes d'usinage.

Un grand merci aux membres de l'équipe polymères du LCMT/CNRT, avec qui j'ai partagé de super moments lors de mon stage, David Blond, Romuald Herbinet, Bidur Rijal, Julie Floch, Florian Klipfel, que de bons souvenirs, merci beaucoup !

Je tiens désormais à remercier tous les membres du laboratoire CRISMAT/CNRT que j'ai côtoyé ces dernières années. Pour commencer, merci à Xavier Larose et Richard Retoux pour leur aide concernant le MEB, et à Stéphanie Gascoin pour la réalisation des DRX. Je remercie Christine Martin et Laurent Gouleuf pour leur aide quand le vide a fait défaut dans le four à vide ! Merci beaucoup à Jérôme Lecourt, Guillaume Morcel du magasin, Jean-Pierre Burnouf, Christophe Cibert, Christophe Couder, Éric Lecourt et Gratien Cherrier, tous d'une grande aide chacun dans leur domaine. Toute ma gratitude envers Maud Ropert, Marion Jore, Marie Flambard, Elisabeth Van't Hof, Véronique Baclet et Marie Legay-Meleux, pour avoir rendu moins pénibles les démarches administratives.

Donner des cours a été une expérience très enrichissante pour moi et je veux donc remercier tous les enseignants-chercheurs qui m'ont fait confiance et m'ont aidé, notamment ceux dont j'ai eu la chance de suivre les cours de licence/master de chimie : Adrian David, Franck Gascoin, Sylvain Marinel, Yohann Bréard, et Philippe Marie.

Un merci collectif et chaleureux à toute l'équipe métallurgie, d'hier et d'aujourd'hui. Merci à Cendrine Folton, Sophie Eve, Antoine Gueydan, Florent Moisy, Alexis Ribet, Maxime Lelièvre (bon courage pour ta dernière année de thèse !), Lydie Mas ... Merci à vous tous pour les discussions et l'entraide, la vie au quotidien ! Merci à ceux dont j'ai partagé le bureau et que je n'oublierai pas, Florent Picot, tu m'as si bien accueillie à mon arrivée et aidée jusqu'à la fin, mon word aurait été un bordel monstre sans toi, Pauline Martin, merci pour ta gentillesse et tous nos moments partagés, je te souhaite plein de bonheur et de réussite au pied des Pyrénées, Lucía Garcia de la Cruz, merci merci pour tout, pour être si positive, motivante, et pour tout le soutien que tu m'as apporté, tant personnel que scientifique et sans compter les heures, ce manuscrit et moi nous te devons tellement. Enfin, merci à Thomas Chiavazza, c'était très sympa de partager le bureau un jour par semaine avec toi, et à Brice Pommier, le pôle froid de la pièce ;) merci pour ta joie de vivre communicative. Et bienvenue à Gautier Huser !

Egalement, un grand merci aux autres doctorants du CRISMAT, Paul Cazaumayou, Valentin Rougier, Antoine Levée, Marie Dallochio, Félicien Beaubras, Antoine Hoëz, Aïmane Cheick ... Courage à ceux encore dans la course et bonne continuation à tous !

Enfin, merci à mes proches, ma famille, mes amis, pour le soutien moral ô combien précieux.

A tous les gens cités et ceux que j'ai pu oublier, un immense merci pour avoir animé ces trois dernières années passées à construire une thèse, et plus largement ces huit ans d'apprentissage de la chimie et des matériaux. Ce fut une aventure passionnante. Je suis heureuse et fière de pouvoir diffuser ce travail, et espère que vous qui lirez ça apprécierez et trouverez ce que vous cherchez.



# Tables des matières

---

Remerciements .....	iv
Tables des matières .....	vii
Liste des abréviations et symboles .....	ix
Introduction .....	1
<b>CHAPITRE I. Etat de l'art .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Contexte métallurgique.....</b>	<b>7</b>
1.1. Matériaux métalliques passivables .....	7
1.2. Présentation des alliages Ni-Co.....	10
<b>2. Comportement en corrosion.....</b>	<b>18</b>
2.1. Phénomène de nature électrochimique .....	18
2.2. Dissolution anodique .....	20
2.3. Passivité.....	23
2.4. Rupture de passivité.....	29
2.5. Impact des facteurs métallurgiques sur les propriétés en corrosion .....	31
<b>3. Microstructure et procédés thermomécaniques.....</b>	<b>36</b>
3.1. Caractéristiques microstructurales .....	36
3.2. Procédé de déformation par laminage .....	41
3.3. Processus de recristallisation .....	47
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>56</b>
<b>CHAPITRE II. Techniques expérimentales .....</b>	<b>59</b>
<b>1. Technique d'élaboration des matériaux modèles .....</b>	<b>61</b>
1.1. Fusion par induction.....	61
1.2. Procédé thermo-mécanique .....	63
<b>2. Caractérisation des échantillons .....</b>	<b>64</b>
2.1. Mesures de microdureté.....	64
2.2. Analyses structurales .....	65
2.3. Mesures électrochimiques .....	69
<b>CHAPITRE III. Caractérisation métallurgique et processus de recristallisation .....</b>	<b>77</b>
<b>1. Analyse microstructurale et mécanique des échantillons modèles.....</b>	<b>79</b>
1.1. Examen des échantillons bruts de solidification .....	79
1.2. Evolutions lors du traitement thermomécanique.....	83
<b>2. Etude de la recristallisation de l'alliage Ni-20Co .....</b>	<b>92</b>
2.1. Suivi microstructural .....	92
2.2. Cinétique de recristallisation (JMAK) .....	94
2.3. Rôle de la texture sur la recristallisation.....	96

<b>3. Présentation de l'alliage Ni-20Co industriel .....</b>	<b>99</b>
<b>3.1. Caractérisation structurale .....</b>	<b>99</b>
<b>3.2. Traitements thermiques .....</b>	<b>102</b>
<b>4. Conclusions .....</b>	<b>108</b>
<b>CHAPITRE IV. Comportement électrochimique dans le domaine anodique .....</b>	<b>111</b>
<b>1. Comportement en milieu neutre chloruré .....</b>	<b>113</b>
<b>1.1. Alliage industriel vs alliage modèle.....</b>	<b>113</b>
<b>1.2. Influence de la composition d'alliage .....</b>	<b>122</b>
<b>1.3. Influence de l'état métallurgique .....</b>	<b>126</b>
<b>2. Comportement en milieu acide sulfurique.....</b>	<b>131</b>
<b>2.1. Influence de la composition d'alliage .....</b>	<b>131</b>
<b>2.2. Influence de l'état métallurgique .....</b>	<b>136</b>
<b>2.3. Observations optiques et confocales des surfaces corrodées.....</b>	<b>139</b>
<b>3. Conclusions .....</b>	<b>140</b>
<b>CHAPITRE V. Etude de la passivité en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M .....</b>	<b>143</b>
<b>1. Essais d'impédance électrochimique .....</b>	<b>145</b>
<b>1.1. Caractérisation des films passifs formés en circuit ouvert .....</b>	<b>145</b>
<b>1.2. Caractérisation des films formés à un potentiel passif.....</b>	<b>154</b>
<b>2. Analyses de Mott-Schottky .....</b>	<b>163</b>
<b>3. Conclusions .....</b>	<b>170</b>
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>173</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>177</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>189</b>
<b>ANNEXE A. Mécanisme de codéposition et impact des paramètres d'électrodéposition sur les caractéristiques microstructurales.....</b>	<b>190</b>
<b>ANNEXE B. Notions thermodynamiques et cinétiques de la corrosion .....</b>	<b>194</b>
<b>ANNEXE C. Notions de physique des semi-conducteurs.....</b>	<b>198</b>
<b>ANNEXE D. Eléments passifs de circuit électrique : R, L, C.....</b>	<b>202</b>
<b>ANNEXE E. Caractérisation microstructurale des échantillons modèles riches nickel .....</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXE F. Courbes de polarisation potentiodynamique .....</b>	<b>208</b>
<b>ANNEXE G. Courbes d'impédance .....</b>	<b>212</b>

# Liste des abréviations et symboles

---

<b>AC</b>	Courant alternatif	<b>IQ</b>	<i>Image Quality</i>
<b>BC</b>	Bande de conduction	<b>JMAK</b>	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (modèle cinétique)
<b>BV</b>	Bande de valence	<b>KAM</b>	<i>Kernel average misorientation</i>
<b>CC</b>	Courant continu	<b>LAGB</b>	<i>Low angle grain boundary</i>
<b>CE</b>	<i>Counter-electrode</i>	<b>M</b>	Métal
<b>CEE</b>	Circuit électrique équivalent	<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>CFC</b>	Cubique faces centrées	<b>MET</b>	Microscope électronique en transmission
<b>CPE</b>	<i>Constant phase element</i>	<b>MS</b>	Mott-Schottky
<b>CSL</b>	<i>Coincidence site lattice</i>	<b>NC</b>	Nanocristallin
<b>DS</b>	Direction de solidification	<b>OCP</b>	<i>Open circuit potential</i>
<b>EC-STM</b>	<i>Electrochemical scanning tunnelling microscopy</i>	<b>OER</b>	<i>Oxygen evolution reaction</i>
<b>EIS</b>	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>	<b>OHP</b>	<i>Outer Helmholtz Plan</i>
<b>El</b>	Electrolyte	<b>PBR</b>	<i>Pilling-Bedworth ratio</i>
<b>EBSD</b>	<i>Electron backscatter diffraction</i>	<b>PF</b>	<i>Pole figure</i>
<b>ESH</b>	Electrode standard à hydrogène	<b>PP</b>	Polarisation potentiodynamique
<b>FP</b>	Film passif	<b>RE</b>	<i>Reference electrode</i>
<b>GBCD</b>	<i>Grain boundary character distribution</i>	<b>S-C</b>	Semi-conducteur
<b>GOS</b>	<i>Grain orientation spread</i>	<b>SFE</b>	<i>Stacking Fault Energy</i>
<b>HAGB</b>	<i>High angle grain boundary</i>	<b>SHE</b>	<i>Standard hydrogen electrode</i>
<b>HC</b>	Hexagonal compact	<b>SIBM</b>	<i>Strain induced grain boundary migration</i>
<b>HER</b>	<i>Hydrogen evolution reaction</i>	<b>STM</b>	<i>Scanning tunneling microscopy</i>
<b>HV</b>	<i>Hardness Vickers</i>	<b>UFG</b>	<i>Ultra-fine grained</i>
<b>IHP</b>	<i>Inner Helmholtz Plan</i>	<b>WE</b>	<i>Working electrode</i>
<b>IPF</b>	<i>Inverse pole figure</i>	<b>XPS</b>	Spectroscopie photoélectronique X

$a_C$	Paramètre de maille (CFC)	$j$	Nombre imaginaire
$a_H, c_H$	Paramètres de maille (HC)	$J$	Densité de courant
$\alpha$	Coefficient de symétrie de transfert de charge	$J_{corr}$	Densité de courant de corrosion
$\beta_a, \beta_c$	Coefficients de Tafel anodique et cathodique	$J_p$	Densité de courant critique de passivation
$B, n$	Paramètres JMAK	$J_{pp}$	Densité de courant résiduelle de passivité
$\gamma_{SFE}$	Energie de fautes d'empilement	$\eta$	Surtension
$c$	Concentration	$\theta$	Angle
$C$	Capacité	$k$	Constante de Boltzmann
$C_H$	Capacité d'Helmholtz (double couche)	$\lambda$	Longueur d'onde
$C_{MS}$	Capacité de Mott-Schottky	$L_{pp}$	Longueur du palier passif
$C_{SC}$	Capacité de charge d'espace	$M_S$	Aimantation à saturation
$C_{eff}$	Capacité effective du film passif	$n$	Nombre de charge
$d_{eff}$	Epaisseur effective de film passif	$n, p$	Densité de porteurs libres (électrons, trous)
$d_{hkl}$	Distance interréticulaire	$N_D, N_A$	Densité de charges fixes (donneurs, accepteurs)
$\Delta\varphi$	Potentiel d'électrode	$\dot{N}$	Vitesse de création de germe
$\Delta\varphi_\Omega$	Chute ohmique	$Q, \alpha$	Paramètres CPE
$\Delta g$	Désorientation Kernel	$Q$	Charge électrique
$\Delta G^*$	Energie critique de formation d'un germe stable	$\rho$	Densité de charge
$\Delta G_V$	Energie libre relative au volume d'un germe	$R$	Constante des gaz parfaits
$\varepsilon$	Constante diélectrique	$R$	Résistance
$\varepsilon_0$	Permittivité du vide	$R_p$	Résistance de polarisation
$\varepsilon$	Taux de déformation	$R_S$	Résistance de la solution
$e$	Charge élémentaire	$R_t$	Résistance de transfert de charges
$E, E^0$	Potentiel, Potentiel standard	$S$	Surface
$E_b$	Potentiel de rupture de passivité	$\tau$	Cission critique résolue
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion	$t$	Temps
$E_{FB}$	Potentiel de bande plate	$T$	Température
$E_p$	Potentiel critique de passivation	$T$	Taille de cristallite
$E_{pit}$	Potentiel de piqûration	$T_{amb}$	Température ambiante
$E_R$	Potentiel de repassivation	$T_F$	Température de fusion
$f$	Fréquence	$T_C$	Température de Curie
$F$	Constante de Faraday	$\varphi$	Angle de déphasage
$\bar{g}$	Orientation moyenne d'un grain	$v$	Vitesse de corrosion
$g^A$	Désorientation entre pixels	$V$	Volume
$\dot{G}$	Vitesse de croissance de germe	$W$	Epaisseur de zone de charge d'espace
$H$	Largeur à mi-hauteur de pic de diffraction	$X_V, X_{Vext}$	Fraction recristallisée, Fraction étendue
$H_C$	Champ coercitif	$Z$	Impédance
$I$	Intensité du courant	$ Z $	Module d'impédance
$I_{hkl}$	Intensité de pic de diffraction	$\omega$	Vitesse angulaire





# Introduction

---

Du mot latin *corrodere* qui signifie ronger, attaquer, la corrosion est un phénomène de dégradation des matériaux métalliques résultant essentiellement de l'interaction électrochimique avec le milieu environnant. C'est un problème non négligeable dans le domaine industriel, responsable d'un gaspillage important de matière et d'une réduction des performances et de la durabilité des matériaux métalliques qui composent les infrastructures [1]. Le coût économique est estimé à 3.4 % du PIB annuel mondial [2], auquel s'ajoute les dépenses liées aux mesures anticorrosion : peinture, inhibiteurs, surdimensionnement des installations, etc. [3]. Il faut également considérer l'impact écologique du relargage d'ions métalliques dans l'environnement. A cet égard, on peut citer les anodes sacrificielles en aluminium utilisées en milieu marin, qui posent des problèmes de contamination en ions  $Al^{3+}$  de l'eau et des sédiments naturels [4]. Ces anodes sont utilisées pour protéger cathodiquement les structures métalliques comme les coques de bateaux. Sans elles, « le temps s'impose à la matière à travers la rouille et l'oxydation. Même l'acier qui semble si robuste, finit par plier sous les règles du temps » (Sébastien Guandalini, artiste sculpteur, Fig. 1).



Fig. 1 : « Epave n°2 » et « Epave n°11 » – Sébastien Guandalini

De façon générale, l'oxydation des métaux est donc un problème, que l'on cherche à éviter. Cela implique notamment le choix du matériau métallique adapté à son utilisation. Lorsque l'on cherche à protéger et améliorer la durée de vie de pièces exposées à des conditions agressives, les revêtements métalliques avec des propriétés adaptées sont particulièrement utiles. Un exemple est celui des bords d'attaque des pales d'hélicoptères (Fig. 2(a)), soumis à des contraintes mécaniques importantes, des projections d'eau, de sable, etc. La corrosion des revêtements de bords d'attaque est une problématique

du groupe Airbus Helicopters. L'acier inoxydable 316 L est l'un des alliages utilisés pour constituer ce revêtement. Il présente effectivement une bonne résistance en corrosion, mais n'est pas assez performant face aux chocs et à l'abrasion. De leur côté, les alliages Ni-Co montrent eux aussi une bonne tenue à la corrosion grâce à la formation d'un film passif en surface, mais également des propriétés attractives parmi lesquelles une bonne résistance face à l'usure. Ce sont donc des matériaux de choix pour constituer les blindages des bords d'attaque. Le groupe industriel utilise notamment une nuance Ni-20Co pour revêtir ces zones sensibles des pales.

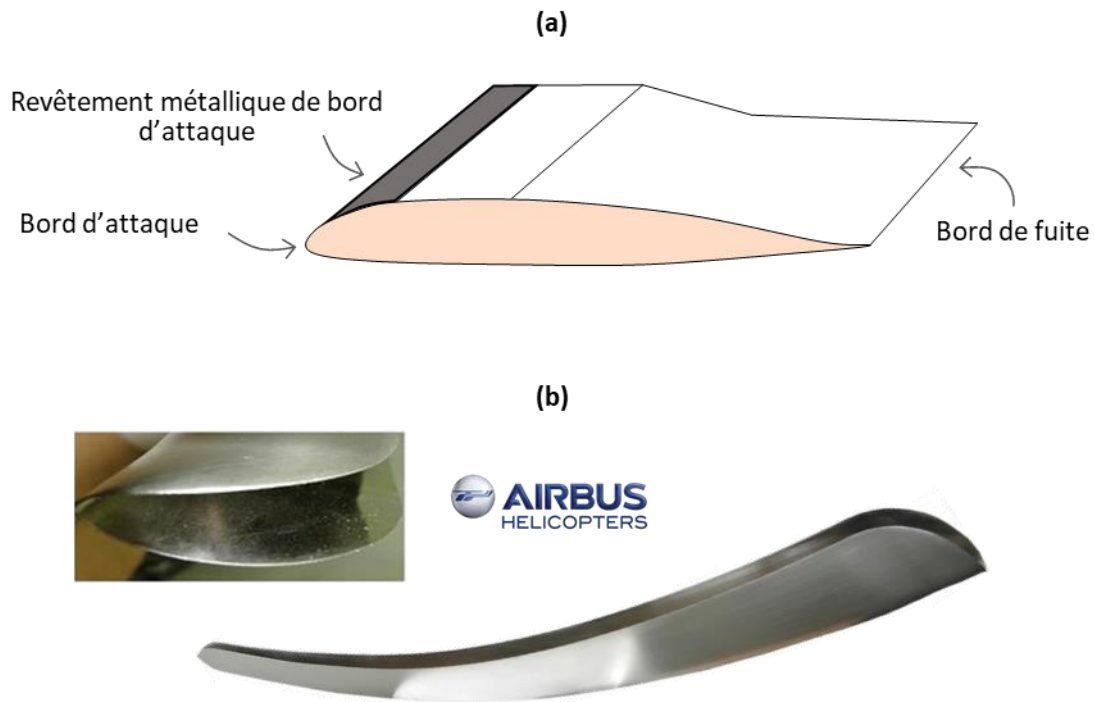


Fig. 2 : (a) Section d'une pale d'hélicoptère d'après [5], et (b) revêtement de bord d'attaque en nickel d'Airbus Helicopters.

La pièce incurvée (Fig. 2(b)) est réalisée par électroformage. Un dépôt électrolytique est effectué sur un mandrin qui reprend la forme exacte du bord d'attaque. Ce procédé évite de devoir mettre en place une étape ultérieure de mise en forme qui, en introduisant des contraintes dans la pièce, est susceptible de la fragiliser par la suite. Une fois le dépôt effectué, le mandrin est retiré (à l'aide d'un détournage chimique ou par découpe laser), des traitements de surface sont effectués (sablage, application d'un primaire), puis la pièce peut être collée sur le bord d'attaque.

L'électroformage offre plusieurs avantages, comme une grande précision et la possibilité de reproduire une pièce un grand nombre de fois en utilisant le même mandrin. De plus, l'épaisseur du dépôt peut être contrôlée de façon à renforcer les zones les plus sensibles. Enfin, la gestion des paramètres de dépôt (densité de courant, type de bain, etc.) permet de faire varier et d'optimiser les propriétés physiques de la pièce, en jouant sur les aspects microstructuraux. Par exemple, les propriétés mécaniques comme la dureté sont largement améliorées par la nanostructuration des revêtements de bord d'attaque.

Toutefois, les alliages Ni-Co et leurs propriétés en corrosion sont encore mal connus, et on peut soulever plusieurs questions. Comment se comportent-ils face à un milieu aqueux agressif ? Quel est l'impact des ions  $\text{Cl}^-$  et du pH sur leur résistance en corrosion ? Quelle est la nature de la couche passive, et est-elle stable dans différents milieux ? La composition de l'alliage joue-t-elle un rôle important ? Et quelle est l'influence de la taille de grains, et plus généralement de l'état métallurgique ? Il faut donc bien définir les caractéristiques métallurgiques des alliages Ni-Co. On peut alors s'interroger sur les évolutions microstructurales engendrées par un traitement thermomécanique (écrouissage à froid, recuit de recristallisation), et leurs impacts sur les propriétés en corrosion.

Pour introduire tous les thèmes abordés, ce manuscrit propose pour commencer un **Chapitre I** en trois parties. La première partie introduit le contexte métallurgique et recense les informations disponibles dans la littérature à propos des alliages Ni-Co. Les deuxième et troisième parties sont respectivement dédiées au phénomène de corrosion et aux aspects microstructuraux.

Le **Chapitre II** indique l'approche utilisée pour la synthèse des matériaux Ni-Co modèles, effectuée par fusion par induction. Les différentes méthodes employées pour la caractérisation métallurgique et électrochimique des échantillons sont ensuite indiquées.

D'une part, il nous faut appréhender l'histoire métallurgique des échantillons modèles. Le but est de comparer leurs propriétés microstructurales (taille de grains, nature et distribution des joints de grains, texture cristalline, déformations internes, etc.) et mécanique (microdureté) aux différentes étapes de synthèse, et les mettre en regard avec les caractéristiques de l'alliage industriel, brut d'électroformage et modifié par recuit. D'autre part, le traitement thermomécanique mis en œuvre au cours de la synthèse des matériaux modèles nous invite à comprendre les mécanismes qui prennent place. L'objectif est alors d'étudier les cinétiques et les mécanismes de recristallisation qui peuvent opérer lors de l'étape de recuit. Ces différents points sont traités au cours du **Chapitre III** de ce manuscrit.

A travers l'analyse des différents échantillons, il devient donc possible d'identifier l'influence de la composition, de la méthode de synthèse et de l'état métallurgique sur les propriétés en corrosion d'alliages Ni-Co. Le **Chapitre IV** se consacre à cette étude, en examinant les résultats des essais de polarisation potentiodynamique menés dans des milieux électrolytiques distincts. Le premier est une solution  $\text{NaCl}$  30 g/L, milieu neutre et chloruré qui se rapproche de l'eau de mer. La présence d'ions  $\text{Cl}^-$  implique généralement une corrosion localisée sous la forme de piqûres, qui peut rendre le matériau vulnérable mécaniquement. Il est donc particulièrement intéressant de savoir comment le matériau industriel se comporte au contact de cette solution. Le second électrolyte est une solution acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. Il permet de considérer l'influence du pH, en ne tenant plus compte de la corrosion par les ions chlorures.

Finale­ment, l'oxydation de certains métaux peut être recherchée dans le but contradictoire de les protéger. C'est le cas des alliages de nickel en général, qui sont capables de mettre à profit la production d'oxyde pour former une couche compacte et stable à leur surface. Ce phénomène de passivation est extrêmement important, puisqu'il constitue un moyen efficace d'autodéfense du matériau métallique face à la corrosion. Un milieu oxydant sans ions  $\text{Cl}^-$  est préférable pour faire croître le film passif protecteur sur les échantillons [6], dont l'étude fait l'objet du **Chapitre V** qui achève ce manuscrit. Différentes mesures d'impédance sont utilisées pour caractériser les propriétés électrochimiques et semi-conductrices propres à la fine couche d'oxyde en surface des alliages riches nickel en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cette dernière étude vise à ouvrir la voie vers une meilleure compréhension des mécanismes de passivation.

---

# CHAPITRE I.

## Etat de l'art

---

*L'objectif de ce chapitre est dans un premier temps de présenter les alliages Ni-Co. Les aspects métallurgiques et les propriétés rapportées dans la littérature sont notamment indiqués. Dans un deuxième temps, on définit le comportement en corrosion, en se concentrant sur les différents domaines (dissolution, passivité, rupture de passivité) rencontrés dans le cas de matériaux passivables comme les alliages de nickel en général. L'impact de différents facteurs d'ordre microstructural sur les propriétés en corrosion est également abordé. Ces différents facteurs microstructuraux sont davantage détaillés dans la troisième partie. Finalement, les processus de déformation et de recristallisation sont définis, afin d'appréhender les mécanismes qui peuvent intervenir lors du traitement thermomécanique des alliages Ni-Co modèles.*

<b>1. Contexte métallurgique.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Matériaux métalliques passivables .....</b>	<b>7</b>
1.1.1. Brève description de l'état métallique .....	7
1.1.2. Familles de matériaux passivables .....	7
Film passif sur le nickel.....	9
Film passif sur les alliages Ni-Cr.....	9
<b>1.2. Présentation des alliages Ni-Co.....</b>	<b>10</b>
1.2.1. Données sur les métaux purs : Co et Ni.....	10
1.2.2. Diagramme de phases des alliages binaires Ni-Co .....	11
1.2.3. Synthèse des alliages Ni-Co .....	13
1.2.4. Propriétés et applications .....	14
Propriétés magnétiques.....	15
Propriétés thermiques .....	15
Propriétés mécaniques et tribologiques.....	15
Propriétés électrocatalytiques et résistance à la corrosion.....	16
<b>2. Comportement en corrosion.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Phénomène de nature électrochimique .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2. Dissolution anodique .....</b>	<b>20</b>
2.2.1. Procédé de la dissolution métallique .....	20
2.2.2. Dissolution à l'échelle nanométrique/atomique.....	21
<b>2.3. Passivité.....</b>	<b>23</b>
2.3.1. Formation et caractérisation des films passifs .....	23
Film passif sur le nickel.....	24
Film passif sur le cobalt.....	24
2.3.2. Propriétés semi-conductrices du film passif.....	25
Démonstration de la relation de Mott-Schottky .....	26
<b>2.4. Rupture de passivité.....</b>	<b>29</b>
2.4.1. Transpassivation.....	29
2.4.2. Corrosion localisée : corrosion caverneuse et piqûration .....	29
Corrosion caverneuse .....	29
Piqûration .....	30
<b>2.5. Impact des facteurs métallurgiques sur les propriétés en corrosion.....</b>	<b>31</b>
2.5.1. Influence de la taille de grains.....	32
2.5.2. Influence de l'orientation cristallographique .....	33
2.5.3. Influence de la nature des joints de grain .....	34
2.5.4. Influence d'une déformation plastique.....	34
<b>3. Microstructure et procédés thermomécaniques.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1. Caractéristiques microstructurales .....</b>	<b>36</b>
3.1.1. Présentation des différents types de joints de grains .....	36
3.1.2. Lien entre GBCD et autres paramètres microstructuraux .....	39
<b>3.2. Procédé de déformation par laminage .....</b>	<b>41</b>
3.2.1. Mécanismes de déformation.....	42
Glissement des dislocations.....	42
Maclage mécanique et bandes de cisaillement.....	43
3.2.2. Textures de déformation.....	44
<b>3.3. Processus de recristallisation .....</b>	<b>47</b>
3.3.1. Etapes du processus de recuit.....	47
3.3.2. Relation JMAK .....	49
3.3.3. Mécanismes de recristallisation .....	51
Croissance anormale des sous-joints.....	51
SIBM ( <i>strain induced grain boundary migration</i> ).....	52
Maclage thermique .....	54
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>56</b>

## 1. Contexte métallurgique

### 1.1. Matériaux métalliques passivables

#### 1.1.1. Brève description de l'état métallique

Un métal se décrit à l'échelle atomique comme un agencement cristallin de cations métalliques. Les électrons périphériques de chaque atome sont délocalisés et forment un « gaz » d'électrons qui assure, de par la charge négative, la cohésion du matériau. Des propriétés communes à tous les métaux et alliages découlent de la particularité de la liaison métallique. Parmi elles : la conductivité électrique, la réflectivité des ondes électromagnétiques (qui permet une surface miroir après un polissage fin), un comportement mécanique plastique, ou encore une prédisposition à la corrosion. Le métal est un « réservoir » d'électrons, dans lequel un oxydant en solution peut facilement se servir (réaction de réduction), ne laissant d'autre choix au métal que de s'oxyder sous la forme de cations métalliques [6].

Une interface électriée est toujours présente au niveau d'une surface métallique (Fig. I.1). Côté métal, l'extrême surface est chargée positivement, tandis qu'en symétrie, une fine couche est chargée négativement côté vide. Les électrons peuvent traverser l'interface métal/vide grâce à leur énergie cinétique, sans s'éloigner de plus de 2 nm en raison des forces d'attractions exercées par les cations [7]. La condition de neutralité électrique reste respectée (le nombre de charges par unité de surface est égal d'un côté et de l'autre de l'interface). Quel que soit l'environnement (vide, gazeux, aqueux), les charges se répartissent en double couche à une interface métallique, se traduisant par un comportement capacitif.

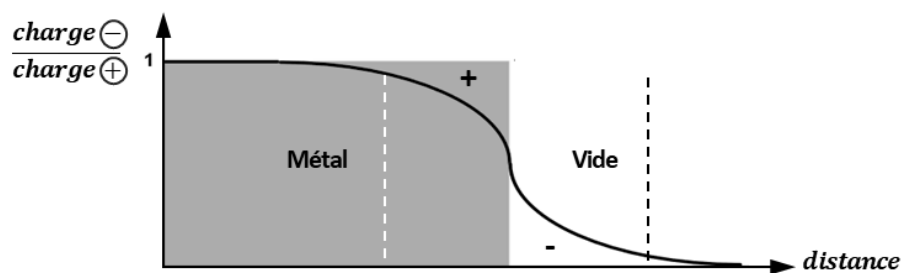


Fig. I.1 : Variation de la densité électronique à la surface d'un métal. [8]

Parmi tous les métaux et alliages, certains sont connus pour mieux résister à la corrosion, soit du fait qu'ils se montrent chimiquement inertes comme les métaux nobles (Au, Ag, Pt, Pd, ...), soit de par leur aptitude à la passivation [3]. La présentation de ces derniers fait l'objet de la prochaine partie.

#### 1.1.2. Familles de matériaux passivables

Les matériaux métalliques qui présentent un état passif sont qualifiés de matériaux passivables. Un état passif est observé lorsque la dissolution anodique est considérablement réduite dans un milieu corrosif, grâce à la formation d'une ultrafine couche d'oxyde stable en surface [9]. Paradoxalement, un



métal passivable doit donc s'oxyder facilement, son potentiel doit être relativement bas. Le caractère auto-protecteur de ce type de matériaux constitue leur principal atout, cela évite de devoir employer un stratagème anticorrosion (peinture, anode sacrificielle, etc.).

Crolet [3] différencie deux grandes classes d'usage - usage général et usages particuliers - pour orienter le choix sur une famille de matériaux, selon les particularités du milieu environnant. Les caractéristiques essentielles à prendre en compte sont la composition, le pH, la température, le pouvoir oxydant et le taux de chlorure. Le Tableau I.1 fait la synthèse des principaux alliages.

Tableau I.1 : Synthèse des principaux alliages passivables. [3]

Usage général	Usages particuliers
<p style="text-align: center;"><b>Aciers inoxydables (304, 316 ...)</b></p> <p>Alliages Fe/C avec au moins 12 %m de Cr, et des éléments supplémentaires : Ni, Mo, Mg, Si, etc. L'efficacité de la couche passive (majoritairement Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dépend de la teneur en éléments d'alliages.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Alliages de nickel</b></p> <p>Alliages souvent base Ni/Cr. Les nuances les plus employées contiennent du Mo ou du Fe [10]. Plus coûteux, ils ont été utilisés dans les cas où les aciers inoxydables ne sont pas assez résistants (milieux chlorurés, chauds, acides ou basiques concentrés).</p>
<p style="text-align: center;"><b>Alliages d'aluminium</b></p> <p>La création d'une couche stable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est facilitée par un bas potentiel (<math>E^{\circ}_{Al^{3+}/Al} = -1.67 \text{ V vs ESH}</math>). Cependant, il existe un risque majeur de corrosion galvanique, et les alliages d'Al sont très sensibles à la variation de pH.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Alliages de titane</b></p> <p>Le Ti passive facilement en milieu neutre (<math>E^{\circ}_{Ti^{3+}/Ti} = -1.21 \text{ V vs ESH}</math>). La couche passive est particulièrement résistante à la piqûration et en potentiel (tension de claquage d'environ 10 V en milieu chloruré).</p>

Les aciers inoxydables sont utilisés dans les situations les plus fréquentes, à savoir les usages domestiques ou industriels qui renvoient à des milieux variés (eaux douces, produits alimentaires, sols, etc.). Ils présentent un état passif sur une gamme de pH étendue. Cependant, une forte acidité (pH < 2) combinée à la présence d'ions Cl<sup>-</sup> peut les rendre vulnérables. Leur utilisation en milieu HCl est souvent exclue [3]. Même à des pH supérieurs, une corrosion localisée (sous la forme de piqûres) due aux ions Cl<sup>-</sup>, peut endommager la couche passive. Pour des applications en milieux chlorurés, les matériaux à usages particuliers comme les alliages de nickel sont préférés [11]. Ces derniers sont résistants dans des conditions oxydantes, acides ou basiques, combinées à des températures élevées [3]. On les retrouve par exemple dans le cadre nucléaire pour contenir l'eau radioactive sous haute pression et haute température (circuit primaire de réacteurs) [12]. Ils sont aussi présents, préférentiellement aux aciers inoxydables, dans le domaine de l'énergie solaire pour élaborer les tubes dans lesquels circule un fluide caloporteur constitué de sels fondus (NaCl, KCl, MgCl), utilisés pour les centrales à concentration solaire [13].

### Film passif sur le nickel

Le nickel est un métal noble par rapport au fer, et peut demander une densité de courant élevée pour passiver, notamment en milieu acide [3]. Le film passif qui se forme à la surface est composé d'une couche interne NiO, dense et cristallisée, et d'une couche externe Ni(OH)<sub>2</sub>, poreuse et probablement amorphe, qui permet de stabiliser l'oxyde [9], [14]. Son épaisseur équivaut à quelques nanomètres. La Fig. I.2 montre un modèle atomique du film passif à la surface d'un monocristal Ni(111), sur lequel des terrasses NiO orientées (111) prennent place et se terminent en marche (010) de façon régulière [9].

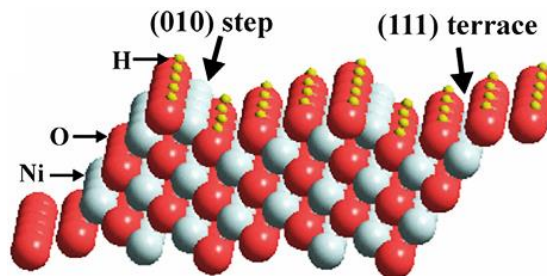


Fig. I.2 : Modèle atomique de la couche passive NiO(111) hydroxylée en surface. [9]

### Film passif sur les alliages Ni-Cr

L'ajout d'au moins 10 %m Cr permet une facilité à la passivation du nickel, comme ce peut être le cas pour les aciers inoxydables, avec la création d'une couche protectrice et compacte Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15]. Plus la teneur en chrome est forte, plus les vitesses de germination et de croissance de la couche oxydée sont élevées, conduisant à une couche passive plus protectrice, fine et stable [16]. Cependant, le procédé de synthèse peut mettre à mal l'impact positif du chrome. Sheibani Aghdam et al. [17] ont étudié des alliages élaborés par électrodéposition en milieu NaCl 3,5 %. Le matériau de composition intermédiaire Ni-40Cr est le plus résistant avec un taux de corrosion de 34 μm/an, comparé aux alliages Ni-21Cr (58 μm/an) et Ni-50Cr (138 μm/an). Le taux de chrome est proportionnel à la densité de courant imposée lors du dépôt. Or, l'augmentation du courant est aussi responsable de la hausse du pH et d'un taux de contraintes internes plus important. Un pH plus élevé conduit à la précipitation d'hydroxydes de chrome qui empêchent une bonne déposition du métal, tandis que les contraintes favorisent l'apparition de fissures. Le matériau électrodéposé le plus riche en chrome est donc moins résistant à la corrosion, car le paramètre de dépôt qui contrôle la composition nuit finalement à l'intégrité du matériau.

Par ailleurs, une étude de Ter-Ovanesian et al. [18] sur une large gamme d'alliages Ni-Cr en milieu NaCl 0.1 M établit une relation entre les propriétés semi-conductrices des films oxydés et le mécanisme de piqûration. Avec l'augmentation du taux de chrome, la couche passive s'oppose davantage au transfert électronique et ionique lors de la dissolution (la résistance de transfert de charge augmente). De plus, l'ensemble des films présente un caractère semi-conducteur de type p. Dans tout l'intervalle de potentiels passifs, une déplétion en porteurs de charges majoritaires (trous) induit une surface externe chargée négativement. Il y a alors globalement une répulsion électrique face à l'adsorption des ions Cl<sup>-</sup>.

En comparaison, les aciers 316L présentent un film passif complexe avec un caractère semi-conducteur n ou p en fonction du potentiel [19]. L'adsorption des  $\text{Cl}^-$  favorisée dans le cas d'un semi-conducteur type n, explique la moindre résistance à la piqûration.

Suite à cet aperçu des alliages de nickel et leur aptitude à la passivation, nous nous attacherons à présenter au mieux et de façon générale les alliages binaires Ni-Co, matériaux centraux de la thèse.

## 1.2. Présentation des alliages Ni-Co

Les alliages Ni-Co sont attractifs en raison de bonnes propriétés fonctionnelles parmi lesquelles les propriétés magnétiques, mécaniques, tribologiques, thermiques, électrocatalytiques et en corrosion, pouvant être meilleures que celles affichées par les métaux purs [20].

### 1.2.1. Données sur les métaux purs : Co et Ni

Le cobalt et le nickel sont des métaux de transition voisins dans le tableau périodique. Quelques propriétés sont listées au Tableau I.2. Ils ont le même aspect, la même densité et des températures de fusion proches, mais différent de structure cristalline ou d'énergie de fautes d'empilement (SFE).

Tableau I.2 : Quelques propriétés du cobalt et du nickel. [21]–[23]

	<b>Cobalt</b>	<b>Nickel</b>
Numéro atomique	27	28
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$
Masse molaire (g/mol)	58.93	58.70
Masse volumique (g/mL)	8.9	8.9
Température de fusion $T_F$ (°C) [23]	1495	1455
Structure cristalline à $T_{amb}$ (298 K)	HC	CFC
Energie de fautes d'empilement (SFE) (mJ/m <sup>2</sup> )	30	128
Comportement magnétique	ferromagnétique	ferromagnétique
Température de Curie $T_C$ (°C) [23]	1121	361
Potentiel standard (V vs SCE)	-0.277	-0.250
Module de Young (GPa)	209	200
Conductivité thermique (W/(m.K))	100	90.9

A l'état solide, les atomes de nickel adoptent une structure cubique à faces centrées (CFC) (Fig. I.3(a)), dont le paramètre de maille vaut 0.352 nm. Le cobalt possède deux formes allotropiques décrites pour la première fois par Hull en 1921 [24], [25] : l'une hexagonale compacte (HC) (Fig. I.3(b)) à température ambiante, et l'autre CFC au-dessus d'une température d'équilibre d'environ 417 °C. Ces deux structures compactes sont reliées entre elles par la relation d'orientation de Shoji-Nishiyama [26] :

$$(111)_{\text{CFC}} \parallel (0001)_{\text{HC}} \quad \text{et} \quad [11\bar{2}]_{\text{CFC}} \parallel [1\bar{1}00]_{\text{HC}} \quad (1.1)$$

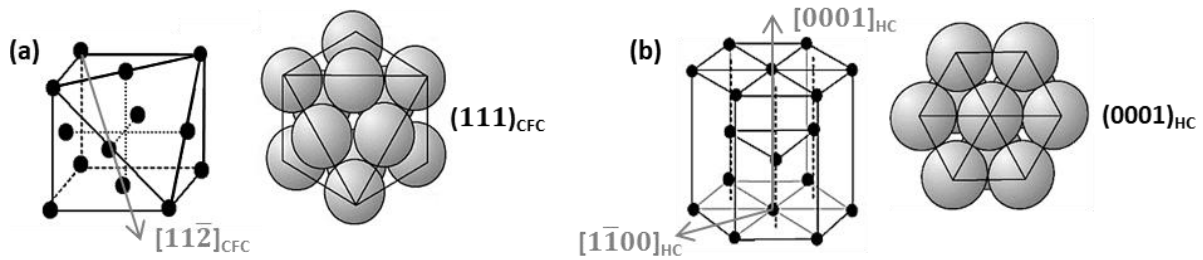


Fig. I.3 : Représentation éclatée et compacte des structures (a) cubique faces centrées (CFC) et (b) hexagonale (HC).

Les plans  $(111)_{\text{CFC}}$  et  $(0001)_{\text{HC}}$  sont identiques, mais leur empilement au sein de chaque structure est différent. Le cobalt a un rapport  $c/a = 1.623$  ( $a = 2.507 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.069 \text{ \AA}$ ), proche d'un empilement hexagonal parfaitement compact ( $c/a = \sqrt{8/3}$ ). Ce rapport <sup>1</sup> peut servir à déterminer les plans denses au sein de la structure hexagonale [28] : si  $c/a > \sqrt{3} = 1.732$ , le plan basal est le plus dense, et au contraire, si  $c/a < \sqrt{3}$ , le plus dense est le plan prismatique. Les plans denses correspondent généralement aux plans de glissement, mais le cobalt fait exception car son plan de glissement principal est le plan basal.

Comme le fer et quelques terres rares, le nickel et le cobalt sont ferromagnétiques. Ils montrent une aimantation permanente en dessous de leur température de Curie ( $T_C$ ). Leur structure électronique est telle que les spins des électrons ne s'annulent pas complètement [21]. La stabilité de la structure HC du cobalt à l'ambiante peut s'expliquer en considérant son caractère magnétique. En tenant seulement compte des fluctuations de spin, Uhl et Kübler [29] ont calculé une énergie libre moindre pour la forme HC par rapport à la forme CFC, lorsque  $T < 317 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une élévation de la température ou de la pression supprime progressivement le ferromagnétisme (l'agitation thermique s'oppose à l'aimantation spontanée), et stabilise la structure CFC [30]. Cependant, la transition intervient lorsque le cobalt est ferromagnétique ( $T < T_C$  ( $1121 \text{ }^\circ\text{C}$ )). Lizárraga et al. [31] définissent les vibrations du réseau comme principale force motrice pour déstabiliser la structure HC avec la température, et suggèrent le rôle secondaire des contributions magnétique, électronique, et de l'effet d'expansion volumique.

### 1.2.2. Diagramme de phases des alliages binaires Ni-Co

Le diagramme de phases de l'alliage binaire  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$  établi en 1983 par Nishizawa et Ishida [23] est présenté en Fig. I.4. Les alliages Ni-Co forment une solution solide de substitution en toutes proportions, c'est-à-dire qu'aucun composé intermétallique ne se forme quelle que soit la composition de l'alliage. Dans les années 60/70, il a toutefois été question de l'existence du composé  $\text{CoNi}_3$ . Finalement, les anomalies observées (notamment lors de mesures de résistivité électrique) pour la composition Ni-25Co sont probablement dues à un ordre à courte distance, qui, s'il existe, est très faible selon les mesures de Thompson par la technique de Mössbauer [32].

<sup>1</sup> On note qu'un grand rapport  $c/a$  coïncide généralement avec une faible température de fusion, et inversement. Toutefois, le Co ( $T_F = 1495 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et le Mg ( $T_F = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ont pourtant le même rapport  $c/a$ . [27]

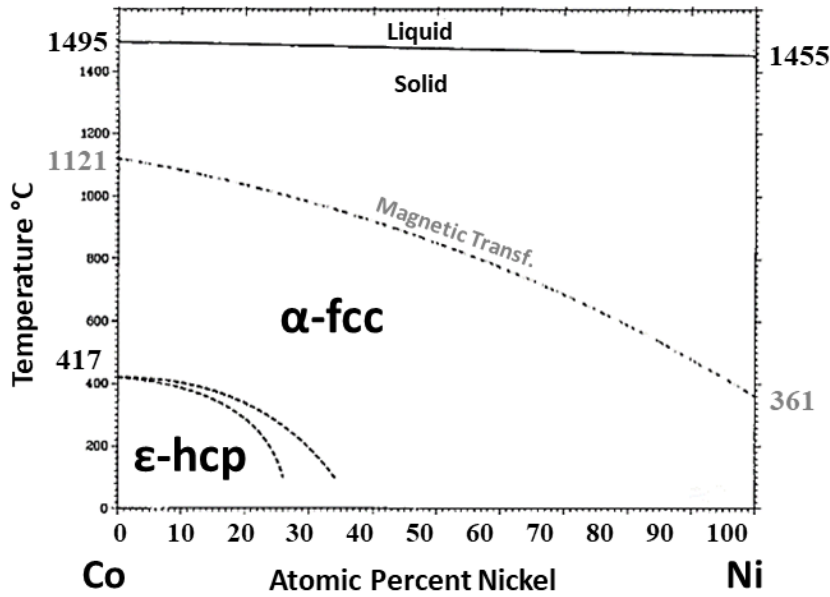


Fig. I.4 : Diagramme de phases des alliages binaires Ni-Co. [23]

Une transformation magnétique continue opère entre les  $T_C$  des deux métaux purs, en dessous desquelles les alliages ont un comportement ferromagnétique. Un étroit fuseau de solidification de quelques degrés est présent sur toute la largeur du diagramme, tendu entre les  $T_F$  des deux métaux. Entre le solidus et la température de transformation allotropique du cobalt ( $\sim 417^\circ\text{C}$ ), une phase CFC s'impose (phase  $\alpha$ ). L'ajout d'environ 35 %at Ni abaisse la température de transition structurale en dessous de  $T_{amb}$ . Ainsi, la phase HC (phase  $\epsilon$ ) est stable uniquement pour les compositions d'alliages les plus riches en cobalt (65 - 100 %at Co) [26]. Par ailleurs, le paramètre de maille augmente de façon linéaire avec le taux de cobalt [23]. Les solutions solides Ni-Co obéissent à la loi de Vegard, qui veut que le paramètre du réseau  $a$  varie linéairement avec la composition [33], selon :

$$a(Ni_{(1-x)}Co_x) = (1 - x) a(Ni) + x a(Co) \tag{1.2}$$

La Fig. I.5 montre une caractérisation DRX d'alliages Ni-Co élaborés par électrodéposition [34].

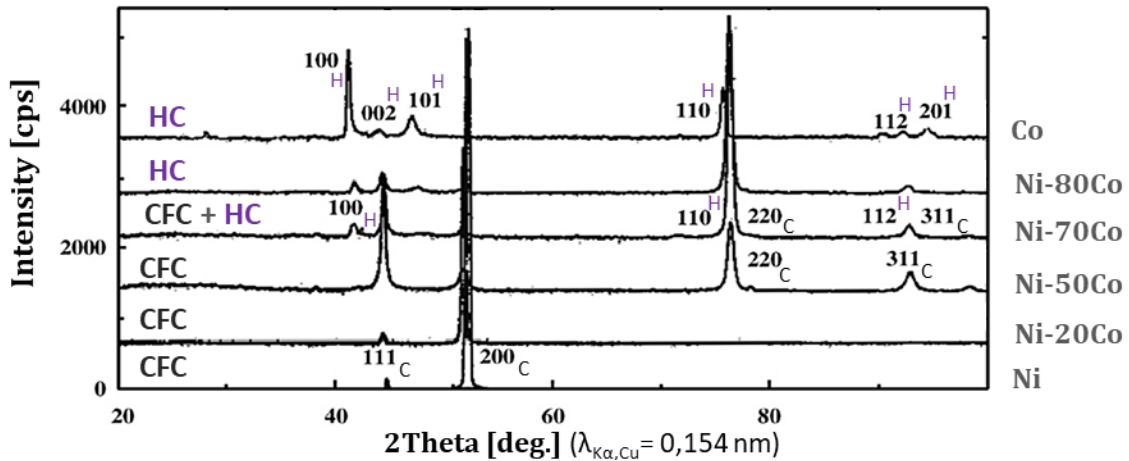


Fig. I.5 : Diffractogrammes d'alliages Ni-Co (0, 20, 50, 70, 80 et 100 %m Co) élaborés par électrodéposition dans un bain électrolytique contenant des sulfamates de nickel et de cobalt (pH 3) avec une densité de courant imposée de 15 mA/cm<sup>2</sup>. [34]

Les alliages présentent une unique phase CFC jusqu'à 50 %m Co. Les réflexions issues des plans caractéristiques (111), (200), (220), (311) sont respectivement observées à  $2\theta \approx 44^\circ, 51^\circ, 76^\circ, 92^\circ$ . Pour l'alliage Ni-70Co, une combinaison de structures CFC et HC est révélée avec l'émergence des pics (100), (110) et (112) relatifs à la structure hexagonale. Au-delà de 80 %m Co, une unique structure HC est visible, affirmée par la disparition du pic (200) propre à la structure CFC. L'étude complémentaire de Karpuz et al. [35], qui porte sur des alliages Ni-Co élaborés dans des conditions très similaires, indique que la phase mixte (CFC + HC) apparaît en réalité vers 64 %m Co.

### 1.2.3. Synthèse des alliages Ni-Co

Les matériaux d'étude réalisés au cours de la thèse ont été élaborés par fusion par induction. La littérature rapporte peu d'études sur les alliages Ni-Co fabriqués ainsi [36]–[39], et n'aborde pas leurs propriétés en corrosion. Ce manuscrit se propose donc d'enrichir le sujet. D'autre part, l'alliage industriel Ni-20Co est réalisé par électroformage. Ce procédé est mis en œuvre par voie électrochimique [40], [41], comme l'électrodéposition qui est la technique majoritairement rapportée pour la synthèse d'alliages Ni-Co. L'électroformage, technique employée pour la fabrication de l'alliage Ni-Co industriel d'Airbus Helicopters, permet la synthèse de la pièce directement avec la courbure souhaitée. D'autres techniques sont utilisées de façon plus confidentielle dans la littérature, comme la mécanosynthèse [42]–[44] et la métallurgie des poudres [45]. La fusion simultanée du nickel et du cobalt pour créer l'alliage est simple, car les deux métaux ont des  $T_F$  proches. La présentation du mode opératoire de synthèse fera l'objet du Chapitre II. La déposition électrochimique des deux métaux s'avère plus complexe, et on l'aborde ici.

#### Procédé de déposition électrochimique

Le procédé consiste à réaliser une électrolyse en déposant les métaux, initialement sous forme de sels en solution, sur un substrat métallique (ou mandrin). Le substrat constitue la cathode, tandis que l'anode est une électrode insoluble (Pt, Ti par exemple) ou des électrodes Ni et/ou Co. Le bain électrolytique contient les ions métalliques  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  sous forme de sels (chlorures, sulfates ou sulfamates) [22], [46], [47]. Le bain type Watts associe sulfates et chlorures ; il s'agit du premier bain formulé en 1916, encore très utilisé aujourd'hui [48]. D'autres composants complètent le bain : acide borique utilisé comme tampon, éventuels additifs (souvent des espèces organiques qui peuvent permettre d'affiner les grains). Enfin, le courant est imposé de manière directe ou pulsée. L'électrodéposition nécessite une surtension négative. La modification du ratio  $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  dans le bain permet de varier la composition de l'alliage. Cependant, un phénomène de codéposition anormale est fréquent pour les éléments du groupe du fer (Fe, Co, Ni) [49], [50]. Le cobalt, moins noble que le nickel, se dépose préférentiellement. Le comportement anormal est relatif à la densité de courant d'échange élevée du cobalt pour un faible potentiel, selon [51]. Il s'agit toutefois d'un phénomène complexe, dont le mécanisme fait débat selon une revue récente [22]. L'hypothèse souvent admise évoque la réduction des ions  $\text{H}^+$  et la formation d'ions  $\text{M}(\text{OH})^+$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  ou  $\text{Co}$ ) (détails en Annexe A).

L'électrodéposition pour la production de revêtements métalliques allie plusieurs avantages : un coût modéré et une mise en place industrielle ne nécessitant pas d'équipements lourds, de hautes pressions ou de hautes températures [52]. L'élaboration est conditionnée par une large gamme de paramètres, autorisant la modulation, l'étude et l'optimisation des caractéristiques structurales et des propriétés du revêtement [22], [53], [54] (voir Annexe A).

La technique présente néanmoins des inconvénients. Une réaction secondaire ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ) à la cathode peut détourner une partie du courant [22], et il faut alors limiter la surtension négative. Les bulles d' $\text{H}_2$  peuvent aussi conduire à des porosités qui impactent les propriétés du revêtement [55]. Une méthode d'électrodéposition assistée par  $\text{CO}_2$  supercritique permet d'utiliser une grande surtension (mais nécessite une haute pression et des agents tensioactifs) et permet des revêtements Ni [56], [57], Co [58] et Ni-Co [59] plus résistants à la corrosion et à l'usure, par rapport à une électrodéposition classique. D'autre part, l'apport probable d'impuretés constitue un défaut majeur. Les additifs peuvent par exemple être vecteurs de pollution au soufre. Monaco et al. [60] ont réalisé des alliages nanocristallins Ni-Fe par ajout de saccharine ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ ) dans le bain. Le soufre a une plus grande affinité avec le nickel que les espèces oxydées  $\text{OH}^-$  requises à la passivation. Lors de la dissolution anodique, une accumulation de soufre produit un film noir, empêchant la couche passive oxydée de se former correctement. Par ailleurs, Srivastava et al. [34] présentent le cobalt comme un élément d'alliage intéressant pour durcir le nickel en solution solide, sans recourir à l'utilisation d'éléments néfastes pour les propriétés en corrosion.

#### 1.2.4. Propriétés et applications

Les alliages Ni-Co sont utilisés comme revêtement protecteur pour accroître la durée de vie et améliorer les propriétés de surface des composants employés dans de nombreux secteurs : aéronautique, automobile, systèmes électriques, magnétiques, domaine médical, etc., malgré le prix élevé du cobalt par rapport au nickel (47000 \$/tonne (Co) et 18612 \$/tonne (Ni) sur le marché des métaux de Londres au 15/02/2021). La technique d'électrodéposition, ou d'électroformage pour des pièces de forme complexe [40], [61], est adaptée à ce type d'applications. L'intérêt pour les alliages Ni-Co s'est accru depuis les années 1960 [62] jusqu'à aujourd'hui [22]. Des propriétés attractives justifient cet intérêt.

On note que l'utilisation d'alliages Ni-Co peut être motivée par des raisons environnementales. En 2013, Ma [63] présente des alliages riches cobalt comme des alternatives aux revêtements industriels au chrome (*hard chromium coatings*). Ces derniers sont, depuis les années 1920, utilisés pour des applications de tribocorrosion (qui combinent dégradation par la corrosion et l'usure) dans les domaines aérospatial et automobile [64], [65]. Ils affichent une dureté de l'ordre de 1000 HV et résistent bien en température. Mais leur élaboration par électrodéposition pose problème. Les ions  $\text{Cr(VI)}$  dans les bains d'acide chromique sont polluants et cancérigènes. La synthèse est aussi rendue difficile par le faible taux de déposition, et une mauvaise construction lorsque de forts courants cathodiques sont imposés. Il y a un vif intérêt à les remplacer, par des matériaux plus respectueux. Toutefois, la substitution du chrome par



des éléments à bas coûts et inoffensifs n'est pas réaliste à l'heure actuelle [22]. Le nickel et le cobalt engendreraient un moindre risque et sont jugés acceptables dans ce contexte. Les caractéristiques des alliages Ni-Co en font des matériaux de choix pour les applications des revêtements au chrome [63].

### Propriétés magnétiques

Leur caractère ferromagnétique permet des applications en microélectronique [49], [66]. Des composants d'ordinateurs comme les têtes de lecture-écriture pour disque dur, sont constitués de films mince magnétiques qui nécessitent une forte aimantation à saturation ( $M_s$ ) et un faible champ coercitif ( $H_c$ ). Selon Tian et al. [67], les propriétés magnétiques d'un alliage Ni-22Co évoluent en ce sens après un recuit à 450 °C. Un taux de cobalt plus important (jusqu'à 56 %at Co dans l'étude) améliore  $M_s$ , mais détériore  $H_c$ . Toutefois, Hu et al. [20] montrent que  $H_c$  chute fortement au-dessus de 70 % Co, et que  $M_s$  ne cesse d'augmenter, probablement dû au plus grand moment magnétique du cobalt ( $1.72 \mu_B/\text{atome}$ ) par rapport au nickel ( $0.60 \mu_B/\text{atome}$ ). Les alliages Ni-Co sont aussi magnétorésistants [35], [68] : la résistance électrique est considérablement réduite en appliquant un champ magnétique externe [69]. Enfin, ils peuvent être des matériaux à mémoire de forme grâce à l'association du ferromagnétisme et de la transformation  $\varepsilon(\text{HC}) \rightarrow \alpha(\text{CFC})$  des alliages riches cobalt [39], [70].

### Propriétés thermiques

La stabilité thermique des alliages Ni-Co permet leur utilisation en température. Ils sont une alternative aux revêtements nanocristallins Ni pour la conception de microsystèmes électromécaniques (MEMS) [71]. La structure nanocristalline du nickel est sujet à une croissance granulaire anormale rapide, qui détériore les propriétés mécaniques et la résistance à l'usure. L'impact positif du cobalt sur la stabilité thermique est observé par Hibbard et al. [72]. L'analyse DSC montre en effet une hausse de la température à laquelle intervient la croissance des grains. La meilleure stabilité thermique de l'alliage Ni-74Co est en partie due à la transformation de phase  $\varepsilon(\text{HC}) \rightarrow \alpha(\text{CFC})$  des nanograins  $\varepsilon\text{-Co}$ , qui vient concurrencer la croissance anormale.

### Propriétés mécaniques et tribologiques

Les alliages Ni-Co sont reconnus pour leur résistance mécanique, leur grande dureté et leur résistance face à l'usure [22]. Ces propriétés sont influencées par la taille de grains et la composition. D'une part, une augmentation de la dureté coïncide avec la diminution de la taille de grains (loi de Hall-Petch) en lien avec l'augmentation du taux de cobalt jusqu'à environ 50 %m [73], [74]. La taille de grains croît pour des taux de cobalt supérieurs, entraînant une chute de la dureté. D'autre part, la mise en solution solide peut expliquer un durcissement [75]. L'ajout jusqu'à 50 %m Co permet une amélioration de la résistance à la traction et la ductilité [22]. Selon la Fig. I.6, l'alliage Ni-Co nanocristallin en proportion équimolaire (cercles orange) affiche une excellente ductilité en comparaison des échantillons Ni (tous sous la ligne en pointillés), tout en conservant une importante limite d'élasticité.



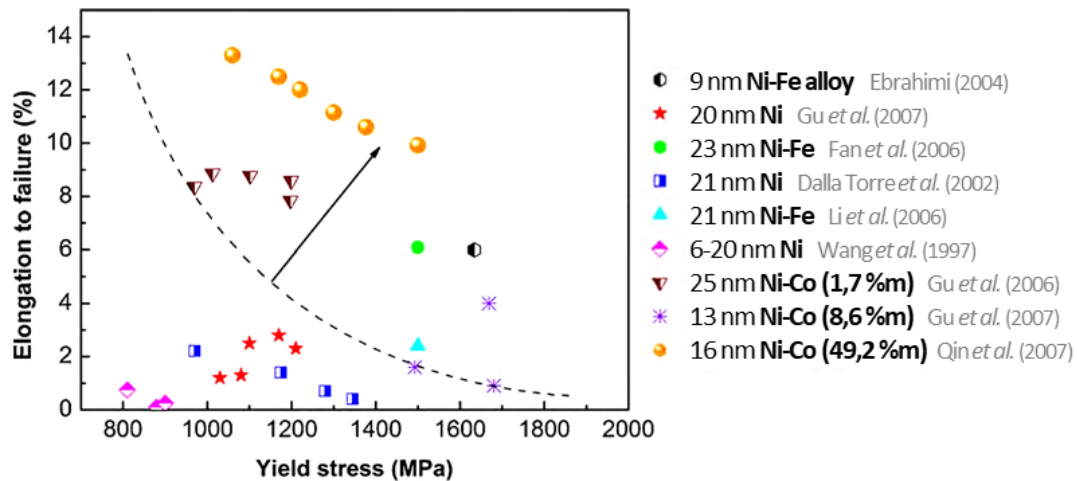


Fig. 1.6 : Synthèse par Qin et al. [75] des données d'élongation à rupture en fonction de la limite d'élasticité pour divers matériaux nanocristallins électrodéposés type Ni, Ni-Fe et Ni-Co issus de la littérature. La ligne en pointillés sert de repère visuel.

Par ailleurs, les propriétés tribologiques sont remarquables pour des taux de cobalt élevés. Le coefficient de friction chute fortement avec l'augmentation de la proportion de phase HC [74]. La structure HC permet aussi un taux d'usure inférieur d'un ordre de grandeur entre un alliage Ni-81Co ( $1.10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ) et un alliage Ni-27Co ( $16.10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ). La surface usée de l'alliage riche cobalt présente peu de traces d'adhésion et de déformation plastique, contrairement à l'alliage riche nickel.

Enfin, les propriétés mécaniques peuvent être améliorées par l'ajout de nouveaux éléments, en élaborant par exemple des composites metal-céramique avec des renforts sous forme d'inclusions WC [76] ou SiC [77], [78]. Les alliages ternaires Ni-Co-P sont aussi étudiés [63], [79], [80]. Ils associent un faible coefficient de friction (propre aux alliages riches cobalt) et une dureté accrue par la précipitation de composés intermétalliques comme  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ . La structure cristalline devient amorphe pour un taux de phosphore supérieur à 15 %at, ce qui améliore les propriétés en corrosion en milieu NaCl. Ces alliages ternaires sont donc également prometteurs pour remplacer les revêtements au chrome.

### Propriétés électrocatalytiques et résistance à la corrosion

Les alliages Ni-Co disposent de propriétés électrocatalytiques remarquables. Ils sont des catalyseurs aux réactions d'évolution de l'hydrogène (HER) [81], [82] et de l'oxygène (OER) [83]. L'intérêt est considérable étant donné l'enjeu énergétique que représente la production d'hydrogène [84]. Le matériau cathodique doit combiner une bonne activité catalytique, une faible surtension d'hydrogène, une stabilité chimique et une grande surface spécifique. Les alliages Ni-Co sont de bons candidats, en particulier l'alliage Ni-64Co selon [82]. Ce dernier permet une augmentation significative de la densité de courant d'échange jusqu'à  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , par rapport à Ni ( $9,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et Co ( $0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Les alliages peuvent être déposés sur des substrats variés, et s'adaptent à des morphologies complexes pour optimiser la surface spécifique, qui conditionne le taux de désorption d'hydrogène [22]. Un alliage Ni-50Co avec une architecture poreuse présente des propriétés catalytiques remarquables [85]. En utilisant la charge requise à la formation d'une couche d'hydroxyde métallique ( $514 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , et  $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

pour  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , Hong et al. [81] ont estimé la surface active spécifique pour toute la gamme d'alliages (Fig. I.7). La performance électrocatalytique est optimisée pour la HER avec la composition équimolaire ( $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{51}$ ). Les auteurs avancent que l'ajout de cobalt influence l'état d'oxydation du nickel, et limite l'état  $\text{NiO}$ . L'énergie de liaison H est plus faible pour l'alliage que pour Ni pur, et la HER est encouragée.

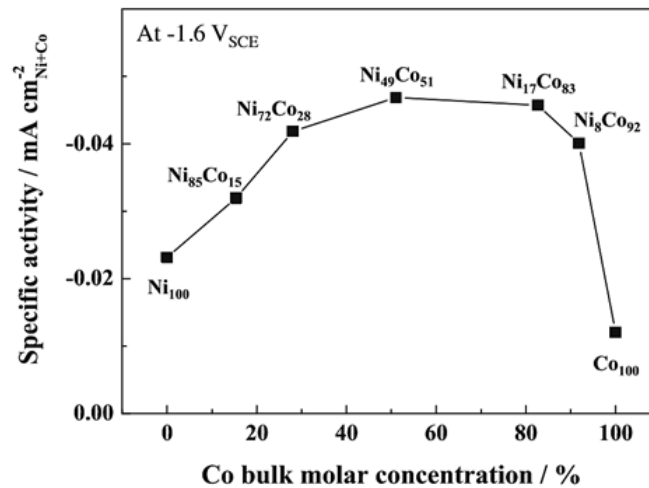


Fig. I.7 : Activités spécifiques de la HER en milieu KOH 6 M à -1,6 V vs SCE pour Ni, Co et alliages Ni-Co électrodéposés. [81]

Pour convenir aux activités électrocatalytiques et plus largement à l'ensemble des applications, une bonne résistance à la corrosion est nécessaire. Celle-ci peut être accentuée par des traitements de surface qui fournissent des propriétés superhydrophobiques [86]–[88]. Les alliages Ni-Co s'illustrent là encore comme de bons candidats. La littérature relate essentiellement les propriétés évaluées en milieu NaCl (3.5 %m, pour une concentration en ions chlorures proche de l'eau de mer). Le nickel a un potentiel standard plus noble que le cobalt, ce qui implique une activité électrochimique plus intense de l'alliage plus celui-ci est riche en cobalt [22], [89]. C'est ce qui est observé par You et al. [90] avec une baisse du potentiel de corrosion et une hausse de la densité de courant associée, synonyme d'un taux de corrosion plus élevé en lien avec l'augmentation du taux de cobalt, en accord avec [76]. Toutefois, des auteurs rapportent une amélioration de la résistance en corrosion pour un revêtement Ni-Co avec un pourcentage de cobalt de 20 %m [34] ou de 17 %m [77], [89] en milieu chloruré. Bakhit et Akbari [89] associent ce meilleur comportement aux caractéristiques du dépôt. Comparé aux autres dépôts examinés (contenant entre 0 et 45 %m Co), tous de structure CFC, l'alliage Ni-17Co possède des caractéristiques intermédiaires. Il présente une prédominance de plans denses (111) associés à une meilleure résistance en corrosion, et une taille de grains modérée qui limite la corrosion au niveau des joints de grains.

Finalement, la littérature sur les propriétés en corrosion des alliages Ni-Co est assez mince, n'explore pas de milieux acides, et n'aborde pas les mécanismes de passivation. Ce travail de thèse vise à étudier ces différents points. Le phénomène de corrosion est davantage détaillé dans la suite de ce chapitre, à la lumière des propriétés électrochimiques du nickel pour lequel la littérature est riche, du cobalt et d'autres matériaux CFC.

## 2. Comportement en corrosion

Les matériaux métalliques, sous l'action d'agents réactifs dans l'atmosphère, retournent à leur état originel pour lequel l'enthalpie libre est minimale (sous forme d'oxydes, hydroxydes, carbonates, sels, etc.) [91]. Le phénomène de corrosion est donc lié à l'aptitude d'un métal à s'oxyder. Dans le cas de la corrosion aqueuse, des réactions électrochimiques sont impliquées, soit un transfert de charge entre le métal (conducteur électronique : électrode) et la solution (conducteur ionique : électrolyte) [6]. Un échange d'électrons a lieu au cours de deux réactions d'oxydoréduction partielles simultanées. Les métaux ( $M$ ) réducteurs, subissent une dissolution anodique (réaction (I.3)) et passent en solution sous forme cationique  $M^{n+}$ . Dans le même temps, un élément oxydant dans l'électrolyte ( $El$ ) ( $O_2$ ,  $H^+$ ,  $H_2O$ , etc.) capte les  $n$  électrons cédés par le métal (réaction de réduction (I.4)). Pour appréhender l'approche thermodynamique et cinétique de la corrosion, le lecteur peut se diriger vers l'Annexe B.



Les nombreuses caractéristiques du matériau métallique (nature, impuretés, structure cristalline, microstructure, forme, traitements métallurgiques, etc.) et du milieu aqueux (composition, concentration, teneur en  $O_2$ , pH, température, pression, convection, etc.) influent sur le comportement du système. Dès lors, il s'agit d'un problème multifactoriel où les propriétés en corrosion peuvent être attribuées à plusieurs paramètres. A cela s'ajoute la diversité des formes de corrosion recensées par la norme ISO 8044 (2015). Selon l'environnement, la corrosion peut être atmosphérique, aqueuse, marine, par les sols, etc. Elle peut agir de façon généralisée et uniforme en progressant à la même vitesse sur toute la pièce, ou être localisée (corrosion galvanique, caverneuse, piqûration...). De multiples éléments perturbateurs peuvent se coupler au phénomène de corrosion : courant électrique vagabond, contraintes mécaniques, usure, apport d'hydrogène, irradiation, haute température ou microbes. La corrosion peut donc devenir un sujet d'étude pluridisciplinaire complexe.

### 2.1. Phénomène de nature électrochimique

Lorsqu'un métal est au contact d'un milieu aqueux (considérant d'abord qu'aucune réaction électrochimique n'intervient), une double couche électrique existe à l'interface  $M/El$ , caractérisée par une séparation des charges (Fig. I.8).

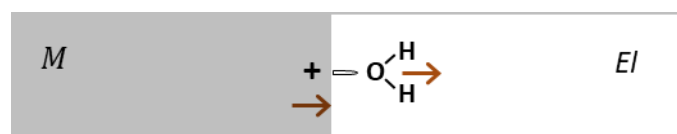


Fig. I.8 : Formation d'un potentiel d'interface créée par la somme des deux champs dipolaires (flèches). La situation nécessite  $M$  inattaquable et  $El$  ne contenant ni oxydant, ni réducteur (par exemple du platine dans une solution aqueuse neutre et désaérée).

Les électrons sont attirés vers les cations métalliques au cœur du métal. L'extrême surface du métal se charge positivement, et des dipôles se forment. L'adsorption de l'eau à la surface résulte d'un compromis entre les interactions  $M$ -eau et les liaisons H (eau-eau) [9]. La chimisorption des molécules  $H_2O$  intervient (interactions acido-basiques de Lewis), d'où la formation de dipôles orientés de la surface  $M$  vers l'électrolyte. La somme des deux différences de potentiel est égale au potentiel d'interface. En pratique, des échanges de charges ont lieu, et des atomes  $M$  passent en solution. La réaction d'oxydation (I.3) implique une charge  $-$  côté  $M$ , et une charge  $+$  côté  $El$ . Si l'on considère une espèce oxydante qui capte les électrons (réaction de réduction (I.4)), les charges à l'interface sont inversées. Par ailleurs, les espèces anioniques peuvent être adsorbées, chargeant négativement la surface du métal, et inversement l'électrolyte. La répartition des charges dépend donc de la nature du système et des réactions, mais donne toujours lieu à une double couche électrochimique.

Les transferts de charges produisent une différence de potentiel  $\Delta\varphi$  bien supérieure au potentiel d'interface qui peut être négligé. Ce potentiel d'électrode est la différence entre le potentiel électrique du métal  $\varphi_m$  et celui en solution loin de l'interface  $\varphi_s(\infty)$ . Le métal étant très conducteur, on considère  $\varphi_m$  constant : la charge est entièrement localisée à l'extrême surface. La conductivité ionique plus faible de la solution oblige à considérer  $\varphi_s(x)$ . Le modèle de Helmholtz (Fig. I.9(a)) décrit la double couche pour des solutions concentrées ( $\geq 0.1$  M). La longueur de Debye<sup>2</sup> est du même ordre de grandeur que les ions. La charge du métal se trouve dans le plan le plus proche de l'électrolyte (IHP, *inner Helmholtz plan*) et la contre-charge est totalement dans le plan OHP (*outer Helmholtz plan*). La double couche équivaut à un condensateur plan de capacité  $C_H$ , qui qualifie son aptitude à stocker une charge en réponse à  $\Delta\varphi$ .

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\varphi} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{L_H} \quad (I.5)$$

Avec  $\varepsilon \approx 12$  la constante diélectrique de l'eau adsorbée<sup>3</sup>,  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup> la permittivité du vide, et  $L_H$  la distance IHP-OHP (0.2-0.3 nm). La capacité de Helmholtz vaut environ 30-50  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [93].

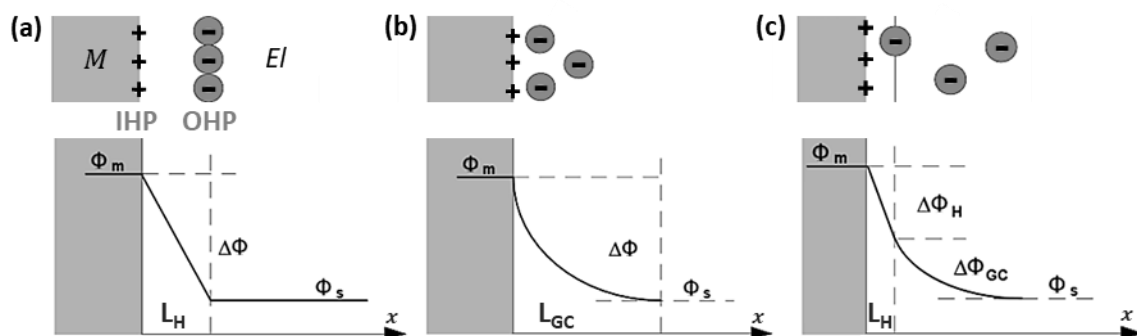


Fig. I.9 : Double couche selon le modèle (a) de Helmholtz, (b) de Gouy-Chapman et (c) de Stern. [8]

<sup>2</sup> La longueur de Debye définit la zone où les ions en solution font écran à la charge du métal, de telle sorte que le champ électrique devient négligeable au-delà. Elle est assimilée à l'épaisseur de la double couche. [92]

<sup>3</sup> La valeur est inférieure à la constante diélectrique de l'eau en volume ( $\varepsilon \approx 80$ ) loin de l'interface. [6]

Pour des solutions plus diluées ( $< 0.1 \text{ M}$ ), la longueur de Debye augmente. Le modèle de Gouy-Chapman (Fig. I.9(b)) décrit une double couche diffuse, dont le potentiel décroît de façon exponentielle. La diffusion est ainsi prise en compte. Le modèle de Stern (Fig. I.9(c)) combine les deux précédents modèles, avec une double couche compacte (interne) et diffuse (externe) [94].

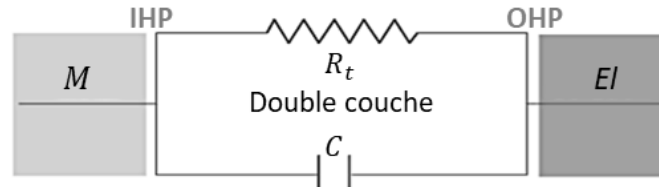


Fig. I.10 : Représentation de la double couche sous la forme d'un circuit équivalent. [8]

La double couche peut s'apparenter au circuit électrique équivalent (CEE) en Fig. I.10, avec une capacité  $C$  et une résistance de transfert de charges  $R_t$  branchée en parallèle. La double couche d'une électrode parfaitement polarisable aurait une résistance  $R_t$  infinie et serait donc assimilée à une  $C$  seule.

## 2.2. Dissolution anodique

La réaction d'oxydation (I.3) induit la dissolution anodique, généralement privilégiée en milieu acide. Un oxyde instable thermodynamiquement passe en solution. Le phénomène se traduit par une densité de courant importante. La dissolution anodique concerne tous les métaux lorsqu'un potentiel supérieur au potentiel prédit par Nernst est imposé. Le processus est contrôlé par transfert de charges, bien que pour de grandes surtensions, la cinétique peut être limitée par le transport de masse.

### 2.2.1. Procédé de la dissolution métallique

En milieu aqueux, un champ électrique  $F$  (de l'ordre de  $10^6 \text{ V/cm}$ ) prend place à la surface, orienté du métal (chargé  $+$ ) vers l'électrolyte (chargé  $-$ ) [6]. Sous l'influence du phénomène électrostatique, il y a physisorption des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ . Le modèle de Bockris [95], élaboré à l'origine pour la dissolution du fer(II), décrit un mécanisme en deux étapes. La déprotonation (I.6) constitue la première étape. Les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  sont chimisorbées, et se comportent en acide de Bronsted en relâchant des protons, conduisant à la formation de complexes  $\text{MOH}$  adsorbés (Fig. I.11(a)).



La Fig. I.11(b) schématise ce qu'il advient en situation de dissolution par voie aqueuse. Une étape d'oxydation (I.7) conduit à la formation du complexe chargé  $\text{MOH}^+$ . Le complexe passe ensuite en solution où il est dissocié en un cation métallique  $\text{M}^{2+}$  et un ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  (I.8).



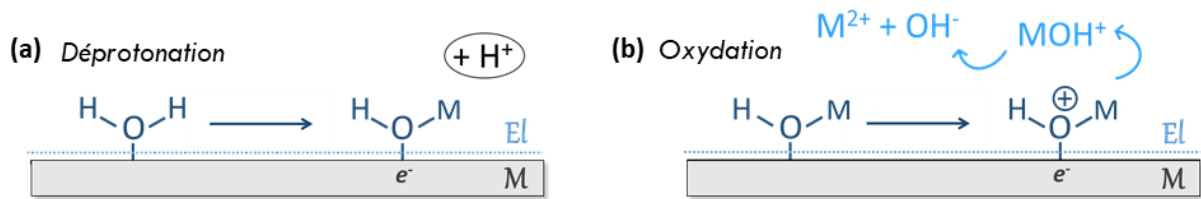


Fig. I.11 : (a) Chimisorption d'une molécule d'eau (réaction de Lewis) suivie d'une déprotonation (réaction de Bronsted) aboutissant à la formation d'un complexe (MOH). (b) Oxydation du complexe MOH et dissolution dans l'électrolyte. [6]

Scherer et al. [14] ont décrit le comportement électrochimique actif-passif d'un monocristal Ni(111) en  $H_2SO_4$  0.05 M, après 15 min de réduction à -0.6 V vs Ag/AgCl pour retirer la couche d'oxyde préalablement formée à l'air. La vitesse de balayage a une influence sur la mesure de polarisation, particulièrement sur le pic d'activité anodique (Fig. I.12). Un balayage lent (0.5 mV/s, courbe noire) est synonyme de conditions quasi-stationnaires. Le début de la dissolution anodique (à partir du potentiel de corrosion  $E_{corr}$ ) a lieu vers -0.25 V vs Ag/AgCl. Le potentiel critique de passivation ( $E_p$ ) à -0.1 V est associé à une densité de courant anodique d'environ 1.4 mA/cm<sup>2</sup>. Lors d'un balayage rapide (10 mV/s, courbe grise),  $E_{corr}$  est légèrement abaissé, alors que  $E_p$  et le courant associé augmentent nettement. Un second petit pic de passivation est visible à -0.03 V, attribué à la dissolution accentuée de zones avec davantage de défauts cristallins (passivation tardive), ou à un changement de composition du film passif.

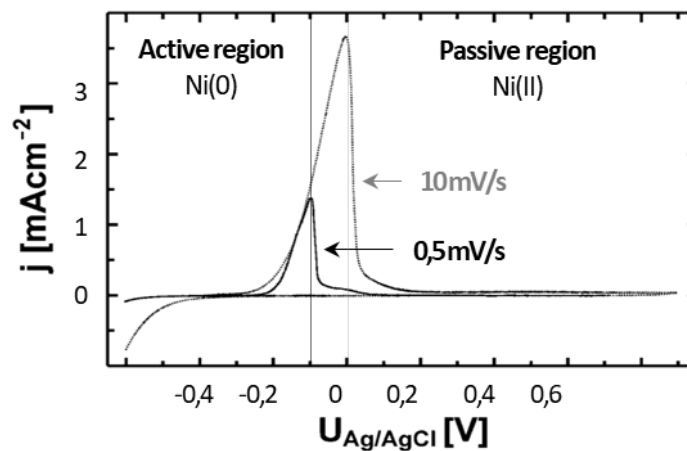


Fig. I.12 : Courbes de polarisation potentiodynamique d'un monocristal Ni(111) en  $H_2SO_4$  0.05 M après 15 min de réduction à -0.6 V vs Ag/AgCl, enregistrées à 10 mV/s (trait en pointillés) et 0.5 mV/s (trait plein). [14]

### 2.2.2. Dissolution à l'échelle nanométrique/atomique

La dissolution métallique en milieu acide a été mise en évidence sur des monocristaux CFC par microscopie à effet tunnel électrochimique (EC-STM) [9], [14], [96], [97]. De larges terrasses terminées par des marches de l'épaisseur d'une monocouche atomique sont observées. Les terrasses résultent d'un léger désalignement entre l'orientation cristallographique de la surface, et l'orientation nominale. La densité de marches est d'autant plus grande que la surface est éloignée des orientations types (001), (011) et (111) (pour un système cubique). Les atomes constituant ces marches ont une coordination moindre que ceux des terrasses, et sont donc des sites réactifs préférentiels lors de la dissolution anodique [9].

Magnussen et al. [96] ont étudié une électrode Cu(100) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 mM) et en HCl (1 mM) (Fig. I.13). Les structures de surface sont indiquées en rouge avec la notation de Wood. Ils démontrent l'influence considérable de la nature des espèces anioniques sur la dissolution métallique.

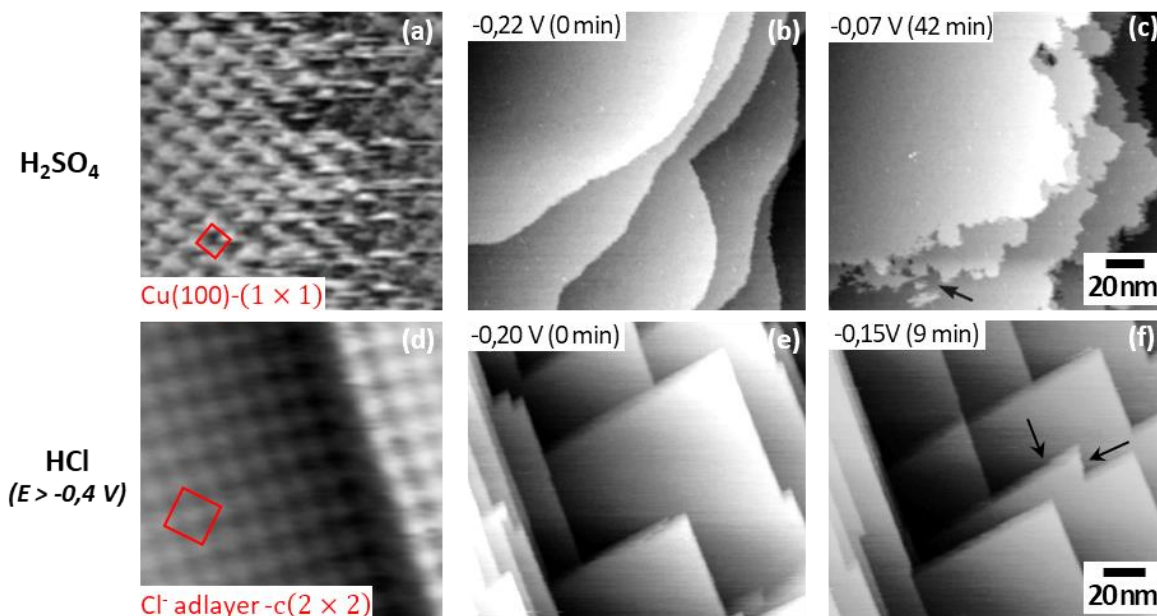


Fig. I.13 : Cu(100) immergé (a-c) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 mM) et (d-f) HCl (1 mM). Les images STM (a, c) en résolution atomique et (b, c, e, f) à l'échelle nanométrique montrent les premiers stades de corrosion. Les potentiels sont relatifs à une RE Ag/AgCl/KCl sat. [96]

En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , une structure  $(1 \times 1)$  avec une distance interatomique de  $2,6 \text{ \AA}$  (Fig. I.13(a)) est attribuée à une surface Cu(100). La morphologie en terrasses à un potentiel cathodique (Fig. I.13(b)) est similaire à ce qui a été observé sur du Ni en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 mM) [14]. En milieu HCl, les observations sont similaires à la Fig. I.13(a) si  $E < -0,4 \text{ V}$  vs Ag/AgCl, mais singulièrement différentes lorsque le potentiel cathodique est supérieur. La Fig. I.13(d) expose en effet une structure atomique  $c(2 \times 2)$ . La distance interatomique de  $3,6 \text{ \AA}$  suggère une couche adsorbée d'ions  $\text{Cl}^-$ . Les bords des marches sont parallèles aux directions denses du réseau adsorbé, à savoir les directions type  $\langle 100 \rangle$ .

Pour les deux électrolytes, la dissolution anodique (lorsque  $E \geq -0,13 \text{ V}$ ) opère selon un mécanisme par attaque progressive des marches (*step-flow mechanism*). Toutefois, les marches semblent « grignotées » en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sans direction préférentielle (Fig. I.13(c)), alors qu'en HCl, elles sont attaquées de façon à préserver l'orientation parallèle aux directions  $[100]$  et  $[010]$ . La superposition de la couche adsorbée  $c(2 \times 2)$  sur les terrasses Cu(100) mène à un déséquilibre de la coordination entre atomes Cu et ions  $\text{Cl}^-$  en bordure de marches [98]. Un atome Cu lié à un ion  $\text{Cl}^-$  est stable, tandis qu'il est réactif s'il est lié à deux ions  $\text{Cl}^-$  (dissolution d'un complexe  $\text{CuCl}_2^-$ ) [99]. La présence d'une couche adsorbée conditionne donc le caractère isotrope ou anisotrope de la dissolution. Comme pour le Cu(100), aucune couche adsorbée d'anions n'est détectée sur le Ni(111) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [14]. De plus, le mécanisme par dissolution progressive des marches au début de la dissolution anodique, a aussi été observé dans d'autres études en milieu acide ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3) sur Ni [97], et sur Co [100].



## 2.3. Passivité

La passivité se définit comme « un état relativement inactif pour lequel le métal affiche un comportement plus noble que les conditions thermodynamiques ne le prédisent » [101], grâce à la formation d'un film passif. Il s'agit d'une couche compacte d'oxyde/d'hydroxyde métallique qui se forme à la surface du métal et constitue une barrière protectrice entre lui et son environnement.

Le modèle de Pilling-Bedworth est une première approche pour estimer la protection du film [102]. La croissance de l'oxyde en surface induit des contraintes dans le film passif, du fait d'un changement du volume de la maille. Le PBR (*Pilling-Bedworth ratio*) estime ce changement selon :

$$PBR = \frac{M_o \rho_M}{N M_M \rho_o} \quad (I.9)$$

Où  $M_M$ ,  $M_o$  et  $\rho_M$ ,  $\rho_o$  sont les masses molaires et les masses volumiques du métal ( $M$ ) et de son oxyde ( $o$ ) respectivement, et  $N$  le nombre d'atome  $M$  dans une molécule  $o$ . Quand le PBR est compris entre 1 et 2, le film passif est considéré non poreux et protecteur. On calcule pour les binômes Ni/NiO et Co/CoO des PBR respectifs de 1,70 et 1,76. Les contraintes sont donc limitées dans ces couches oxydées, bien qu'elles se développent avec la croissance du film, qui peut à terme être dégradé.

### 2.3.1. Formation et caractérisation des films passifs

Le processus de passivation est influencé à la fois par la composition du matériau et les conditions environnementales [101]. La première étape de la passivation est une déprotonation des  $M(OH_2)_{ads}$  selon la même réaction (I.6), comme pour la dissolution. Néanmoins, le complexe  $MOH$  n'est pas oxydé et les molécules d'eau continuent d'être chimisorbées, jusqu'à la formation d'hydroxydes  $M(OH)_2$  selon la réaction (I.10). Des déprotonations successives (I.11) permettent la formation d'une première couche d'oxyde. Ce processus est répété pour les couches supérieures, et les molécules d'eau sont cette fois chimisorbées sur un atome  $M$  de l'oxyde. La Fig. I.14 schématise le développement du film passif.

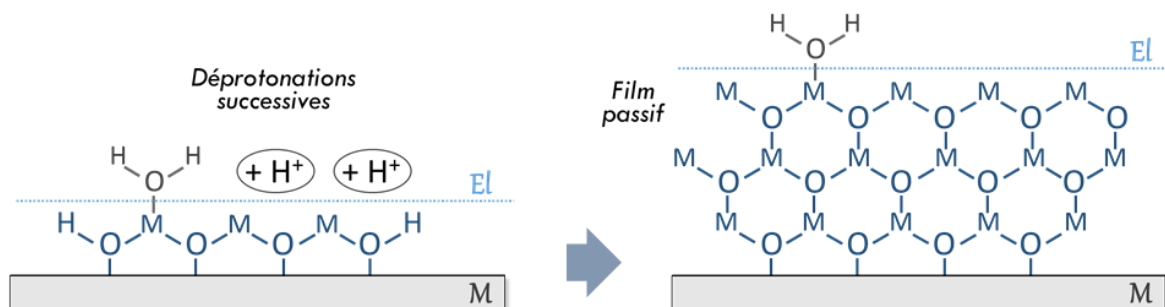
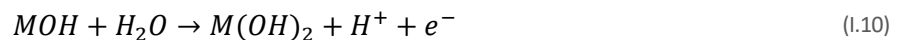


Fig. I.14 : Déprotonations successives qui aboutissent à la formation du film passif. [6]



### Film passif sur le nickel

La plupart des études sont menées sur un échantillon Ni(111) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [14], [97], [103]–[107]. Le film passif est constitué de quelques couches atomiques composées de NiO et  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Sa structure est duplex à l'image du modèle schématique proposé à la Fig. I.15(a) [14]. La couche interne NiO est dense et cristalline. La couche externe  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  est rapportée peu cristalline ou amorphe.

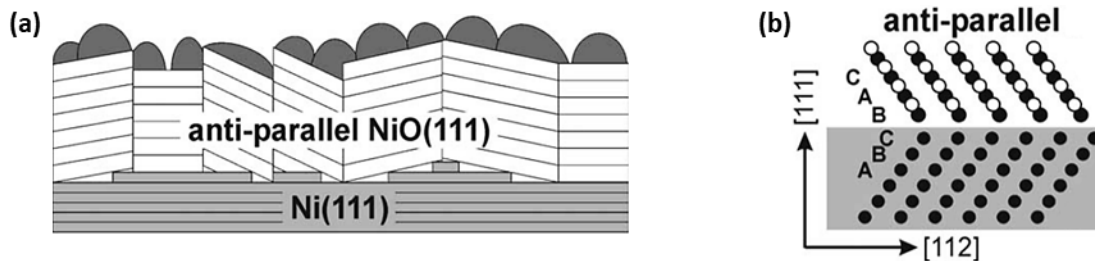


Fig. I.15 : (a) Modèle schématique du film passif duplex formé sur une surface Ni(111) (coloré gris clair) en solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : la couche NiO(111) (en blanc) et recouverte d'une couche  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (en gris foncé). (b) Représentation de l'orientation antiparallèle de NiO(111) sur Ni(111), avec les atomes Ni en noir et les atomes O en blanc. [14]

La relation d'épitaxie entre NiO et Ni se note :  $\text{NiO}(111)[1\bar{1}0] \parallel \text{Ni}(111)[\bar{1}10]$  d'après [9], [14]. Le film affiche une orientation antiparallèle avec le substrat (Fig. I.15(b)). Un léger tilt (de  $8^\circ$  selon [103],  $3^\circ$  selon [104]) est également présent entre le substrat et le film. Ces deux caractéristiques différencient le film passif formé électrochimiquement du film passif formé par oxydation à l'air [104]. Le tilt peut permettre de relaxer les contraintes dues au mismatch de 16 % entre la structure CFC du nickel et la structure type NaCl de l'oxyde de nickel. Cependant, Scherer et al. [14] attribuent davantage ce tilt à la présence initiale de terrasses (Fig. I.15(a)). Les marches sont effectivement des sites de nucléation préférentiels pour les grains d'oxydes, ce qui implique des distorsions locales et force la croissance légèrement inclinée du réseau NiO. Finalement, la couche d'hydroxyde qui recouvre l'oxyde, permet d'introduire des terminaisons OH qui stabilisent le film NiO.

Dans le domaine de passivité en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05 M (approximativement 0.1-0.8 V vs Ag/AgCl), Scherer et al. [14] indiquent que l'épaisseur du film passif et la taille de grains de l'oxyde dépendent du potentiel. L'augmentation du potentiel correspond à une plus grande force motrice pour la croissance du film, qui mesure finalement entre 1 et 2 nm, et un plus fort taux de nucléation soit finalement une plus grande densité de joints de grains dans l'oxyde.

### Film passif sur le cobalt

Les études sur les propriétés en corrosion du cobalt rapportent en général un comportement actif sans aucune transition passive, en milieu NaCl 3.5 % [108],  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 6.5 [109], en solution artificielle de salive pH 6.2 [110] et en milieu acide  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pH 3 [100]. Cependant, un film passif est présent sur le cobalt en milieu basique [111]–[113]. Les résultats XPS [111] à la Fig. I.16 indiquent qu'après 15 min de passivation en milieu NaOH 10 %, un film passif duplex est observé, composé de CoO et  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

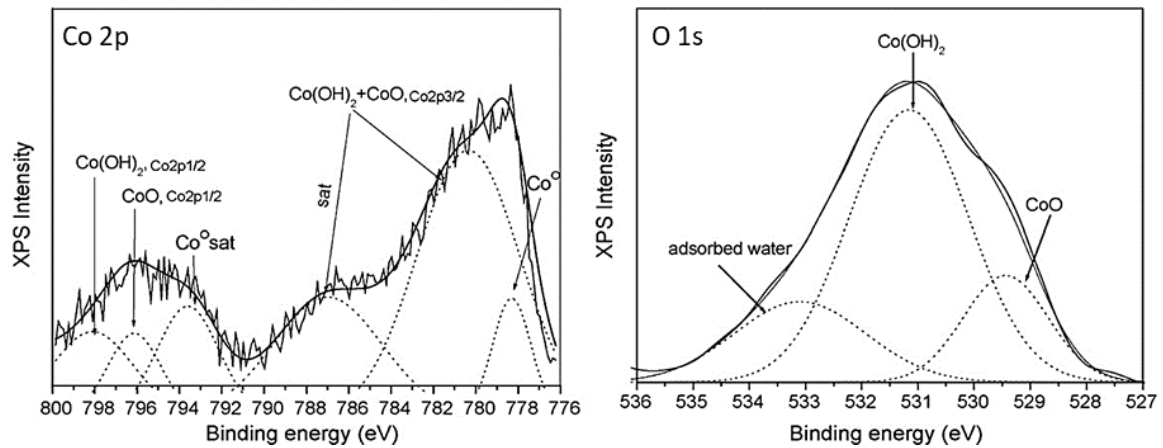


Fig. I.16 : Déconvolution des spectres XPS du Co 2p et de l'O 1s enregistrés après passivation d'un échantillon de cobalt nanostructuré (18 nm) en imposant -0.4 V vs ECS pendant 15 min en milieu NaOH 10 %m. [111]

Il existe une couche native  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  à la surface du cobalt, dont la stabilité dépend du pH de l'électrolyte [112]. En solution acide, cette couche n'est pas stable et réagit chimiquement avec les ions  $\text{H}^+$ , en produisant des ions  $\text{Co}^{2+}$  et de l'eau. En solution neutre et basique, cette couche passive peut se stabiliser selon les réactions (I.10) et (I.11) pour former le film passif duplex. Une seconde étape de passivation est observée à plus haut potentiel. Le film devient plus épais et une couche d'oxyde mixte  $\text{Co(II)/Co(III)}$  se forme avec la possible présence des composés  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CoOOH}$  [111]–[113].

### 2.3.2. Propriétés semi-conductrices du film passif

Dans le réseau oxydé sont présents de nombreux défauts ponctuels (lacunes anioniques et cationiques), responsables d'un comportement semi-conducteur (S-C). La distribution et la migration des défauts sont liées aux cinétiques de croissance et de rupture du film [114]. Lorsque la croissance est contrôlée par la diffusion des cations métalliques vers l'interface FP/El (mécanisme généralement admis selon [106]), il y a formation/migration des lacunes anioniques  $\text{V}_{\text{O}}^{2+}$  (Fig. I.17).

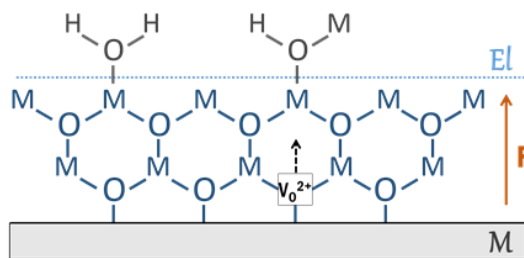


Fig. I.17 : Croissance du film contrôlée par le transfert de cations : les lacunes anioniques  $\text{V}_{\text{O}}^{2+}$  migrent sous l'action du champ F. [6]

Le comportement semi-conducteur du film influe sur la résistance à la corrosion du matériau. Analyser les propriétés électriques du film est donc essentiel, et nécessite quelques notions de physique des semi-conducteurs, données à l'Annexe C. Brièvement, un oxyde métallique se comporte comme un semi-conducteur dopé. Les porteurs de charges majoritaires sont les électrons pour un dopage de type n, et les trous pour un dopage de type p [114]. Les charges en excès ne sont pas localisées entièrement à

l'extrême surface comme pour un métal, mais réparties dans une zone de charge d'espace. Selon le potentiel appliqué, la déplétion ou l'accumulation des charges dans cette zone conduit à la courbure des bandes de valence et de conduction. Le potentiel de bande plate  $E_{FB}$  est par définition le potentiel qui n'induit pas de courbure de bande. L'équation de Mott-Schottky permet d'obtenir les caractéristiques semi-conductrices du film, comme le type, la densité de porteurs de charge et le potentiel  $E_{FB}$  [18].

### Démonstration de la relation de Mott-Schottky

Le film passif agit comme un condensateur dont la capacité obéit à la relation de Mott-Schottky. La mesure expérimentale de la capacité ( $C_{MS}$ ) renvoie à deux contributions : celle de la charge d'espace ( $C_{sc}$ ) côté S-C, et celle de la double couche ( $C_{dl}$ ) côté  $El$  (de l'ordre de 30-50  $\mu F/cm^2$  [93]).

$$\frac{1}{C_{MS}} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{dl}} \quad (I.12)$$

Etant donné que  $C_{sc} < C_{dl}$ , la capacité de double couche est négligée et on considère  $C_{MS} = C_{sc}$  [18]. On montre comment obtenir la relation de Mott-Schottky, d'après Gelderman et al. [115]. L'équation de Poisson, qui lie la densité de charge à la différence de potentiel, constitue le point de départ :

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{-\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad (I.13)$$

Avec  $\epsilon \approx 12$  la constante diélectrique de NiO [116], et  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} F \cdot cm^{-1}$  la permittivité du vide. La densité de charge  $\rho$  à une distance  $x$  de l'interface s'écrit en fonction des densités en porteurs libres ( $n$  et  $p$ ) et des charges fixes ( $N_D$  et  $N_A$ ), relativement à la charge élémentaire ( $e = 1.6 \cdot 10^{-19} C$ ) [117].

$$\rho = e (N_D + p - N_A - n) \quad (I.14)$$

Considérons le cas présenté en Fig. I.18(a), à savoir un semi-conducteur de type p en déplétion. Il s'agit du comportement de la couche d'oxyde NiO à la surface du nickel quand  $E < E_{FB}$  [18]. La densité  $\rho$  se simplifie, considérant qu'il n'y a pas de niveau d'énergie  $E_D$  et que  $n$  est négligeable.

$$\rho = e (p - N_A) \quad (I.15)$$

La densité de trous libres  $p$  est celle en surface du film ( $x = 0$ ), et dépend du potentiel (Fig. I.18(b)). Elle diffère de la densité de trous libres dans le *bulk* du S-C ( $p_b$ ) selon l'expression de Boltzmann.

$$p = p_b \exp\left(\frac{-e\Delta\phi}{kT}\right) \quad (I.16)$$



Fig. I.18 : Semi-conducteur type p : (a) courbure de bandes quand  $E < E_{FB}$  induisant une zone de charge d'espace en déplétion de trous, chargée négativement [118]. (b) Dépendance de la quantité de porteurs de charge au potentiel appliqué [115].

Considérant que  $N_A = p_b$  (le nombre de niveaux accepteurs est le même que le nombre de trous dans le *bulk*), la densité de charge  $\rho$  s'écrit finalement :

$$\rho = e \left( p_b \exp\left(\frac{-e\Delta\varphi}{kT}\right) - N_A \right) = e N_A \left( \exp\left(\frac{-e\Delta\varphi}{kT}\right) - 1 \right) \quad (I.17)$$

Ainsi, l'équation de Poisson devient :

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e N_A}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( 1 - \exp\left(\frac{-e\Delta\varphi}{kT}\right) \right) \quad (I.18)$$

Pour intégrer aisément l'équation (I.18), il est conseillé de multiplier des deux côtés par  $2(d\varphi/dx)$ .

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2 e N_A}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( \frac{d\varphi}{dx} - \frac{d\varphi}{dx} \exp\left(\frac{-e\Delta\varphi}{kT}\right) \right) \quad (I.19)$$

$$\left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2 e N_A}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( -\Delta\varphi - \int \frac{d\varphi}{dx} \exp\left(\frac{-e\Delta\varphi}{kT}\right) dx \right) + C \quad (I.20)$$

$$\left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2 e N_A}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( -\Delta\varphi - \int \exp\left(\frac{-e\Delta\varphi}{kT}\right) d\varphi \right) + C \quad (I.21)$$

$$\left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2 e N_A}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( -\Delta\varphi + \frac{kT}{e} \exp\left(\frac{-e\Delta\varphi}{kT}\right) \right) + C \quad (I.22)$$

Dans le *bulk*, aucune différence de potentiel n'est présente ( $\Delta\varphi = 0$ ) et la dérivée  $d\varphi/dx$  est nulle. Il est ainsi possible d'estimer la constante d'intégration  $C$ .

$$C = -\frac{2 e N_A kT}{\varepsilon\varepsilon_0 e} \quad (I.23)$$

Finalement, l'équation de Poisson s'écrit :

$$\left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2 e N_A}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( -\Delta\varphi + \frac{kT}{e} \exp\left(\frac{-e\Delta\varphi}{kT}\right) - \frac{kT}{e} \right) \quad (I.24)$$

$$\left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2 e N_A}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( -\Delta\varphi + \frac{kT}{e} \left( \exp\left(\frac{-e\Delta\varphi}{kT}\right) - 1 \right) \right) \quad (I.25)$$

Dans les conditions où  $\Delta\varphi \gg kT/e$  ( $= 0.255$  V), il vient :  $\exp(-e\Delta\varphi/kT) \approx 0$ .

$$\left( \frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = \frac{2 e N_A}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( -\Delta\varphi - \frac{kT}{e} \right) \quad (I.26)$$

Selon le théorème de Gauss, la charge totale  $Q$  (pour une surface  $S$ ) peut s'écrire sous la forme :

$$Q = S \varepsilon\varepsilon_0 \left( \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (I.27)$$

$$Q = S \varepsilon\varepsilon_0 \left( \frac{2 e N_A}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( -\Delta\varphi - \frac{kT}{e} \right) \right)^{1/2} = \left( 2 e N_A S^2 \varepsilon\varepsilon_0 \left( -\Delta\varphi - \frac{kT}{e} \right) \right)^{1/2} \quad (I.28)$$

Enfin, la capacité  $C_{sc}$  s'exprime en fonction de la charge  $Q$  selon :

$$C_{sc} = \frac{dQ}{d\varphi} \quad (1.29)$$

$$C_{sc} = \frac{1}{2} \left( 2 e N_A S^2 \varepsilon \varepsilon_0 \left( -\Delta\varphi - \frac{kT}{e} \right) \right)^{-1/2} \cdot 2 e N_A S^2 \varepsilon \varepsilon_0 \quad (1.30)$$

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{e N_A S^2 \varepsilon \varepsilon_0} \left( -\Delta\varphi - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.31)$$

La différence de potentiel dans le film ( $\Delta\varphi = \varphi_b - \varphi_{x=0}$ ) n'est pas directement mesurée. Le potentiel  $E$  expérimentalement obtenu est celui qui existe entre le *bulk* du S-C ( $\varphi_b$ ) et l'électrode de référence ( $\varphi_{RE}$ ) :

$$E = \varphi_b - \varphi_{RE} = (\varphi_b - \varphi_{x=0}) + \varphi_{x=0} - \varphi_{RE} = \Delta\varphi + \varphi_{x=0} - \varphi_{RE} \quad (1.32)$$

Au potentiel de bande plate  $E_{FB}$ , la différence de potentiel dans le S-C vaut  $\Delta\varphi = 0$ . Il vient :

$$\Delta\varphi = E - E_{FB} \quad (1.33)$$

La démarche aboutit finalement à l'équation connue de Mott-Schottky pour un S-C de type p.

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{e N_A S^2 \varepsilon \varepsilon_0} \left( -E + E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.34)$$

Graphiquement, la courbe de Mott-Schottky possède une section linéaire de pente négative (Fig. I.19). La densité de porteurs  $N_A$  est calculée d'après le coefficient directeur de cette droite tandis que son intersection en  $C^{-2} = 0$  permet d'obtenir le potentiel de bande plate  $E_{FB}$ .

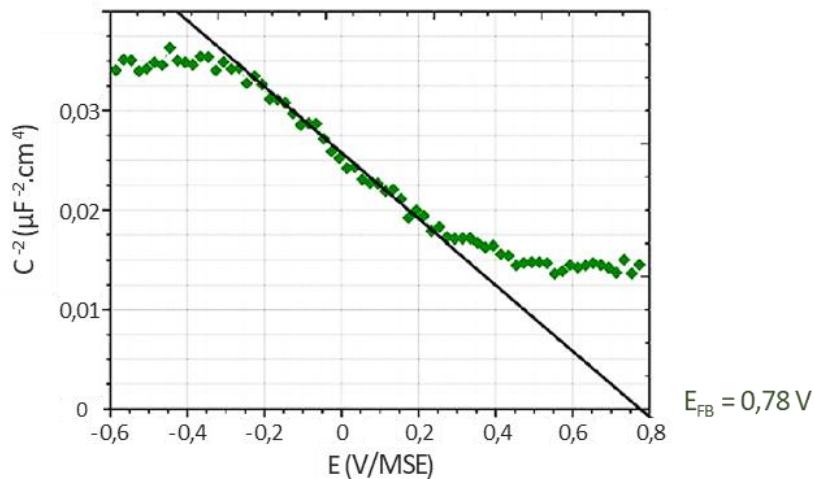


Fig. I.19 : Courbe de Mott-Schottky ( $f = 5$  kHz) pour un échantillon Ni après 5 h d'immersion en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M. [119]

La position des bandes d'énergie du semi-conducteur en fonction du potentiel redox du couple en solution détermine  $E_{FB}$ , paramètre important pour le contrôle de la charge d'espace (Annexe C). Selon Cheng et Luo [120], le potentiel  $E_{FB}$  peut être corrélé avec le potentiel où débute la rupture du film passif.

## 2.4. Rupture de passivité

Dans une gamme généralement élevée de potentiel, le film passif est déstabilisé et perd son caractère isolant protecteur vis-à-vis du métal sous-jacent. Une fois sa tension de claquage atteinte, le film assimilé à un condensateur devient conducteur, et le métal subit de nouveau la dissolution anodique. La rupture de passivité dépend aussi de la solution. Deux espèces sont particulièrement dangereuses : les protons  $H^+$  et les ions chlorures  $Cl^-$ . Ils sont responsables de deux formes de corrosion distinctes.

### 2.4.1. Transpassivation

Au-dessus du potentiel anodique de rupture ( $E_b$ ), une augmentation de la densité de courant indique la dépassivation du métal. En milieu acide, les métaux sont caractérisés par un pH de dépassivation au-dessous duquel le film passif n'est plus stable. La Fig. I.20 schématise l'effet de l'attaque acide. Les ions  $H^+$  réagissent avec les atomes d'oxygène et créent des lacunes anioniques ( $V_O^{2+}$ ) à l'interface externe. Le film est uniformément attaqué jusqu'à mettre à nu le métal.

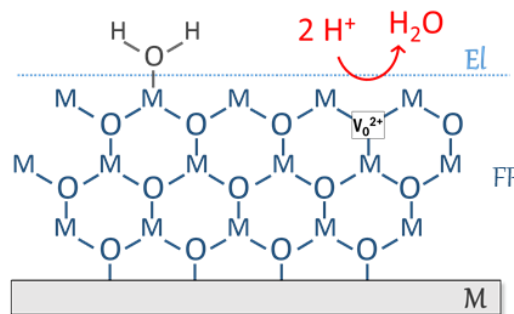


Fig. I.20 : Attaque acide conduisant à la dépassivation du métal. [6]

Lorsque des potentiels très anodiques sont atteints dans le domaine transpassif, la dissolution métallique s'accompagne de la réaction d'évolution de l'oxygène (OER), qui masque les réactions qui mettent en jeu le métal. D'après les travaux de Dubois et al. [121] qui portent sur la transpassivation du nickel en milieu  $H_2SO_4$  0.5 M, le courant enregistré pour des potentiels supérieurs à 1650 mV vs SCE, correspond exclusivement à l'OER.

### 2.4.2. Corrosion localisée : corrosion caverneuse et piqûration

#### Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est une forme de corrosion localisée, qui se produit au niveau des espaces confinés (jeu entre deux pièces métalliques, replis de tôles, interstices sous les boulons ou sous les joints d'étanchéité) [122]. Une caverne est très étroite, et les échanges par convection et diffusion sont très limités. L'oxygène dissous présent dans la caverne est vite consommé par la réaction cathodique, et faute de renouvellement, la caverne devient une zone anodique quand le reste de la pièce métallique devient cathodique [123]. La concentration des produits de corrosion (cations métalliques) augmente, ce

qui a pour effet d'attirer les espèces anioniques en solution, comme les ions  $\text{Cl}^-$  (Fig. I.21). L'hydrolyse des sels métalliques selon la réaction (I.35) conduit à une acidification du milieu.



Ces réactions ont lieu pendant une période d'incubation où le pH diminue et la concentration en ions chlorures augmente, mais pendant laquelle la corrosion reste limitée par la présence du film passif. Une fois le pH de dépassivation du matériau atteint, la dissolution active des parois de la cavité s'amorce et se développe rapidement [122].

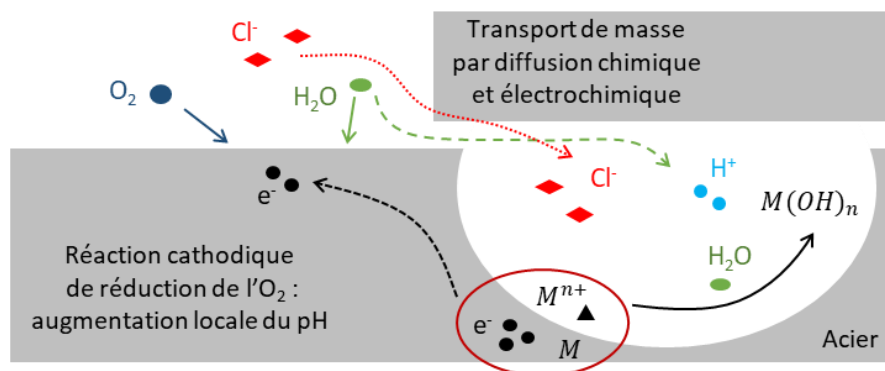


Fig. I.21 : Modèle de la dissolution passive conduisant à la corrosion caverneuse d'un acier en milieu neutre chloruré [123].

Ter-Ovanessian et al. [18] observent de la corrosion caverneuse sur du nickel en  $\text{NaCl}$  0.1 M, alors que ce n'est pas le cas pour les alliages Ni-Cr analysés dans les mêmes conditions. Il semble donc que le pH de dépassivation soit inférieur pour les alliages Ni-Cr. Ceux-ci présentent exclusivement la formation de piqûres, dont la densité décroît avec l'augmentation du taux de chrome dans l'alliage.

### Piqûration

La présence d'anions agressifs comme les ions  $\text{Cl}^-$  peut causer localement la rupture du film par un mécanisme de piqûration [124]. Typiquement, l'eau de mer (salinité comprise entre 30 et 40 g/L selon la région du monde) est un milieu piqûrant. La piqûration dépend de la concentration en ions  $\text{Cl}^-$ , et de facteurs tels que la température, la composition du matériau et son aptitude à passiver. Ce type de corrosion renvoie au développement de petites cavités en surface (piqûres) dont la morphologie peut être variée (Fig. I.22(a)). Cette forme de corrosion est très destructive malgré une faible perte de matière, car les piqûres peuvent engendrer des fissures qui impactent sérieusement la tenue mécanique du métal.

Au-delà du potentiel de piqûration ( $E_{\text{pit}}$ , *pitting potential*) se forment des piqûres stables. Une brusque augmentation du courant intervient, due à la rupture localisée du film [124]. Il s'agit du potentiel à partir duquel le courant excède  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  selon [125]. Une courbe de polarisation cyclique renseigne sur le potentiel de repassivation ( $E_{\text{R}}$ ) ou de protection, potentiel le plus noble où la piqûration ne se propage pas. Il est déterminé lors du balayage « retour » (vers les potentiels cathodiques) comme le potentiel où la densité de courant atteint celle enregistrée lors du scan « direct » (Fig. I.22(b)).

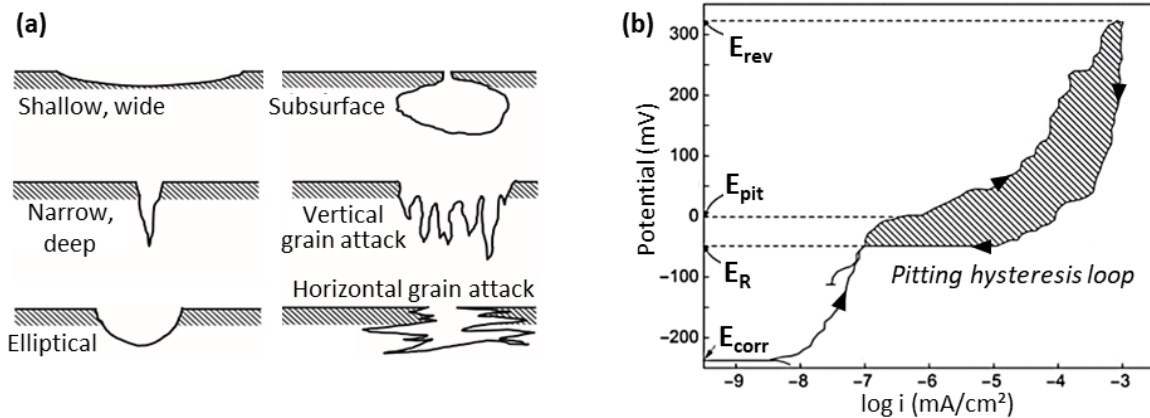


Fig. 1.22 : (a) Illustrations de différents types de piqûres. (b) Courbe cyclique de polarisation avec les potentiels  $E_{corr}$ ,  $E_{pit}$  et  $E_R$ . [124]

La différence  $\Delta E = E_{pit} - E_R$  permet d'estimer la sensibilité à la piqûration :

- Si  $E_R \geq E_{pit}$ , le matériau n'a pas tendance à piqûrer dans le milieu en question.
- Si  $E_{pit} < E_{corr}$ , alors le matériau piqûre spontanément.
- Dans le cas intermédiaire ( $E_{corr} < E_R < E_{pit}$ ), la piqûration est d'autant plus facile que  $\Delta E$  est grand.

Un modèle admis repose sur le transport d'espèces ioniques ou de lacunes et sur la réactivité de surface du film passif [18]. Les ions  $Cl^-$  adsorbés en surface du film réagissent en formant des complexes  $MCl^+$ , et créent des lacunes cationiques ( $V_M^{2-}$ ) (Fig. I.23). Le champ électrique à travers le film entraîne ces lacunes vers l'interface FP/M [6]. Si l'injection de cations métalliques à cette interface est plus lente que le flux de lacunes cationiques, alors l'accumulation de lacunes cause la rupture du film [18].

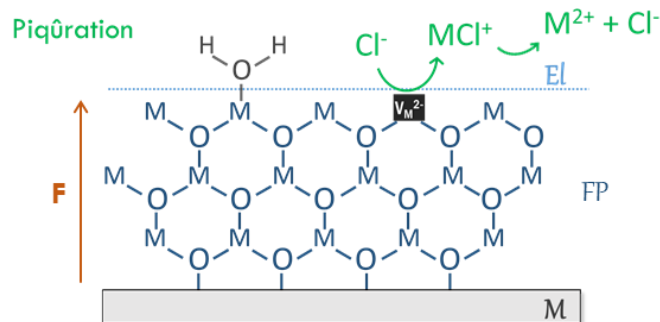


Fig. 1.23 : Attaque par les ions chlorures (piqûration). [6]

Une piqûre induit la formation d'une pile de corrosion. L'adsorption des ions  $Cl^-$  conduit à former des zones anodiques (surface  $S_A$ ) chargées négativement, et la surface passive ( $S_C$ ) du matériau constitue la cathode, chargée positivement. Le rapport  $S_A/S_C$  est très petit, donc la densité de courant au niveau de l'anode est grande, favorisant la dissolution anodique au niveau des piqûres.

## 2.5. Impact des facteurs métallurgiques sur les propriétés en corrosion

Les propriétés d'un matériau métallique en solution ne dépendent pas simplement de la nature du système ; un même métal, selon qu'il est déformé ou recuit, ne subit pas la corrosion de la même



manière car les paramètres microstructuraux diffèrent. Un objectif de la thèse est d'évaluer l'influence de ces paramètres (taille de grains, déformation, orientation des grains, type de joints de grains) sur les propriétés en corrosion des matériaux Ni-Co. Nous présentons ici des éléments bibliographiques.

### 2.5.1. Influence de la taille de grains

Théoriquement, une nanostructure, avec une fraction élevée de joints de grains, induit davantage de micro-piles entre joints et cœur de grains qu'une microstructure classique. L'activité électrochimique y est plus intense et la résistance à la corrosion chute en conséquence [111]. Mais la relation entre taille de grains et taux de corrosion est complexe. Selon Ralston et al. [126], [127], elle dépend du caractère passif ou non du matériau. En l'absence de film passif, diminuer la taille de grains augmente la réactivité de surface et le taux de corrosion. En revanche, affiner la taille de grains d'un matériau passivable influence la croissance de l'oxyde et tend à réduire le taux de corrosion. Les Fig. I.24(a) et (b) montrent l'impact de la taille de grains sur le taux de corrosion de matériaux actifs et passifs, respectivement.

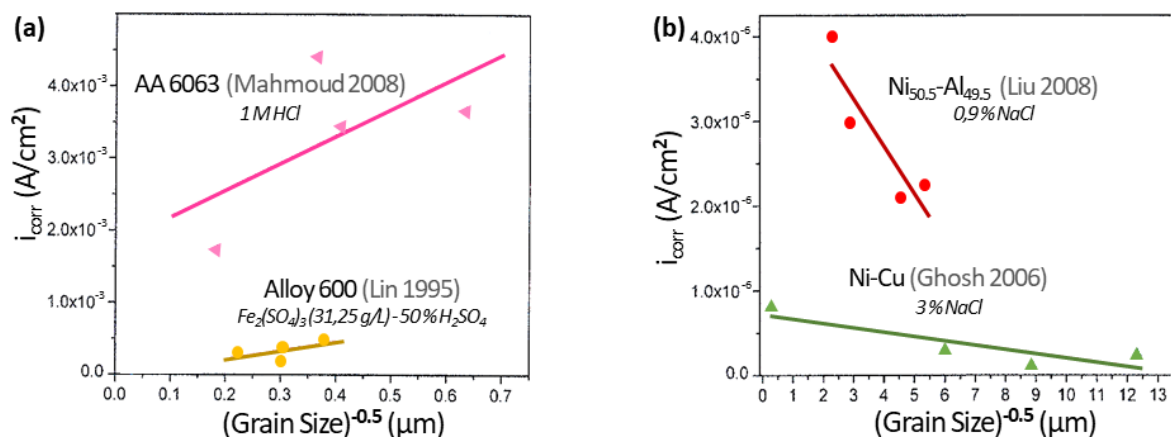


Fig. I.24 : Relation entre la densité de courant de corrosion et la taille de grains pour des matériaux (a) avec un comportement actif et (b) avec un comportement passif. [126]

Liu et Duh [128] observent par mesures d'impédance la présence de films passifs sur des alliages Ni-Ti et Ni-Ti-Al en NaCl, dont la résistance de transfert de charge augmente lorsque la taille de grains diminue, synonyme de films plus protecteurs. L'affinement des grains est corrélé à un anoblissement de  $E_{corr}$  et une baisse de la densité de courant associée  $J_{corr}$ . Etant donné que les joints de grains sont des chemins de diffusion pour les atomes métalliques, ils sont aussi des sites de nucléation pour le film. La passivation est donc d'autant plus facile et rapide que la densité de joints de grains est grande.

Connaître le comportement d'un matériau polycristallin permet souvent de prédire celui de son homologue nanocristallin : un matériau actif/passif dans un électrolyte sera d'autant plus actif/passif dans cet électrolyte que la taille de grains est réduite [127].

Wang et al. [111] ont étudié les propriétés du cobalt en solutions passivantes (NaOH 10 %, NaCl 3,5 %) et non passivantes (HCl 10 %,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M). La passivation du Co nanocristallin (18 nm)

en milieu passivant est encouragée par les nombreux joints de grains en surface. L'échantillon est moins sujet à la dissolution, avec un courant passif plus bas que le cobalt aux grains micrométriques. A l'inverse, la passivation n'intervient pas en milieu acide, quelle que soit la taille de grains. La surface nanostructurée est plus réactive, car les électrons sont plus actifs au niveau des joints de grains [129], et la réaction de corrosion est accélérée. Concernant le nickel, Roy et al. [130] observent bien une résistance supérieure à la corrosion du Ni électrodéposé nanocristallin (100 nm) dans des conditions de brouillard salin, en comparaison du Ni polycristallin (40  $\mu\text{m}$ ). Cependant, des auteurs rapportent que la cinétique de passivation et la stabilité du film sont dégradées avec l'affinement des grains pour du nickel en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M [131], [132]. Monaco et al. [60] observent aussi une dégradation de la passivité d'alliages Ni-Fe électrodéposés nanocristallins en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, comparés aux mêmes alliages polycristallins. Ils mettent en avant l'effet néfaste du soufre présent comme impureté dans les alliages nanocristallins, à cause de l'ajout de saccharine, additif pour affiner les grains lors de l'électrodéposition (Annexe A).

Enfin, les différentes méthodes de synthèse ou les post-traitements pour contrôler la taille de grains peuvent également introduire des contraintes internes, et modifier l'orientation des grains ou le type de joints. Autant de facteurs qui jouent sur les propriétés en corrosion et peuvent être difficiles à découpler du seul effet de la taille de grains.

### 2.5.2. Influence de l'orientation cristallographique

Les grains d'un matériau polycristallin différemment orientés ne sont pas impactés de façon uniforme par la corrosion [107]. Dans le cas de matériaux CFC comme le nickel,  $E_{\text{corr}}$  est d'autant plus noble que la densité du plan atomique est grande [107], [133]. L'orientation cristallographique influence aussi la croissance du film et conditionne son état structural. Latanision et Opperhauser [107] ont étudiés les relations d'épitaxie possibles entre l'oxyde NiO et le substrat Ni orienté selon les plans (100), (110) et (111). Une surface Ni(100) peut présenter l'oxyde NiO(100) ou NiO(111). Pour une surface Ni(110), l'oxyde se forme avec les orientations (110) ou (114). Dans ces deux cas, le film peut se construire en combinant différentes orientations, impliquant la formation de joints qui sont des chemins de diffusion préférentiels. Finalement, sur une surface Ni(111) se forme un oxyde NiO(111) avec deux orientations jumelles possibles. Cela suppose la création de joints de macle dans le film, qui encouragent moins la diffusion des cations. Les observations d'Oudar et Marcus [106] vont dans ce sens. La passivation en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M d'un échantillon Ni(111) s'effectue à un potentiel plus bas et requiert moins de courant. Le film croît de façon épitaxiale avec moins de défauts et s'avère plus protecteur. Le courant passif résiduel est fonction de l'orientation cristallographe selon : (111) < (100) < (110).

L'orientation cristallographique influence également l'épaisseur du film. Suzuki et al. [97] ont déterminé par voltampérométrie cyclique l'épaisseur du film sur des échantillons Ni en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M (pH 3). Leurs résultats sont résumés au Tableau I.3. Assumant une charge de 0.43  $\text{mC}/\text{cm}^2$  pour réduire

une monocouche NiO(111), et 0.36 mC/cm<sup>2</sup> pour NiO(100), les auteurs mesurent un film passif plus épais sur Ni(100). La densité de courant résiduel est deux fois plus grande pour le film NiO(100) que pour le film NiO(111). Ce dernier est donc plus fin, protecteur, et mieux cristallisé [97], [106], [107]. Les valeurs du Tableau I.3 sont en accord avec les mesures de MacDougall et Cohen [134] qui décrivent un film passif entre 0.9 et 1.2 nm sur un nickel polycristallin en milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 2.8).

Tableau I.3 : Mesures d'épaisseur de film passif pour Ni(111) et Ni(100) en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3), par voltampérométrie cyclique. La différence de charge cathodique mesurée entre deux scans successifs correspond à la charge consommée pour réduire le film. [97]

Métal	Oxyde	Différence de charge cathodique	Nombre de couche NiO	Epaisseur du film passif
<b>Ni(111)</b>	NiO(111)	1.9 mC/cm <sup>2</sup>	4.5 couches	1.08 nm
<b>Ni(100)</b>	NiO(100)	1.0 mC/cm <sup>2</sup>	2.7 couches	1.12 nm

### 2.5.3. Influence de la nature des joints de grains

La nature des joints de grains et leur distribution impactent la tenue à la corrosion [135]. Un haut niveau de désorientation entre les grains caractérise une structure désordonnée plus énergétique, et plus susceptible à la corrosion [136]. Certains joints de grains fortement désorientés possèdent cependant une structure spéciale avec un degré élevé de coïncidence des atomes, qui leur confère une faible énergie et une faible diffusivité, et affichent une plus grande résistance à la corrosion intergranulaire [137], [138]. La résistance supérieure du Ni nanocristallin en conditions de brouillard salin par rapport au Ni polycristallin rapportée par [130], est associée à une plus grande fraction de joints spéciaux. Au-delà de l'effet de la taille de grains, les auteurs indiquent l'influence majoritaire des joints de type macle, qui représentent 63 % de l'ensemble des joints de l'échantillon. Ces joints limitent fortement la sensibilité à la corrosion localisée. D'autres publications mettent en avant le caractère résistant à la corrosion des joints spéciaux et des macles pour différents matériaux dans divers électrolytes [139]–[144].

Les macles influencent aussi les caractéristiques du film passif. Meng et al. [145] ont synthétisé par électrodéposition pulsée un échantillon Ni nano-maclé. Il se corrode près de 3.5 fois moins vite en solution tampon pH 8.4, qu'un échantillon Ni de référence. Il génère aussi un film plus stable en potentiel et plus résistant. L'analyse par mesures d'impédance et de Mott-Schottky révèle que les nano-macles limitent d'une part la croissance du film avec l'augmentation du potentiel, et d'autre part permettent de réduire de deux ordres de grandeur le coefficient de diffusion des défauts ponctuels accepteurs. Ainsi, le film passif inhibe efficacement le transport de matière depuis le métal vers l'électrolyte.

### 2.5.4. Influence d'une déformation plastique

La déformation plastique induit un écrouissage des matériaux, qui les rend généralement plus sensibles à l'attaque électrochimique [91]. Les techniques de déformation sont couramment utilisées pour réduire la taille de grains, et introduisent également des défauts cristallins (dislocations, sous-joints de grains, macles de déformation, etc. [146]) d'où résultent des contraintes internes au sein du matériau.

L'effet des contraintes sur les propriétés en corrosion d'un échantillon Cu UFG (200 nm) obtenu par déformation plastique sévère (ECAP) est néfaste [147]. Son taux de dissolution est 10 fois supérieur à celui du Cu recristallisé (50  $\mu\text{m}$ ), en milieu pH 0.4. Cependant, les contraintes internes permettent aussi de réduire la différence de potentiel entre zones intergranulaires et intragranulaires. En conséquence, la corrosion est homogène pour l'échantillon UFG, alors qu'elle est fortement localisée aux joints de grains pour l'échantillon recristallisé, ce qui peut finalement s'avérer plus dangereux.

Wang et al. [146] ont plus généralement analysé les effets de la microstructure sur la résistance à la corrosion d'un alliage hexagonal Mg-2Zn (à usage biomédical). En laminant à chaud à différents taux de réduction, la recristallisation dynamique est plus ou moins favorisée pour imposer une évolution des caractéristiques microstructurales (densités de joints et de sous-joints de grains, taux de grains déformés et de macles de déformation). Les auteurs concluent à l'effet bénéfique de l'affinement des grains qui permet d'une part une corrosion uniforme, et d'autre part une meilleure adhésion du film en surface. Cependant, cet effet est annulé par l'impact négatif des désorientations intragranulaires et des macles de déformation introduites après une faible réduction par laminage. Un fort taux de réduction lors du laminage à chaud permet la suppression de ces défauts par recristallisation dynamique, et l'émergence de petits grains, sans contraintes internes, favorisant la résistance à la corrosion. Les macles de déformation dans un matériau HC semblent donc nuire à la résistance à la corrosion, du fait de l'accumulation de dislocations et d'un haut niveau de déformation à proximité de ces joints [146].

Au contraire, Zhang et al. [138] suggèrent l'effet bénéfique des macles de déformation sur le taux de corrosion et la passivation d'un alliage CFC Ni-Fe-Cr. Les auteurs rapportent une amélioration des propriétés, à la fois en milieux NaCl 0,5 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, lorsque l'alliage est laminé à froid de 80 %. Les auteurs associent ce comportement au développement d'une orientation type  $\langle 110 \rangle \parallel \text{ND}$  (avec ND la direction normale au plan de laminage), associée à une fréquence plus élevée de joints de macle.

Enfin, le laminage à froid semble améliorer les propriétés en corrosion du nickel. Selon Fattah-alhosseini et al. [148], un film passif plus protecteur se forme sur l'échantillon le plus fortement laminé (de 50 %) en solution basique. La résistance de polarisation du film augmente avec le taux de réduction, ce qui indique une meilleure stabilité. Le film devient aussi plus épais et moins defectueux. La déformation à froid introduit de nouveaux joints de grains et des contraintes internes qui sont autant de sites de nucléation possibles, d'où résulte une couche passive dense et rapidement formée [127], [148].

Le procédé d'élaboration et les possibles post-traitements conditionnent les paramètres microstructuraux, qui influencent donc nettement les propriétés en corrosion. La prochaine partie vise à détailler les différents paramètres, tels que la taille de grains, la nature des joints, leur distribution (GBCD, *grain boundary character distribution*), l'orientation cristallographique des grains et l'état de contraintes internes lié aux faibles désorientations, et à définir les états métallurgiques qui nous intéressent dans le cadre de ce travail de thèse.

### 3. Microstructure et procédés thermomécaniques

Les matériaux polycristallins modèles étudiés dans le cadre de ce travail sont obtenus par fusion, avant d'être laminés à froid et recuits. Ils subissent donc une importante évolution microstructurale, qui invite à comprendre les phénomènes qui prennent place. Les différents paramètres microstructuraux sont définis, puis les processus de déformation par laminage et de recristallisation sont abordés.

#### 3.1. Caractéristiques microstructurales

##### 3.1.1. Présentation des différents types de joints de grains

Un joint de grains est une région de transition séparant deux cristaux voisins de la même phase, où les atomes sont décalés de leur position par rapport à l'intérieur des cristaux [149]. Il est usuel de classer les joints selon l'angle de désorientation  $\theta$  entre deux cristaux adjacents (Fig. I.25(a)),  $\theta$  étant choisi le plus petit possible. Deux groupes de joints de grains se distinguent en premier lieu : les joints faiblement désorientés (LAGB) et les joints fortement désorientés (HAGB).

- Les LAGB (*low-angle grain boundaries*), ou sous-joints de grains, sont présents entre deux cristaux adjacents faiblement désorientés. La désorientation s'accommode par un agencement de dislocations individuelles, possible pour  $\theta < 15^\circ$  [150]. Ce type de joint est relativement peu mobile.
- Lorsque  $\theta > 15^\circ$ , il s'agit de HAGB (*high-angle grain boundaries*). Ces joints de grains à grand angle constituent les limites des grains dans les matériaux polycristallins. Un modèle décrit la formation de HAGB à partir de huit unités structurales possibles [151]. Plus l'arrangement des atomes au sein du joint diffère de celui à l'intérieur du cristal, plus le joint a une grande énergie [149]. Les HAGB sont aléatoires lorsqu'ils sont constitués de plusieurs unités structurales et possèdent une grande énergie. A l'opposé, les HAGB avec une énergie plus faible et composés d'une seule unité sont dits spéciaux (Fig. I.25(b)).

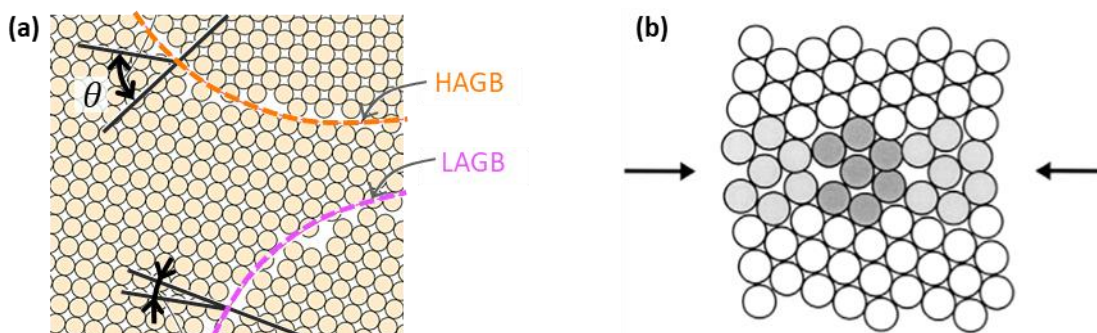


Fig. I.25 : Illustrations (a) des joints HAGB en orange et LAGB en rose, définis par le plus petit angle  $\theta$  requis pour faire coïncider les deux cristaux [21], et (b) de la répétition d'une unité structurale (atomes grisés) propre à un HAGB spécial [152].

Les joints de grains spéciaux peuvent présenter des caractéristiques intéressantes et sont à l'origine du concept de « design des joints de grains » introduit par Watanabe en 1984 [153]. Avant cela en 1949, Kronberg et Wilson [154] observent qu'au cours de la recristallisation secondaire du cuivre

laminé, des désorientations particulières sont introduites. Ces travaux sont à la base du modèle de coïncidence des nœuds du réseau (CSL, *coincidence-site lattice*) développé quelques années plus tard.

### Jointes de grains coïncidents

Les jointes de grains CSL, avec des axes et des angles spécifiques de désorientation, montrent des sites atomiques communs aux deux réseaux cristallins. Ils se notent avec le symbole  $\Sigma$  et la valeur inverse de la fraction de sites communs aux deux réseaux. Le degré de coïncidence équivaut au rapport du volume de la maille de coïncidence sur celui de la maille primaire [155].

Le Tableau I.4 recense les relations de géométrie (angles et axes de rotation) qui décrivent les désorientations propres aux jointes  $\Sigma 1 - \Sigma 29$ . Les jointes CSL sont ainsi décrits par trois degrés de liberté, sur les cinq qui caractérisent la géométrie des jointes de grains. Les deux autres, relatifs à l'orientation du plan du joint, ne sont pas spécifiés, bien qu'ils puissent être discriminants.

Tableau I.4 : Angles et axes de rotation pour les jointes de grains CSL  $\Sigma < 31$  (structure CFC) [152].

$\Sigma$	$\theta_{\min}^{\circ}$	Axis	$\Sigma$	$\theta_{\min}^{\circ}$	Axis
1	0	Any	19a	26.53	$\langle 110 \rangle$
3	60	$\langle 111 \rangle$	19b	46.83	$\langle 111 \rangle$
5	36.87	$\langle 100 \rangle$	21a	21.79	$\langle 111 \rangle$
7	38.21	$\langle 111 \rangle$	21b	44.40	$\langle 211 \rangle$
9	38.94	$\langle 110 \rangle$	23	40.45	$\langle 311 \rangle$
11	50.48	$\langle 110 \rangle$	25a	16.25	$\langle 100 \rangle$
13a	22.62	$\langle 100 \rangle$	25b	51.68	$\langle 331 \rangle$
13b	27.80	$\langle 111 \rangle$	27a	31.58	$\langle 110 \rangle$
15	48.19	$\langle 210 \rangle$	27b	35.42	$\langle 210 \rangle$
17a	28.07	$\langle 100 \rangle$	29a	43.61	$\langle 100 \rangle$
17b	61.93	$\langle 221 \rangle$	29b	46.39	$\langle 221 \rangle$

La définition géométrique d'un joint CSL sous-entend que toute déviation à la coïncidence détruit le caractère CSL du joint. Il a été montré que ce n'est pas le cas, dans la mesure où l'introduction de dislocations permet d'accommoder la déviation et de maintenir la structure du joint [152]. Ainsi, un écart  $\Delta\theta$  à l'angle idéal est admis, et le critère habituellement utilisé est celui établi par Brandon [150] :

$$\Delta\theta = 15 \Sigma^{-1/2} \quad (I.36)$$

Les jointes CSL  $\Sigma 1$  tolèrent une déviation de  $15^{\circ}$ , ce qui revient à les définir comme des LAGB. Les jointes avec  $\Sigma > 29$  sont considérées comme des HAGB aléatoires. Les jointes spéciales correspondent donc à la gamme de jointes CSL  $\Sigma 3 - \Sigma 29$ . Ces derniers, et particulièrement ceux avec une densité élevée de site de coïncidence ( $\Sigma$  faible), sont une catégorie de jointes de grains à part car ils sont responsables de propriétés particulières. La relation d'orientation  $40^{\circ} \langle 111 \rangle$  ( $\sim \Sigma 7$ ) présente par exemple une très grande mobilité [156]. Par ailleurs, un taux accru de jointes CSL, et en particulier de  $\Sigma 3^n$ , permet une meilleure résistance à la corrosion intergranulaire et la corrosion sous contraintes [140], [157], [158].



## Joint de macle

Parmi les joints spéciaux, on distingue les joints de macle observés pour presque tous les métaux CFC qui possèdent une énergie de fautes d'empilement (SFE, *stacking fault energy*) faible à moyenne, inférieure à  $150 \text{ mJ.m}^{-2}$  [159]. En général, ils d'autant plus important que la SFE est faible. Le joint de macle sépare deux grains « jumeaux », l'arrangement atomique d'un côté du joint est la réflexion miroir de l'arrangement atomique de l'autre côté (Fig. I.26(a)). L'énergie d'un joint de macle est en général plus faible d'un ordre de grandeur par rapport à un HAGB [160]. Les macles peuvent se former lors d'un processus de recuit, mais aussi lors d'une déformation plastique, ou pendant la solidification.

Un joint de macle est défini comme un joint CSL  $\Sigma 3$ , avec une désorientation de  $60^\circ$  par rapport à un axe  $\langle 111 \rangle$ . Il peut admettre un écart à la coïncidence de  $8.6^\circ$  selon le critère de Brandon. L'orientation du plan est précisée : le joint de macle cohérent (CT, ou  $\Sigma 3\text{coh}$ ) positionne son plan de macle parallèlement à un plan dense  $\{111\}$ , tandis que le joint de macle incohérent (IT, ou  $\Sigma 3\text{incoh}$ ) affiche un plan différent, souvent  $\{112\}$ . Les joints de macle sont généralement rectilignes. La Fig. I.26(b) rend compte de la différence morphologique entre les deux types : un  $\Sigma 3\text{incoh}$  (en jaune) fait la liaison entre deux  $\Sigma 3\text{coh}$  (en vert) qui ne traversent pas entièrement un grain. Ils diffèrent aussi en terme de mobilité : tandis qu'un  $\Sigma 3\text{coh}$  est considéré immobile, un  $\Sigma 3\text{incoh}$  est plus énergétique et plus mobile.

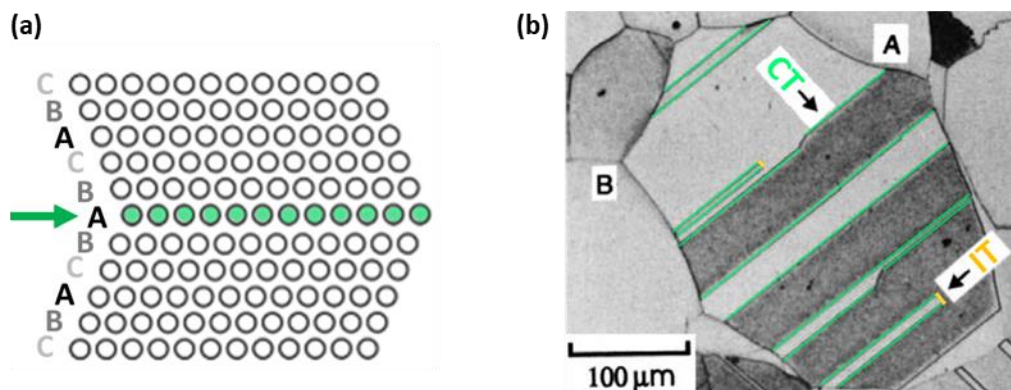


Fig. I.26 : (a) Joint de macle cohérent qui agit comme un plan miroir dans une structure CFC avec un empilement compact type ABC. (b) Observation de joints de macle après recristallisation d'un laiton 70:30. Les joints de macle cohérents (en vert) sont rectilignes et traversent entièrement le grain, ou non. Dans ce cas, un joint incohérent (en jaune) constitue la jonction entre deux CT. [152]

Si elles sont en nombre suffisant, les macles peuvent interagir entre elles, et conduire à la formation de nouveaux joints de type  $\Sigma 3^n$  ( $n \geq 1$ ) par association, ou parfois par dissociation. Randle [137] stipule deux règles (avec  $A/B$  un chiffre entier, et  $A < B$ ) énoncées pour une association :

$$\Sigma A + \Sigma B \rightarrow \Sigma(A \times B) \quad (I.37)$$

$$\Sigma A + \Sigma B \rightarrow \Sigma(A/B) \quad (I.38)$$

La rencontre de deux joints  $\Sigma 3$  produit un joint  $\Sigma 9$  selon l'équation (I.37). Par ailleurs, le croisement d'un  $\Sigma 3$  et d'un  $\Sigma 9$  peut aboutir à un joint  $\Sigma 27$  (équation (I.37)) ou à un nouveau joint  $\Sigma 3$

(équation (I.38)). Les expériences montrent que c'est en réalité la dernière option qui arrive le plus communément. Les matériaux avec une grande fraction de joints  $\Sigma 3$  présentent une faible proportion de  $\Sigma 27$  et autres  $\Sigma 3^n$  ( $n > 3$ ) (approximativement la même que pour une distribution aléatoire). Aussi, la génération de nouveaux joints  $\Sigma 3$  se décrit selon la règle suivante :

$$\Sigma 3^n + \Sigma 3^{n+1} \rightarrow \Sigma 3 \quad (I.39)$$

La Fig. I.27 illustre le modèle d'interactions proposé par Randle [137].

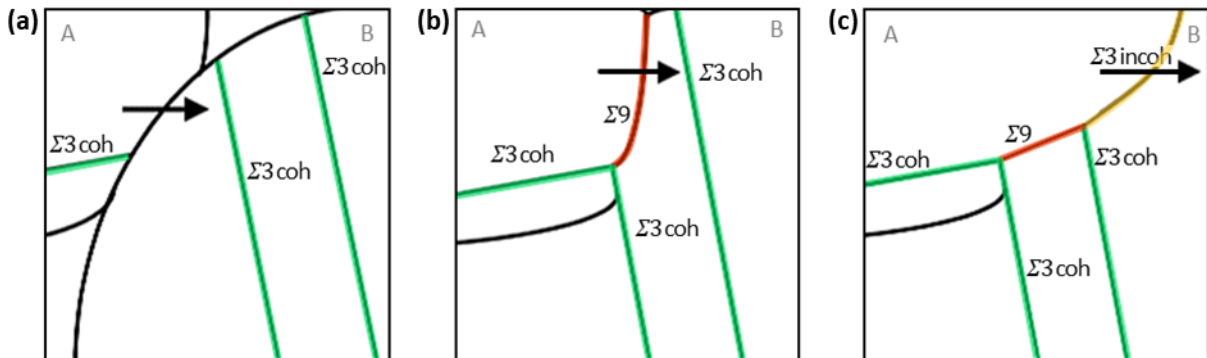


Fig. I.27 : Illustration du modèle de régénération des  $\Sigma 3$  proposé par Randle [137] : (a) migration d'un joint de grains conduisant à (b) la rencontre de deux  $\Sigma 3$  cohérents (en vert) et ainsi la création d'un  $\Sigma 9$  (en rouge) mobile qui après (c) sa rencontre avec un autre  $\Sigma 3$  cohérent, produit un nouveau  $\Sigma 3$  cette fois incohérent (en jaune).

La migration d'un joint de grains mobile (considérant l'empiètement du grain A sur le grain B à la Fig. I.27(a)) conduit à la rencontre des grains A et B. La Fig. I.27(b) donne alors à voir une jonction triple  $\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ . Etant donné la plus grande mobilité du joint  $\Sigma 9$ , celui-ci continue de migrer jusqu'à de nouveau croiser un joint de macles cohérent. Leur association induit un joint  $\Sigma 3$  incohérent, qui migre à son tour. La présence de joints  $\Sigma 3$  cohérents permet donc la création de nouveaux joints  $\Sigma 3$  mobiles.

### 3.1.2. Lien entre GBCD et autres paramètres microstructuraux

Nombre de propriétés des matériaux polycristallins (dureté, ductilité, stabilité thermique, etc.) sont liées à l'architecture des joints de grains, c'est-à-dire à leur structure, leur densité, leur répartition [160]. Les travaux à ce sujet sont relativement récents car la détermination expérimentale était difficile avant le développement de la technique MEB/EBSD<sup>4</sup> qui permet la caractérisation d'un grand nombre de joints de grains et le suivi de la migration d'un joint en particulier. La distribution des caractéristiques des joints de grains (GBCD) relève d'une étude du type et de la fréquence des joints de grains [135]. Il s'agit d'un facteur microstructural important puisque le comportement des joints (mobilité, énergie) est directement lié à leur structure. Par comparaison avec la distribution aléatoire déterminée par Mackenzie en 1958 [162], une population préférentielle de joints de grains peut être établie.

<sup>4</sup> Les premières imageries d'orientation réalisées par EBSD en France ont été menées à l'Université Paris XI à Orsay à partir de 1989 sur une microsonde de Castaing [161].



La taille de grains peut être corrélée à la GBCD, en lien avec la méthode d'élaboration. Pour du nickel élaboré à partir de poudres broyées densifiées par frittage SPS, García de la Cruz et al. [163] montrent à travers la Fig. I.28 que la fraction de HAGB (en bleu) et celle de LAGB (en rose) diminuent sensiblement lorsque la taille de grains augmente, au profit des joints  $\Sigma 3$  dont la proportion croît.

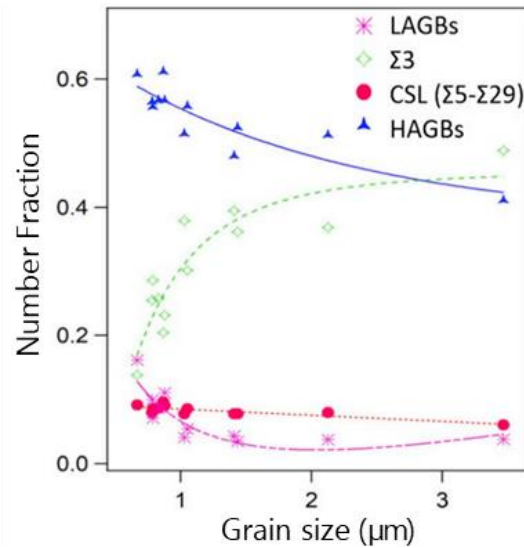


Fig. I.28 : Evolution de la fraction de différents types de joints de grains avec la taille de grains pour du nickel élaboré par frittage de poudres ayant subi une étape de broyage. [163]

Les paramètres de broyage (durée et vitesse de rotation) permettent de faire varier la taille de grains en imposant une déformation plastique plus ou moins sévère de la poudre. L'échantillon dont la taille de grains est la plus petite ( $650 \pm 390$  nm) est élaboré à partir de particules contenant le plus fort taux de LAGB. Etant peu mobiles, la formation de HAGB à partir des LAGB est limitée lors du frittage.

D'autre part, la GBCD peut être corrélée à l'orientation cristalline. Celle-ci a un rôle majeur sur le taux de nucléation lors d'un recuit [164] ou en terme de résistance à la corrosion [106]. La distribution des orientations des grains peut être aléatoire, ou au contraire, dominée par une localisation autour d'orientation(s) spécifique(s) et on parle alors de texture.

Watanabe [165] a identifié une relation entre la GBCD et la texture, pour un alliage Fe-6,5%Si. La Fig. I.29 indique qu'une texture marquée va de pair avec une fraction importante de LAGB et de joints CSL. L'alliage brut de solidification (Fig. I.29(a)) ne présente pas de texture marquée, ni de désorientation préférentielle des joints de grains. La distribution des désorientations coïncide en effet avec la distribution aléatoire symbolisée par la ligne en pointillés. Suite à un traitement thermique de 1 h à 1090 °C, une texture apparaît et influe sur le type de joints CSL formés (Fig. I.29(b) et (c)). L'échantillon présente une orientation  $\{100\}$  préférentielle, et affiche une proportion importante de joints  $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 13a$  et  $\Sigma 25a$  en relation avec l'axe de rotation  $\langle 100 \rangle$  (voir Tableau I.4). Le développement de joints  $\Sigma 17a$  n'est pas contre pas favorisé, ce qui indique selon Randle [166] que le critère  $\Sigma$  seul ne suffit pas à expliquer l'émergence de désorientations particulières.

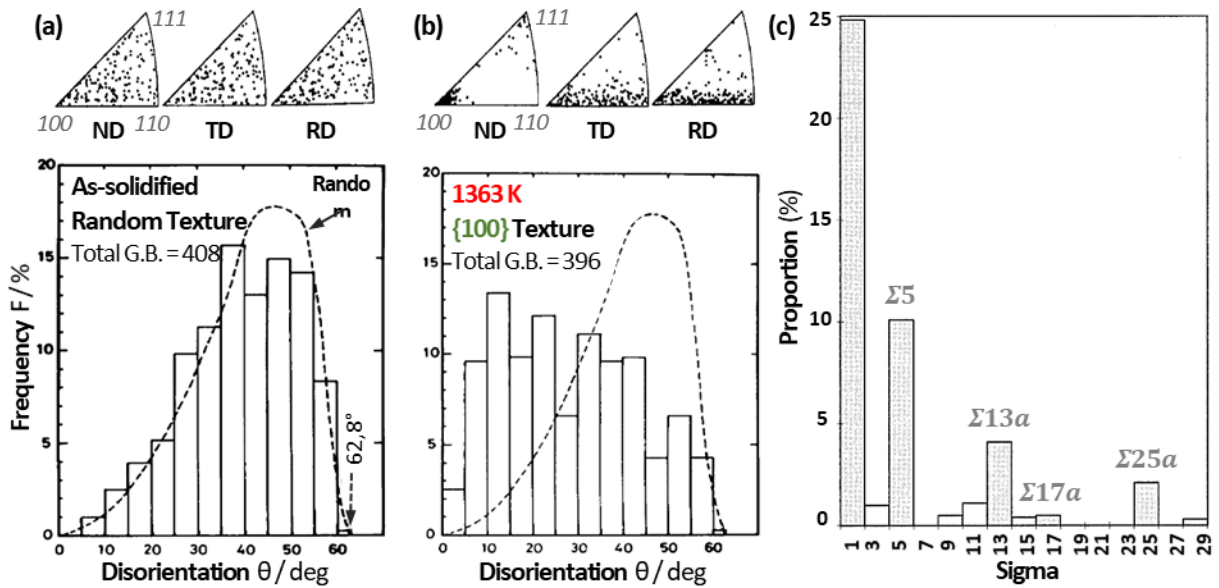


Fig. 1.29 : Distributions des orientations des grains et des désorientations des joints pour un alliage Fe-6,5%Si (a) à l'état brut de solidification et (b) recuit 1 h à 1090 °C. ND, TD et RD symbolisent respectivement les directions de l'échantillon normale à la surface, transverse et de laminage. La ligne en pointillés indique la courbe théorique de la distribution aléatoire des désorientations [165]. (c) Fréquence des joints CSL pour l'alliage texturé {100} présenté en (b) (adapté de [165] par [166]).

Enfin, la maîtrise de la GBCD permet de contrôler une éventuelle précipitation aux joints de grains. Gallo et al. [167] ont étudié un superalliage base nickel, connu pour former un intermétallique stable  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  (phase  $\delta$ ) néfaste pour les propriétés mécaniques, qui précipite exclusivement aux joints de grains. Or 75 à 80 % des sites de nucléation sont des HAGB ( $\Sigma > 29$ ) ou des jonctions triples ne comportant pas, ou un seul, joint CSL ( $\Sigma < 29$ ). Les joints de plus haute énergie favoriseraient donc la diffusion du Nb, et la nucléation/croissance des précipités de phase  $\delta$ , contrairement aux joints  $\Sigma 3^n$ .

Les premières études scientifiques sur les traitements thermomécaniques datent de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, mais sont mis en œuvre depuis la Préhistoire [168]. Avec le développement dans les années 1940 de la microscopie électronique, l'étude des mécanismes de déformation et de recristallisation des métaux et alliages s'est développée. Ces deux processus font l'objet des prochaines pages.

### 3.2. Procédé de déformation par laminage

Le laminage est un procédé de mise en forme par déformation plastique couramment utilisé dans l'industrie. Le principe consiste à entraîner un lopin cylindrique entre deux rouleaux afin d'effectuer une réduction de la section et un allongement suivant la direction de laminage (RD) [169]. A l'échelle microscopique, les grains évoluent pour tendre vers une forme de latte orientée le long de la RD. Lors de la déformation par laminage à froid, une partie de l'énergie mise en jeu est perdue sous forme de chaleur, et une autre, de l'ordre de 5 à 10 % de l'énergie totale de la déformation plastique [170], est stockée à l'intérieur du matériau essentiellement sous la forme de dislocations. Un métal fortement déformé contient de l'ordre de  $10^{16} \text{ m}^{-2}$  dislocations. Les défauts ponctuels (lacunes et interstitiels), très mobiles à température ambiante, ne prennent pas part à l'énergie stockée de manière significative.

De la déformation résulte un durcissement du matériau, et un stockage d'énergie élastique qui constitue la force motrice de la recristallisation. La valeur de l'énergie stockée est dépendante de la nature du matériau, de son énergie de fautes d'empilement, de la méthode et du taux de déformation, ou encore de la taille de grains. Les divers mécanismes - les plus importants pour les matériaux CFC sont le glissement des dislocations, le maclage et la formation de bandes de cisaillement - influent sur l'orientation des grains au cours de la déformation, impliquant l'apparition de composantes de texture.

### 3.2.1. Mécanismes de déformation

L'énergie de fautes d'empilement (SFE) des différents métaux et alliages dicte généralement les mécanismes mis en jeu lors d'une déformation, qui eux-mêmes déterminent les microstructures de déformation [171]. Une faute d'empilement est une perturbation de l'ordre dans l'empilement régulier des plans cristallographiques [172]. L'énergie associée  $\gamma_{SFE}$  caractérise la propension du matériau à les produire. Quelques valeurs sont présentées dans le Tableau I.5. Plus la SFE est faible, plus le matériau a tendance à former ces fautes d'empilement et à favoriser la dissociation d'une dislocation en deux imparfaites (dislocations partielles de Shockley) séparées par une bande de défaut [173]. Il emmagasine ainsi plus d'énergie élastique qu'un matériau à grande SFE. Ce paramètre dépend de la température : une faible température permet le maintien des défauts, et a tendance à diminuer la SFE.

Tableau I.5 : Valeurs approximatives de la SFE de quelques métaux et alliages. [152]

Matériau	$\gamma_{SFE}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	Matériau	$\gamma_{SFE}$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Aluminium	166	Cobalt (HCP ; CFC)	30 ; 15
Zinc	140	Argent	22
Nickel	128	Acier inoxydable 304	21
Cuivre	78	Laiton (70:30)	20

### Glissement des dislocations

Le mécanisme de glissement des dislocations prend place essentiellement lors de la déformation plastique des matériaux à SFE moyenne ou forte (tels ceux à gauche dans le Tableau I.5). Le glissement a lieu le long d'un système parmi les plus denses, à savoir les douze systèmes  $\{111\}\langle 110\rangle$  (structure CFC). D'autres systèmes peuvent être activés à haute température ou en imposant une forte déformation.

En situation de laminage, un grain est soumis à des forces selon la direction normale ( $\sigma_{ND}$ ) et de laminage ( $\sigma_{RD}$ ). Sur la Fig. I.30, seules les composantes de ces forces projetées selon le système de glissement activable (en bleu) induisent le glissement des dislocations dans le grain, à la condition d'atteindre les valeurs de cissons critiques résolues ( $\tau_{ND}$ ,  $\tau_{RD}$ ) exprimées selon la loi de Schmidt :

$$\tau_{ND} = \sigma_{ND} \cos(\chi_{ND}) \cos(\theta_{ND}) \quad (I.40)$$

$$\tau_{RD} = \sigma_{RD} \cos(\chi_{RD}) \cos(\theta_{RD}) \quad (I.41)$$

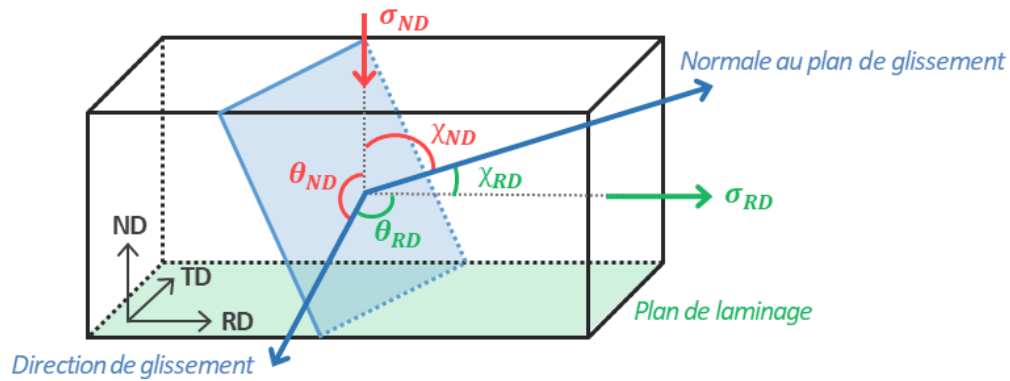


Fig. I.30 : Système de glissement lors d'un laminage à froid, d'après [174].

Pour une contrainte appliquée suffisante apparaissent au niveau microscopique des lignes de glissement parallèles, espacées de quelques dizaines de nanomètres. Celles-ci traduisent les marches résultantes du mouvement collectif des dislocations le long du plan cristallin [175].

D'autre part, sous l'effet de la contrainte, les dislocations enchevêtrées (Fig. I.31(a)) tendent à s'agencer en structures cellulaires faiblement désorientées ( $< 2^\circ$ ) à l'intérieur des grains (Fig. I.31(b)). Ces arrangements de dislocations peuvent donner lieu à des cellules avec des « murs » de dislocations diffus et sans symétrie particulière. Les cellules sont généralement équiaxes et mesurent entre 0.5 et 2  $\mu\text{m}$  de diamètre. Avec l'accroissement de la contrainte (taux de déformation  $\varepsilon$  entre 0.1 et 2, selon la  $T_F$  du matériau), les murs ont tendance à s'affiner et s'ordonner jusqu'à former des LAGB [176]. Selon la contrainte externe, chaque grain initie individuellement un processus de déformation, mais est aussi influencé par les grains voisins. La déformation intragranulaire n'est pas homogène, des bandes de déformations sont observées (Fig. I.31(c)) et chaque grain présente une grande dispersion d'orientation.

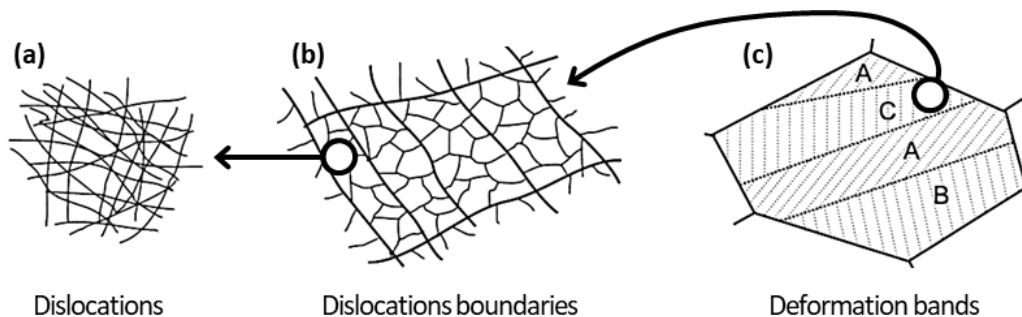


Fig. I.31 : Hiérarchie des microstructures dans un matériau métallique polycristallin déformé par un mécanisme de glissement dévié, avec (a) des dislocations enchevêtrées, (b) des cellules de dislocations et (c) des bandes de déformation. [176]

### Maclage mécanique et bandes de cisaillement

Le maclage mécanique (TWIP, *twinning-induced plasticity*) intervient généralement pour les matériaux à faible SFE (inférieure à 50  $\text{mJ/m}^2$  selon [177]), tels les métaux et alliages indiqués à droite dans le Tableau I.5 et les matériaux de structure hexagonale. Ce mécanisme peut aussi prendre place dans des nanograins ou pour des matériaux à plus forte SFE, à condition d'un fort taux de déformation

et d'une faible température lors du laminage. Le glissement dévié des dislocations est dans ces cas plus difficile, et le métal ne peut se déformer plastiquement qu'en enclenchant un maclage mécanique [152]. Aussi, l'agencement des dislocations en structures cellulaires n'a pas lieu. En revanche, la dissociation des dislocations et la création de dislocations partielles type  $\{111\} \langle 112 \rangle$  dans une structure CFC, est favorisée. Ces dernières inhibent le glissement normal des dislocations, et la formation de macles devient le mode de déformation majoritaire. Le maclage est donc dépendant de la contrainte appliquée, de la cristallographie de l'échantillon et de sa faculté à produire des fautes d'empilement.

La déformation du cobalt (matériau HC, faible SFE, rapport  $c/a$  proche de la valeur idéale  $\sqrt{8/3}$ ) opère par glissement, puis par maclage [178]. Le glissement ne perdure pas avec l'augmentation de la déformation car seuls trois systèmes de glissement  $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$  existent, insuffisant selon le prérequis de Taylor qui veut qu'une plasticité efficace nécessite au moins cinq systèmes. A température ambiante, le mode prédominant est le maclage selon le système  $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$ . Pour les matériaux CFC comme le nickel, les systèmes de maclage sont de type  $\{111\} \langle 112 \rangle$ . Le cobalt opère un maclage mécanique, tandis que le nickel macle en fait plutôt thermiquement.

Suite au maclage, le mouvement des dislocations est limité. Celles-ci sont contraintes de glisser selon un unique système possible, à savoir parallèlement aux plans des joints de macle dans un grain donné. Avec l'augmentation de la déformation dans ces circonstances, le plan de macle doit pivoter jusqu'à s'aligner avec le plan de laminage [179]. En reconsidérant la Fig. I.30, on obtient  $\theta_{ND} = \chi_{RD} = 90^\circ$ . Le calcul des cissions critiques résolues selon les équations (I.40) et (I.41) aboutit à :

$$\tau_{ND} = \tau_{RD} = 0 \quad (I.42)$$

Les cissions critiques résolues tendent à devenir nulle, et plus aucun système de glissement n'est alors favorable. A ce stade de la déformation se développent des instabilités géométriques qui provoquent l'apparition de bandes de cisaillement. Celles-ci sont parallèles à la direction transverse et orientées de  $\pm 35^\circ$  en moyenne par rapport au plan de laminage. Elles peuvent également être observées pour des matériaux à plus grande SFE, et sans l'intervention de maclage. Les bandes de cisaillement résultent là d'une incapacité du matériau à se déformer davantage lorsqu'une intense force de cisaillement perpendiculaire au plan de laminage est appliquée [152], [179].

### 3.2.2. Textures de déformation

Les textures traduisent une anisotropie microstructurale [180]. En influant sur l'anisotropie des propriétés physiques, elles peuvent jouer un rôle majeur en science des matériaux. Lors de la déformation par glissement ou maclage, certains cristaux se déforment sans que leurs orientations ne soient modifiées. Ces orientations sont majoritaires après une importante déformation. Les composantes de textures communément observées dans les métaux et alliages CFC sont recensées dans le Tableau I.6, et

représentées sur la figure de pôles  $\{111\}$  à la Fig. I.32. Les indices de Miller  $\{hkl\}$  et  $\langle uvw \rangle$  décrivent respectivement le plan parallèle au plan de laminage (RD-TD), et la direction parallèle à la direction de laminage (RD) de la composante en question.

Tableau I.6 : Composantes de texture communes aux matériaux CFC déformés. [152], [180], [164]

Nom		Indices de Miller	
β	S	●	$\{1\ 2\ 3\} \langle 6\ 3\ \bar{4} \rangle$
	Copper (Cu)	▲	$\{1\ 1\ 2\} \langle 1\ 1\ \bar{1} \rangle$
	Brass (B)	◆	$\{1\ 1\ 0\} \langle \bar{1}\ 1\ 2 \rangle$
α	Goss	■	$\{1\ 1\ 0\} \langle 0\ 0\ 1 \rangle$
	Cube (C)	★	$\{0\ 0\ 1\} \langle 1\ 0\ 0 \rangle$
	Taylor		$\{4\ 4\ 11\} \langle 11\ 11\ \bar{8} \rangle$
	Cube twin (C <sup>T</sup> )		$\{1\ 2\ 2\} \langle 2\ 1\ 2 \rangle$

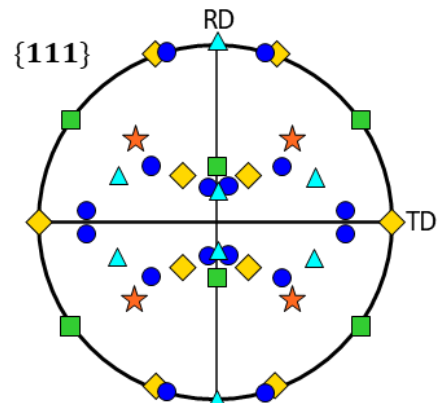


Fig. I.32 : Figure de pôle  $\{111\}$  avec la représentation des composantes de texture d'intérêt.

Les matériaux CFC déformés par laminage à froid peuvent présenter deux types de texture, à savoir la texture type laiton (*brass-type texture*) et la texture type cuivre (*copper-type texture*). La notion de fibre a été introduite pour mieux décrire les textures rencontrées. Il s'agit d'une gamme d'orientations préférentielles liées par une opération de rotation autour d'un axe commun. La texture type laiton correspond à la fibre  $\alpha$  ( $\langle 110 \rangle \parallel \text{ND}$ ) principalement constituée des composantes B et Goss. La texture type cuivre s'accorde avec la fibre  $\beta$  composée des orientations S, Cu et B [181]. D'autres orientations peuvent être observées : l'orientation Cube (plus considérée comme une texture de recristallisation [180], mais présente en petite quantité notamment dans la texture type cuivre [174], [182]), l'orientation Cube twin (qui présente un large chevauchement avec l'orientation S [164]) et l'orientation Taylor [180].

Etant donné que la SFE du matériau contrôle largement le mode de déformation, la SFE influence de même la texture de déformation. Plusieurs auteurs ont fait le choix d'étudier les textures de laminage des alliages Ni-Co, motivés par la possibilité d'étudier une large gamme de SFE [36], [183], [184]. En effet, le nickel, matériau avec une relativement forte SFE, présente une texture après laminage proche de celle du cuivre déformé (fibre  $\beta$ ). En y ajoutant du cobalt, la SFE chute sévèrement de façon linéaire, en passant d'une valeur de  $\gamma_{SFE} \sim 130 \text{ mJ/m}^2$  pour Ni pur, à  $\sim 15 \text{ mJ/m}^2$  pour Ni-60Co.

L'impact de l'ajout de cobalt sur la texture de laminage, après une sévère déformation de 95 %, est visible à la Fig. I.33. Jusqu'à 30 %m Co (Fig. I.33(a-d)), une texture type cuivre est visible sur la figure de pôles  $\{111\}$ . L'échantillon Ni-40Co (Fig. I.33(e)) affiche une texture de transition avec des orientations communes aux deux textures types. Enfin, l'échantillon Ni-60Co (Fig. I.33(f)) présente une texture de déformation type laiton.

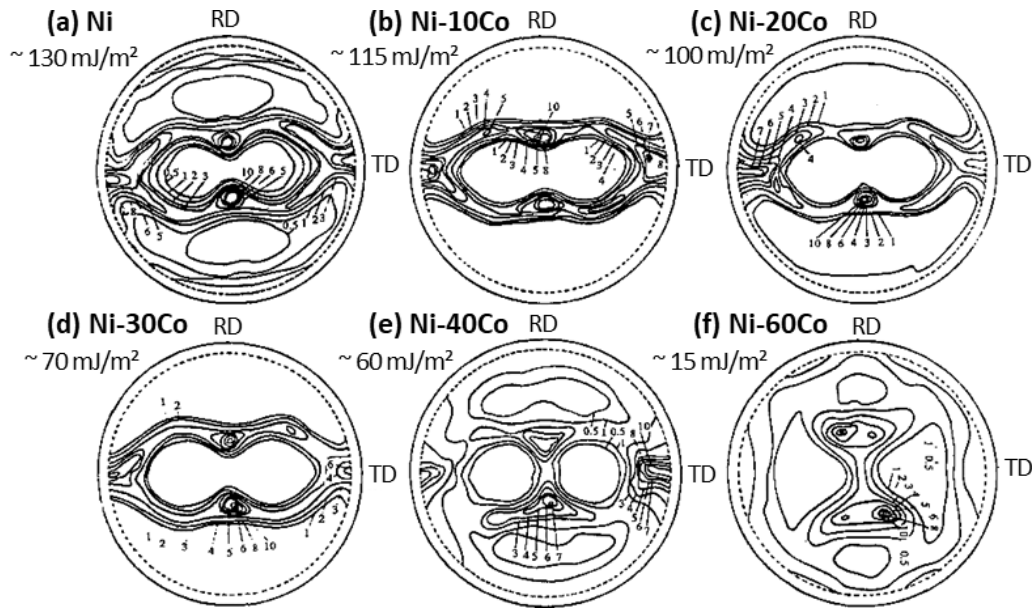


Fig. I.33 : Figures de pôles  $\{111\}$  qui permettent la visualisation des textures de laminage (taux de réduction de 95 %) des échantillons de structure CFC (a) Ni et (b-f) Ni-Co [183]. Les valeurs approximatives de SFE sont tirées des travaux de [36].

Madhavan et al. [36] ont analysé le rôle de la SFE et du taux de déformation sur les mécanismes qui génèrent les textures de déformation d'alliages Ni-Co. Trois comportements sont distingués :

- Les matériaux à forte SFE (Ni, Ni-20Co) adoptent un mécanisme de glissement des dislocations, mis en lumière par l'observation d'une grande fraction de LAGB. L'écart à l'orientation moyenne atteint  $25^\circ$  dans certains grains après 70 % de laminage, témoignant d'une activité croissante des dislocations qui donne lieu à d'importantes rotations du réseau cristallin. En résulte une texture type cuivre (avec les principales composantes S, Cu et B), qui se renforce avec l'augmentation de la déformation.
- L'échantillon Ni-40Co (SFE moyenne) manifeste une texture type cuivre jusqu'à un stade avancé de déformation (95 %), due au glissement des dislocations. Pour une réduction de section plus poussée, la fraction de la composante Cu décroît en faveur de la fibre  $\alpha$  ; la texture bascule vers une texture type lait. La transition coïncide avec une activité de maclage, et résulte surtout de l'apparition de bandes de cisaillement (orientées  $\langle 110 \rangle \parallel \text{ND}$ ) dans les grains orientés Cu. La théorie de Wassermann indique que le maclage (opération de rotation de  $60^\circ$  autour d'un axe  $\langle 111 \rangle$ ) généré préférentiellement dans les grains orientés Cu, aboutit à une orientation  $\{255\} \langle 511 \rangle$ . Une rotation supplémentaire de  $16^\circ$  autour de  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  par glissement donne lieu à une composante Goss, puis à une composante B s'il arrive une rotation complémentaire de  $35^\circ$  autour de  $\langle 011 \rangle$ .
- L'alliage Ni-60Co (faible SFE) affiche une texture type lait dès 10 % de déformation. Cependant, la faible et constante fraction de la composante Cu ( $\approx 1\%$ ) indique que la texture type lait ne se développe pas selon l'hypothèse de Wassermann. Le maclage est le mécanisme dominant dès les premiers stades de déformation. A partir de 70 % de réduction, une fibre  $\gamma$  ( $\langle 111 \rangle \parallel \text{ND}$ ) est visible. Elle coïncide avec la formation de bandes de cisaillement via le mécanisme d'alignement des plans de macles avec le plan de laminage. La texture finale résulte de l'activité cumulée de ces deux mécanismes.



### 3.3. Processus de recristallisation

Suite à une déformation plastique, la microstructure est thermodynamiquement instable du fait de l'importante densité de défauts et l'augmentation de l'énergie libre. De plus, les nanostructures peuvent parfois recristalliser à température ambiante [160]. Pour des matériaux irradiés, des mécanismes de restauration peuvent même prendre place à très basses températures (30 K) [185]. Dans la plupart des cas, la recristallisation est un processus thermiquement activé (typiquement lors d'un recuit à  $T \geq T_F/3$ ), qui permet le retrait, ou le réarrangement sous une configuration moins énergétique, des dislocations et interfaces présentes à l'état déformé. Le phénomène implique des évolutions microstructurales majeures, obéissant à des mécanismes de recristallisation et à une cinétique particulière [152]. On distingue la recristallisation continue où les sous-joints se désorientent progressivement jusqu'à former une nouvelle microstructure, à la recristallisation discontinue gouvernée par la germination et la croissance des grains. Le premier type de recristallisation s'applique aux matériaux ayant une forte SFE, et le second concerne ceux de moyenne/faible SFE [186], et nous intéresse plus particulièrement.

#### 3.3.1. Etapes du processus de recuit

Lors du processus de recuit d'un métal déformé, plusieurs étapes peuvent intervenir, à savoir la restauration, la recristallisation et la croissance des grains, schématiquement illustrées Fig. I.34.

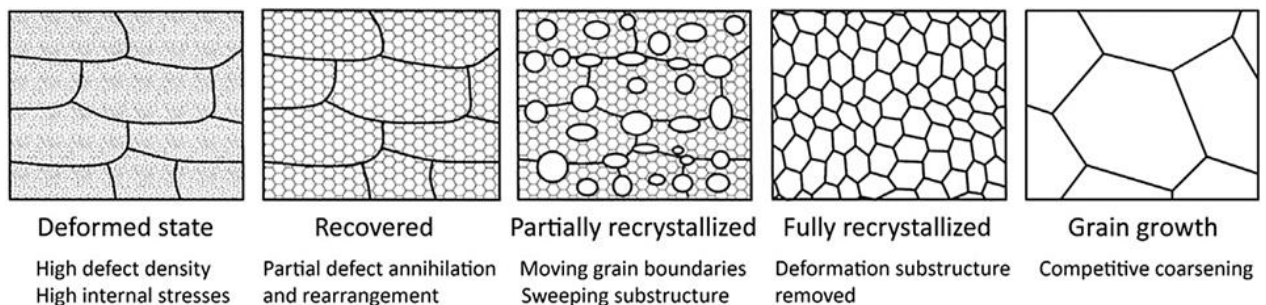


Fig. I.34 : Illustrations des étapes de restauration, recristallisation et croissance des grains qui prennent place avec l'augmentation de la température ou du temps, à partir d'un matériau déformé. [187]

- La restauration constitue généralement la première étape du recuit, car elle intervient pour une température relativement basse et/ou un court temps de maintien. Une diminution de la densité de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) et un réarrangement des dislocations (polygonisation, création de LAGB) ont lieu, mais la structure des grains n'est pas modifiée. A ce stade, le matériau a relâché une partie de l'énergie élastique emmagasinée (dans la mesure où cela ne demandait pas un mouvement des HAGB), mais ses propriétés mécaniques ne sont que peu impactées. L'aptitude à la restauration est intimement liée à la SFE du métal. Une faible SFE favorise la création de dislocations partielles qui entravent les processus de montée et de glissement des dislocations, responsables de la restauration. Au contraire, ces mécanismes sont encouragés pour une grande SFE [152].



- L'étape de recristallisation intervient généralement pour des températures et/ou temps de recuit supérieurs. Doherty et al. [188] proposent une définition de la recristallisation partagée par plusieurs auteurs. Il s'agit de l'émergence d'une nouvelle structure de grains par la formation et la migration des HAGB (dont la désorientation est supérieure à 10-15 °) grâce à la force motrice que représente l'énergie stockée lors de la déformation. Ce processus est essentiel puisqu'il sert d'une part à retrouver la ductilité du matériau durci par une déformation, et d'autre part à contrôler la microstructure à travers la taille, la forme et l'orientation des grains. Dans la première moitié du XXe siècle, des « lois » ont été énoncées qui ont le mérite de décrire avec les mains nombre d'observations expérimentales [168]. Parmi elles : « une déformation minimum est nécessaire pour provoquer la recristallisation », « plus le taux de déformation est petit, plus la température requise pour causer la recristallisation est importante » ou encore « plus la taille de grains initiale est grande, plus le taux de déformation à froid doit être important pour une température et un temps de recuit équivalent ».

La recristallisation est classiquement décrite par les étapes de germination et de croissance des germes. Il s'agit d'une transformation de Gibbs I [188]. Humphreys [189] définit la germination comme l'étape de création d'un petit volume cristallin, relativement sans défauts, qui présente une interface (partielle ou complète) de type HAGB avec la matrice déformée. La croissance consiste ensuite en la migration du joint, pilotée par sa mobilité et la pression motrice. La microstructure du matériau déformé est ainsi progressivement remplacée par de nouveaux grains. Une énergie critique  $\Delta G^*$  (I.43) est nécessaire pour former un germe stable (de taille supérieure à une taille critique) avec un angle  $\theta$  entre lui et une interface telle qu'un joint de grains. La germination hétérogène entraîne une diminution de l'énergie libre  $\Delta G_V$  proportionnelle au volume du germe.

$$\Delta G^* = \alpha \left( \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \right) f(\cos\theta) \quad (I.43)$$

Avec  $\gamma$  l'énergie interfaciale entre structures ancienne et nouvelle,  $\alpha$  lié à la géométrie du germe, et  $f(\cos\theta)$  relatif à la forme de l'interface (souvent entre 0,1 et 0,5). Le taux de formation de nouveaux grains dépend de  $\Delta G^*$  et de la densité atomique. Selon la relation (I.43), l'orientation des nouveaux grains ne peut pas être indépendante de celle des grains déformés. Si c'était le cas, l'énergie critique  $\Delta G^*$  serait de l'ordre de  $10^8 kT$  (assumant  $\gamma_{HAGB} \approx 0.5 \text{ J.m}^{-2}$  et  $\Delta G_V \approx 10^6 \text{ J.m}^{-3}$ ), trop élevée pour que des grains totalement nouveaux puissent apparaître, même à une température  $T > 0.5 T_F$  [188].

- Enfin, la croissance des grains se rapporte à la migration des nouveaux joints de grains, en direction du centre de leur courbure. Cela diminue l'énergie associée à la surface totale des joints de grains [190]. Une loi stipule qu'un « chauffage poursuivi après une recristallisation complète cause l'accroissement de la taille de grains ». Un abaissement de l'énergie est engendré par la réduction de l'aire totale de joints de grains, et la force motrice n'a donc plus de rapport avec la préalable déformation du matériau. La croissance des grains est normale si elle est homogène, ou anormale (recristallisation secondaire) lorsque la taille de quelques grains seulement devient largement supérieure à la taille de grains moyenne.

### 3.3.2. Relation JMAK

La relation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), établie à la fin des années 1930, est utilisée pour décrire le phénomène de recristallisation et déterminer sa cinétique. On explique ici la théorie du modèle en se basant sur les écrits de Humphrey et Hatherly [152]. Le modèle postule une distribution aléatoire des sites de germination, et les vitesses constantes de création de germes  $\dot{N}$  et de leur croissance  $\dot{G}$ , à une température donnée. Pour déterminer la fraction recristallisée  $X_V$  en fonction du temps, le modèle utilise le concept d'une fraction recristallisée étendue  $X_{Vext}$ . Il s'agit d'une fraction recristallisée en partie fictive, dans la situation hypothétique où de nouveaux germes apparaîtraient à la fois dans les phases déformées et recristallisées. On considère  $dN_{ext}$  la somme des germes réels ( $dN$ ) et fictifs ( $\dot{N} dt X_V$ ), qui apparaissent dans un intervalle de temps  $dt$ , soit :

$$dN_{ext} = \dot{N} dt = dN + \dot{N} dt X_V \quad (1.44)$$

Pour un temps d'incubation inférieur à  $t$ , un volume  $V$  est recristallisé. Chaque germe est considéré croître de façon constante à la vitesse  $\dot{G}$  dans les trois directions de l'espace, avec un facteur de forme  $\alpha$ , sans être gêné par le volume déjà recristallisé.

$$V = \alpha (\dot{G} t)^3 \quad (1.45)$$

La fraction recristallisée étendue  $X_{Vext}$  s'exprime ainsi :

$$X_{Vext} = \int_0^t V dN_{ext} = \alpha \dot{G}^3 \dot{N} \int_0^t t^3 dt = \frac{\alpha \dot{G}^3 \dot{N} t^4}{4} \quad (1.46)$$

Or, la fraction recristallisée  $dX_V$  réellement formée en un intervalle de temps  $dt$ , équivaut à :

$$dX_V = dX_{Vext} (1 - X_V) \quad (1.47)$$

où  $(1 - X_V)$  exprime la fraction non recristallisée. En intégrant, on aboutit à une expression de  $X_{Vext}$  qui fait intervenir la fraction réellement recristallisée  $X_V$  (équation (1.49)).

$$dX_{Vext} = \frac{dX_V}{(1 - X_V)} \quad (1.48)$$

$$X_{Vext} = \int_0^{X_V} \frac{1}{(1 - X_V)} dX_V = \ln\left(\frac{1}{1 - X_V}\right) \quad (1.49)$$

Finalement, la fraction réellement recristallisée s'écrit telle que :

$$X_V = 1 - \exp(-X_{Vext}) = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha \dot{G}^3 \dot{N} t^4}{4}\right) \quad (1.50)$$

Il vient la relation JMAK sous sa forme courante, à travers l'équation (1.51).

$$X_V = 1 - \exp(-B t^n) \quad (1.51)$$

La Fig. I.35(a) présente la courbe typique d'une cinétique de recristallisation lors d'un recuit isotherme ( $X_V = f(\log(t))$ ). La sigmoïde traduit un temps d'incubation relatif à la germination avant une rapide augmentation de  $X_V$ , puis un ralentissement dû à la croissance des grains.

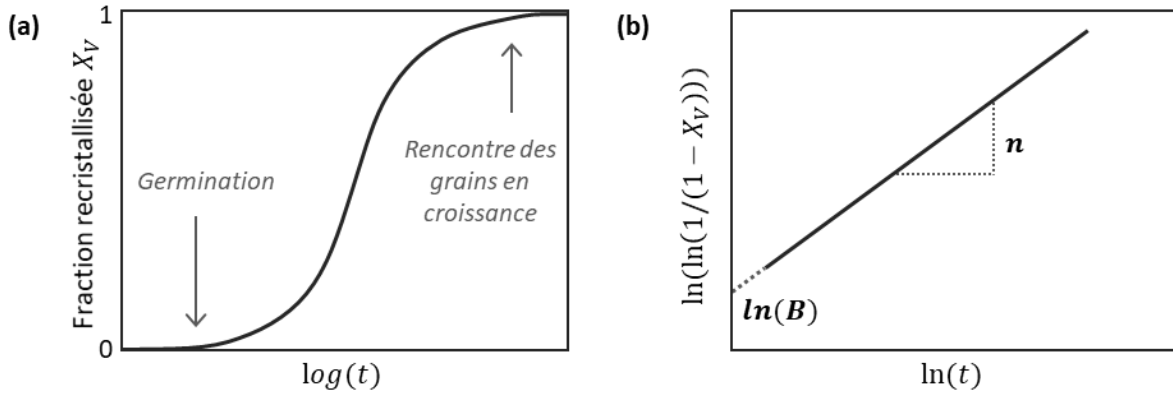


Fig. I.35 : Représentation graphique (a) typique d'une cinétique de recristallisation lors d'un recuit isotherme, (b) sous une forme qui permet la détermination des coefficients de la relation JMAK. [174]

Après réarrangement, l'équation (I.51) se réécrit sous la forme (I.52) ci-dessous. Ainsi, le tracé de  $\ln(\ln(1/(1-X_V))) = f(\ln(t))$  dessine une droite (Fig. I.35(b)) qui permet la déduction graphique du coefficient  $n$  à travers la valeur de la pente, et du coefficient  $B$  avec l'ordonnée à l'origine.

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-X_V}\right)\right) = n \ln(t) + \ln(B) \quad (I.52)$$

Si  $\dot{N}$  est constant et la croissance s'effectue dans les trois directions de l'espace, le coefficient  $n$  est égal à 4. Cependant, si le taux de germination n'est pas constant (s'il décroît rapidement),  $n$  est compris entre 3 et 4. De façon analogue, pour une croissance selon une ou deux dimensions, le coefficient serait respectivement compris entre 1 et 2, et entre 2 et 3 [152]. Cependant, la valeur de  $n$  déterminée expérimentalement n'est pas nécessairement en bon accord avec la théorie. Matsui et al. [191] ont montré sur du fer pur que la valeur expérimentale de  $n$  est moindre que celle attendue d'après une analyse microstructurale en trois dimensions. Ils suggèrent que l'interaction entre la restauration et la recristallisation en est la cause. La restauration a un effet retardateur sur la recristallisation puisque qu'elle engendre une diminution de la force motrice nécessaire [192], [193].

Une analyse EBSD permet d'observer expérimentalement le phénomène, à travers les cartographies KAM (*Kernel average misorientation*) montrant la désorientation locale entre pixels voisins [192]. La Fig. I.36 expose l'évolution microstructurale de tantale déformé par compression au cours de deux recuits successifs à 1050 °C (TT1 et TT2, avec un maintien à température de 0 s et 10 s respectivement). Suite au TT1, certains grains montrent localement des zones visiblement restaurées avec un KAM < 1 ° (ciblées par des cercles rouges). Avec moins d'énergie stockée, ces grains ont plus de mal à recristalliser au cours du TT2, et la valeur du KAM reste importante dans ces zones.

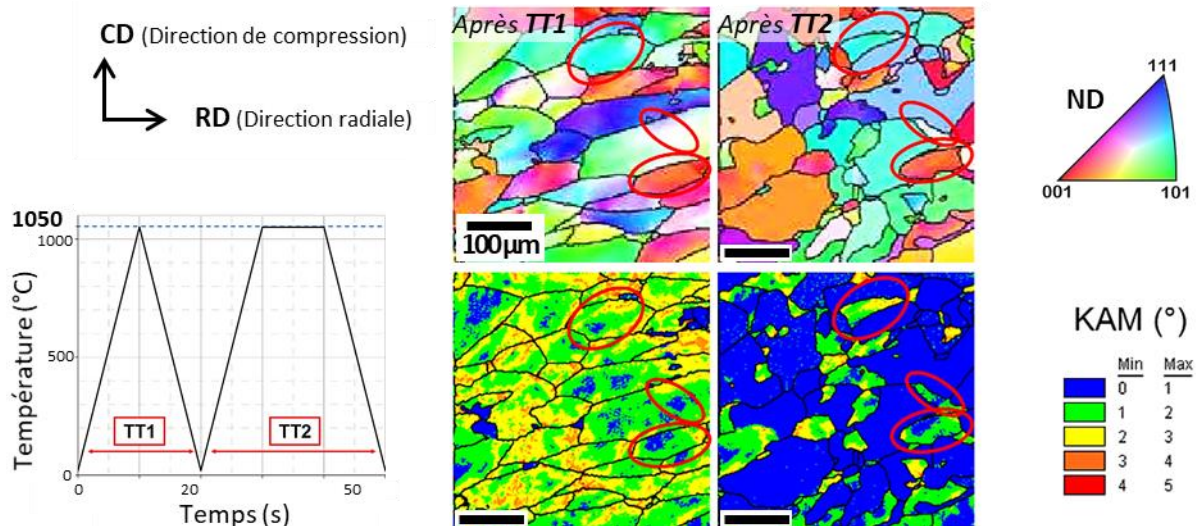


Fig. I.36 : Résultats EBSD (IPF et KAM) qui montrent la subsistance de zones de la matrice déformée du fait de la restauration, dans un échantillon de Ta initialement déformé par compression puis recuit à 1050 °C à deux reprises (TT1 et TT2) [192].

D'autre part, Li et al. [164] mesurent une valeur de  $n$  entre 2,4 et 2,1 pour du nickel sévèrement déformé et recristallisé à basse température (300 °C). Selon eux, cet écart à la prédiction d'Avrami est souvent synonyme d'une distribution non aléatoire des sites de nucléation, ce que ne prévoit pas la théorie qui postule initialement une distribution homogène des germes. Finalement, la restauration et la germination non aléatoire sont deux causes d'une sous-estimation expérimentale de la valeur de  $n$ .

### 3.3.3. Mécanismes de recristallisation

Les mécanismes liés à la recristallisation de matériaux métalliques déformés plastiquement sont dépendants de leur SFE, du niveau de déformation et de l'énergie stockée, ainsi que des paramètres de recuit. La compréhension du développement de caractéristiques microstructurales telles la taille de grains ou les textures de recristallisation nécessite l'étude de ces mécanismes [189].

#### Croissance anormale des sous-joints

Lorsqu'un mécanisme de restauration est à l'œuvre, les dislocations, qui peuvent être arrangées en cellules (Fig. I.37(a)), s'arrangent de façon à former des sous-joints de grains (Fig. I.37(b)). Ces sous-joints, ou HAGB, migrent sous l'effet d'un gradient d'orientation. Plus ce dernier est marqué, plus la mobilité des sous-joints est importante.



Fig. I.37 : Schémas du processus de nucléation à partir de la restauration de cellules de dislocations. [189]

Finalement, un LAGB devient un HAGB après avoir acquis assez de désorientation lors de sa migration, et le germe (N sur Fig. I.37(c)) est formé. Ce mécanisme requiert une restauration suffisante pour initialement former les LAGB, et un important gradient d'orientation. C'est le cas au niveau d'une bande de transition, dont un exemple sur un échantillon d'aluminium est révélé par EBSD en Fig. I.38.

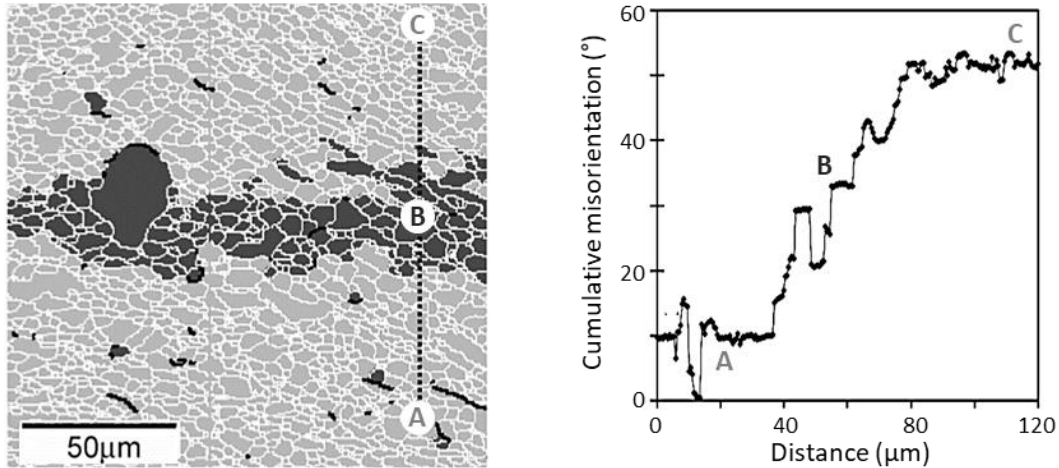


Fig. I.38 : Analyse EBSD d'un échantillon Al laminé et recuit. La région B est une bande de transition, lieu de recristallisation privilégié. La migration des LAGB (joints en blanc) entraîne la formation de HAGB (joints en noir). [189]

En zone B (gris foncé), les grains ont une orientation Cube  $\{001\} \langle 100 \rangle$  (tolérance de  $15^\circ$ ) et font la transition entre les zones A et C, où la désorientation cumulée excède  $40^\circ$ . La recristallisation se produit préférentiellement dans la bande de transition où la mobilité des LAGB est importante, créant facilement des HAGB. L'orientation des grains recristallisés est donc liée à celle des grains déformés. L'orientation Cube présente aussi une faible énergie. Cela induit une restauration rapide et des sous-grains de relativement grande taille. La migration est favorisée à la frontière de la bande de transition, et engendre le développement d'une texture Cube dans l'ensemble de la matrice recristallisée. La situation est d'autant plus privilégiée que les grains adjacents ont une orientation S  $\{123\} \langle 63\bar{4} \rangle$  avec une énergie importante. Le joint qui existe alors (angle d'environ  $40^\circ$  autour de  $\langle 111 \rangle$ ) est très mobile.

### SIBM (*strain induced grain boundary migration*)

La nucléation peut aussi se produire à partir de joints HAGB préexistants. La migration des joints de grains due à la déformation (SIBM) est le mécanisme schématisé Fig. I.39.

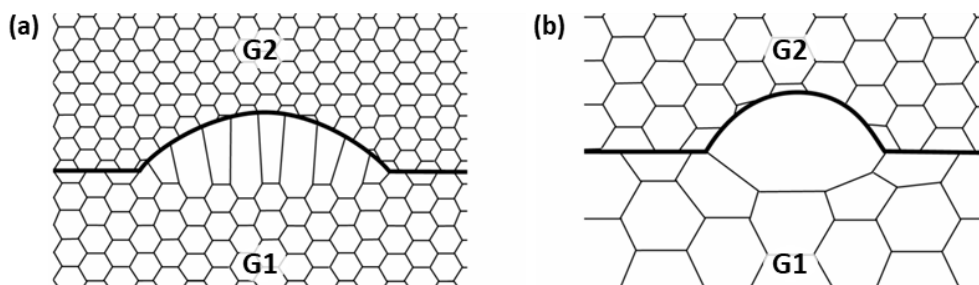


Fig. I.39 : Schémas du mécanisme SIBM dans les cas (a) de multiples sous-joints adjacents et (b) d'un unique sous-joint. [189]



Ce mécanisme est généralement utilisé pour décrire le processus de germination au sein des matériaux monophasés [174]. Le joint de grains entre deux cristaux d'énergie différente ( $E_{G1} < E_{G2}$ ) a tendance à migrer vers le grain de plus forte énergie (G2). Le joint laisse alors derrière lui une zone où la quantité de dislocations est réduite dans le cas de la migration d'un HAGB adjacent à plusieurs LAGB (Fig. I.39(a)), voire rendue nulle si le HAGB est adjacent à un unique LAGB (Fig. I.39(b)) [152]. Un germe est né. Les microstructures préalablement bien restaurées ont davantage tendance à promouvoir un mécanisme SIBM avec sous-joint unique. A l'inverse, un matériau avec des dislocations enchevêtrées ou des grains avec des énergies stockées diverses, préféreront le mécanisme SIBM à sous-joints multiples, générant parfois de larges fronts de migration (plusieurs centaines de microns) [189]. La texture de la matrice déformée est là encore en lien avec l'orientation des grains recristallisés.

Beck et Sperry [190] font partis des premiers à avoir observé ce phénomène en 1950, sur un échantillon Al laminé à froid. La Fig. I.40 rend compte, par superposition d'images, de la migration d'un HAGB initialement en position 1 jusqu'à la position 5 après un court recuit de 32 s à 500 °C. La surface qui en résulte affiche une orientation très proche du grain A, et une absence de déformation mesurée par DRX. La germination du grain C dans le grain A a lieu simultanément, après un temps d'incubation de 25 s. Les auteurs qualifient le mécanisme SIBM comme un type de recristallisation qui n'induit pas de germination classique, au sens où la surface recristallisée n'est pas entièrement clôturée par un HAGB<sup>5</sup> au milieu d'une matrice déformée d'orientation différente.

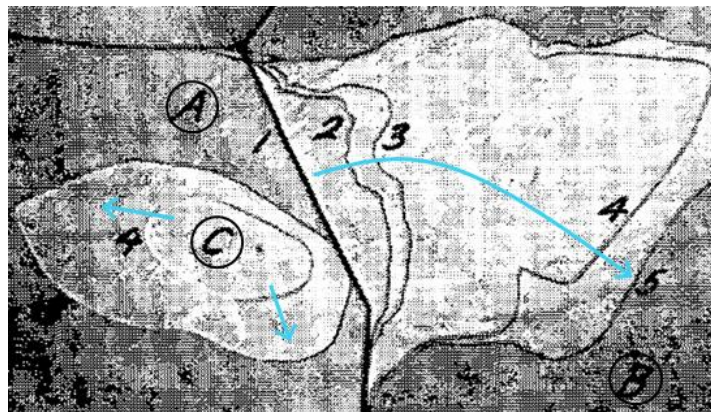


Fig. I.40 : Superposition des microstructures d'un échantillon Al (1) laminé avec une réduction de surface de 40 %, puis recuit à 500 °C après (2) 5 s, (3) 10 s, (4) 25 s, (5) 32 s. Les flèches bleues aident à visualiser la croissance du grain A aux dépens du grain B induite par la déformation (SIBM), ainsi que la croissance du grain C à partir d'un nouveau germe dans A. [190]

La migration SIBM est le mécanisme prépondérant pour les matériaux avec une relativement forte SFE (comme Al) faiblement déformés jusqu'à un taux de 20-40 % [194].

<sup>5</sup> Il est tout de même possible de considérer qu'il y a émergence de nouveaux germes, si l'on considère la définition plus récente de Li et al. [164] qui caractérise un germe viable comme une région contenant un petit nombre de désorientations et dont au moins un tiers du périmètre constitue un HAGB.

Wu et al. [195] observent aussi l'intervention du mécanisme SIBM pour un échantillon Cu (la SFE est moindre que pour Al ou Ni). Le mécanisme SIBM opère plutôt au cours d'un recuit à température modérée ( $\leq 600$  °C) sur un échantillon ayant préalablement subi une faible déformation (réduction en compression  $< 15$  %). Selon Gerber et al. [182], le mécanisme SIBM est effectivement prépondérant pour une déformation modérée de Cu, mais peut aussi s'imposer de nouveau pour de très fortes déformations. Enfin, ce mécanisme est le plus efficace quant à l'optimisation de la GBCD [195], [196]. En effet, la création de joints CSL, et particulièrement de joints de macle cohérents, est favorisée.

### Maclage thermique

La formation de joints de macle de recuit est généralement observée lors du traitement thermique d'un matériau avec une faible à moyenne SFE, préalablement déformé. La technique est utilisée dans le domaine de l'ingénierie des joints de grains pour incorporer un réseau de joints de faibles énergies, type joint de macle, et affaiblir le réseau initial d'HAGB [137], [174]. S'il existe plusieurs modèles pour expliquer le phénomène de maclage thermique, le mécanisme par accident de croissance est majoritairement soutenu [197]. En 1951, Fullman et Fisher [198] avancent qu'un joint de macle se forme généralement au niveau d'une jonction triple, lors de la migration de deux joints de grains, à l'image de la croissance du grain A sur la Fig. I.41. Cela permet au système de minimiser l'énergie interfaciale. Le joint de macle (en vert) formé entre les deux joints de grains mobiles (en gras), engendre la création de nouvelles interfaces (en gris) qui tendent à décroître l'énergie globale des joints par unité de surface.

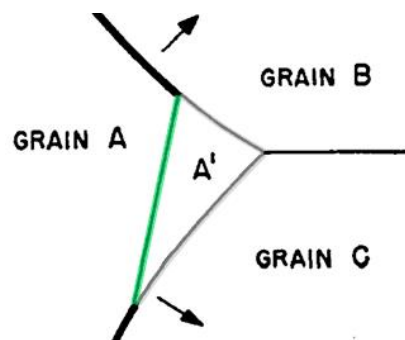


Fig. I.41 : Formation d'une macle A' lors de la migration des HAGB entre les grains A et B et les grains A et C (croissance du grain A). Un joint de macle cohérent (en vert) et des joints de grains d'énergie moindre  $\gamma_{A'B}$  et  $\gamma_{A'C}$  (en gris) en comparaison des précédentes sections d'énergie  $\gamma_{AB}$  et  $\gamma_{AC}$  sont créés. [198]

Sur le même principe, Gleiter [199] propose un mécanisme qui met en jeu le réarrangement atomique lors de la diffusion des atomes d'un grain A à un grain B. Considérant un matériau de structure CFC, les atomes viennent s'empiler de façon compacte selon des plans (111) dans le grain en expansion. Deux alternatives sont possibles. Les atomes peuvent s'arranger en continuant la séquence initiale d'empilement (type  $\dots abcabc \dots$ ), et permettre ainsi la croissance du grain B. L'autre option consiste en la création d'une faute d'empilement, qui conduit à établir une séquence  $\dots abc bac \dots$  où  $b$  représente le plan du joint de macle cohérent.

Dans une maille CFC, il y a quatre directions type  $\langle 111 \rangle$  soit autant de systèmes de maclage possibles. Quand la direction de croissance des grains est une direction  $\langle 111 \rangle$ , la probabilité de créer des fautes d'empilement est plus forte, conduisant à davantage de macles [174].

A la différence des deux mécanismes évoqués précédemment (croissance anormale des sous-joints et SIBM), le maclage permet l'émergence d'orientations inédites. Par exemple, Gerber et al. [182] ont observé deux comportements distincts lors du recuit d'échantillons Cu déformés par laminage à froid avec des réductions de 70 % et 90 %. Les résultats EBSD sont présentés Fig. I.42.

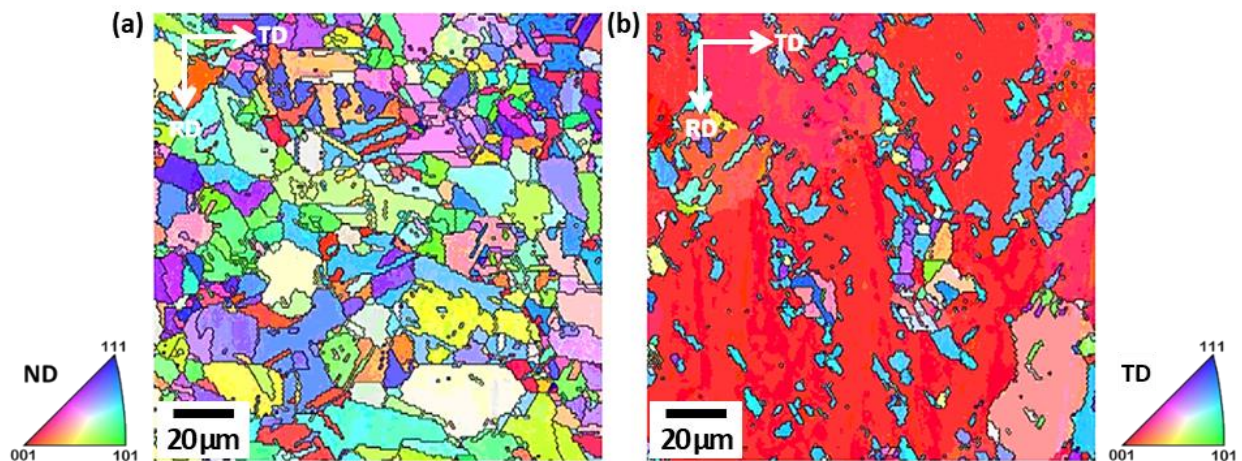


Fig. I.42 : Distributions des orientations (cartographies IPF) mesurés par EBSD après recristallisation d'échantillons Cu préalablement déformés (a) de 70 % et (b) de 90 % par laminage à froid. [182]

Dans les deux cas, les zones avec le plus d'énergie élastique emmagasinée lors de la déformation (avec les orientations S, Cu et B) disparaissent rapidement au cours du recuit. Toutefois, l'échantillon déformé de 70 % présente tout à la fois une germination uniforme dans ces zones (initiée au niveau des joints de grains par croissance de cellules de dislocations), une restauration (mineure) des grains orientés selon une texture Cube, et du maclage. Cela aboutit à une orientation aléatoire des grains (Fig. I.42(a)). Au contraire, l'échantillon fortement déformé de 90 % recristallise rapidement, selon le mécanisme SIBM qui provoque la croissance des grains d'orientation Cube majoritairement restaurés, conduisant finalement à une forte texture Cube (Fig. I.42(b)).

Par mesures DRX, les auteurs observent une restauration de la composante Cube au cours même de la déformation ; les grains orientés Cube affichent une densité de dislocations moindre à 90 % de déformation qu'à 70 %. Au contraire, toutes les autres composantes de texture durcissent avec l'augmentation du taux de déformation. Le gradient d'énergie élastique stockée est donc plus conséquent pour le matériau le plus déformé, supérieur à une valeur critique qui permet la domination du mécanisme de migration des joints de grains sur celui de la germination intergranulaire.



## 4. Conclusions

Les alliages Ni-Co s'inscrivent dans la famille des alliages de nickel, matériaux passivables à usages particuliers. Ils sont préférés aux aciers inoxydables, notamment en milieux chlorurés, car moins sensible à la corrosion par piqûres [11].

Ces alliages binaires ne présentent aucun intermétallique. Ils forment une solution solide, de structure CFC sur la majeure partie du diagramme de phase. Seuls les alliages avec plus de 64 % Co présentent une phase HC stable, en dessous de la température de transition structurale [23]. Selon la composition et la structure cristalline, différentes propriétés sont mises en avant [22]. L'ajout de cobalt dans le nickel permet d'améliorer les propriétés magnétiques et thermiques de systèmes électroniques et électromécaniques. La mise en solution du cobalt participe au durcissement de l'alliage, et permet une importante résistance en traction, une bonne ductilité, et des propriétés tribologiques intéressantes. D'autre part, les propriétés électrocatalytiques des alliages Ni-Co sont attractives, notamment pour la production d'hydrogène. Leurs propriétés en corrosion sont aussi intéressantes, bien que l'on note une dégradation de la résistance à la corrosion en milieu chloruré lorsque le taux de cobalt augmente. De par leur résistance face à l'usure et la corrosion, ils sont adaptés à des utilisations habituellement pourvues par les revêtements au chrome, notamment dans le domaine aéronautique. On cherche à remplacer ces revêtements dangereux et polluants par des matériaux plus respectueux comme les alliages Ni-Co, ou Ni-Co-P, qui, s'ils ne sont pas inoffensifs pour la santé et l'environnement, sont moins risqués [63].

Les quelques auteurs qui étudient les alliages Ni-Co optent majoritairement pour une synthèse par voie électrochimique, comme l'électrodéposition [34], [86], [89], [90]. L'étude de matériaux Ni-Co modèles élaborés par fusion par induction permettra d'enrichir les connaissances sur les caractéristiques microstructurales et les propriétés en corrosion de ces alliages, et de déterminer l'impact de la technique de synthèse en comparant avec l'alliage industriel électroformé et la littérature.

L'élaboration des matériaux modèles implique une étape de déformation par laminage à froid et une étape de recristallisation. Les processus de déformation et de recristallisation des matériaux CFC font l'objet de beaucoup d'études. L'énergie de fautes d'empilement (SFE) est un facteur important qui détermine le mécanisme de déformation. Les alliages Ni-Co sont en ce sens des matériaux d'étude intéressants. Le nickel se déforme suivant le mécanisme de glissement des dislocations du fait d'une SFE assez importante, ce qui lui confère une texture de déformation type cuivre. L'ajout de cobalt dans l'alliage provoque une baisse importante de la SFE, et un mécanisme de maclage se met en place progressivement, aboutissant à une texture type laiton après déformation [36]. Le processus de recristallisation fait également intervenir différents mécanismes qui dépendent de la SFE du matériau, et du taux de déformation imposé au préalable. Ce travail cherchera à déterminer la cinétique de recristallisation et le mécanisme qui intervient lors du recuit de l'alliage Ni-20Co modèle (Chapitre III).

De plus, le traitement thermomécanique induit une modification importante des paramètres microstructuraux - taille de grains, orientation des grains, type et distribution des joints de grains, présence de déformations résiduelles - qui impactent les propriétés en corrosion. L'influence de la taille de grains sur la résistance en corrosion est complexe. L'aptitude à la passivation est déterminante pour que l'affinement des grains soit bénéfique. Cependant, la nanostructuration est dommageable si le milieu électrolytique ne permet pas au métal de créer une barrière oxydée protectrice. Le cobalt se comporte bien selon ce précepte [111]. Il a par contre été rapporté un comportement inverse pour le nickel passif qui peut afficher une moindre résistance à la corrosion avec l'affinement des grains [131]. Il semblerait cependant que cet effet soit davantage dû à une contamination au soufre lors de la synthèse qu'à un réel effet de taille de grains [60]. A notre connaissance, il n'y a pas d'étude qui traite de l'effet de la taille de grains sur les propriétés en corrosion d'alliages Ni-Co. Le présent travail cherchera à étudier ce point sur l'alliage Ni-20Co en comparant échantillons modèle et industriel, et cherchera plus largement à déterminer l'influence des autres paramètres microstructuraux (orientation cristallographique, nature des joints, déformation) à travers les différents états métallurgiques des alliages modèles (Chapitre IV).

Enfin, la littérature rapporte peu d'études sur les propriétés en corrosion et sur la passivation des alliages Ni-Co, mais davantage sur les métaux purs Ni et Co. Le nickel est un métal résistant en corrosion qui forme un film passif duplex  $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  sur une large gamme de pH. De façon similaire, le cobalt peut former un film duplex  $\text{CoO}/\text{Co}(\text{OH})_2$ , mais seulement en milieu basique. Néanmoins, on ignore la nature et la structure du film passif qui se forme sur un alliage Ni-Co. La présence d'un film passif freine considérablement la dissolution anodique, en limitant le transport de matière et le transport de charge entre électrode et électrolyte [200]. Ces processus de diffusion et de migration sont influencés par la nature, les propriétés électrochimiques et le caractère semi-conducteur du film, que nous étudierons au Chapitre V.



---

# CHAPITRE II.

## Techniques expérimentales

---

*Ce deuxième chapitre vise à décrire les procédés et méthodologies expérimentales mis en œuvre pour l'élaboration, la caractérisation microstructurale et mécanique, et les mesures des propriétés électrochimiques du Ni, du Co et de leurs alliages.*

<b>1. Technique d'élaboration des matériaux modèles .....</b>	<b>61</b>
<b>1.1. Fusion par induction.....</b>	<b>61</b>
<b>1.2. Procédé thermo-mécanique .....</b>	<b>63</b>
<b>2. Caractérisation des échantillons .....</b>	<b>64</b>
<b>2.1. Mesures de microdureté.....</b>	<b>64</b>
<b>2.2. Analyses structurales .....</b>	<b>65</b>
2.2.1. Mesures par diffraction des rayons X.....	65
2.2.2. Investigation de la microstructure .....	65
Observations par microscopie optique.....	65
Analyses par EBSD.....	65
<b>2.3. Mesures électrochimiques.....</b>	<b>69</b>
2.3.1. Montage expérimental.....	70
2.3.2. Techniques électrochimiques.....	71
Mesures de polarisation potentiodynamique.....	71
Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	73
Mesures de Mott-Schottky.....	76

# 1. Technique d'élaboration des matériaux modèles

Tel qu'indiqué dans l'introduction du manuscrit, ce travail est motivé par l'étude d'un alliage utilisé dans l'industrie aéronautique, de composition Ni-20Co. Ce dernier, avec une taille de grains nanométrique, est fabriqué par électroformage. L'objectif a d'abord été d'élaborer une gamme d'alliages Ni-Co dits « modèles », à grains de taille micrométrique et orientés aléatoirement, pour étudier d'une part l'influence du taux de cobalt, et d'autre part celle de la taille de grains. Pour ce faire, la synthèse métallurgique a été effectuée en trois étapes :

- la fusion par chauffage inductif de métaux purs,
- la déformation par laminage à froid,
- et pour finir, un recuit de recristallisation.

## 1.1. Fusion par induction

Les matériaux modèles ont été élaborés lors d'un séjour de deux semaines en mars 2018 au laboratoire ICMPE (Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est) de Thiais, par Loïc Perrière, responsable de la plateforme d'élaboration métallurgique au sein de l'équipe MCMC (Métaux et Céramiques à Microstructures Contrôlées) dirigée par Ivan Guillot. La fusion par induction est une technique relativement simple à mettre en œuvre pour un alliage binaire Ni-Co, avec deux métaux aux températures de fusion proches. Ce procédé d'élaboration permet de conserver le haut niveau de pureté des matériaux bruts, contrairement à l'électrodéposition où des impuretés (soufre, carbone) peuvent être introduites via la présence d'additifs dans le bain et conduire à une modification des propriétés [60].

Le choix a été fait d'élaborer six matériaux : Ni, Ni-20Co, Ni-50Co, Ni-70Co, Ni-90Co et Co (fractions molaires). Le travail de thèse a essentiellement porté sur les trois premières compositions qualifiées riches nickel, gamme dans laquelle se trouve la composition d'intérêt Ni-20Co.

Les métaux purs, sous forme de pellets, ont été fournis par la société Neyco©, avec une pureté supérieure à 99.95 %. La technique consiste à placer le/les métal(aux) pur(s) dans les proportions souhaitées au sein d'un creuset en cuivre (Fig. II.1(b)). L'ensemble est mis sous vide avant d'être placé sous flux d'hélium. Une bobine, reliée à un générateur, est mise en place autour du creuset. Le passage d'un courant alternatif de haute fréquence <sup>6</sup> fourni par le générateur, avec une puissance de l'ordre de 20 à 25 kW, permet la production de champs magnétiques perpendiculaires (représentés par les grandes flèches vertes sur la Fig. II.1(a)). Ceux-ci sont responsables de la création de courants de Foucault au sein des métaux conducteurs placés dans le creuset. Le court-circuit ainsi créé va, par effet Joule, conduire à l'échauffement des métaux (Fig. II.1(c)), puis en quelques instants à leur fusion (Fig. II.1(d)).

---

<sup>6</sup> La fréquence s'adapte automatiquement selon les dimensions du creuset. Plus le volume à chauffer est petit, plus la fréquence est élevée, et inversement.

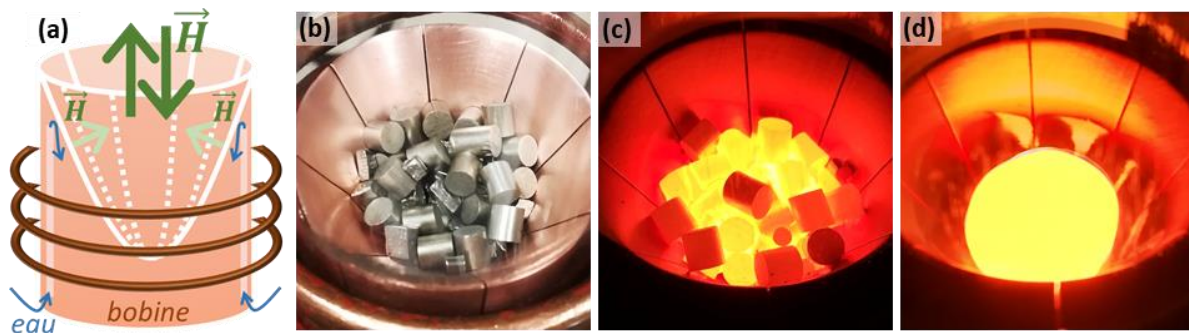


Fig. II.1 : (a) Schéma du creuset en cuivre avec les flèches qui indiquent les différents champs magnétiques. (b) Les métaux purs sont placés au centre du creuset, (c) sont chauffés pas effet inductif (d) avant d'entrer en fusion formant une boule d'alliage liquide.

Le creuset en cuivre est composé de huit secteurs, chacun étant refroidi par un circuit d'eau. Il adopte une géométrie « en tulipe » avec des bords orientés à  $45^\circ$ . Une boucle de courant est générée au sein de chaque secteur, produisant des champs magnétiques perpendiculaires (petites flèches vertes sur la Fig. II.1(a)). Les métaux entrent en fusion et forment une « boule » d'alliage liquide en lévitation grâce à ces champs magnétiques. Ceux-ci permettent d'atteindre des températures plus élevées, bien au-dessus de la température de fusion, et d'obtenir des métaux plus fluides. Ils permettent aussi une importante convection, et finalement l'obtention d'un mélange homogène. La boule d'alliage est ensuite refroidie rapidement, en abaissant brutalement la puissance du courant électrique imposé.

Après deux fusions successives pour un mélange optimal, une dernière fusion est réalisée dans un autre creuset, équipé cette fois d'un dispositif de coulée dans une lingotière. Celui-ci possède un fond amovible grâce à un piston cylindrique en cuivre (visible en position normale et relevé à la Fig. II.2(a)) dont la section supérieure est préalablement recouverte de nitrure de bore, matériau réfractaire (de couleur blanche), pour éviter que l'échantillon n'accroche.

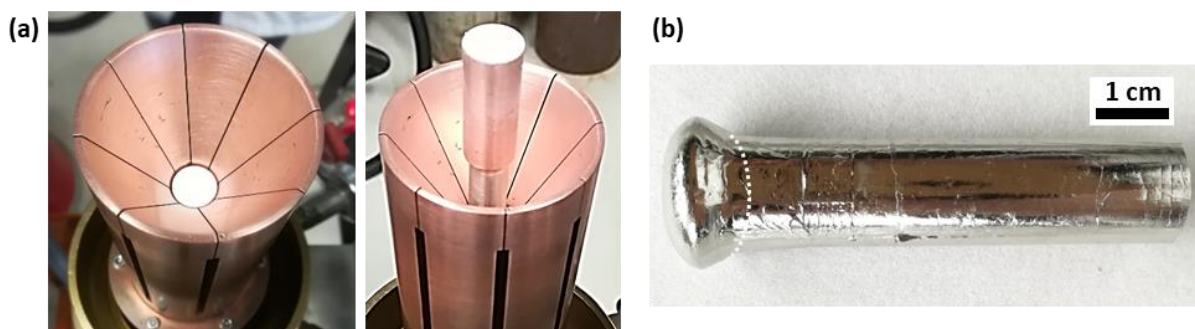


Fig. II.2 : (a) Second creuset en cuivre avec un fond amovible utilisé pour effectuer la coulée. (b) Barreau d'alliage Ni-20Co obtenu après coulée, avec la retassure délimitée par une ligne en pointillés.

Le processus de fusion est le même jusqu'au moment du refroidissement où le piston est tiré manuellement vers le bas, en abaissement simultanément la puissance. Par gravitation, l'alliage liquide solidifie sous la forme d'un barreau (Fig. II.2(b)). La masselotte au sommet du barreau se charge d'accueillir la retassure, porosité due à la densification lors de la solidification. Une fois la masselotte retirée, un barreau cylindrique est obtenu, mesurant 12.65 mm de diamètre, et  $45 \pm 5$  mm de long.

## 1.2. Procédé thermo-mécanique

Afin d'obtenir une microstructure homogène pour les matériaux aux compositions d'intérêt, les barreaux Ni, Ni-20Co et Ni-50Co ont été déformés plastiquement par laminage à froid, avant de subir un recuit de recristallisation. Préalablement, chaque barreau cylindrique a été usiné par fraisage pour produire deux faces planes parallèles, permettant de guider le barreau dans le laminoir. Le principe consiste à entraîner le barreau entre deux cylindres lubrifiés qui appliquent à la fois une force de compression radiale (selon la direction normale ND) et une extension longitudinale dans la direction de laminage (RD) [169]. La Fig. II.3 présente les directions d'intérêt pour l'échantillon laminé.

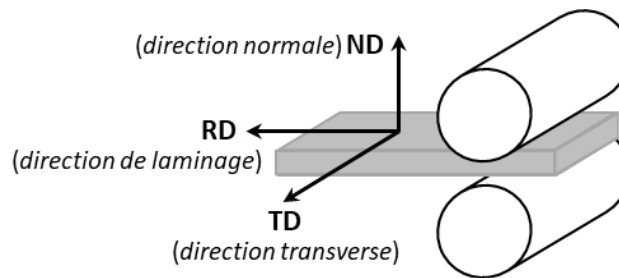


Fig. II.3 : Repère des directions de laminage (RD), normale (ND), et transverse (TD) pour un échantillon laminé.

Après plusieurs passages en réduisant progressivement la distance entre les cylindres, il résulte une réduction de section conséquente de 86 %. Un ruban métallique mesurant  $1.1 \pm 0.1$  mm d'épaisseur,  $15.0 \pm 0.5$  mm de large, et  $28 \pm 3$  cm de long est obtenu. Chaque ruban a ensuite été débité en carrés de  $15 \times 15$  mm<sup>2</sup>, constituant des échantillons de taille adaptée pour la cellule électrochimique.

Ce procédé de mise en forme produit l'écrouissage des matériaux, et l'introduction d'un niveau d'énergie potentielle élastique important qui constitue la force motrice du processus de recristallisation [152]. Pour cela, un traitement thermique est effectué à 850 °C pendant 225 min dans un four sous vide (approximativement à  $10^{-6}$  mbar, pour éviter l'oxydation des matériaux) avant un refroidissement, selon le cycle thermique présenté en Fig. II.4.

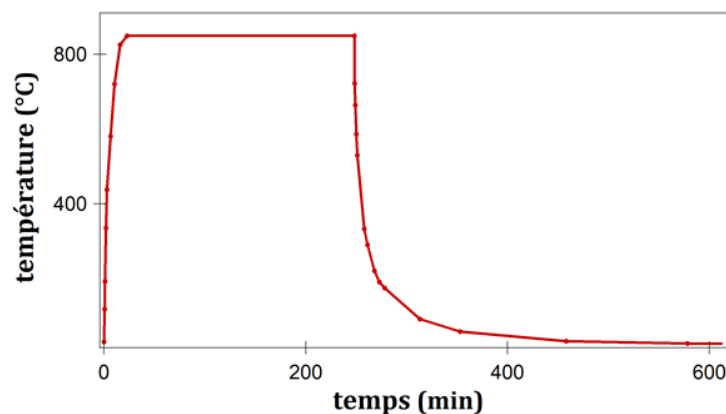


Fig. II.4 : Cycle thermique du recuit de recristallisation des échantillons modèles.



## 2. Caractérisation des échantillons

Chaque analyse nécessite un état de surface particulier. Pour les mesures de microdureté et de diffraction des rayons X, le polissage des échantillons est relativement grossier, effectué à l'aide de papiers SiC de grades successifs en terminant par un papier #1200 (qui équivaut à une granulométrie de 15  $\mu\text{m}$  selon la norme FEPA). Les échantillons destinés à être mis en cellule de corrosion sont polis plus finement jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ , en utilisant une pâte diamantée. Enfin, un même polissage fin, suivi d'une préparation par électropolissage<sup>7</sup>, est réalisée pour les observations par EBSD.

### 2.1. Mesures de microdureté

Les propriétés mécaniques des échantillons ont été évaluées par mesures de microdureté Vickers (HV). Les essais ont été menés sur un microduromètre Clemex, avec une pointe en diamant de forme pyramidale à base carrée. L'angle entre deux faces vaut 136°. L'empreinte laissée sur l'échantillon est caractérisée par deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  (exemple en Fig. II.5(a)), à partir desquelles le calcul de HV est réalisé.  $F$  correspond à la force appliquée (en N), et  $g$  à l'accélération terrestre (9.806  $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ). La masse appliquée sur la pointe a été fixée à 500 g, après essais, pendant un temps de 13 s.

$$HV = \frac{2 F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{g \left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2} \quad (\text{II.1})$$

Pour contrôler l'homogénéité d'un échantillon, des cartographies de dureté ont été effectuées, comprenant au moins 49 indentations pour couvrir l'ensemble de la surface. Une valeur moyenne de la dureté est obtenue, représentative de l'échantillon. La Fig. II.5(b) présente le résultat pour un échantillon Ni-20Co recristallisé. La dureté moyenne vaut 106 HV. La dispersion des valeurs, de 8 HV, est faible, traduisant l'homogénéité de l'échantillon.

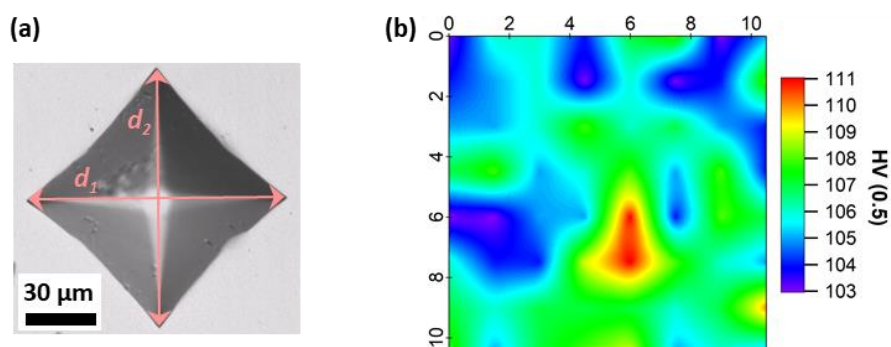


Fig. II.5 : (a) Empreinte de microdureté Vickers obtenue sur un échantillon Ni-20Co recristallisé, et (b) cartographie du même échantillon tenant compte de 64 points de mesure.

<sup>7</sup> L'électropolissage est réalisé avec un appareil Struers Lectropol-5 et une solution d'acide perchlorique, d'éthanol et de 2-butoxyéthanol, en imposant un potentiel de 20 V pendant 20 s.

## 2.2. Analyses structurales

### 2.2.1. Mesures par diffraction des rayons X

Afin de confirmer les structures cristallines des échantillons, et étudier leur texture, des mesures par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées par Stéphanie Gascoin au laboratoire CRISMAT. L'appareil est un diffractomètre X'pert Pro MPD PANalytical avec une radiation Co-K $\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.789 \text{ \AA}$  (et  $\lambda_{K\alpha 2} = 1.79289 \text{ \AA}$ ). L'anode Co est plus adaptée que l'anode Cu, car elle permet de limiter le phénomène de fluorescence du cobalt contenu dans les échantillons alliés, responsable du bruit de fond [201].

Le principe consiste à envoyer un faisceau monochromatique de photons X sur les atomes de l'échantillon cristallin, afin qu'ils renvoient des ondes électromagnétiques par diffusion élastique. Comme la longueur d'onde des RX est du même ordre de grandeur que les distances entre atomes, il se produit des interférences [201]. Les directions déterminées par l'angle  $\theta$  renvoient à des familles de plans  $\{hkl\}$  pour lesquelles les interférences sont constructives, et sont décrites par la formule de Bragg :

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

Avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire entre les plans d'une même famille,  $\theta$  le demi-angle de déviation entre faisceaux incident et diffusé,  $n$  l'ordre de diffraction ( $n = 1$ ), et  $\lambda$  la longueur d'onde des RX.

Tous les diffractogrammes ont été réalisés selon le même mode opératoire, en balayant entre  $20^\circ$  et  $120^\circ$ , sur un temps fixe de 2 h. Les intensités des pics de diffraction sont donc comparables.

### 2.2.2. Investigation de la microstructure

#### Observations par microscopie optique

L'observation microstructurale est menée à l'aide d'un microscope optique à platine inverse Olympus GX71. Pour observer la microstructure générale, les échantillons sont polis ( $1 \mu\text{m}$ ) puis attaqués à l'aide d'une solution acide. Le réactif Marble, composé de 10 g de  $\text{CuSO}_4$ , 50 mL de  $\text{HCl}$  et 50 mL d'eau, est utilisé pour mener l'attaque.

#### Analyses par EBSD

La diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) est une technique associée au microscope électronique à balayage (MEB) qui donne accès à l'orientation cristallographique des grains. Elle renseigne également sur divers paramètres microstructuraux tels que la taille de grains, la distribution de la nature des joints de grains, la microtexture et la présence de contraintes internes.

Le principe de l'EBSD repose sur l'exploitation des lignes de Kikuchi, mises en évidence en 1928 [202]. La Fig. II.6(a) schématise un faisceau d'électrons focalisé en un point de l'échantillon. Les

électrons sondent un volume (poire de pénétration) avant d'être réémis. Ceux de plus hautes énergies sont rétrodiffusés, réémis de façon quasi-élastique. Une partie d'entre eux sont diffractés en condition de Bragg, donnant lieu à des cônes de diffraction. Les bandes de Kikuchi résultent de l'intersection des cônes avec l'écran phosphorescent du détecteur (Fig. II.6(b)), qu'une caméra CCD vient ensuite imager.

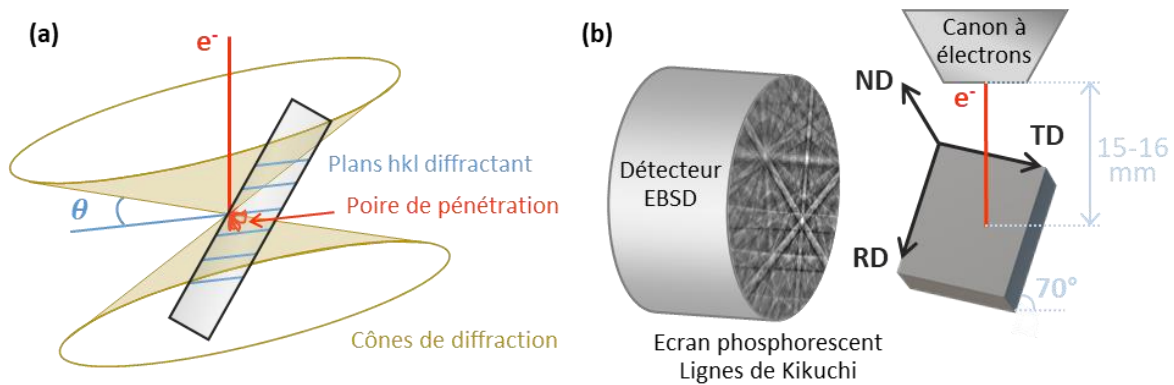


Fig. II.6 : Schémas (a) du phénomène de rétrodiffusion donnant lieu aux lignes de Kikuchi, et (b) de la configuration expérimentale d'un échantillon soumis à une analyse EBSD. Des lignes de Kikuchi sont visibles sur l'écran phosphorescent.

Pour optimiser le coefficient de rétrodiffusion, l'échantillon est tilté à  $70^\circ$ . Ainsi, la poire de pénétration est déformée de façon à être plus dense et proche de la surface. Lors de l'analyse EBSD, la surface de l'échantillon est scannée avec une longueur de pas donnée, afin d'acquérir les clichés de diffraction en chaque point d'analyse. Les clichés de Kikuchi sont composés de bandes, chacune correspondant à une famille de plans  $\{hkl\}$ . Chaque cliché est indexé par le logiciel d'acquisition en comparant avec une base de données, avec un indice de confiance défini.

### Mode opératoire

Les échantillons sont d'abord électropolés et collés à la laque d'argent sur un support MEB. Les conditions opératoires sont les suivantes : tension d'accélération à 15 kV, ouverture du diaphragme de  $120\ \mu\text{m}$ , distance de travail comprise entre 15 et 16 mm. Le temps d'exposition est au minimum de 10 ms, et peut être augmenté jusqu'à 50 ms pour optimiser la qualité des clichés. La résolution est fixée à  $160 \times 120$  et  $320 \times 240$  pour les échantillons recristallisés et déformés, respectivement. La longueur du pas de scan est choisie pour être environ dix fois moindre que la taille de grains moyenne des échantillons recristallisés, et fixée à  $0.6\ \mu\text{m}$ . Les analyses sont menées avec le système QUANTAX EBSD (Bruker). Une fois les données acquises, elles sont traitées à l'aide du logiciel OIM® analysis 6×64. Un nettoyage basique est réalisé par la méthode de dilatation des grains, avec un angle de tolérance de  $5^\circ$  et une taille de grains minimale de 5 pixels.

### Evaluation de la distribution des plans

Pour décrire les microstructures et les orientations cristallographiques, il est nécessaire d'établir une relation entre le repère cristallin et le repère macroscopique de l'échantillon.

Compte tenu de toutes les symétries du cristal pour un système cubique, le triangle standard à la Fig. II.7 est suffisant pour visualiser toutes les orientations possibles.

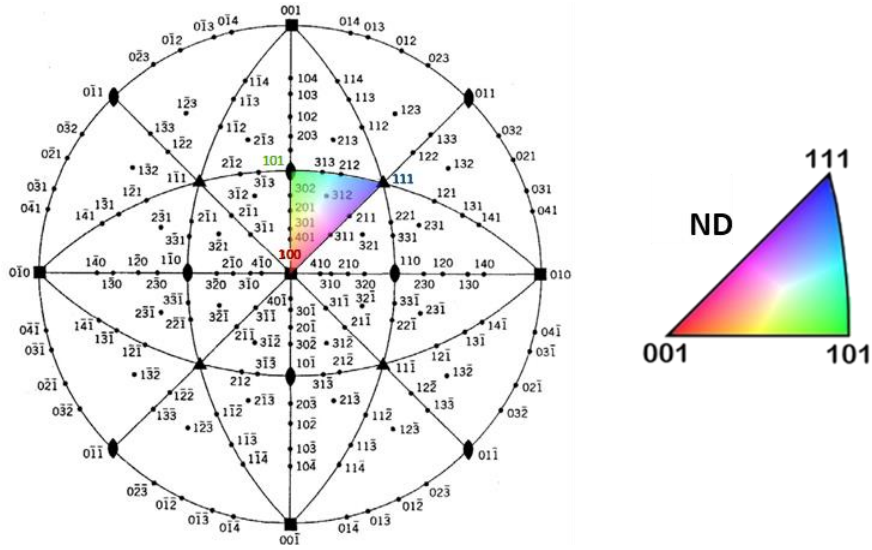


Fig. II.7 : Projections stéréographiques d'une structure cubique orientée (100) et obtention du triangle standard.

La cartographie de distribution des plans (IPF, *inverse pole figure*) permet une vue globale de la microstructure avec l'indication des orientations des grains, en leur assignant une couleur. L'orientation est définie par rapport à un axe du repère de l'échantillon (ND, RD ou TD). La direction de référence pour une cartographie IPF est précisée à côté du triangle standard. Si la direction de référence est ND, un grain coloré en bleu est orienté de telle sorte que les directions  $\langle 111 \rangle$  sont parallèles à ND.

Evaluation de la texture

La figure de pôles (PF, *pole figure*) consiste à représenter le cristal dans le référentiel échantillon. Il s'agit d'une sphère de référence comprenant les trois vecteurs de base du référentiel d'un échantillon ayant subi un traitement de laminage : ND, TD et RD. La construction d'une PF nécessite la projection stéréographique des pôles d'intérêts dans la sphère de référence. Pour un système cubique, seules les directions normales aux plans  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  sont généralement considérées. Le principe d'obtention de la PF  $\{100\}$  pour un cristal cubique d'orientation quelconque [203] est en Fig. II.8.

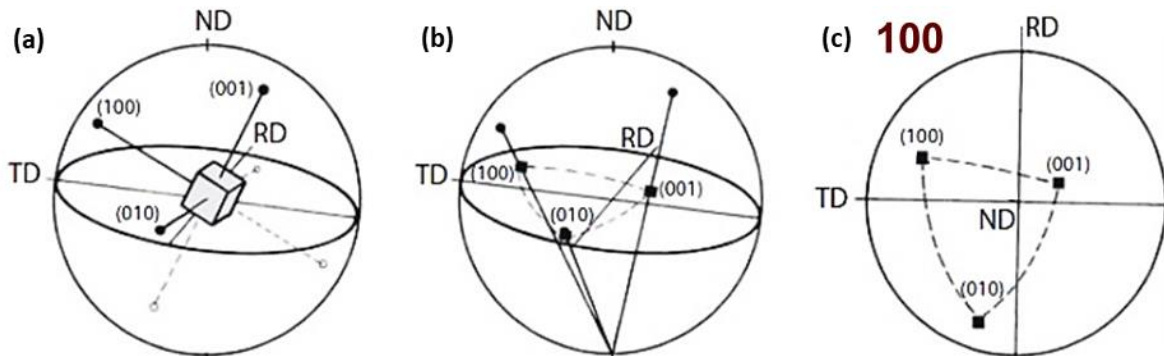


Fig. II.8 : Présentation de la PF  $\{100\}$  d'un cristal cubique. (a) Cristal placé au centre de la sphère de référence et indications des pôles  $\langle 100 \rangle$ ; (b) projection des pôles dans le plan équatorial; (c) visualisation de la PF  $\{100\}$  (plan équatorial « mis à plat ») [203].

La maille cubique est placée au centre de la sphère de référence, les pôles  $\{100\}$  sont identifiés puis projetés. La visualisation en deux dimensions du plan équatorial constitue la PF  $\{100\}$ .

La PF affiche la projection des orientations de tous les grains analysés. Aussi certains points se recouvrent. Une échelle d'intensité (réalisée par la méthode « *Harmonic Series Expansion* ») permet alors la quantification des orientations et la détermination éventuelle d'une microtexture marquée.

### Evaluation de l'état de déformation

Les mesures réalisées par EBSD donnent accès aux désorientations introduites lorsqu'on déforme un matériau. Ces désorientations sont le signe de contraintes internes. Les cartographies de distribution d'indice de qualité (IQ), en nuances de gris, permettent une observation de l'écroissage local dans la microstructure [204]. Le paramètre IQ renvoie effectivement à la qualité de diffraction, ou au niveau de détection des lignes de Kikuchi par rapport au bruit de fond. Un faible IQ est donc synonyme de distorsion du réseau cristallin qui implique un niveau d'énergie élastique plus élevé, et se traduit par un gris plus foncé sur la cartographie. Deux outils complémentaires sont largement utilisés pour avoir accès à l'état de déformation des matériaux : le GOS et le KAM.

### *GOS (grain orientation spread)*

Le paramètre GOS mesure la dispersion d'orientations à l'échelle du grain. La valeur du GOS représente de la densité de dislocations géométriquement nécessaires qui permettent d'accommoder la déformation, et renvoie donc à l'état de déformation de l'échantillon [186].

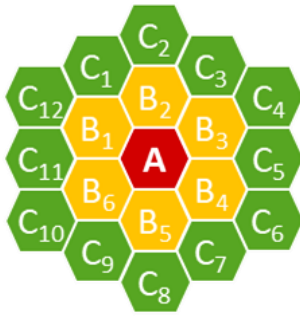
Considérons un grain donné constitué de  $N$  pixels nommés  $A$  : le logiciel calcule l'orientation moyenne  $\bar{g}$  du grain, comme la somme des orientations de chaque pixel. Puis il calcule la désorientation  $g^A$  entre chacun des pixels et  $\bar{g}$ , en prenant l'angle minimal grâce au terme  $h_i$  (élément de symétrie). Le paramètre GOS est finalement considéré comme la moyenne de toutes les désorientations  $g^A$ .

$$GOS = \frac{1}{N} \sum_{A=1}^N \left\{ \min \left[ \cos^{-1} \left( \frac{\text{trace}[\bar{g}(h_i g^A) - 1]}{2} \right) \right] \right\} \quad (\text{II.3})$$

Il est d'usage de considérer un grain avec un GOS inférieur à  $1^\circ$  comme étant recristallisé, tandis qu'un GOS supérieur à  $1^\circ$  décrit un état déformé [197], bien que soit aussi mentionné une valeur de GOS égale à  $3^\circ$  comme étant appropriée pour distinguer les deux états [205].

### *KAM (Kernel average misorientation)*

Le paramètre KAM permet de déterminer la désorientation locale, à l'échelle du pixel. Pour un pixel donné, l'angle de désorientation moyen entre lui et ses voisins à un rang choisi est déterminé. Considérons par exemple le pixel  $A$  sur la Fig. II.9, et une taille de Kernel définie par rapport aux deuxièmes voisins (pixels  $C$ ) : la désorientation entre le pixel  $A$  et le pixel  $C_n$  est notée  $\Delta g_{AC_n}$ .



$$\Delta g_A = \frac{1}{12} (\Delta g_{AC_1} + \Delta g_{AC_2} + \dots + \Delta g_{AC_{11}} + \Delta g_{AC_{12}}) \quad (\text{II.4})$$

Fig. II.9 : Représentation pixélisée pour définir le KAM du pixel A par rapport à ses 1<sup>ers</sup> voisins (B) ou ses 2<sup>èmes</sup> voisins (C).

Seuls les pixels en périphérie de la zone de Kernel ( $N^{\text{èmes}}$  voisins) sont pris en compte dans le calcul (avec l'option « *perimeter only* » que propose le logiciel OIM®). Le choix de la taille de la zone Kernel constitue un premier paramètre qui dépend du pas utilisé pour acquérir les données EBSD. Wang [174] dont la thèse porte sur les mécanismes de recristallisation d'alliages de nickel, recommande de suivre les indications récapitulées dans le Tableau II.1. Assumant une distribution homogène des dislocations, la désorientation cumulée est proportionnelle à l'unité de longueur considérée.

Tableau II.1 : Choix de la taille de zone de Kernel.

Pas d'acquisition ( $\mu\text{m}$ )	Taille de Kernel
0,05 - 0,2	3 <sup>èmes</sup> voisins
0,2 - 1	2 <sup>èmes</sup> voisins
> 1	1 <sup>ers</sup> voisins

La désorientation maximale est le second paramètre à prendre en compte. Les pixels dont la désorientation  $\Delta g_{AC_n}$  est supérieure à la limite tolérée sont exclus du calcul du KAM. Le choix se porte sur une limite de 15 ° lorsque l'on souhaite observer la désorientation due aux LAGB [174]. Nous définissons ici les LAGB comme des joints dont la désorientation est comprise entre 5 et 15 °.

### 2.3. Mesures électrochimiques

Afin d'évaluer les propriétés en corrosion des matériaux d'étude, des essais électrochimiques ont été réalisés. Avant chaque essai, l'échantillon est poli mécaniquement avec une pâte diamantée, puis nettoyé à l'éthanol quelques minutes aux ultrasons. Pour limiter la corrosion cavernueuse qui peut massivement prendre place sous le joint d'étanchéité, une couche de vernis à ongle du commerce est appliquée à la surface de l'échantillon, de manière à dessiner un cercle de diamètre légèrement inférieur au joint. La couche de vernis délimite donc la surface exposée à l'électrolyte lors de la mesure. Celle-ci est comprise entre 20 et 45 mm<sup>2</sup> pour l'ensemble des échantillons. Après un temps de séchage du vernis de 40 min, l'échantillon est placé dans la cellule et la mesure peut commencer.



### 2.3.1. Montage expérimental

Le dispositif électrochimique schématisé Fig. II.10 se compose d'une partie « électronique » pour contrôler les variables électriques à l'aide d'un potentiostat, et d'une partie « chimique » où ont lieu les réactions électrochimiques (électrodes, électrolyte). Le potentiostat (SP-150, Bio-Logic) est un appareil à très haute impédance d'entrée, constitué d'un premier circuit de consigne du potentiel (électromètre), et d'un second circuit pour le passage du courant et sa mesure (ampèremètre). Le logiciel EC-LAB (V10.02) permet de le contrôler. Le montage classique associe le potentiostat à une cellule électrochimique, constituée d'un contenant (250 mL) en verre et de trois électrodes : une électrode de travail (WE), une contre électrode (CE) et une électrode de référence (RE). Le rôle du potentiostat est d'apporter la puissance nécessaire à la cellule. En mode potentiostatique, on impose une différence de potentiel entre les électrodes de travail et de référence, afin d'enregistrer la réponse en courant <sup>8</sup>.

- L'électrode de travail constitue le matériau d'étude. Par convention, on enregistre l'intensité du courant  $I$  de la WE vers l'électrolyte. Lorsque  $I > 0$ , l'échantillon est principalement le siège d'une oxydation (cas illustré Fig. II.10(b)). Inversement, la réduction est prépondérante lorsque  $I < 0$ . Un disque de cuivre placé dans une plaque de téflon permet de faire le contact électrique et de fermer la cellule.

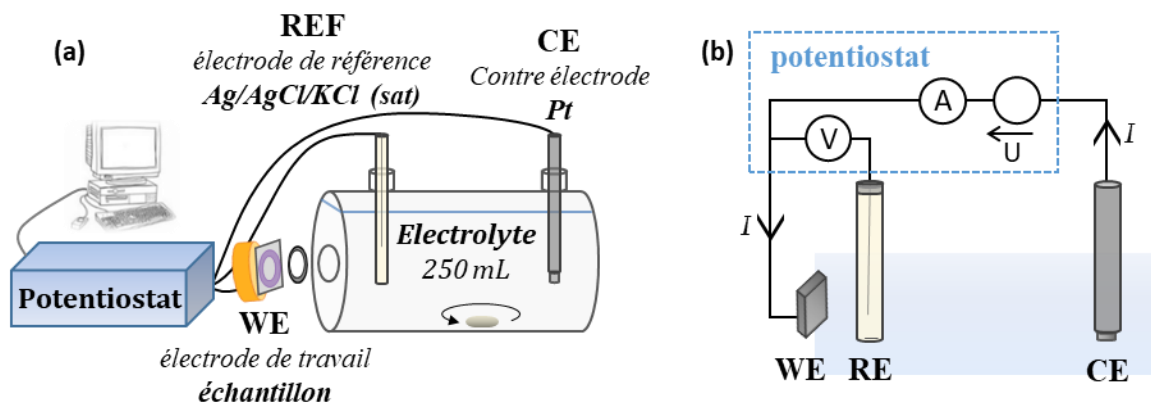


Fig. II.10 : (a) Schéma du montage expérimental électrochimique. (b) Circuit électrique simplifié : un courant anodique est généré par une force électromotrice  $U$  et circule entre la WE et la CE.

- La contre électrode est une électrode indicatrice chimiquement inerte qui sert à faire circuler le courant. Elle doit être idéalement polarisable (son potentiel doit pouvoir varier dans une large gamme sans qu'un fort courant ne passe à l'interface  $M/EI$ ). L'électrode ne doit donc pas s'oxyder facilement (ce pourquoi la grande majorité des métaux ne peuvent pas constituer une électrode indicatrice), doit présenter une bonne conductivité électronique, et ne pas bloquer le passage du courant (les métaux passifs ne conviennent donc pas non plus). La contre électrode utilisée ici est en platine.

<sup>8</sup> L'autre mode galvanostatique permet de contrôler  $I$  et de mesurer  $E$ . Les courbes galvanostatiques ne permettent pas une observation fine des plateaux et des maximums, mais elles peuvent être appropriées lorsqu'une grande variation de  $I$  est enregistrée pour une faible variation de  $E$  (pente  $dI/dE$  élevée).

- L'électrode de référence permet la mesure indirecte du potentiel d'électrode. Il s'agit d'une demi-pile dont la réaction est thermodynamiquement bien définie avec un potentiel constant. Elle doit être impolarisable pour que son potentiel ne soit pas modifié par le passage d'un courant. Le couple redox doit donc être rapide (ne pas admettre de surtension). Une telle électrode possède en son bout une jonction (fritté poreux) qui permet les échanges de charges tout en limitant la diffusion des espèces. Pour ne pas fausser la mesure du potentiel, l'électrode de référence doit être proche de l'échantillon afin de limiter la chute ohmique  $\Delta\varphi_{\Omega}$  due à la résistance de l'électrolyte entre les deux électrodes.

L'électrode de référence utilisée ici est une électrode Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>. Elle est constituée d'un fil d'argent, recouvert en partie de chlorure d'argent solide, immergée dans une solution de chlorure d'argent et de chlorure de potassium saturée. Le potentiel standard vaut  $E^{\circ}_{Ag/AgCl} = 0,222$  V vs SHE, d'après la réaction  $AgCl + e^{-} \leftrightarrow Ag + Cl^{-}$ . La concentration en ions Cl<sup>-</sup> étant constante (solution KCl saturée), la relation de Nernst permet de déduire le potentiel de l'électrode de référence à 25 °C.

$$E_{Ag/AgCl} = E^{\circ}_{Ag/AgCl} + 0,059 \log \frac{1}{[Cl^{-}]} = 0.195 \text{ V vs SHE} \quad (II.5)$$

Sauf autre indication, les potentiels seront toujours exprimés relatifs à une électrode Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>.

Deux électrolytes ont été utilisés au cours de ces travaux : NaCl 30 g/L (0.5 M, pH ≈ 6) et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M (pH ≈ 0.2). Les essais ont été menés à température ambiante, ouvert à l'air, avec une agitation magnétique modérée pour homogénéiser le milieu et négliger la diffusion des espèces en solution.

### 2.3.2. Techniques électrochimiques

Dans cette partie sont abordées les différentes techniques électrochimiques utilisées pour caractériser le comportement en corrosion des échantillons. Avant les mesures, une réduction cathodique est effectuée pour retirer électrochimiquement la couche d'oxyde qui se forme par exposition à l'air. La réduction est effectuée selon le protocole de Scherer et al. [14]. Ces auteurs ont comparé deux procédures de polarisation potentiostatique pour la réduction de la couche oxydée d'un échantillon Ni en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M : une polarisation à -0.6 V (vs Ag/AgCl) pendant 15 min, et une polarisation à -0.5 (ou à -0.4 V) pendant plus d'1 h. Les images STM in situ ne révèlent pas de différence notable sur la structure de la surface, et la première option est donc préférée.

#### Mesures de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique présentent l'évolution de la densité de courant  $J$  (ou du logarithme de  $J$ ) en fonction du potentiel  $E$  imposé. La densité de courant est calculée en tenant compte de la surface  $S$  exposée ( $J = I/S$ ). La représentation semi-logarithmique est notamment utilisée pour visualiser les pentes de Tafel. Un exemple, typique d'un matériau qui présente un caractère passif, est présenté Fig. II.11. La courbe expérimentale est finalement la somme de la courbe liée à la réduction cathodique et de celle propre à l'oxydation anodique.



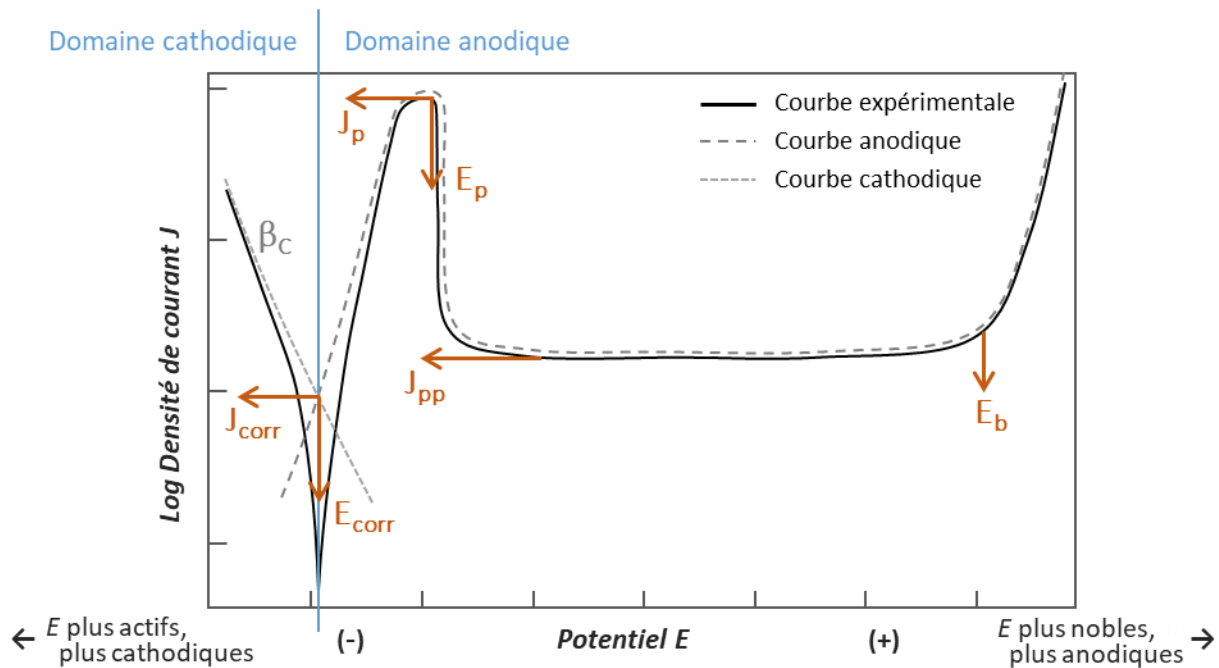


Fig. II.11 : Courbe de polarisation potentiodynamique d'un matériau au comportement actif-passif-transpassif [1]. Les paramètres tels que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la densité de courant de corrosion ( $J_{corr}$ ), le potentiel de passivation ( $E_p$ ), la densité de courant de passivation ( $J_p$ ), la densité de courant résiduelle sur le plateau passif ( $J_{pp}$ ) et potentiel de rupture ( $E_b$ ) sont indiqués.

Le comportement en corrosion est décrit avec différents paramètres :

- Le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  est trouvé lorsque  $J = 0$ , soit  $\text{Log } J \rightarrow -\infty$ .
- La densité de courant de corrosion  $J_{corr}$  est définie par extrapolation de la droite cathodique de Tafel de coefficient  $\beta_c$  (inverse de la pente cathodique).
- En région anodique, un pic d'activité correspond à la transition entre la dissolution active et la passivation. La densité de courant maximum de passivation  $J_p$  et le potentiel associé  $E_p$  expriment la facilité avec laquelle la passivation prend place.
- La valeur de la densité de courant au niveau du plateau passif  $J_{pp}$  permet d'estimer le courant résiduel une fois le film passif formé, stable sur une gamme de potentiel  $L_{pp}$  ( $E_b - E_p$ ).
- Le potentiel de rupture  $E_b$  marque le passage à l'état transpassif. La forte surtension anodique détruit le film passif, conduisant à une dissolution métallique accrue.

### Mode opératoire des mesures de polarisation potentiodynamique

Après 15 min à -0.6 V, les courbes intensité-potentiel (I-E) sont tracées, en imposant une vitesse de balayage constante de  $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette vitesse relativement lente permet de considérer les conditions quasi-stationnaires [206], tout en limitant le temps de mesure. La mesure est effectuée des potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques : de -0.6 V jusqu'à 0.3 V en milieu neutre NaCl, et de -0.6 V jusqu'à 1.8 V en milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Chaque essai est conduit au moins trois fois pour assurer une bonne reproductibilité des mesures.

## Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'EIS est une technique non stationnaire, utile à l'étude des mécanismes réactionnels de corrosion et de l'activité électrochimique des matériaux pour le stockage d'énergie (batteries), ainsi qu'à la caractérisation électrochimique de couches superficielles comme un film passif semi-conducteur [7], [207]. Le principe est d'imposer une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  autour d'un potentiel choisi (II.6) et de mesurer la réponse en densité de courant  $\Delta J$ , déphasée d'un angle  $\varphi$  (II.7).

$$\Delta E(\omega) = |E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.6})$$

$$\Delta J(\omega) = |J| \sin(\omega t') = |J| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.7})$$

Avec la vitesse angulaire  $\omega$ , et le temps  $t$ . La perturbation  $\Delta E$  doit être d'amplitude  $|E|$  assez faible pour que la réponse  $\Delta J$  soit une fonctionnelle linéaire de  $\Delta E$ . Cette modulation peut s'effectuer sur une large gamme de fréquences ( $f = \omega/2\pi$ ).

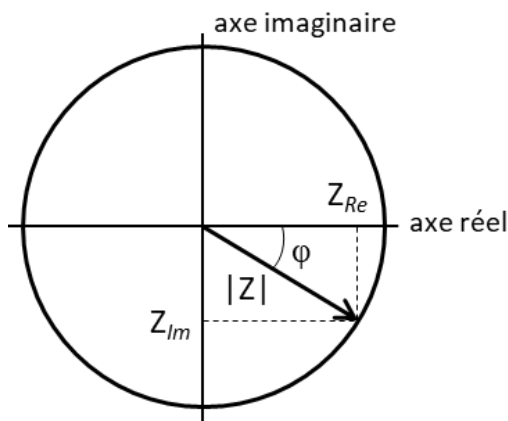
Dans un plan complexe,  $\Delta E$  et  $\Delta J$  sont respectivement représentés par des vecteurs de longueur  $|E|$  et  $|J|$ , tournant dans le sens direct à une vitesse angulaire  $\omega$ . Les équations (II.8) et (II.9) indiquent les fonctions  $\Delta E$  et  $\Delta J$  exprimées en nombres complexes, avec  $j = \sqrt{-1}$ . L'impédance  $Z(\omega)$ , exprimée selon l'équation (II.10), équivaut au rapport de la perturbation en potentiel sur la réponse en courant.

$$\Delta E(\omega) = |E| \exp(j\omega t) \quad (\text{II.8})$$

$$\Delta J(\omega) = |J| \exp(j(\omega t - \varphi)) \quad (\text{II.9})$$

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta J(\omega)} = |Z| \exp(j\varphi) = Z_{\text{Re}} + j Z_{\text{Im}} \quad (\text{II.10})$$

La Fig. II.12 présente l'impédance comme un vecteur de module  $|Z|$ , caractérisé par un angle de déphasage  $\varphi$ , dans un plan complexe. Il s'agit aussi de la somme d'une partie réelle  $Z_{\text{Re}}$  et d'une partie imaginaire  $Z_{\text{Im}}$ , liées aux expressions de  $|Z|$  et de  $\varphi$  par les équations (II.11) et (II.12).



$$|Z| = \frac{|\Delta E|}{|\Delta J|} = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad (\text{II.11})$$

$$\varphi = \arctan \left[ \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} \right] \quad (\text{II.12})$$

Fig. II.12 : Vecteur d'impédance représenté dans le plan complexe.

L'exploitation des données d'impédance permet d'étudier les propriétés électriques de la couche d'oxyde. Pour des valeurs particulières  $|Z|$  et  $\varphi$ , l'impédance est celle d'un unique élément de circuit électrique, parmi les trois éléments passifs fréquents : la résistance, la capacité et l'inductance [7]. L'annexe D précise l'obtention de l'impédance pour chaque élément. Les couches passives ont un comportement mixte, résistif et capacitif. On se contente donc d'indiquer ici les impédances d'une résistance idéale et d'un condensateur idéal.

- L'impédance d'une résistance idéale est purement réelle :

$$Z = R \tag{II.13}$$

- L'impédance d'un condensateur idéal est purement imaginaire, et implique un déphasage de  $-\pi/2$  :

$$Z = \frac{-j}{\omega C} \tag{II.14}$$

Les données d'impédance sont exploitées selon deux représentations graphiques : le diagramme de Nyquist ( $-Z_{\text{Im}}$  en fonction de  $Z_{\text{Re}}$ ), et le diagramme de Bode ( $|Z|$  et de  $\varphi$  en fonction de la fréquence). Les systèmes électrochimiques peuvent être modélisés par une combinaison d'éléments qui forment un circuit électrique équivalent (CEE). Cette représentation est pratique pour visualiser le comportement électrique du système électrochimique, bien que le meilleur ajustement ne va pas nécessairement de pair avec un comportement physique sensé.

Le CEE de Randles (Fig. II.13(a)) décrit le comportement électrique d'une interface  $M/EI$ . Il associe une résistance  $R_s$  (chute ohmique dans l'électrolyte), à un circuit de Voigt constitué d'une résistance de transfert de charge  $R_t$  en parallèle avec une capacité interfaciale  $C_{\text{dl}}$  (relative à la double-couche). L'impédance liée au circuit de Randles vaut :

$$Z = Z_{R_s} + \left( \frac{1}{Z_{R_t}} + \frac{1}{Z_{C_{\text{dl}}}} \right)^{-1} \tag{II.15}$$

$$Z = R_s + \frac{R_t}{1 + j\omega R_t C_{\text{dl}}} = R_s + \frac{R_t}{1 + (\omega R_t C_{\text{dl}})^2} - j \frac{\omega R_t^2 C_{\text{dl}}}{1 + (\omega R_t C_{\text{dl}})^2} \tag{II.16}$$

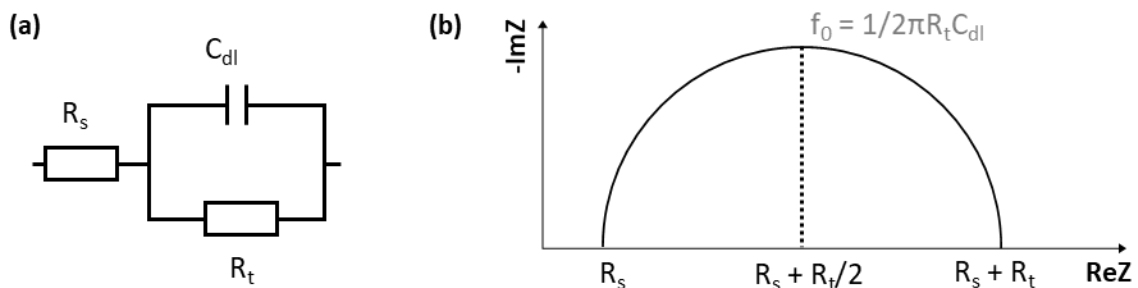


Fig. II.13 : (a) Circuit électrique équivalent de Randles avec (b) la représentation de Nyquist associée.

Le paramètre  $\tau = R_t C_{dl}$  est appelé « constante de temps ». Il est associé à une fréquence caractéristique ( $\tau = 1/2 \pi f_0 = 1/\omega_0$ ) qui permet de remonter à la valeur de la capacité interfaciale :

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega_0 R_t} \quad (II.17)$$

La Fig. II.13(b) montre le diagramme de Nyquist associé au CEE de Randles. La représentation graphique consiste en un demi-cercle de rayon  $R_t/2$ . La partie imaginaire est négative (équation (II.16)), c'est pourquoi il est d'usage de représenter le diagramme de Nyquist avec  $-Z_{Im}$  en ordonnée, pour observer les données capacitives dans le quadrant supérieur droit.

L'équation d'impédance corrélée à un CEE est une interprétation théorique d'un modèle réactionnel. D'ordinaire, il faut affiner la correspondance aux mesures expérimentales pour décrire au plus juste le modèle. Les éléments à phase constante (CPE) permettent de tenir compte de la déviation au comportement capacitif idéal, qui peut être en lien avec des facteurs tels que les porosités, la rugosité de l'électrode, les défauts de la couche passive, les inhomogénéités de la solution, etc. [18]. On définit un CPE avec les paramètres  $Q$  (en  $F.s^{\alpha-1}.cm^{-2}$ ), et  $\alpha$  un coefficient compris entre 0 et 1 qui vient pondérer le déphasage  $\varphi = \pi/2$ . La constante de temps vaut alors  $\tau = R_t Q$ . L'impédance d'un CPE s'exprime :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-\alpha} = \frac{1}{Q} \omega^{-\alpha} \left( \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) - j \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) \right) \quad (II.18)$$

Si  $\alpha = 1$ , alors  $Q = C$ , cela revient à l'impédance d'un condensateur idéal.

Si  $\alpha = 0$ , alors  $Q = 1/R$ , l'équation décrit une résistance idéale.

Si  $\alpha = 0.5$ , alors le CPE correspond à une impédance de Warburg caractérisée par  $\varphi = \pi/4 = 45^\circ$ .

Différentes gammes de fréquences peuvent être analysées. Les hautes fréquences renseignent sur les phénomènes rapides de transfert de charges. Lorsque la fréquence tend vers l'infini, l'impédance vaut  $R_s$ , la résistance de l'électrolyte. Le domaine des hautes et moyennes fréquences permet d'obtenir les paramètres électriques propres aux processus de corrosion et de passivation. Les basses fréquences permettent notamment d'observer les processus de diffusion (impédance de Warburg). Lorsque la fréquence tend vers zéro, l'impédance vaut théoriquement  $R_p$ , la résistance de polarisation [206].

### Mode opératoire des mesures EIS

Les essais d'impédance sont également réalisés après une réduction cathodique à -0.6 V pendant 15 min, pour retirer les oxydes éventuellement formés avant les mesures. L'échantillon est ensuite placé au potentiel désiré pendant 30 min, afin de développer la couche passive. Deux potentiels ont été utilisés. Les mesures EIS ont d'abord été menées en circuit ouvert (OCP), puis à un potentiel passif ( $E_{pass}$ ) commun aux trois matériaux riches Ni recristallisés.

Une perturbation sinusoïdale de 10 mV est imposée au système. Le balayage en fréquence est dirigé des hautes fréquences ( $f = 10^5$  Hz) vers les basses fréquences ( $f = 10^{-3}$  Hz). Les valeurs d'impédance sont enregistrées à raison de 15 points/décade. Le traitement des données se focalise dans ce travail sur les hautes et moyennes fréquences qui permettent la caractérisation du film passif.

### Mesures de Mott-Schottky

L'étude de Mott-Schottky permet de caractériser les propriétés semi-conductrices (densité de porteurs de charge, potentiel de bande plate) de la couche oxydée. Il s'agit de mesurer la capacité différentielle de la région de charge d'espace ( $C_{sc}$ ) du film passif en fonction du potentiel, à une fréquence fixe. Dans le domaine de potentiels qui correspond à une déplétion de la région de charge d'espace (voir Annexe C), la capacité obéit à la relation de Mott-Schottky [208]. La relation de Mott-Schottky est obtenue en combinant l'équation de Poisson à la loi de Gauss et aux expressions des densités de porteurs sous la forme de Boltzmann (démontrée au Chapitre I p. 26). Pour un semi-conducteur type p, l'équation de Mott-Schottky correspond à :

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{e N_A \epsilon \epsilon_0} \left( -E + E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (II.19)$$

Avec la permittivité du vide  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>, la constante diélectrique  $\epsilon = 12$  (pour un oxyde NiO selon [116]), la charge élémentaire  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C, la constante de Boltzmann  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>, et la température absolue ( $T = 296$  K à l'ambiante).

Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, comme l'oxyde NiO, la pente de la droite de Mott-Schottky est négative. Le potentiel de bande plate  $E_{FB}$  s'obtient en extrapolant la droite de Mott-Schottky jusqu'à  $C_{sc}^{-2} = 0$ . Le coefficient directeur de cette droite permet de déterminer la densité de porteurs de charge  $N_A$ , considérant les trous majoritaires.

### Mode opératoire des mesures de Mott-Schottky

Les essais de Mott-Schottky sont réalisés après réduction cathodique et une période de polarisation de 30 min aux potentiels d'intérêt (OCP et  $E_{pass}$ ). La fréquence est fixée à 1 kHz, comme c'est souvent le cas dans la littérature. Il s'agit d'une fréquence suffisamment élevée pour ne caractériser que le film passif semi-conducteur, et considérer négligeable la capacité de Helmholtz côté électrolyte [119], [120]. Le balayage en potentiels est dirigé depuis un potentiel cathodique ( $E = -0.6$  V) vers un potentiel anodique ( $E = 1.5$  V) par pas de 20 mV. Des mesures effectuées dans le sens inverse ont aussi été réalisées. La capacité de charge d'espace est enregistrée après 10 s à un potentiel donné, en imposant une perturbation sinusoïdale de 10 mV.

---

# CHAPITRE III.

## Caractérisation métallurgique et processus de recristallisation

---

*Pour évaluer l'impact de la composition et des paramètres microstructuraux sur les propriétés en corrosion, on doit tout d'abord caractériser les différents états métallurgiques des échantillons modèles, initialement élaborés par fusion par induction. Après avoir emmagasiné une énergie élastique lors de l'étape de déformation, un traitement thermique est essentiel à l'obtention de matériaux recristallisés modèles. Le phénomène qui prend place lors du recuit est investigué à travers l'évolution microstructurale de l'alliage Ni-20Co et les cinétiques de recristallisation isothermes. Enfin, l'alliage industriel Ni-20Co est présenté et comparé au matériau modèle de même composition nominale. Les outils tels que la DRX, la microdureté, la microscopie optique, le MEB associé aux systèmes EDS et EBSD, et le MET, ont permis d'obtenir les résultats expérimentaux présentés dans ce troisième chapitre.*

<b>1. Analyse microstructurale et mécanique des échantillons modèles .....</b>	<b>79</b>
<b>1.1. Examen des échantillons bruts de solidification .....</b>	<b>79</b>
1.1.1. Contrôle de la composition .....	79
1.1.1. Examen structural par DRX.....	79
1.1.2. Analyses microstructurales .....	81
<b>1.2. Evolutions lors du traitement thermomécanique.....</b>	<b>83</b>
1.2.1. Examen structural par DRX.....	83
1.2.2. Evolution de la microdureté.....	85
1.2.3. Analyses microstructurales .....	85
<b>2. Etude de la recristallisation de l'alliage Ni-20Co .....</b>	<b>92</b>
<b>2.1. Suivi microstructural .....</b>	<b>92</b>
<b>2.2. Cinétique de recristallisation (JMAK) .....</b>	<b>94</b>
<b>2.3. Rôle de la texture sur la recristallisation.....</b>	<b>96</b>
<b>3. Présentation de l'alliage Ni-20Co industriel.....</b>	<b>99</b>
<b>3.1. Caractérisation structurale.....</b>	<b>99</b>
<b>3.2. Traitements thermiques .....</b>	<b>102</b>
3.2.1. Evolution microstructurale sous l'influence de la température .....	102
3.2.2. Caractérisation du matériau industriel recuit à 600 °C .....	104
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>108</b>

# 1. Analyse microstructurale et mécanique des échantillons modèles

## 1.1. Examen des échantillons bruts de solidification

Les matériaux élaborés par fusion sont tout d'abord caractérisés à l'état brut, sous forme de barreaux (Chapitre II, p. 62).

### 1.1.1. Contrôle de la composition

Afin de s'assurer de l'homogénéité en composition des alliages après coulée, des analyses par spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont été menées. Trois mesures ponctuelles par échantillon ont été effectuées (la durée d'une mesure EDS a été fixée à 80 s, garantissant l'acquisition de spectres avec au moins 2 millions de coups, supérieurs aux 500 000 coups recommandés par la notice du système EDS Bruker « Quantax »). Le Tableau III.1 indique les valeurs moyennes de composition et les écarts type associés ( $\sigma$  : racine carrée de la variance de distribution). Le logiciel indique systématiquement une erreur absolue sur la mesure EDS de 1.6 %.

Tableau III.1 : Compositions obtenues par mesures EDS des matériaux modèles bruts de solidification.

Echantillons modèles	Co (%at)	Ni (%at)	$\sigma$
Ni	0	100	0
Ni-20Co	22.0	78.0	0.3
Ni-50Co	52.5	47.5	0.3
Ni-70Co	72.3	27.7	0.2
Ni-90Co	91.2	8.8	0.1
Co	100	0	0

Chaque échantillon affiche un faible écart par rapport à sa composition nominale ( $\leq 2,5$  %), et un taux de cobalt légèrement supérieur à celui attendu. Les mesures ont été menées sur des échantillons issus de la partie haute des barreaux seulement, mais la composition est considérée approximativement constante dans l'ensemble des échantillons cylindriques. En effet, Madhavan et al. [36], dont les échantillons Ni-Co sont fabriqués selon le même procédé, affirment que le taux de cobalt ne varie pas plus amplement que  $\pm 2$  % dans l'ensemble d'un barreau (dont les dimensions ne sont pas précisées).

### 1.1.1. Examen structural par DRX

L'impact de la composition sur la structure cristalline est maintenant évalué. Le contrôle de la phase et l'évaluation du paramètre de maille ont été réalisées par DRX, pour tous les échantillons élaborés par fusion. Les différents diffractogrammes, tous effectués dans la gamme  $2\theta$  comprise entre  $20^\circ$  et  $120^\circ$  en 2 h, sont présentés en Fig. III.1.



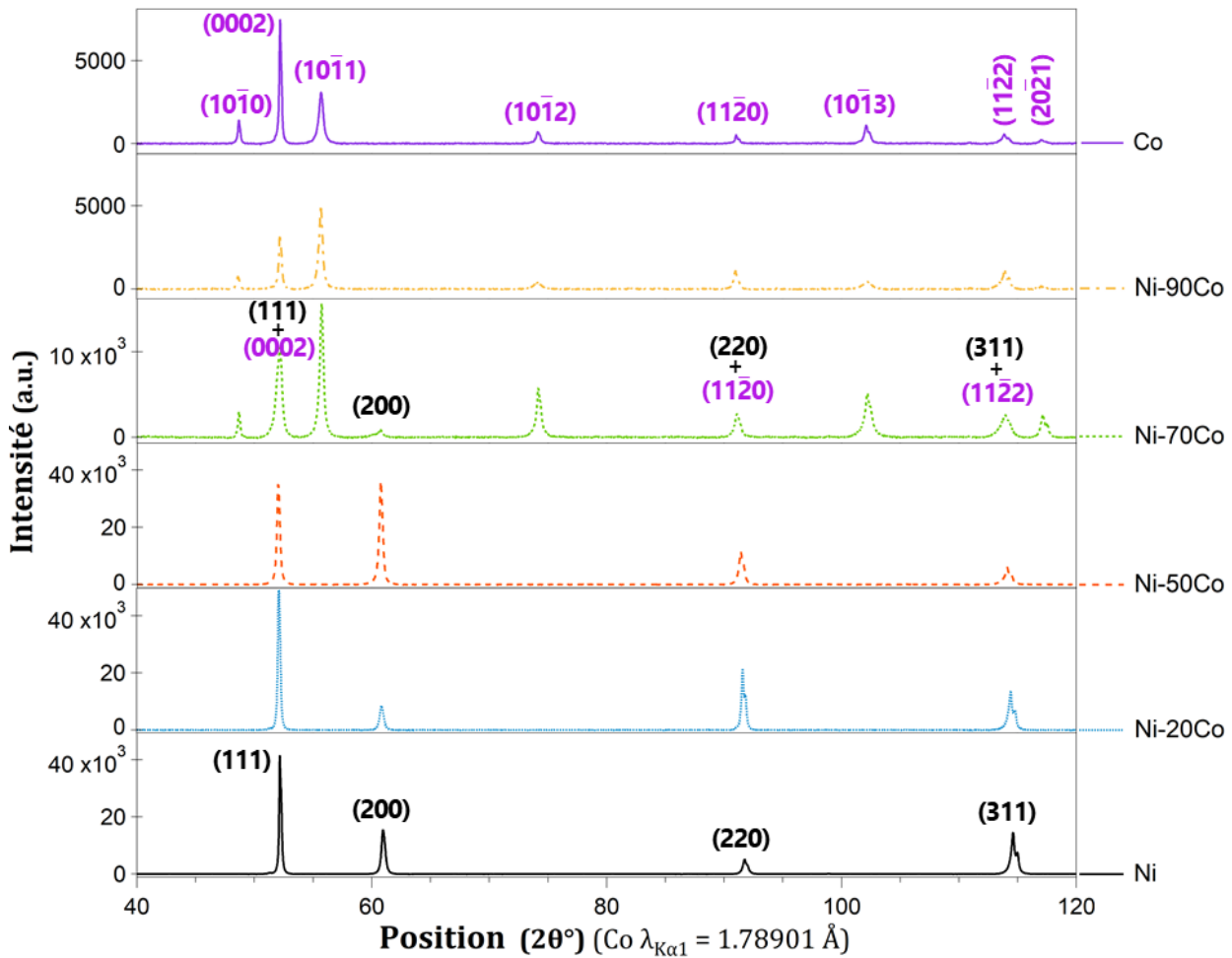


Fig. III.1 : Résultats DRX de l'ensemble des échantillons bruts de solidification.

Les spectres des échantillons Ni, Ni-20Co et Ni-50Co présentent tous les trois les pics indexés (111), (200), (220) et (311), marqués en noir, qui correspondent exclusivement à la phase CFC. On observe le dédoublement des pics, plus marqué au grands angles, du fait de l'écartement des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ . Le diffractogramme de l'échantillon Ni-70Co indique que sa structure cristalline est une combinaison de phases HC et CFC. La présence du pic de faible intensité situé à  $60,68^\circ$  indexé (200) démontre en effet la présence de la phase CFC. Enfin, les échantillons les plus riches en cobalt (Ni-90Co et Co pur) montrent les raies caractéristiques de la phase HC, dont les indexations sont marquées en violet. La présence d'une phase CFC secondaire n'est pas détectée, comme c'est parfois le cas pour le cobalt [27], [109]. Ces observations sont cohérentes avec le diagramme de phases des alliages Ni-Co [23] et les résultats de Srivastava et al. [34] pour des matériaux électrodéposés, présentés Chapitre I p. 12. On note enfin l'absence de pics de diffraction liés à la présence d'oxydes ou autres contaminants.

Le Tableau III.2 indique les paramètres de maille des échantillons bruts de solidification, calculés d'après les positions des pics de diffraction avec l'équation de Bragg ( $2d \cdot \sin\theta = \lambda$ ). A partir de ces paramètres sont calculés le volume de la maille cubique ( $V_{\text{CFC}} = a^3$ ) et le volume de la maille hexagonale ( $V_{\text{HC}} = c_{\text{H}} \cdot a_{\text{H}}^2 \cdot \sin(2\pi/3)$ ), dont les évolutions avec le taux de cobalt sont présentées Fig. III.2.

Tableau III.2 : Paramètres de maille des échantillons bruts de solidification (en angström).

		$a_c$	$a_H$	$c_H$	$c_H/a_H$
	Ni	$3.5260 \pm 0.0019$	-	-	-
CFC	Ni-20Co	$3.5311 \pm 0.0028$	-	-	-
	Ni-50Co	$3.5365 \pm 0.0019$	-	-	-
CFC + HC	Ni-70Co	$3.5381 \pm 0.0088$	$2.5071 \pm 0.0001$	$4.0666 \pm 0.0035$	1.6220
HC	Ni-90Co	-	$2.5101 \pm 0.0011$	$4.0648 \pm 0.0069$	1.6194
	Co	-	$2.5070 \pm 0.0009$	$4.0692 \pm 0.0030$	1.6231

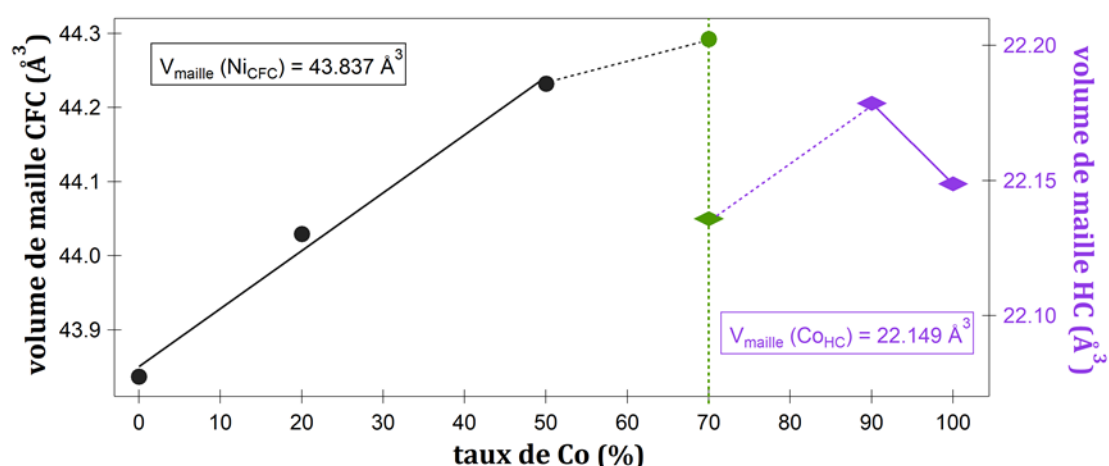


Fig. III.2 : Evolution du volume des mailles CFC (échelle à gauche, en noir) et HC (échelle à droite, en violet) en fonction de la composition atomique des échantillons bruts de solidification.

Les deux éléments ont des rayons atomiques proches :  $1.24 \text{ \AA}$  (Ni) et  $1.25 \text{ \AA}$  (Co), selon [209]. Leur mélange conduit à une solution solide par substitution. Le nickel pur affiche un paramètre de maille en accord avec la littérature [23], [35], [209], [210]. Le volume de la maille CFC augmente de façon linéaire avec le taux de cobalt jusqu'à 50 %at. Ce résultat, en accord avec [209], [210], est logique puisque l'atome Co a un rayon atomique légèrement plus grand que l'atome Ni. Le paramètre de maille CFC continue d'augmenter suite à l'ajout de 70 %at Co, mais de façon moindre. L'émergence de la structure HC peut expliquer la déviation à la linéarité, puisqu'une partie des atomes Co s'organise en un réseau hexagonal, et ne participe donc pas à l'expansion de la maille CFC. Seule la phase HC est détectée pour une plus forte teneur en cobalt. Le métal Co affiche une maille plus petite que l'alliage Ni-90Co. Le rapport  $c/a = 1.6231$  du cobalt est proche du rapport idéal ( $\sqrt{8/3}$ ), et cohérent avec la littérature [27].

### 1.1.2. Analyses microstructurales

Un examen par microscopie optique des sections des barreaux bruts de solidification a été mené, après attaque métallographique pour révéler les grains. La microstructure de l'échantillon Ni-20Co à la Fig. III.3 est représentative des autres échantillons coulés selon le même protocole. La comparaison des microstructures basaltiques pour les échantillons riches nickel est proposée à l'Annexe E.

Lors de la solidification, la diminution de l'énergie libre du système entraîne la transformation rapide de la phase liquide en une phase solide. L'ensemble des alliages Ni-Co solidifie dans un petit intervalle de température de quelques degrés, compris entre les températures de fusion des deux métaux purs [23]. L'apparition d'un gradient de concentration est donc peu probable, et n'est pas décelé par les analyses EDS précédemment présentées. Au contact du moule, une germination hétérogène prend place lorsque la surfusion ( $T_F - T$ ) est suffisante [170]. Il existe dans le liquide un gradient de température (proportionnel à la conductivité thermique du moule) qui est responsable d'une croissance dendritique du solide, préférentiellement dans la direction d'extraction de la chaleur. Les alliages bruts affichent en conséquence une microstructure particulière, dont la Fig. III.3 donne un exemple pour l'alliage Ni-20Co.

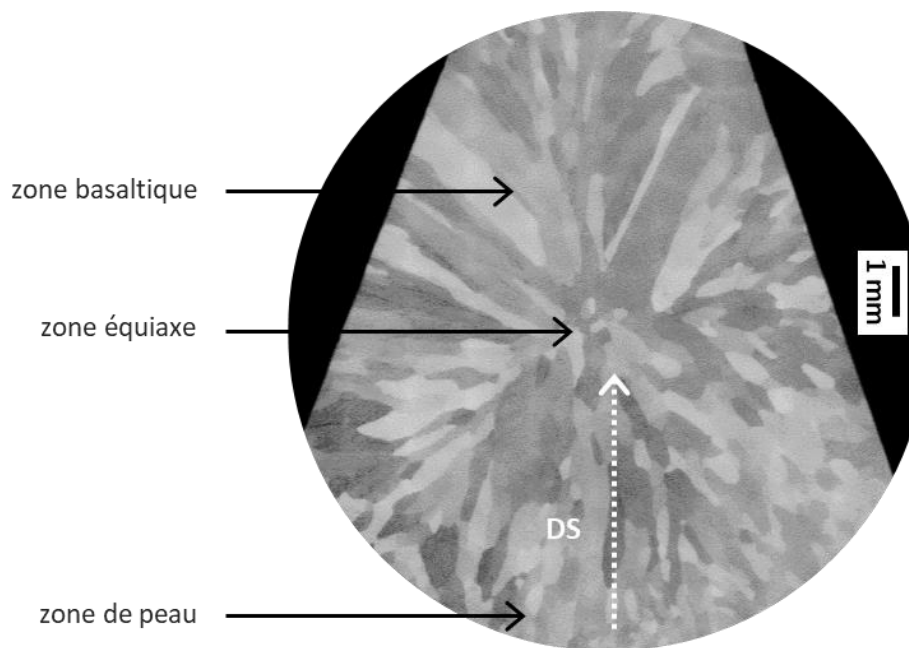


Fig. III.3 : Observation optique de la section du barreau de Ni-20Co brut de solidification, révélant une microstructure basaltique. La flèche symbolise la direction de solidification (DS).

La zone la plus proche du moule (refroidie constamment par circuits d'eau) est la première à solidifier, puis le front de solidification avance dans la direction de solidification (DS) vers le centre du barreau. La microstructure typique présente trois zones [211], reportées sur la Fig. III.3 :

- la zone de peau, constituée de grains équiaxes et aléatoirement orientés, issus de la germination rapide au contact du moule due à la surfusion importante.
- la zone basaltique, avec des grains allongés dans le sens opposé du flux thermique, suivant la direction de solidification (DS). La surfusion est alors moindre et permet la croissance dendritique prolongée de certains grains. Les dimensions des grains les plus imposants sont de l'ordre de 4000  $\mu\text{m}$  en longueur et 800  $\mu\text{m}$  en largeur, essentiellement observés en partie supérieure de la Fig. III.3.
- la zone équiaxe, solidifiée en dernier, de nouveau composée de plus petits grains équiaxes (de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ ) au centre du barreau.

## 1.2. Evolutions lors du traitement thermomécanique

Afin d'acquérir des échantillons modèles recristallisés, un traitement thermomécanique est appliqué aux échantillons (Chapitre II p. 63). L'étude des six échantillons n'a pas pu être réalisée dans le temps imparti, et le choix a été fait de traiter les trois compositions riches nickel (Ni, Ni-20Co et Ni-50Co). D'une part, il s'agit de diriger l'étude autour de l'alliage modèle Ni-20Co pour sa proximité avec l'alliage industriel en terme de composition. D'autre part, les matériaux riches cobalt sont difficiles à laminier à froid sans provoquer l'apparition de fissures. Ainsi, les échantillons riches nickel ont d'abord été laminés à froid (réduction de section de 86 %), puis un recuit de recristallisation à 850 °C pendant 225 min a été effectué.

### 1.2.1. Examen structural par DRX

Les spectres DRX associés aux trois matériaux riches nickel à l'état déformé et recristallisé sont respectivement présentés en Fig. III.4(a) et (b).

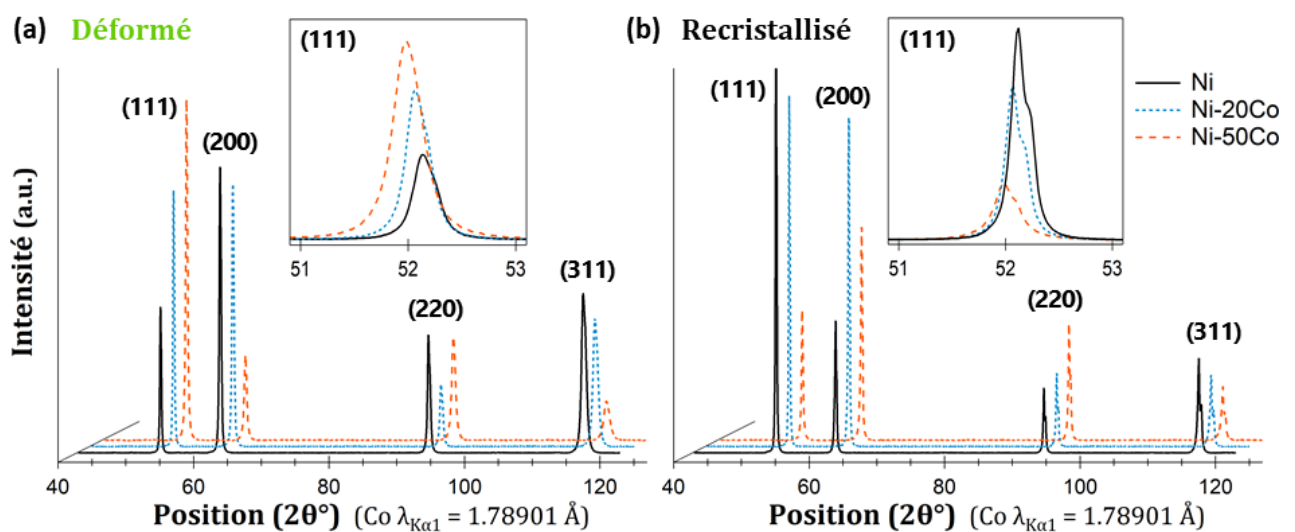


Fig. III.4 : Résultats DRX des échantillons riches nickel (a) à l'état déformé et (b) à l'état recristallisé. Les encarts montrent les pics (111) pour chaque composition dans chaque état métallurgique.

Tous les échantillons adoptent bien une structure cristalline CFC. Les encarts de la Fig. III.4 permettent la comparaison des pics (111) en fonction de la composition. Un léger décalage vers les plus faibles  $2\theta$  est observé avec l'augmentation du taux de cobalt quel que soit l'état métallurgique, la mise en solution solide de cobalt dans le nickel conduisant à une augmentation de l'espace interatomique. Toutefois, le décalage est plus conséquent à l'état déformé, et un élargissement des pics est aussi visible. Il vient à travers le Tableau III.3 et la Fig. III.5 que les paramètres de maille sont plus grands à l'état déformé (courbe verte) qu'à l'état recristallisé (courbe noire) pour chaque composition.

Tableau III.3 : Paramètres de maille (en angström) des échantillons déformés et recristallisés.

	déformé	recristallisé
	$a_c$	$a_c$
Ni	$3.5284 \pm 0.0014$	$3.5272 \pm 0.0008$
Ni-20Co	$3.5327 \pm 0.0020$	$3.5306 \pm 0.0006$
Ni-50Co	$3.5389 \pm 0.0027$	$3.5360 \pm 0.0008$

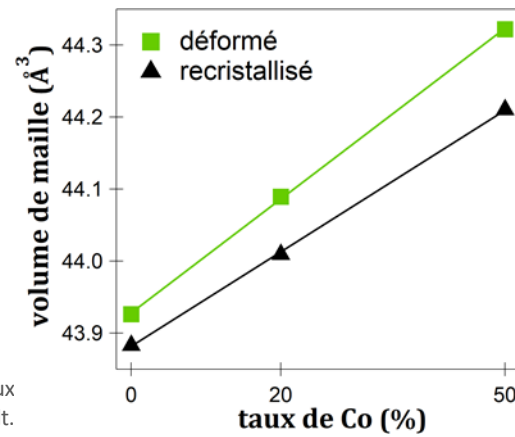


Fig. III.5 : Evolution du volume de la maille CFC des matériaux déformés (en vert) et recristallisés (en noir), avec le taux de cobalt.

Les défauts cristallins introduits au moment de la déformation, comme les dislocations, les fautes d'empilement ou les macles de déformation, provoquent des contraintes internes responsables d'une expansion de maille. Cet effet est d'autant plus marqué que le taux de cobalt est élevé. Cela suggère que pour une même déformation, davantage de défauts cristallins sont introduits plus le matériau est riche en cobalt. Ceci est cohérent avec l'abaissement de la SFE [36].

Pour estimer les déformations résiduelles des échantillons déformés, on considère les largeurs à mi-hauteur ( $H$ ) des pics de diffraction. Celles-ci sont directement mesurées, sans déconvolutions des raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ . La largeur mesurée  $H_{mes}$  dépend de trois facteurs :

$$H_{mes} = H_0 + H_g + H_L \quad (III.1)$$

Avec  $H_0$  la largeur instrumentale (largeur minimale pour un échantillon sans contraintes internes),  $H_g$  lié à l'élargissement du pic causé par les contraintes internes (microdistorsion considérée isotrope), et  $H_L$  lié à la taille des cristallites ( $T$ ) selon la formule de Scherrer ( $H_L = 0.89 \lambda/T \cos\theta$ ). Pour chaque composition,  $H_L$  négligeable puisque la taille de grains est supérieure à  $1 \mu m$ . Si  $H_{mes}$  et  $H_0$  sont les largeurs à mi-hauteur des échantillons déformés et recristallisés respectivement, on a  $H_g = H_{mes} - H_0$ . La distorsion entraîne une variation de la distance interréticulaire  $d \pm \Delta d$ . La distorsion est alors estimée à  $\epsilon = \Delta d/2d$ . Considérant la loi de Bragg, l'élargissement des pics est proportionnel à  $\tan \theta$  [212] :

$$H_g = 4 \epsilon \tan \theta \quad (III.2)$$

Avec  $\theta$  l'angle de déviation en radian, et  $\epsilon$  la moyenne quadratique des déformations dans l'échantillon. Le Tableau III.4 présente les résultats obtenus pour les trois échantillons modèles déformés, et confirme l'augmentation des déformations résiduelles avec le taux de cobalt contenu dans l'alliage.

Tableau III.4 : Déformations résiduelles des échantillons modèles déformés.

	$\epsilon$
Ni	0.0197
Ni-20Co	0.0264
Ni-50Co	0.0524

### 1.2.2. Evolution de la microdureté

Le contrôle de la microdureté permet également d'évaluer l'état de déformation. La Fig. III.6 indique les valeurs de dureté des échantillons déformés en lien avec l'échelle de gauche (en vert), et celles des échantillons recristallisés inhérentes à l'échelle de droite (en noir).

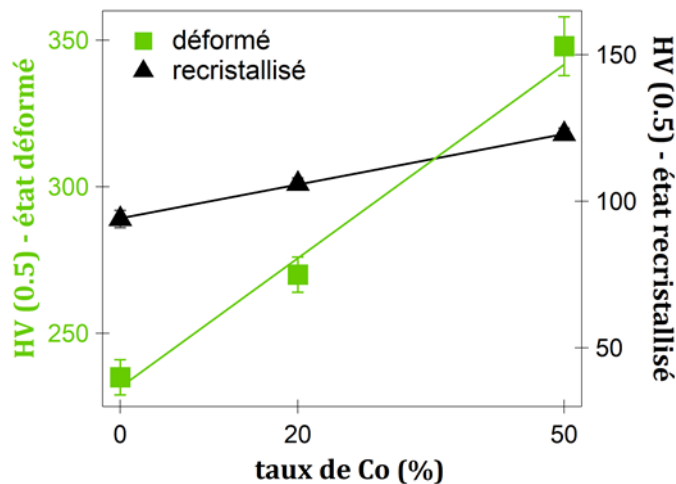


Fig. III.6 : Valeurs de microdureté Vickers (HV) (charge : 0,5 kg) en fonction du taux de cobalt des échantillons déformés (en vert) et recristallisés (en noir). Les deux échelles s'échelonnent sur 135 HV.

Une augmentation progressive de la valeur moyenne de microdureté est observée avec l'augmentation du taux de cobalt. Ce résultat est cohérent avec les travaux de Qin et al. [75] qui évoquent un durcissement par mise en solution de cobalt dans le nickel, et la diminution de la SFE que cela engendre. Pour les échantillons déformés, une augmentation importante de la dureté est notée, de 235 HV pour Ni jusqu'à 348 HV pour Ni-50Co. Ces mesures s'accordent aux résultats DRX, qui indiquent qu'après une même réduction de section par laminage, les déformations résiduelles dans l'échantillon Ni-50Co sont multipliées par 2.7 par rapport à l'échantillon Ni.

La même tendance linéaire est observée pour les matériaux recristallisés, dans une gamme de dureté inférieure allant de 94 HV (Ni) jusqu'à 123 HV (Ni-50Co). L'écart de dureté entre l'état déformé et recristallisé augmente avec le taux de cobalt. Ces mesures indiquent que le recuit de recristallisation conduit à une relaxation plus efficace des contraintes résiduelles, plus l'échantillon est riche en cobalt. On note que la dureté des échantillons après recristallisation est similaire à celle des échantillons bruts de solidification (comprise entre 74 HV pour Ni, et 103 HV pour Ni-50Co).

### 1.2.3. Analyses microstructurales

#### Observations optiques

Pour caractériser les microstructures, la microscopie optique a d'abord été utilisée. La Fig. III.7 montre une observation dans le plan de laminage (RD-TD) de l'échantillon Ni-20Co pour les états déformé et recristallisé. Les observations sont similaires pour les deux autres compositions.

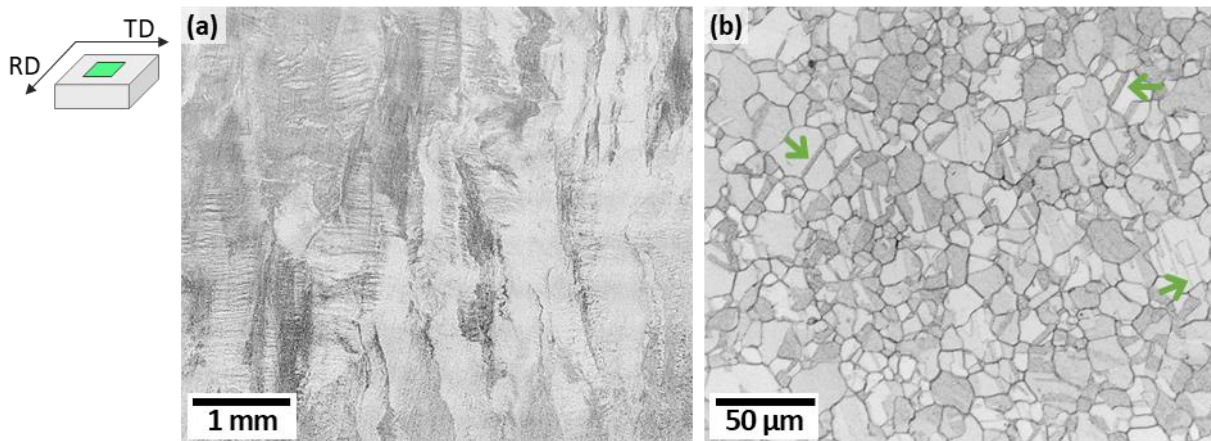


Fig. III.7 : Observations au microscope optique de la surface laminée (plan RD-TD) de l'échantillon Ni-20Co (a) à l'état déformé et (b) à l'état recristallisé, après attaque métallographique. Les flèches vertes indiquent quelques macles.

Les matériaux déformés présentent des grains allongés dans la direction de laminage (RD), à l'image de la Fig. III.7(a). Du fait de l'attaque métallographique généralisée (à la fois aux joints de grains et à l'intérieur des grains), il est difficile de bien visualiser les grains et d'estimer leur taille. On reconnaît toutefois les grains colonnaires de la microstructure brute de solidification, réorientés selon RD de manière à accommoder la déformation par laminage. Suite au recuit à 850 °C, une recristallisation complète a lieu comme le montre la Fig. III.7(b). Une nouvelle microstructure est obtenue, avec de plus petits grains équiaxes et de nombreuses macles (quelques-unes sont indiquées par des flèches vertes).

### Observations par EBSD

De plus amples analyses microstructurales sont réalisées par EBSD. Les résultats pour la composition Ni-20Co sont présentés en Fig. III.8. L'analyse EBSD de l'ensemble des compositions riches en nickel à l'état déformé et à l'état recristallisé se trouve en Annexe E.

Les cartographies IPF, les cartographies des différents types de joints et les PF sont d'abord montrées pour l'échantillon Ni-20Co à l'état déformé. La microstructure est observée dans l'épaisseur selon la coupe transverse aux Fig. III.8(a-c), et dans le plan de laminage aux Fig. III.8(d-f). La coupe transverse permet l'observation d'une population de grains plus importante, puisque leurs dimensions sont plus petites dans le plan (ND-TD) que dans le plan (RD-TD), bien qu'il soit toujours difficile de les visualiser entièrement.

Les cartographies IPF en Fig. III.8(a) et (d) donnent à voir des dégradés de couleurs au sein des grains (définis par des joints de grains HAGB marqués en noir), synonymes d'une large gamme d'orientations qui résulte de la déformation importante du matériau. Les dislocations introduites lors de l'étape de laminage participent à la création de joints qui permettent d'accommoder les écarts d'orientations. Les cartographies des désorientations des joints en Fig. III.8(b) et (e) montrent une fraction importante de LAGB signalés en bleu, de l'ordre de 77 %. Ces LAGB correspondent aux petites différences d'orientation entre volumes adjacents et sont typiques d'une microstructure déformée [164].



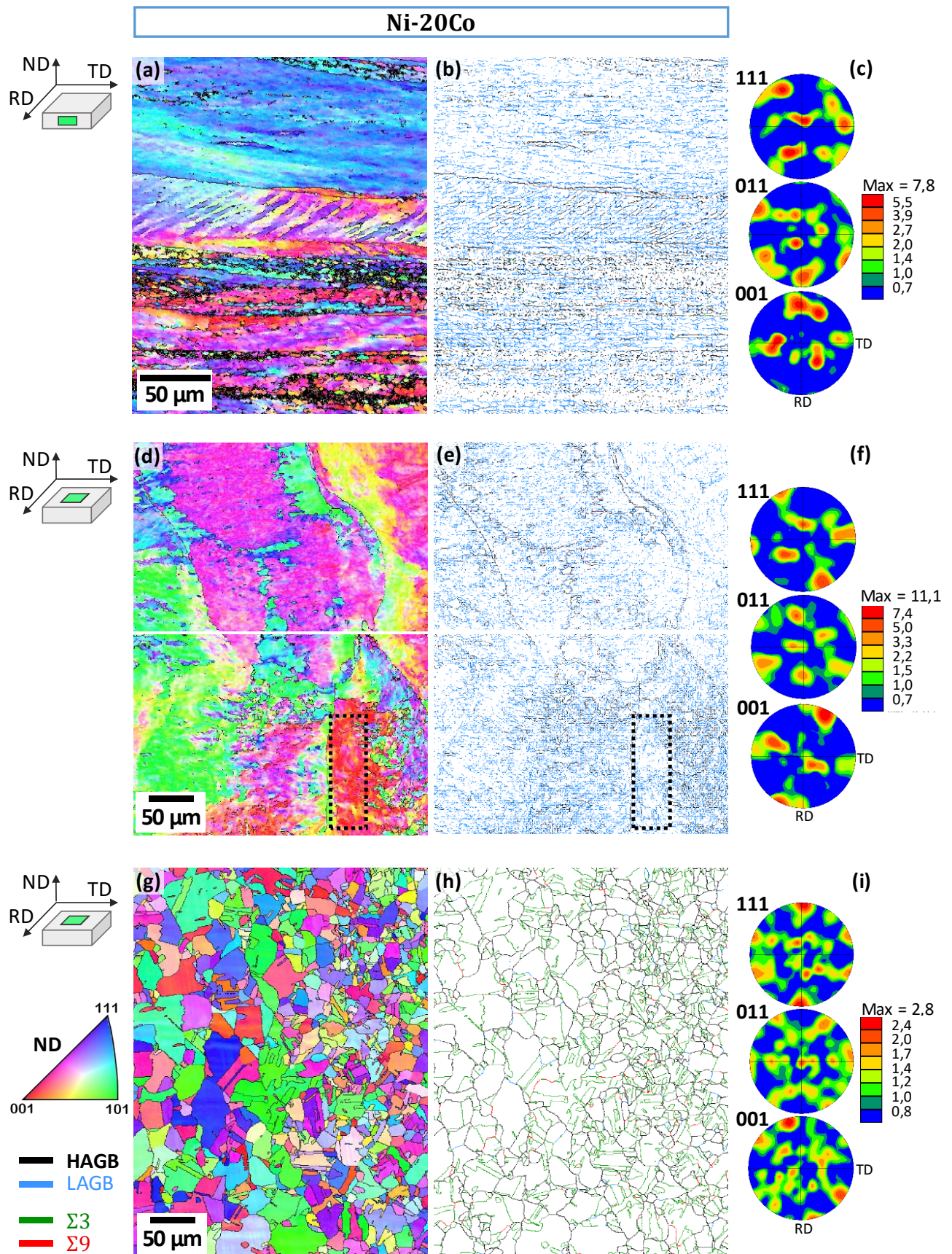


Fig. III.8 : Résultats EBSD (distribution des plans, distribution des types de joints, figures de pôle) de l'échantillon Ni-20Co. Les observations sont réalisées à l'état déformé (a-c) dans la section de l'échantillon et (d-f) dans le plan de laminage, ainsi qu'à (g-i) l'état recristallisé dans le plan de laminage. ND est la direction de référence. Les cartographies de joints montrent les désorientations supérieures à  $5^\circ$  : HAGB ( $> 15^\circ$ ) en noir, LAGB ( $< 15^\circ$ ) en bleu, joints  $\Sigma 3$  (tolérance de  $8.7^\circ$ ) en vert et  $\Sigma 9$  (tolérance de  $5^\circ$ ) en rouge.



Suite à l'étape de recuit, la recristallisation a opéré un changement complet de la microstructure, déjà observé par microscopie optique en Fig. III.7(b). La cartographie des joints (Fig. III.8(h)) met en avant l'importante population de joints CSL  $\Sigma 3$  (en vert), qui, associés aux joints  $\Sigma 9$  (en rouge), représentent 51 % de l'ensemble des joints. La proportion de joints  $\Sigma 9$  ne représente que 4 à 8 % des joints  $\Sigma 3$ , ce qui est sensiblement inférieur à ce qui peut être rapporté dans la littérature [137], [166] (environ 20 %). Le faible taux de LAGB, inférieur à 2.9 %, est le résultat d'une bonne recristallisation.

La cartographie IPF (Fig. III.8(g)) semble indiquer une distribution aléatoire de l'orientation des grains, ce que confirme la PF (Fig. III.8(i)) dont l'intensité maximale (2.8) est faible. Les PF associées aux trois échantillons riches nickel recristallisés présentent une intensité maximale inférieure à 5 (voir l'Annexe E). On conclut donc à l'absence d'orientation préférentielle pour les matériaux après recuit.

Concernant les matériaux déformés, il est difficile d'évaluer une orientation préférentielle avec les PF présentées Fig. III.8(c) et (f), du fait du peu de grains analysés. Les résultats DRX sont employés dans ce but. Le RTC (*relative texture coefficient*), utilisé par [77], est défini selon l'équation (III.3).

$$RTC = \frac{I_{hkl}/I^0_{hkl}}{\sum_1^3(I_{hkl}/I^0_{hkl})} \quad (III.3)$$

Avec  $I_{hkl}$  les intensités des trois premiers pics de diffraction, c'est-à-dire (111), (200) et (220). Comme indiqué précédemment, on considère que les échantillons une fois recristallisés ne présentent pas de texture préférentielle. On estime alors que les intensités de référence  $I^0_{hkl}$  correspondent aux intensités des pics DRX associées aux matériaux recristallisés. Les résultats sont affichés à la Fig. III.9. Pour un  $RTC \geq 0,33$ , indiqué par une ligne en pointillés, une orientation préférentielle est présente.

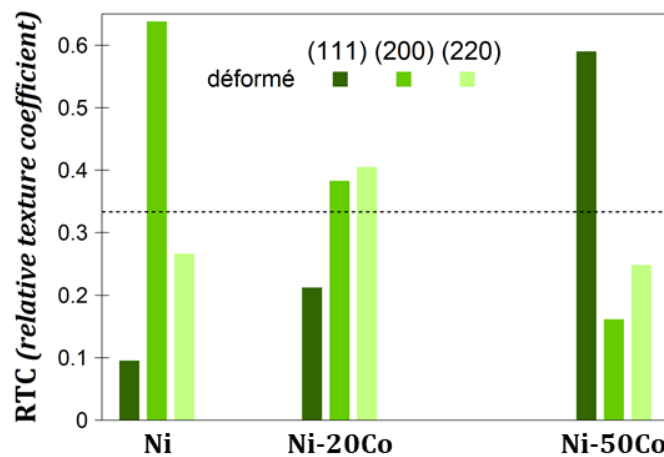


Fig. III.9 : Valeurs du RTC pour les matériaux Ni, Ni-20Co et Ni-50Co à l'état déformé.

Chaque composition possède un RTC distinct. Le Ni déformé affiche une orientation {001} préférentielle, tandis que le Ni-50Co expose une texture {111}. La composition Ni-20Co intermédiaire ne semble pas avoir d'orientation préférentielle particulière. On remarque que le RTC associé aux plans de la famille {111} croît significativement avec l'augmentation du taux de cobalt.

De plus, la densité de LAGB dans les grains déformés semble liée à l'orientation des grains. Les grains sur les cartographies IPF (Fig. III.8(a), (d)) ont différentes orientations. En accord avec le triangle standard, les grains sont colorés selon leur orientation par rapport à la direction ND. Ainsi, les grains colorés en bleu sont orientés avec la normale du plan  $\{111\}$  parallèle ou proche de la ND, ceux colorés en vert avec la normale du plan  $\{101\}$  parallèle ou proche de la ND, et finalement, ceux colorés en rouge avec la normale du plan  $\{001\}$  parallèle ou proche de la ND. La désorientation à l'intérieur des grains varie en fonction de ces orientations, elle apparaît nettement plus faible pour les grains colorés en rouge (voir par exemple la zone marquée par un rectangle en pointillés Fig. III.8(d), (e)) que pour les grains en vert et en bleu. Ce résultat suggère que les grains orientés selon  $\langle 101 \rangle \parallel ND$  et  $\langle 111 \rangle \parallel ND$  généreraient plus de dislocations pour permettre la continuité de la déformation, et la formation de régions adjacentes de plus en plus désorientées avec une grande fraction de LAGB. Au contraire, les grains orientés selon  $\langle 100 \rangle \parallel ND$  affichent une fraction moindre de ce type de joint.

La première partie du Tableau III.5, et la Fig. III.10(a), permettent de voir l'impact de la composition sur la GBCD des matériaux déformés. On note un taux plus important de HAGB pour l'alliage Ni-50Co texturé  $\{111\}$ , qui s'accompagne d'une moindre fraction de LAGB par rapport aux deux autres matériaux.

Tableau III.5 : GBCD des échantillons modèles déformés et recristallisés (%).

		HAGB ( $\geq 15^\circ$ )	$\Sigma 3, \Sigma 9$	Autres CSL ( $\Sigma 5 ; \Sigma 7 - \Sigma 29$ )	LAGB ( $5 - 15^\circ$ )
déformé	Ni	28.4	1.0	2.5	68.2
	Ni-20Co	26.5	0.8	2.6	70.1
	Ni-50Co	44.3	3.1	5.1	47.6
recristallisé	Ni	38.5	53.4	4.8	3.5
	Ni-20Co	41.2	51	4.9	2.9
	Ni-50Co	47.5	41.1	5.2	6.2

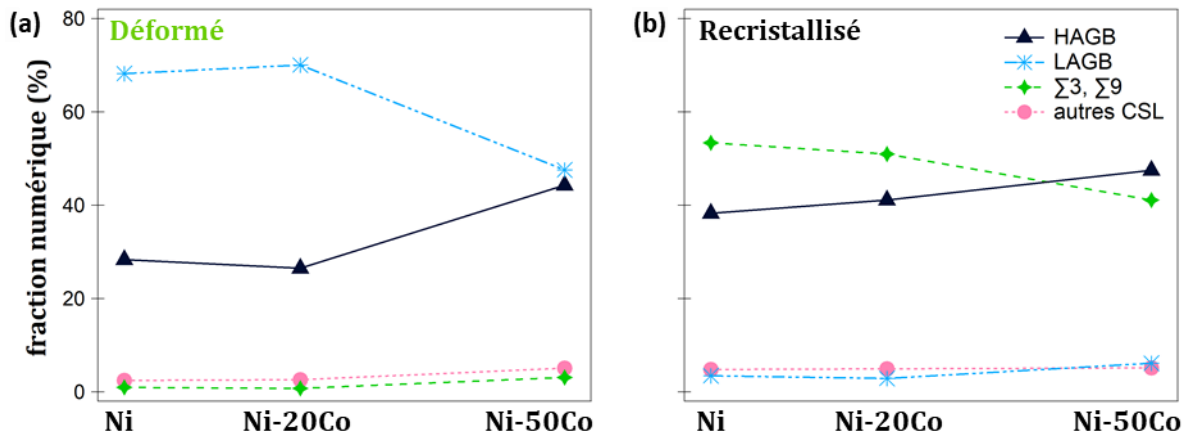


Fig. III.10 : Evolution des fractions des joints HAGB (en noir), LAGB (en bleu), CSL  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  (en vert) et des autres joints CSL ( $\Sigma 5, \Sigma 7 - \Sigma 29$ ) (en rose), en fonction de la composition (a) à l'état déformé et (b) à l'état recristallisé.

La moindre fraction de LAGB trouvée dans le matériau Ni-50Co déformé semble contredire les résultats DRX qui révèlent un plus grand taux de déformations résiduelles dans cet échantillon. Cependant, la distribution du KAM, présentée en Fig. III.11, vient confirmer que l'échantillon à la composition Ni-50Co (KAM moyen : 7.5 °) possède effectivement plus de contraintes internes que les deux autres (le KAM moyen vaut 5.1 ° et 4.7 ° pour Ni et Ni-20Co, respectivement).

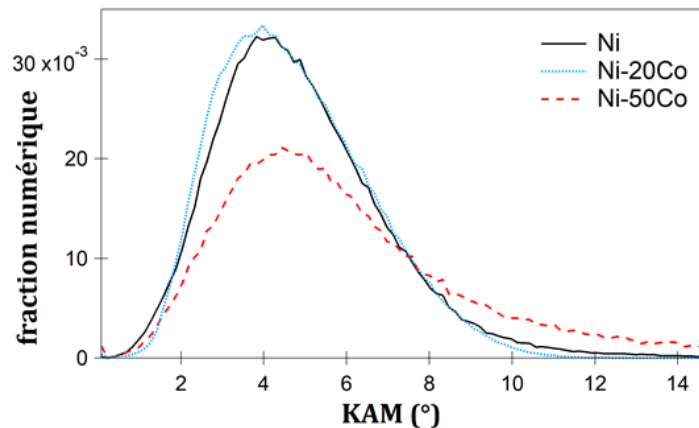


Fig. III.11 : Comparaison du KAM des matériaux modèles déformés Ni, Ni-20 et Ni-50Co.

Par ailleurs, la fraction de joints CSL type joints de macle ( $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$ ) est sensiblement plus importante pour Ni-50Co déformé (3.1 %) que pour Ni (0.9 %) et Ni-20Co (0.6 %). Ce résultat s'accorde avec les observations de Madhavan et al. [36] rapportées au Chapitre I p. 46 : les matériaux Ni et Ni-20Co se déforment par glissement des dislocations du fait de leur relativement haute énergie de faute d'empilement, tandis qu'avec la diminution progressive de la SFE pour les matériaux plus riches en cobalt (Ni-40Co et Ni-60Co dans l'étude), le mécanisme de déformation évolue vers le maclage. Malgré tout, le pourcentage de joints de macle reste faible. Les macles de déformation pourraient être trop petites pour être facilement observées. La littérature rapporte une épaisseur de macles de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  dans un alliage Ni-40Co déformé de 70 % [36], et d'environ 400 nm pour du cobalt [27].

La seconde partie du Tableau III.5 et la Fig. III.10(b) présentent la GBCD des matériaux recristallisés, bien différente de leurs homologues déformés. Le taux de LAGB, important au sein des grains déformés, a fortement chuté lors de la recristallisation, au profit des HAGB et des joints  $\Sigma 3^n$  produits par un mécanisme de maclage thermique (Chapitre I, p. 54). La répartition entre ces deux types de joints diffère avec la composition : plus le taux de cobalt augmente, plus les HAGB aléatoires sont présents, au détriments des joints  $\Sigma 3^n$ .

La composition impacte également la taille de grains, comme observé en Fig. III.12 à travers les cartographies IPF des trois échantillons recristallisés et la distribution des tailles de grains. Le diamètre moyen dépend de la teneur en cobalt. Il est compris entre  $14 \pm 13 \mu\text{m}$  (Ni), et  $5 \pm 3 \mu\text{m}$  (Ni-50Co) (considérant les fractions numériques des grains). L'alliage Ni-20Co a une taille de grains intermédiaire de  $8 \pm 7 \mu\text{m}$ . La distribution devient de plus en plus étroite lorsque le taux de cobalt augmente.

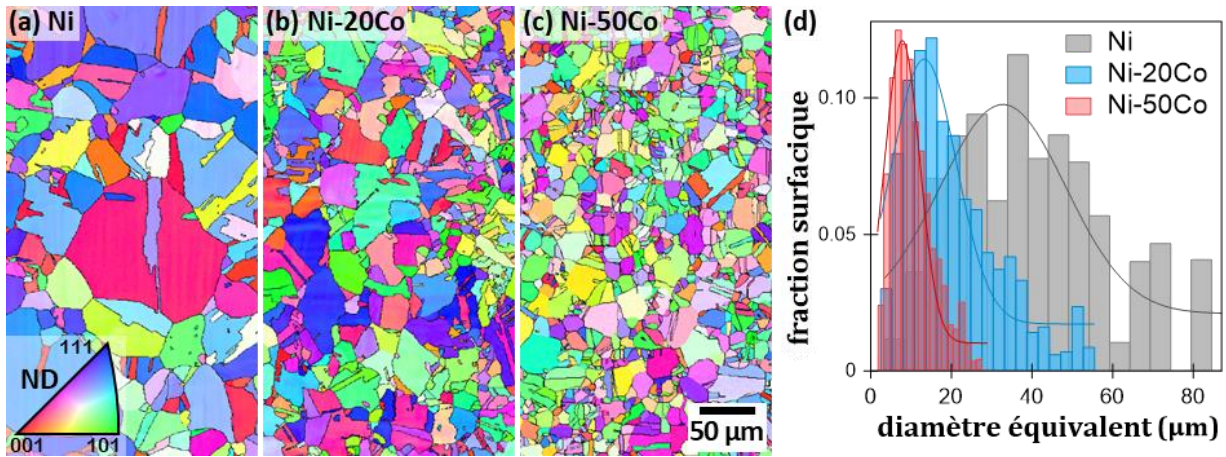


Fig. III.12 : Cartographies IPF des échantillons (a) Ni, (b) Ni-20Co et (c) Ni-50Co, après recuit. (d) Distribution de la taille de grains pour les trois matériaux recristallisés : Ni (en gris), Ni-20Co (en bleu) et Ni-50Co (en rouge).

La taille de grains et la mise en solution solide sont les deux facteurs qui peuvent expliquer le durcissement lié à l'augmentation du taux de cobalt, comme l'ont montré les résultats de microdureté (Fig. III.6). La Fig. III.13 indique l'influence de la taille de grains des matériaux recristallisés sur les valeurs de dureté. Malgré la considération de trois points seulement, une relation de Hall-Petch peut s'appliquer à travers la droite qui présente un coefficient de régression linéaire supérieur à 0.99.

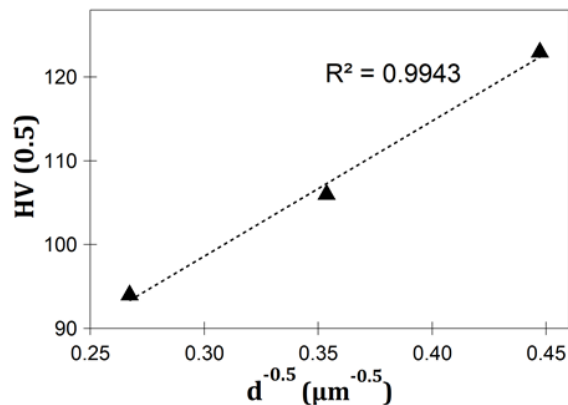


Fig. III.13 : Relation entre la dureté et la taille de grains des échantillons modèles recristallisés.

Un affinement des grains a déjà été observé pour des matériaux Ni-Co électrodéposés lorsque le pourcentage de cobalt tend vers 50 % [34], [35], du fait des paramètres d'électrodéposition (Annexe A). Ici, la recristallisation des matériaux a été effectuée grâce à l'énergie élastique emmagasinée suite au laminage, et grâce à l'énergie thermique apportée lors du recuit. Etant donné que l'énergie thermique est toujours la même, une différence d'énergie élastique doit expliquer l'affinement des grains avec la hausse du taux de cobalt. L'étude des matériaux déformés révèle une augmentation de la dureté (Fig. III.6) et des déformations résiduelles (Tableau III.4) avec le taux de cobalt. De plus, l'analyse de la GBCD indique une proportion supérieure de joints fortement désorientés, en lien avec une orientation  $\{111\}$ , pour Ni-50Co. Finalement, l'énergie élastique est donc plus conséquente plus le taux de cobalt augmente, ce qui diminue la température nécessaire à la recristallisation.

Suite à l'étape de recuit sont donc obtenus trois matériaux aux compositions souhaitées, sans texture marquée, avec des grains dont la taille moyenne est dans une gamme restreinte entre 5 et 14  $\mu\text{m}$ .

## **2. Etude de la recristallisation de l'alliage Ni-20Co**

La compréhension et le contrôle des mécanismes de recristallisation et sa cinétique sont essentiels à la maîtrise des propriétés des matériaux [152], [191], [192]. Or, il n'y a pas, à notre connaissance, d'étude sur la recristallisation primaire d'alliages binaires Ni-Co. Il paraît donc intéressant de comprendre ce processus, qui s'inscrit comme une étape primordiale à l'obtention des matériaux modèles. Pour ce faire, nous nous sommes focalisés sur l'alliage Ni-20Co laminé à froid. Des recuits isothermes ont été effectués aux températures suivantes : 450 °C, 550 °C, 650 °C et 850 °C. Le four à vide utilisé est préalablement chauffé avant l'introduction des échantillons déformés. Cependant un laps de temps est nécessaire pour que l'échantillon atteigne la température du four. Il faut respectivement compter 40 min, 34 min, 30 min et 23 min pour atteindre 450 °C, 550 °C, 650 °C et 850 °C.

### **2.1. Suivi microstructural**

La microscopie optique, en permettant l'examen de large surfaces, fournit une bonne idée de l'état de recristallisation. En complément, une analyse locale par EBSD permet une meilleure résolution spatiale et donne accès à des informations inaccessibles à l'optique (nature des joints de grains, orientations cristallographiques des grains, etc.).

#### **Observations par microscopie optique**

Pour les températures extrêmes (450 °C et 850 °C), la cinétique de recristallisation ne peut être suivie car elle est soit trop lente, soit trop rapide. En effet, les observations optiques montrent que 450 °C est une température trop basse pour activer la recristallisation, même après 10 jours de recuit. Au contraire, l'ensemble de la microstructure est vite recristallisé à 850 °C. Les températures intermédiaires (550 °C et 650 °C) permettent une recristallisation échelonnée.

La Fig. III.14 affiche par exemple le suivi optique de la recristallisation du Ni-20Co lors du recuit isotherme à 550 °C. La recristallisation n'a visiblement pas encore débuté après la montée en température (Fig. III.14(a)) puisque seule la microstructure typique du matériau déformé est observée. Après 2 h à 550 °C (Fig. III.14(b)), de nouveaux grains (qui apparaissent en gris clair) ont germé au sein de la microstructure laminée (plus sombre par contraste, indiquée par la flèche rouge). La fraction des nouveaux grains augmente avec le temps de recuit (Fig. III.14(b, c)), toutefois des zones déformées, indiquées par les flèches rouges, subsistent après 16 jours de recuit à 550 °C. Les observations optiques sur les échantillons recuits à 650 °C donnent à voir la même évolution microstructurale, mais décalée temporellement. En effet, la période de montée en température (30 min) suffit à recristalliser une fraction surfacique d'environ 80 %. En 24 h, l'échantillon est presque entièrement recristallisé (97 %).



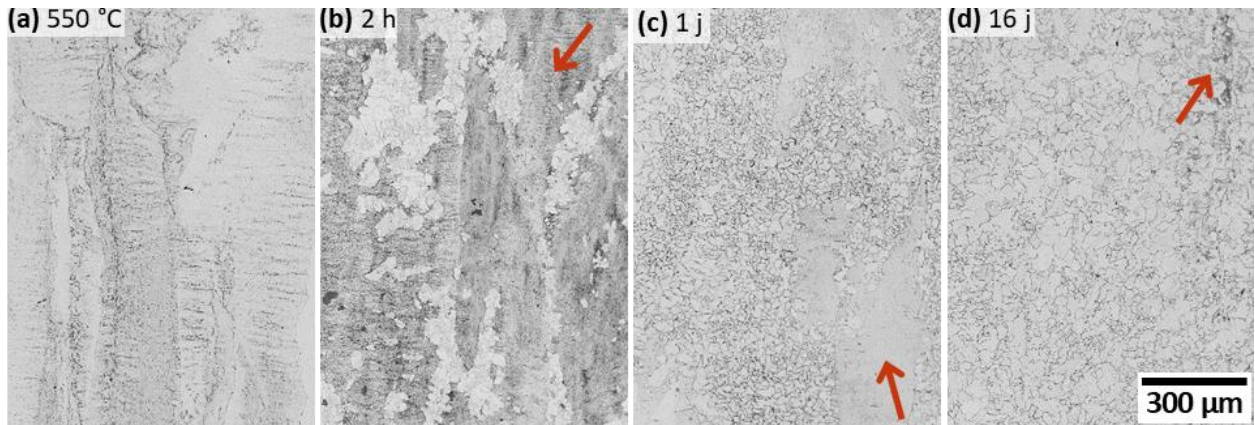


Fig. III.14 : Observations au microscope optique dans le plan de laminage de l'évolution microstructurale lors du recuit à 550 °C de l'échantillon Ni-20Co (a) après montée en température, puis suite à (b) 2 h, (b) 1 jour et (c) 16 jours de recuit. Les flèches rouges permettent de suivre la partie déformée, dont le contraste est lié à l'attaque chimique.

Finalement, l'échantillon recuit 16 jours à 550 °C atteint une taille de grains de  $6 \pm 5 \mu\text{m}$ , et l'échantillon recuit 1 jour à 650 °C présente des grains mesurant en moyenne  $5 \pm 3 \mu\text{m}$ . Une plus forte température induit davantage de sites potentiels de germination. Il est donc normal que la taille de grains soit légèrement plus petite après le recuit à 650 °C, par rapport au recuit à 550 °C.

### Observations par EBSD

L'avancée de la recristallisation se visualise aussi à travers l'évolution de la GBCD, obtenue par EBSD. Les Fig. III.15(a) et (b) affichent la progression dans le temps des différents types de joints de grains de l'alliage laminé Ni-20Co lors des recuits à 550 °C et 650 °C, respectivement.

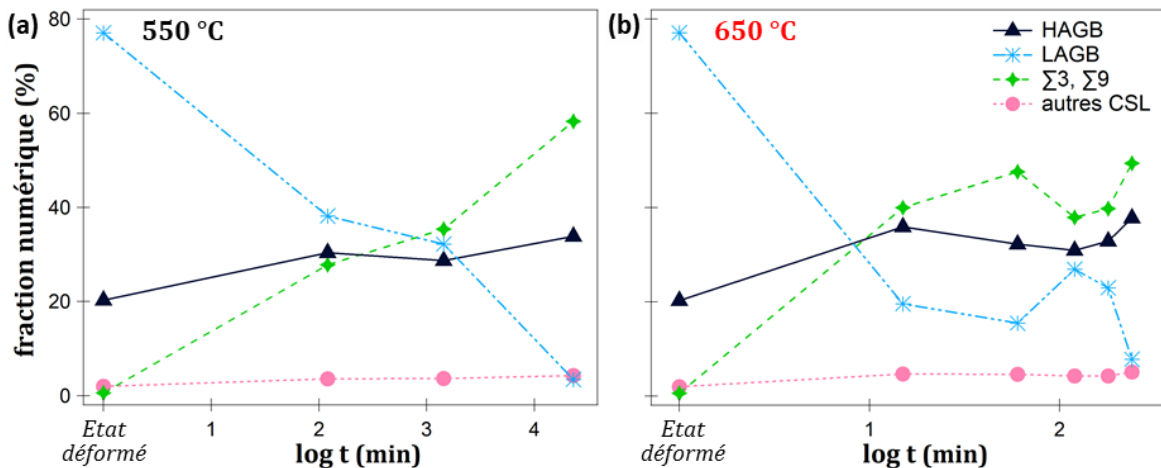


Fig. III.15 : Evolution de la GBCD de l'échantillon Ni-20Co laminé, en fonction du temps de recuit (a) à 550 °C, et (b) à 650 °C.

Dans les deux cas, la GBCD évolue globalement de façon similaire. La fraction de LAGB diminue significativement avec le temps, signe que la microstructure déformée disparaît [164]. Après 2 h de recuit à 550 °C et à 650 °C, la Fig. III.16 indique que les LAGB sont exclusivement présents au sein de grains qui constituent la fraction encore déformée de la microstructure. La diminution du taux de LAGB corrèle donc bien avec l'expansion de la fraction recristallisée. De plus, une large fraction de

joints  $\Sigma 3^n$  est créée, visible à la Fig. III.16 en vert ( $\Sigma 3$ ) et rouge ( $\Sigma 9$ ), alors que ces joints étaient quasiment inexistant à l'état déformé. Cela vient appuyer que le maillage thermique est un mécanisme dominant pour la recristallisation de l'alliage Ni-20Co laminé à froid de 86 %.

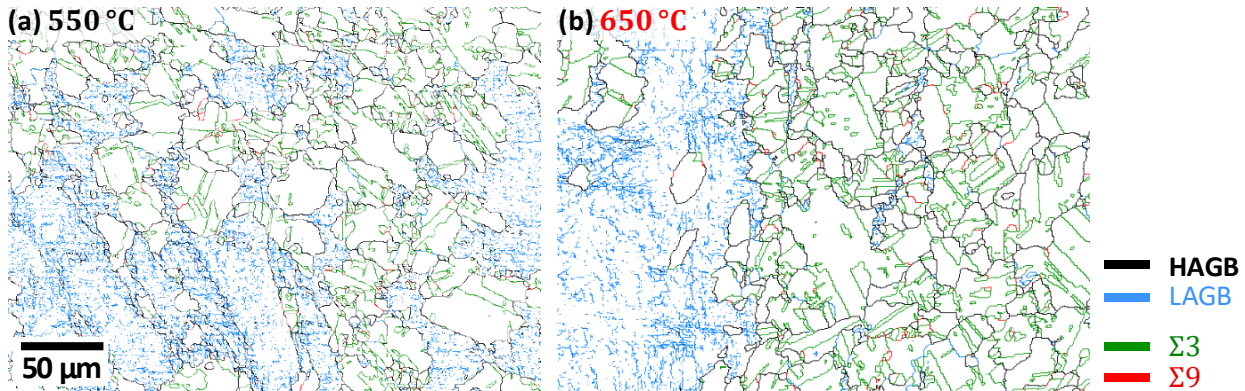


Fig. III.16 : Cartographies de distribution des différents types de joints du Ni-20Co laminé et recuit 2 h (a) à 550 °C et (b) à 650 °C (observations dans le plan de laminage).

## 2.2. Cinétique de recristallisation (JMAK)

Afin d'étudier la cinétique de recristallisation, il faut dans un premier temps déterminer la fraction recristallisée ( $X_V$ ) pour un temps donné. Deux techniques peuvent être utilisées, à savoir la microdureté et l'EBS, qui permettent respectivement une analyse générale et locale de l'état de la recristallisation. La valeur de  $X_V$  est d'abord évaluée à partir des mesures de microdureté. Celle-ci diminue avec la progression de la recristallisation puisque l'énergie stockée initialement est progressivement libérée [185]. Le calcul s'appuie sur l'équation suivante [174] :

$$X_V = \frac{HV_{max} - HV}{HV_{max} - HV_{min}} \quad (III.4)$$

Avec la microdureté  $HV$  de l'échantillon au moment  $t$  du recuit, la microdureté  $HV_{min}$  de l'échantillon complètement recristallisé, et la microdureté  $HV_{max}$  de l'échantillon déformé.

En complément, le paramètre GOS (déterminé par mesures EBS, voir Chapitre II, p. 68) est utilisé, considérant qu'un grain est recristallisé quand  $GOS < 1^\circ$  [197]. Lorsque la recristallisation totale n'est pas obtenue, Wang [174] recommande d'utiliser le paramètre GOS pour déterminer la fraction  $X_V$  d'un échantillon partiellement recristallisé, à partir du calcul de  $HV_{min}$  selon l'équation :

$$HV_{min} = HV_{max} - \frac{HV_{max} - HV}{X_V} \quad (III.5)$$

La cinétique de recristallisation isotherme peut alors être étudiée en utilisant la relation JMAK (équation (III.6)), avec  $n$  le coefficient JMAK et  $B$  une constante dépendante de la température.

$$X_V = 1 - \exp(-B t^n) \quad (III.6)$$

Le graphique en Fig. III.17 permet de déterminer, par régression linéaire des points obtenus par mesures de microdureté, les paramètres  $n$  et  $B$  de la loi JMAK indiqués dans le Tableau III.6.

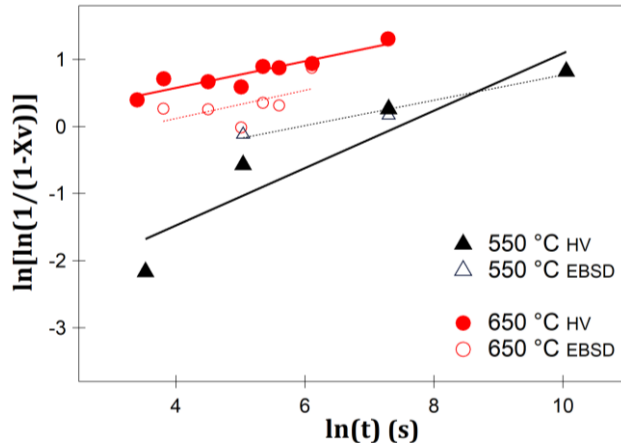


Tableau III.6 : Paramètres  $n$  et  $B$  de la loi JMAK pour le recuit de l'alliage Ni-20Co à 550 °C et à 600 °C.

Température de recuit		$n$	$B (10^{-2})$
550 °C	HV	0.43	4.1
	EBSD	0.19	32.6
650 °C	HV	0.21	77.0
	EBSD	0.21	48.7

Fig. III.17 : Détermination des paramètres  $n$  et  $B$  (JMAK) pour les recuits isothermes à 550 °C (en noir) et 650 °C (en rouge) de l'alliage Ni-20Co, d'après les mesures de microdureté (HV, marqueurs pleins). Les points expérimentaux obtenus par EBSD sont aussi indiqués.

Pour les deux températures, un plus haut coefficient de régression linéaire est obtenu avec les mesures effectuées par microdureté (marqueurs pleins). Celles-ci sont plus représentatives de l'avancée de la recristallisation puisque toute la surface de l'échantillon (environ 50 mm<sup>2</sup>) est analysée. Nous disposons également de plus de points expérimentaux obtenus par mesures de microdureté que par EBSD. Toutefois, on note que les mesures EBSD aboutissent à des paramètres  $n$  et  $B$  relativement proches pour la cinétique de recristallisation à 650 °C. Bien que ce ne soit pas le cas à 550 °C, il est intéressant de noter des résultats cohérents obtenus par des méthodes très différentes (globale et locale). Les données expérimentales (HV) sont utilisées pour déterminer les paramètres  $n$  et  $B$ , eux-mêmes employés pour tracer les sigmoïdes de la loi JMAK, affichées en lignes pointillées à la Fig. III.18.

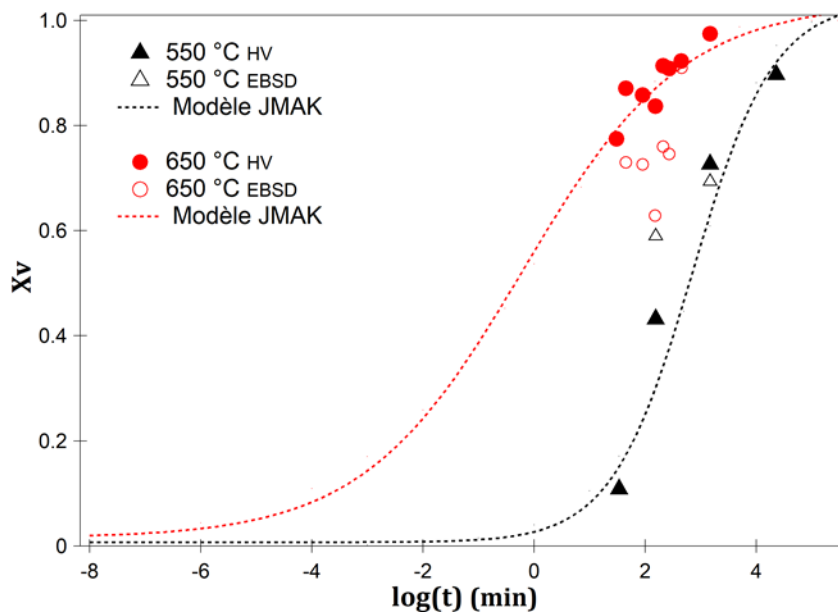


Fig. III.18 : Cinétique de recristallisation du Ni-20Co après 86 % de laminage à 550 °C et 650 °C.



La valeur de  $n$  diminue avec l'augmentation de la température de recuit, ce qui se traduit par une sigmoïde moins abrupte. Ce résultat est comparable avec les travaux de Mateus Freire [186] concernant la recristallisation d'un acier inoxydable austénitique. Par ailleurs, la valeur de  $B$  augmente considérablement avec l'augmentation de la température de recuit, en accord avec [186]. Cela traduit un temps d'incubation plus conséquent lors du recuit à 550 °C par rapport au recuit à 650 °C.

Les valeurs de  $n$  sont inférieures à 1, et ne correspondent donc pas à une croissance tridimensionnelle selon Avrami ( $n$  compris entre 3 et 4, comme indiqué au Chapitre I p. 50). Néanmoins, une cinétique d'Avrami avec  $n$  inférieur à 1 a déjà été rapportée, alors que la croissance des grains s'effectue bien en trois dimensions [191]. Plusieurs auteurs observent aussi un  $n$  bien inférieur à 3, et mettent en avant l'influence d'une germination non aléatoire [164], [186] ou de la restauration [191], [193]. On suggère que les hétérogénéités présentes dans l'échantillon déformé occasionnent une germination non aléatoire. Les différentes densités de LAGB associées aux orientations cristallines (discuté plus haut p. 89) sont une cause possible. La germination doit en effet être préférentielle dans les zones où l'énergie élastique emmagasinée est la plus grande. De plus, des auteurs ont évoqué une dépendance<sup>9</sup> de  $n$  au taux de laminage [174], [213]. Par extension, le paramètre  $n$  serait donc dépendant de la densité de défauts introduits lors de la déformation, ce qui vient appuyer l'hypothèse de la germination non aléatoire.

D'autre part, on note que la microstructure basaltique de départ ne constitue pas une microstructure idéale pour conduire ce type d'étude, et la valeur du paramètre  $n$  est donc à relativiser. L'anisotropie des grains influe probablement sur l'état microstructural après déformation. Généralement, un reconditionnement de la microstructure est opéré à l'aide d'un traitement thermomécanique préalable pour partir d'un état de référence homogène, que ce soit pour étudier les processus de déformation [36], [183] ou de recristallisation [174].

### 2.3. Rôle de la texture sur la recristallisation

La littérature met en avant le rôle important de la texture sur le phénomène de recristallisation [164], [182], [214]. Aussi, une plus ample investigation des données d'orientations obtenues par EBSD s'impose. La Fig. III.19 montre les cartographies GOS et IPF de l'échantillon Ni-20Co laminé après 1 h (Fig. III.19(a-b)) et 7 h (Fig. III.19(d-e)) de recuit à 650 °C. Les cartographies GOS indiquent en orange les zones très déformées ( $GOS > 5^\circ$ ) qui semblent ne pas avoir été impactées par le traitement thermique. Les gradients d'orientation dans ces zones sont visibles sur les cartographies IPF. L'orientation dominante semble être du type  $\{001\}$  (parallèle au plan RD-TD), colorant dans des nuances de rouge les grains en question, mais admet une déviation importante.

---

<sup>9</sup> La relation de dépendance n'est pas clairement établie puisque  $n$  augmente avec le taux de laminage selon [174] (alliage Ni-W), alors que  $n$  diminue plus la déformation est importante selon [213] (acier).

Les figures de pôles, présentées en Fig. III.19(c) et (f), tiennent uniquement compte des grains non recristallisés ( $GOS > 1^\circ$ ). Les pôles affichent une intensité conséquente (de 7 et de 22) et décrivent une orientation préférentielle de type Cube, avec toutefois une large dispersion.

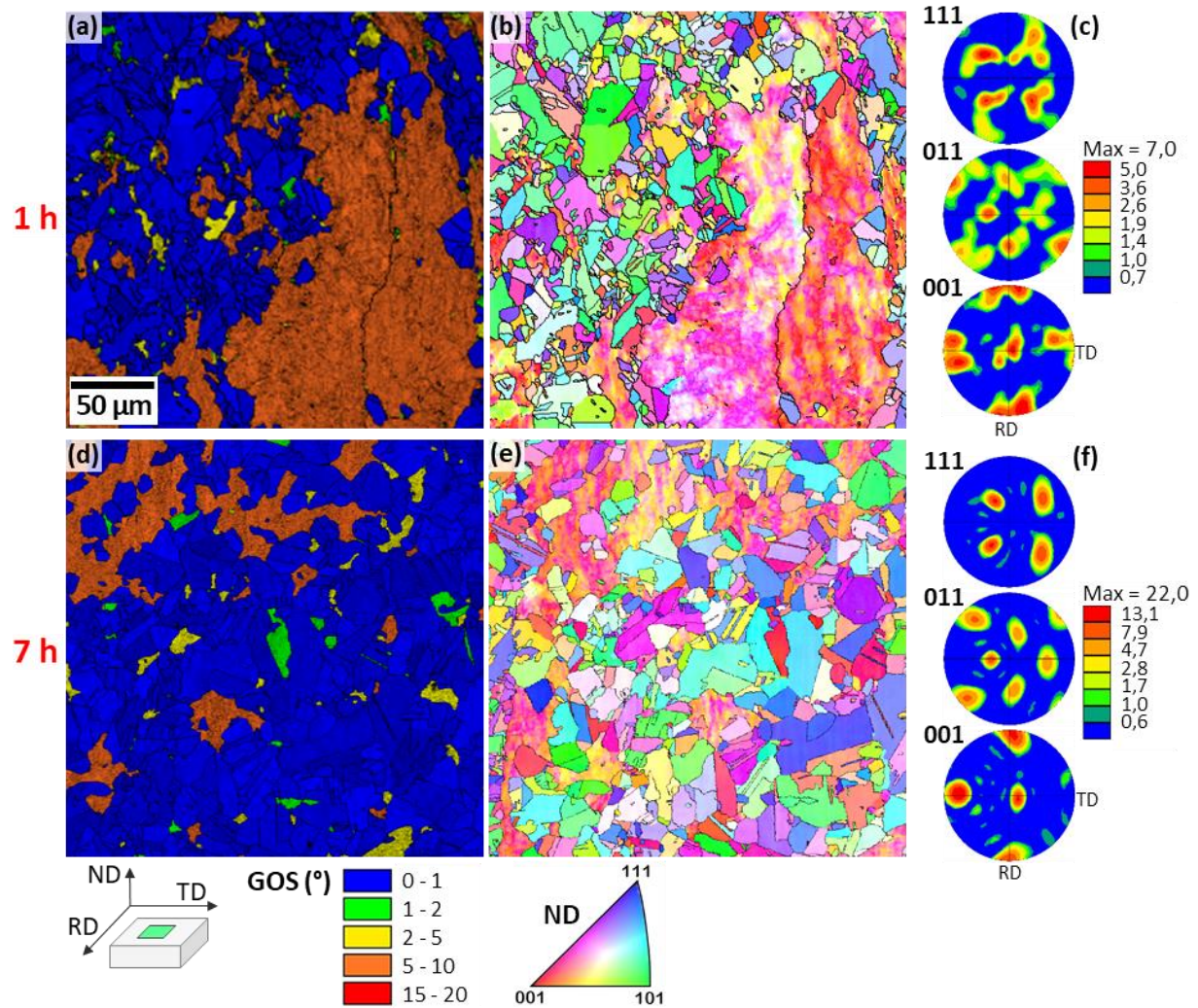


Fig. III.19 : Résultats EBSD (cartographies GOS, IPF, et figures PF de la fraction déformée) du Ni-20Co laminé à froid et recuit à 650 °C pendant (a-c) 1 h ( $X_V = 85.8\%$ ) et (d-f) 7 h ( $X_V = 92.3\%$ ). Les observations sont réalisées dans le plan de laminage. ND est la direction de référence pour les cartographies IPF.

La texture Cube  $\{001\} \langle 100 \rangle$  est présentée à la Fig. III.20. Il s'agit d'une texture communément rencontrées dans les matériaux CFC avec une SFE moyenne à grande [152]. Cependant, elle est habituellement décrite comme une texture de recristallisation [180].

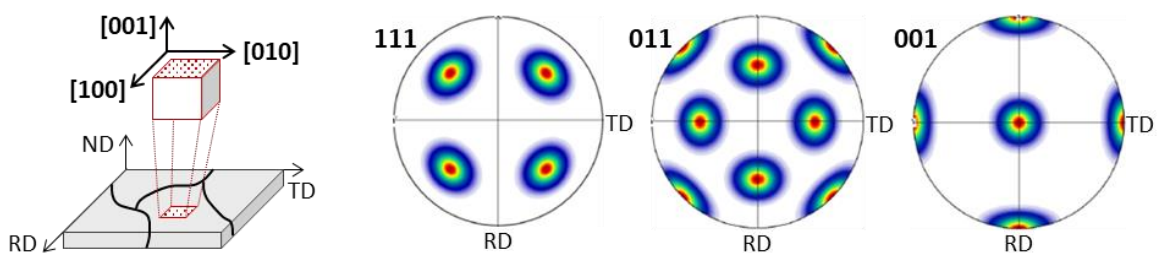


Fig. III.20 : Présentation de la texture Cube  $\{001\} \langle 100 \rangle$ .

Afin d'estimer la déviation à la texture Cube idéale des zones non recristallisées, les pôles  $\{001\}$  dont l'intensité est supérieure à 5 (limite à partir de laquelle l'orientation est considérée préférentielle) sont indiqués par des contours rouges en Fig. III.21. Après 1 h à 650 °C (Fig. III.21(a)), les axes  $\langle 001 \rangle$  des cristaux non recristallisés devient au maximum de  $\pm 15^\circ$  par rapport aux directions ND, RD et TD de l'échantillon laminé. Après 7 h (Fig. III.21(b)), la texture Cube résiduelle apparaît plus amplement désorientée, d'environ  $30^\circ$ . Habituellement, les composantes de texture sont définies en considérant possible un écart de  $15^\circ$  à l'orientation idéale [164], [214]. Il faut noter que l'échantillon est légèrement courbé en sortie de laminage, ce qui doit induire une déviation supplémentaire lors de la mesure.

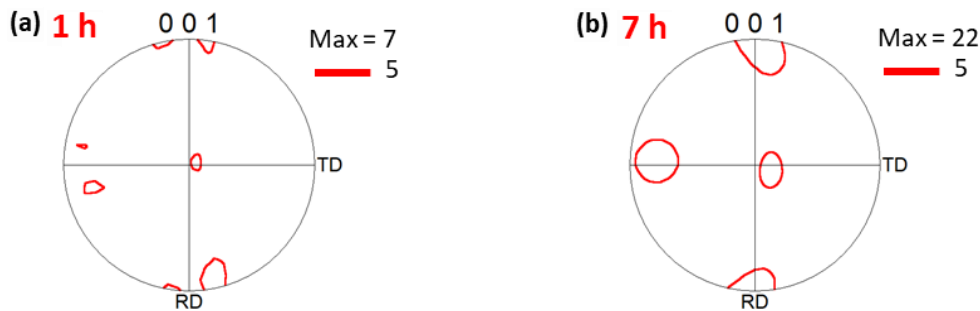


Fig. III.21 : Figures de pôles  $\{001\}$  associées aux grains non recristallisés ( $GOS > 1^\circ$ ) après (a) 1 h, et (b) 7 h à 650 °C.

Gerber et al. [182] ont montré le caractère unique de la composante de texture Cube, pour laquelle un processus de restauration prend place dès les premiers instants du recuit, mais aussi au moment de la déformation alors que le laminage est de plus en plus sévère. Au contraire, pour les autres composantes de textures (Cu, B, S) considérés par les auteurs, la densité de dislocations augmente avec la déformation. La composante Cube acquiert donc très facilement une stabilité supérieure à celle des autres composantes. La recristallisation des grains déformés d'orientation Cube requerrait donc plus d'énergie. Cela peut expliquer leur recristallisation tardive. Selon les observations EBSD (Fig. III.8), les grains orientés  $\{001\}$  présentent effectivement un taux de LAGB inférieur aux grains orientés  $\{101\}$  et  $\{111\}$ .

Des publications sur la recristallisation du Ni [164], [214] et d'alliages Ni-W [215], [216] présentent au contraire une amorce de la recristallisation au niveau des grains déformés avec l'orientation Cube. Ils montrent également un développement très marqué de la texture Cube pendant la recristallisation. Le taux de laminage pourrait être en cause. En effet, les matériaux déformés dans la littérature citée sont fortement laminés ( $> 95\%$ ), tandis que notre matériau Ni-20Co l'est sensiblement moins (86%). Or, le mécanisme de recristallisation est dépendant du taux de laminage comme montré au Chapitre I p. 55. Le mécanisme SIBM se met en place lors d'un recuit après une forte déformation, et profite à l'expansion de la composante Cube [182]. Dans le cas de l'alliage Ni-20Co modèle, le maillage opère majoritairement et participe à l'établissement d'une orientation générale aléatoire, tel que montré en Fig. III.8(g-i).

### 3. Présentation de l'alliage Ni-20Co industriel

La composition avec 20 % de cobalt est particulièrement intéressante puisqu'il s'agit de la composition nominale du matériau industriel utilisé par Airbus Helicopters pour revêtir les bords d'attaque des pales d'hélicoptère. L'alliage nanostructuré est fabriqué par électroformage directement avec la forme incurvée adéquate. Pour son étude au laboratoire, nous disposons de larges plaques aux dimensions 30 x 30 x 0.1 cm. Une plaque sans défauts apparents a été retenue, et débitée en petits échantillons carrés d'environ 1.5 cm de côtés.

#### 3.1. Caractérisation structurale

Pour vérifier l'homogénéité de la plaque, plusieurs échantillons prélevés à la fois au bord extérieur (en vert) et au centre (en rouge) de la plaque ont été analysés par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Fig. III.22(a).

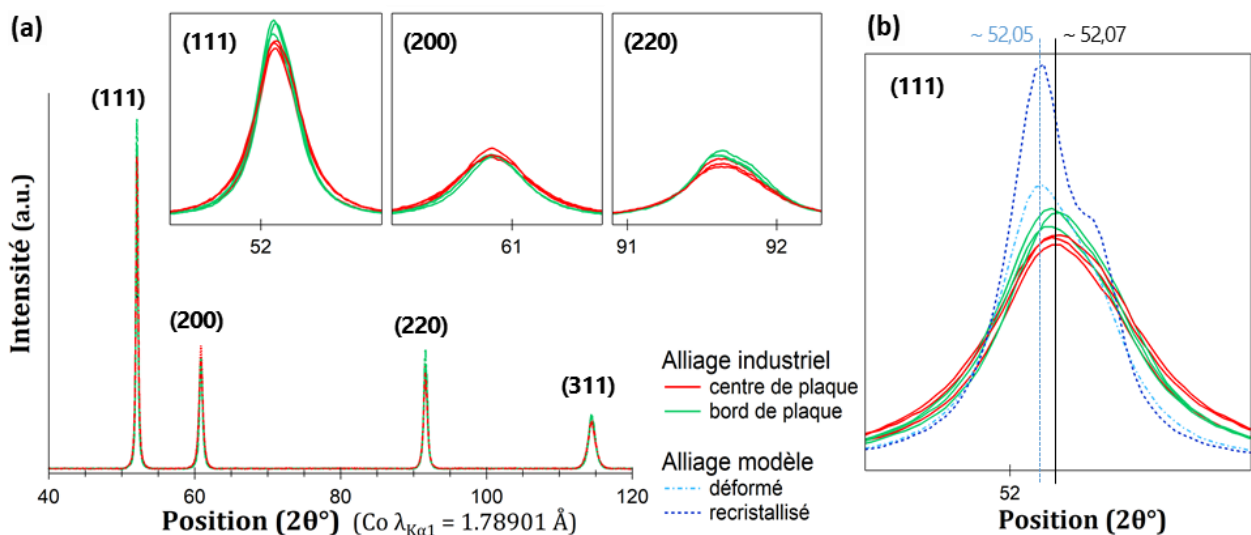


Fig. III.22 : Résultats DRX (a) pour six échantillons d'alliage industriel, dont trois proviennent du bord de plaque (en vert) et trois autres du centre (en rouge). Les premiers pics (111), (200) et (220), indexés CFC, sont agrandis à la même échelle. En (b) la superposition avec les diffractogrammes des échantillons modèles laminés et recristallisés pour le pic (111) est montrée.

Une seule phase CFC est détectée sur l'ensemble des échantillons. Les pics de diffraction adoptent tous la même position en  $2\theta$ . Cependant, ils sont décalés vers les plus grands angles par rapport aux échantillons modèles Ni-20Co (quel que soit l'état métallurgique) dont la position est repérée par un trait bleu à environ  $52.05^\circ$  sur la Fig. III.22(b). Ce décalage, d'environ  $0.02^\circ$  est relatif à une contraction de la maille cristalline, qui peut être dû à la présence de contraintes internes, ou à une moindre teneur en cobalt. Puisqu'un très faible décalage est détecté entre les échantillons modèles déformé et recristallisé, qui pourtant contiennent une densité de dislocations a priori très différente, l'hypothèse des contraintes internes qui causent le déplacement des pics pour les échantillons industriels est peu probable, et peut être négligée. Des mesures par EDS ont été réalisées afin de déterminer une éventuelle sous-teneur en cobalt, dont les résultats sont présentés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Compositions obtenues par mesures EDS, et valeurs de microdureté Vickers des matériaux industriels et modèle.

Echantillon	Co (%at)	Ni (%at)	$\sigma$ (mesures EDS)	HV 0.5
Industriel (bord)	16.8	83.2	0.7	357 ± 6
Industriel (centre)	17.3	82.7	0.4	400 ± 7
Modèle (brut de solidification)	22.0	78.0	0.3	95 ± 4

Il n'y a pas de différence significative entre les échantillons de bord et de centre, la méthode de synthèse par voie électrolytique permet la réalisation de plaques homogènes en composition. Cependant, les échantillons industriels possèdent bien un taux de cobalt inférieur à 20 %. Un écart de composition de 5 % est identifié entre l'alliage industriel et l'échantillon modèle. La Fig. III.23 montre l'influence de la composition sur la position du pic (111), et justifie le décalage du pic de l'alliage industriel.

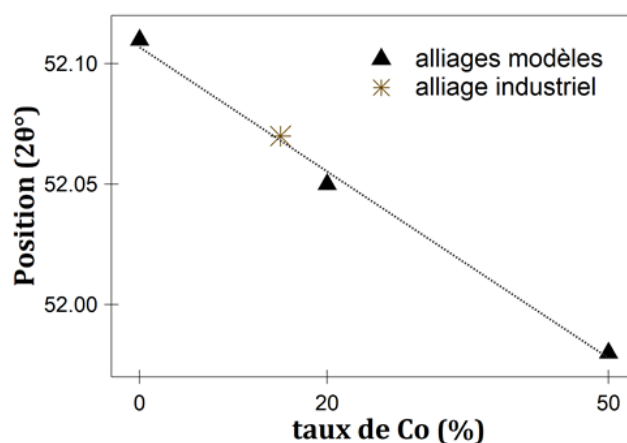


Fig. III.23 : Impact du taux de cobalt sur la position du pic de diffraction (111).

Par ailleurs, l'alliage est nanostructuré. La Fig. III.22 montre effectivement que les pics relatifs au matériau industriel possèdent une largeur à mi-hauteur plus grande que ceux de l'alliage modèle. Or, la dureté, comme l'ensemble des propriétés mécaniques, est largement impactée par la taille de grains, selon la loi de Hall-Petch. Le Tableau III.7 confirme une valeur de dureté approximativement quatre fois supérieure de l'alliage industriel par rapport à son homologue à grains micrométriques.

On note un écart de dureté significatif entre les deux échantillons industriels : celui provenant du centre étant plus dur que celui issu du bord (Tableau III.7). De plus, les analyses DRX (Fig. III.22) révèlent des largeurs à mi-hauteur ( $H$ ) plus importantes pour les échantillons de centre de plaque. La formule de Scherrer ( $T = 0.89\lambda/H \cdot \cos\theta$ ) permet de mesurer la taille des cristallites ( $T$ ) : les échantillons de bord et de centre possèdent une taille moyenne de cristallites de 30 nm et 26 nm, respectivement. Les éléments diffractants sont donc sensiblement plus petits en cœur qu'en bord de plaque.

Une analyse MET complète la caractérisation des échantillons industriels. La Fig. III.24 présente une observation des nanostructures et des clichés de diffraction associés. Les zones les plus sombres sont à priori saturées de joints de grains et de dislocations, et donc difficilement discernables. La superposition



de grains dans l'épaisseur de la lame peut accentuer ce manque de lisibilité. Les clichés de diffraction ont été réalisés avec un diaphragme de sélection d'aire de 500 nm de diamètre (cercles en pointillés). Plusieurs grains diffractent en même temps, ce qui confirme leur caractère nanométrique. La zone correspondante au cœur de la plaque forme des anneaux de diffraction, dont les quatre premiers correspondent aux plans (111), (200), (220) et (311) [217]. La taille de grains de l'échantillon du centre est donc plus petite que celle de son homologue de bord, en accord avec l'élargissement des pics en DRX, et l'augmentation de la microdureté.

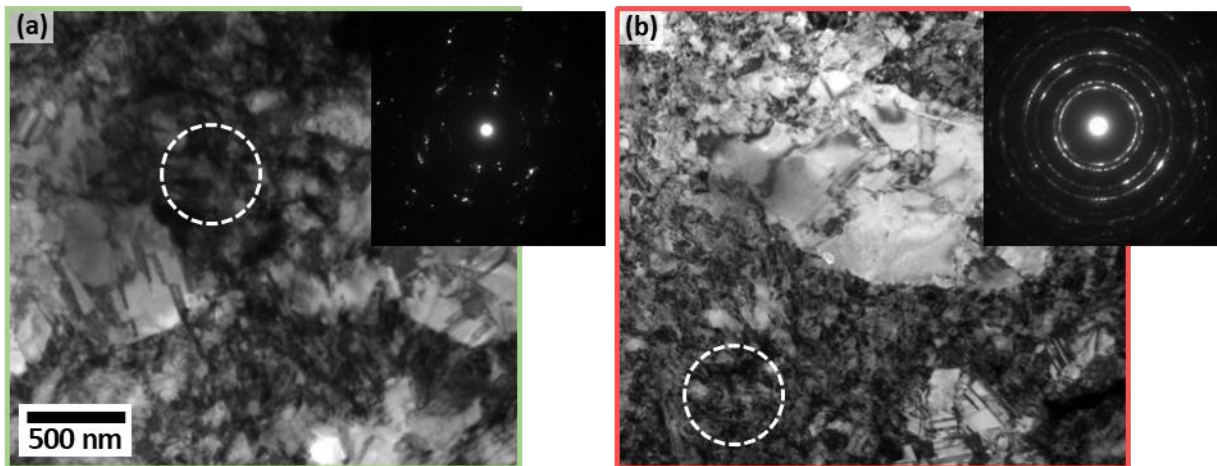


Fig. III.24 : Observations MET et figures de diffraction associées aux sélections d'aire marquées en pointillés (~ 500 nm de diamètre) d'échantillons Ni-20Co industriel en provenance (a) du bord de la plaque et (b) du centre de la plaque.

Au milieu de cette matrice de grains nanométriques, des grains de taille plus importante, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et pouvant atteindre plusieurs microns, sont ponctuellement observés. La Fig. III.25 affiche des exemples de gros grains dans l'échantillon de cœur de plaque. De fines macles sont visibles en Fig. III.25(a). Un grain avec une morphologie sphérolitique [54] est observé en Fig. III.25(b), dans lequel sont présents des joints de macle et des dislocations. Des observations similaires ont été faites dans l'échantillon en bord de plaque.

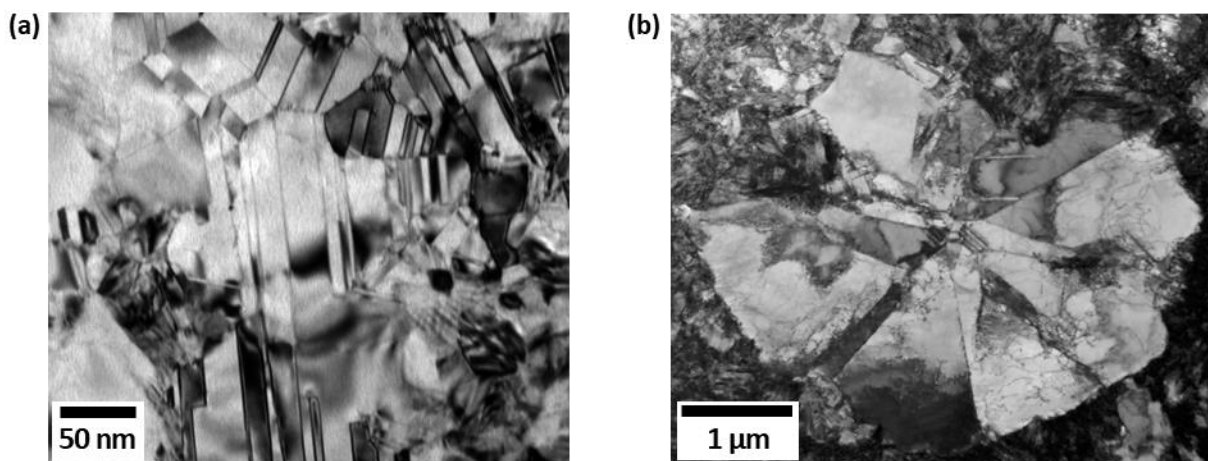


Fig. III.25 : Observations MET de l'échantillon Ni-20Co industriel en provenance du cœur de plaque, montrant (a) de fines macles et (b) des macles et des dislocations dans un grain micrométrique (sphérolite).

## 3.2. Traitements thermiques

Afin d'obtenir une taille de grains comparable au matériau modèle recristallisé, des traitements thermiques ont été effectués sur le matériau industriel. La densité de joints de grains dans les nanostructures est telle que l'énergie élastique emmagasinée est grande, rendant les nanostructures généralement peu stables en température [160].

### 3.2.1. Evolution microstructurale sous l'influence de la température

Des recuits isothermes de 2 h ont été effectués sur des échantillons de bord et de centre de plaque, et ont permis dans un premier temps d'étudier la stabilité thermique du matériau industriel. La gamme de températures testées est comprise entre 300 °C et 900 °C. L'impact de la température de recuit a été étudiée par mesures de microdureté Vickers, dont les résultats sont présentés à la Fig. III.26. La dureté des échantillons décroît proportionnellement à l'augmentation de la température. Dès 300 °C, la nanostructure est donc impactée. Les joints de grains stockent une quantité importante d'énergie qui constitue la force motrice à la croissance des grains [160].

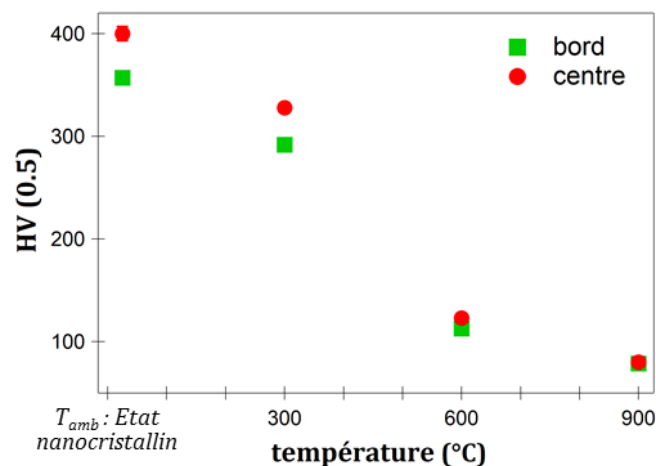


Fig. III.26 : Evolution de la valeur de microdureté Vickers (HV) (charge : 0,5 kg) avec la température de recuit, pour les échantillons industriels provenant du bord (en vert) et du centre (en rouge) de la plaque.

D'autre part, les échantillons de cœur de plaque restent plus durs que leurs homologues de bord, bien que cet écart devient négligeable à 900 °C. Les valeurs de microdureté des échantillons de centre et de bord sont alors respectivement de  $80 \pm 2$  HV et  $79 \pm 2$  HV. A l'état d'origine, les grains sont plus fins au centre de la plaque, l'énergie associée aux joints de grains y est plus grande. La force motrice à la croissance des grains y est donc plus importante. Cela conduit à une diminution plus rapide de la microdureté au centre qu'en bord de plaque, d'autant plus marquée que la température est élevée.

Bien qu'après 2 h à 300 °C, la valeur de microdureté ait chuté de 18 % (quelle que soit la place de l'échantillon sur la plaque), les grains ne sont pas distinguables par microscopie optique. Il semble donc que la taille des grains soit toujours nanométrique, en accord avec l'étude d'Hibbard et al. [72]. Ces



derniers ont observé au MET l'évolution microstructurale d'alliages Ni-Co électrodéposés avec des grains nanométriques, lors d'un recuit à 300 °C, et ont identifié deux séquences. Initialement, la croissance anormale de quelques grains prend place, tandis que la majorité des grains reste inchangée (environ 12 nm). Puis, une fois la matrice d'origine complètement transformée (la taille de grains est alors approximativement de 400 nm), une croissance normale prend le relais. Ils observent que plus le taux de cobalt est important, plus la séquence initiale est lente, et donc plus l'alliage est stable thermiquement. Après 2 h à 300 °C, l'échantillon Ni-37Co (le plus pauvre en cobalt de l'étude) atteint environ 500 nm. Une analyse MET manque à notre étude pour pousser plus loin la comparaison.

La Fig. III.27 présente les observations optiques des microstructures, pour différents recuits. Après 2 h à 500 °C, des grains de l'ordre du micromètre sont visibles dans une matrice de grains plus petits, où la concentration des joints de grains est telle que l'attaque chimique endommage fortement ces zones qui apparaissent noires à l'observation (encart sur la Fig. III.27). La croissance anormale décrite par [72] peut expliquer l'observation des plus gros grains. A partir de 600 °C, tous les grains sont de taille micrométrique. La taille de grains est homogène après 2 h à 600 °C, toutefois sensiblement plus grande pour l'échantillon de bord ( $6.6 \pm 4.9 \mu\text{m}$ ) que pour l'échantillon de cœur ( $4.7 \pm 3.5 \mu\text{m}$ ).

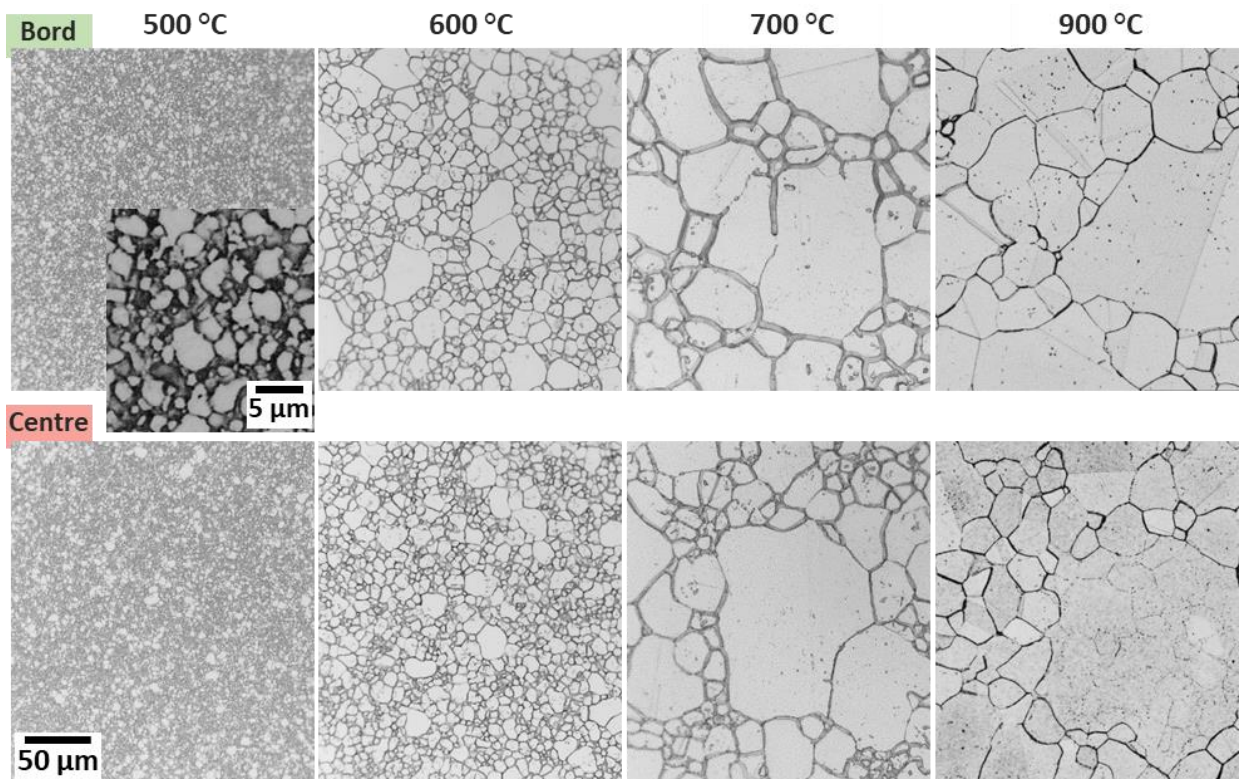


Fig. III.27 : Observations au microscope optique des microstructures du matériau Ni-20Co industriel (bord et centre de plaque) après recuits de 2 h à 500 °C, 600 °C, 700 °C et 900 °C. L'échelle de 50 µm est commune à toutes les images.

Après 2 h à 700 °C et 900 °C, la taille de grains est logiquement plus grande qu'à température inférieure, et se stabilise autour d'une valeur de moyenne de 16 µm. Au-dessus de 650 °C, une croissance

exagérée de certains grains est remarquée. La croissance exagérée diffère selon la température appliquée lors du traitement thermique et la position de l'échantillon dans la plaque (Fig. III.28). La croissance exagérée opère à 650 °C, quelle que soit la provenance au niveau de la plaque, tandis qu'elle n'intervient que sur l'échantillon de bord de plaque à 850 °C, et non sur celui provenant du centre.

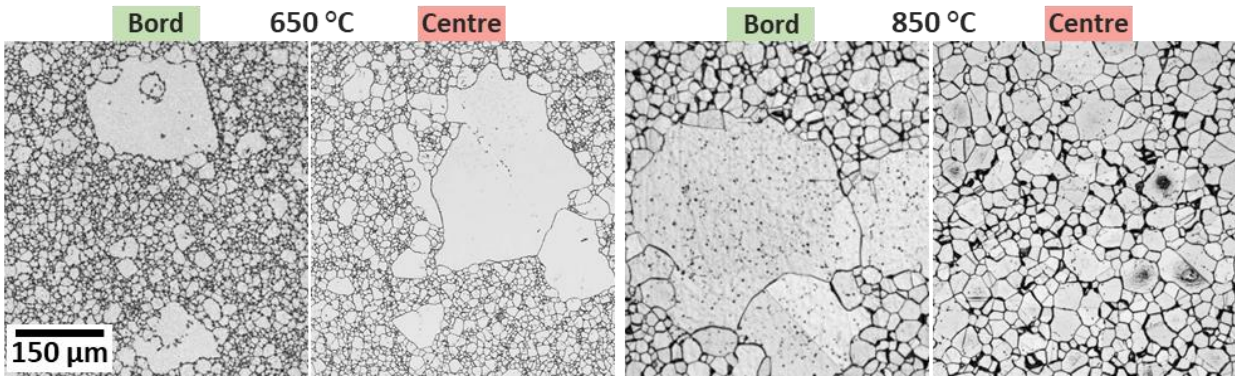


Fig. III.28 : Observations au microscope optique de la croissance des grains inégale pour le matériau Ni-20Co industriel (bord et centre de plaque) après recuits de 2 h à 650 °C et 850 °C.

### 3.2.2. Caractérisation du matériau industriel recuit à 600 °C

Ces manipulations thermiques visent à transformer l'alliage industriel pour obtenir une microstructure comparable à celle du Ni-20Co modèle recristallisé. Un recuit de 2 h à 600 °C est choisi comme étant le plus adapté. Ainsi la croissance exagérée (à partir de 650 °C) est évitée, et les échantillons ont une microstructure homogène en taille. Leur taille de grains moyenne est plus petite que celle du matériau Ni-20Co modèle, mais reste du même ordre de grandeur (Fig. III.29).

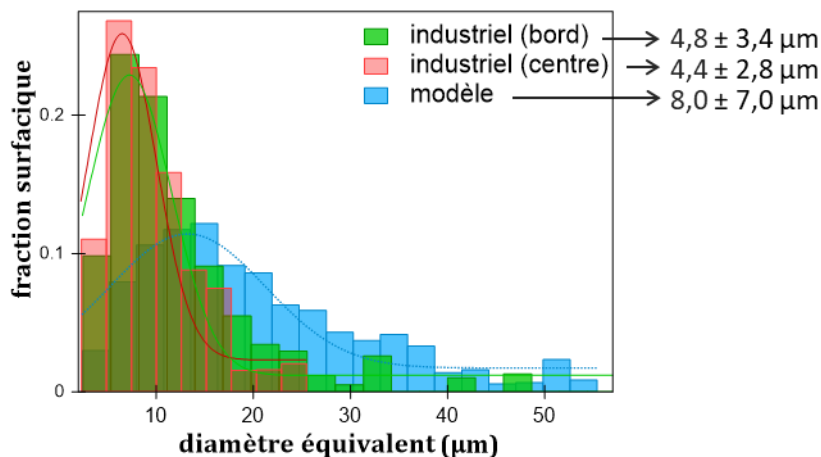


Fig. III.29 : Distribution de la taille de grains du matériaux industriel recuit 2 h à 600 °C pour les échantillons bord (en vert) et centre (en rouge), en comparaison du matériau Ni-20Co modèle recristallisé (en bleu).

La Fig. III.30 montre les cartographies d'orientations pour les deux échantillons. Il semble que les grains orientés {011} (colorés en vert, considérant l'axe ND de référence) soient dominants. Les figures de pôles confirment une préférence pour cette orientation. La projection stéréographique associée aux plans {011} affiche une densité maximale dans la direction ND. Si ce n'est pas flagrant sur

l'échantillon de bord (Fig. III.30(a)) du fait des quelques gros grains d'orientations différentes, c'est bien le cas pour l'échantillon de centre (Fig. III.30(b)). Toutefois, la densité maximale des pôles est faible : 2,4 (bord) et 1,7 (centre). Ces matériaux ne présentent donc pas d'orientations préférentielle marquée.

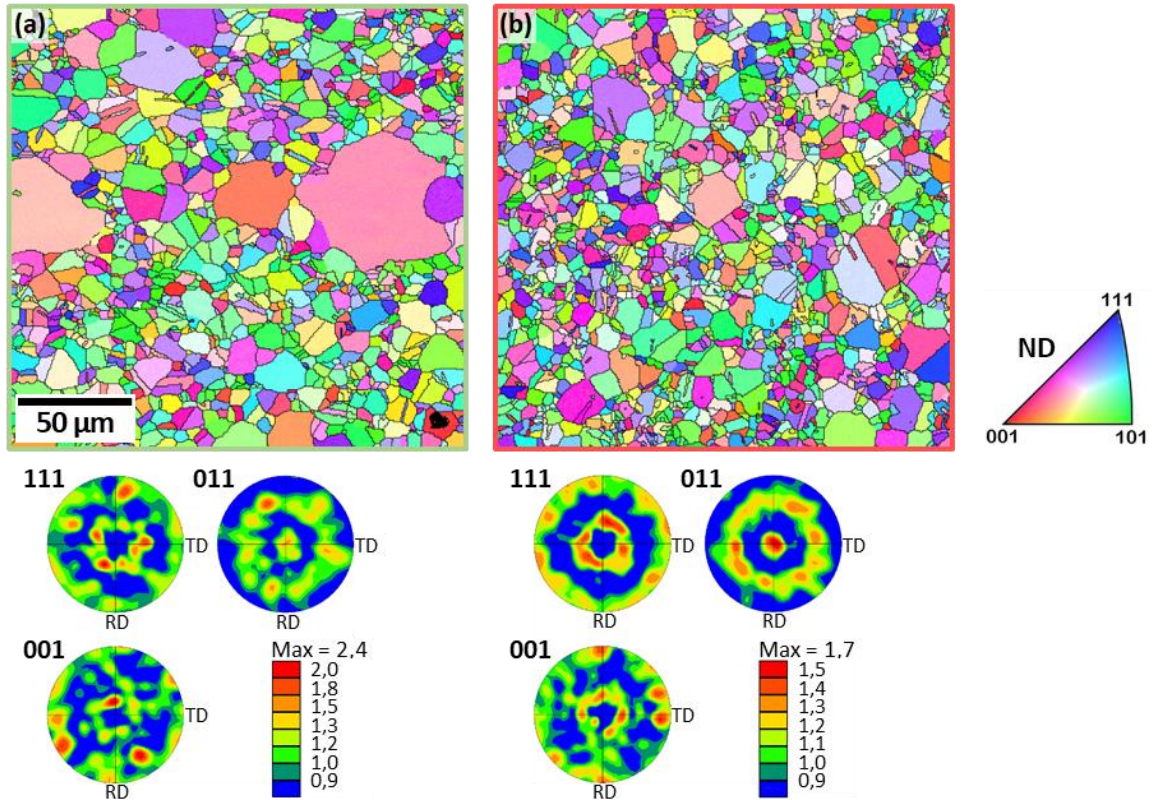


Fig. III.30 : Cartographies d'orientation des grains et figures de pôle des échantillons industriels après traitement thermique (2 h à 600 °C en four à vide) provenant (a) du bord et (b) du centre de plaque. La direction normale à la surface (ND) constitue l'axe de référence. L'échelle 50 μm est commune aux images (a) et (b).

Les grains de tailles plus importantes se distinguent par une orientation différente de la majorité de grains. C'est d'autant plus visible pour l'échantillon de bord, en Fig. III.30(a). La Fig. III.31 met en avant les cinq plus gros grains de la cartographie (> 31 μm). Ils semblent converger vers une même orientation pour laquelle l'axe  $\langle 001 \rangle \parallel$  ND, avec une déviation comprise entre 12 ° et 25 °.

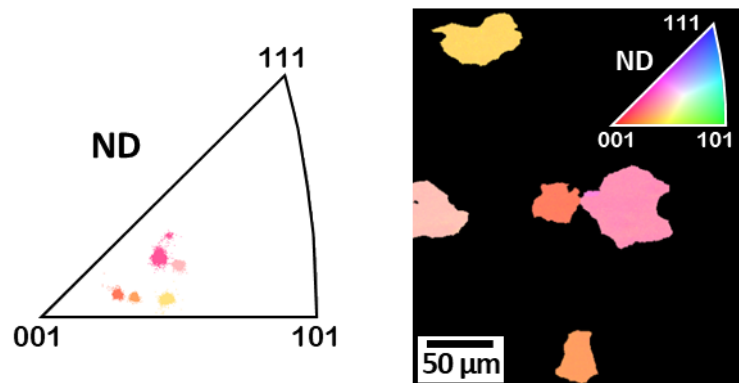


Fig. III.31 : Distribution des orientations des cinq plus gros grains recensés sur la cartographie IPF en Fig. III.30(a).



La distribution des caractéristiques des joints de grains pour les deux échantillons industriels est indiquée au Tableau III.8, avec pour comparaison la GBCD du matériau modèle recristallisé.

Tableau III.8 : GBCD des échantillons industriels recuits et du Ni-20Co modèle (%).

Echantillons Ni-20Co	HAGB ( $\geq 15^\circ$ )	$\Sigma 3$ , $\Sigma 9$	Autres CSL ( $\Sigma 5$ ; $\Sigma 7$ - $\Sigma 29$ )	LAGB ( $5 - 15^\circ$ )
Industriel (bord)	62.3	27.8	6.9	3
Industriel (centre)	56.4	35.5	5.8	2.3
Modèle (recristallisé)	41.2	51.0	5.0	2.9

La fraction de LAGB est faible pour les trois échantillons, inférieure à 3 %, ce qui traduit un état convenablement recristallisé. Puisque les fractions de LAGB sont similaires, les taux de joints dont la désorientation est supérieure à  $15^\circ$  sont également semblables, supérieurs à 97 %. Parmi eux cependant, la distribution des HAGB et des joints CSL diffère selon l'échantillon. Pour l'alliage Ni-20Co modèle, la recristallisation conduit à la formation de 51 % de joints CSL de type maclé ( $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$ ). Le matériau, préalablement déformé, enclenche lors du recuit la formation de joints  $\Sigma 3^n$  selon les mécanismes rapportés au Chapitre I, p. 39, pour adopter une configuration moins énergétique. De leur côté, les échantillons industriels présentent après traitement thermique, une architecture de joints plus aléatoire, avec des taux de HAGB bien supérieurs à 50 %. Le maclage thermique est moins favorisé, le taux de joints  $\Sigma 3$  et  $\Sigma 9$  ne dépassant pas 35.5 %. Cette distinction est probablement due aux différents mécanismes de recristallisation : tandis qu'une transformation par germination et croissance opère jusqu'à l'obtention d'une microstructure recristallisée pour le matériau modèle, seule la croissance homogène des grains est observée pour le matériau industriel.

En comparant les deux cartographies de joints présentées à la Fig. III.32, il est remarquable que les plus gros grains dont les limites constituent des HAGB, sont exempts de joints  $\Sigma 3^n$ .

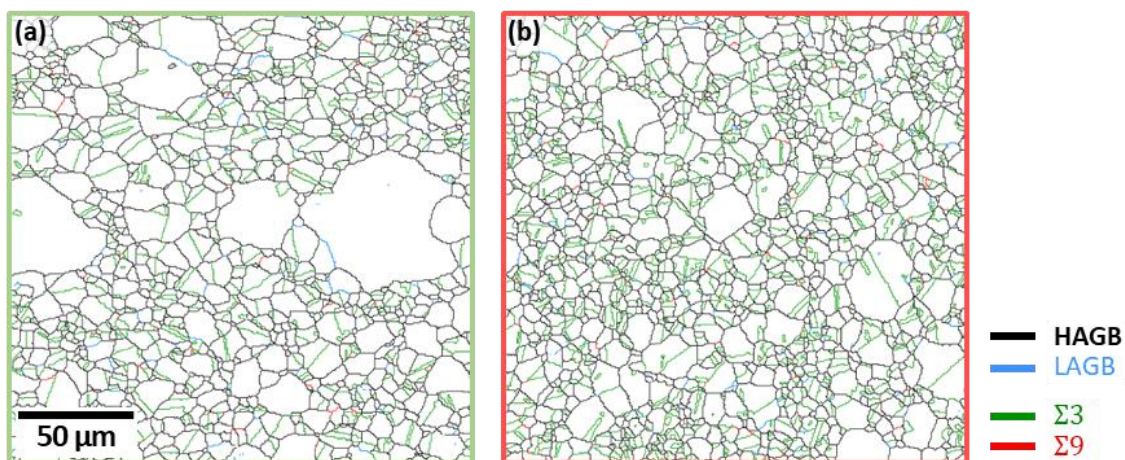


Fig. III.32 : Cartographies de distribution des différents types de joints des échantillons industriels après traitement thermique (2 h à  $600^\circ\text{C}$ ) provenant (a) du bord et (b) du centre de plaque. L'échelle  $50\ \mu\text{m}$  est commune aux deux images.

La différence de taille de grains pourrait expliquer la moindre proportion de ce type de joints pour l'échantillon industriel en provenance de bord de plaque. Selon Pande et al. [218], la densité de macle (définie comme le nombre d'intersections entre une ligne d'une unité de longueur et les joints de macle) dépend uniquement de la taille de grains, et ne se trouve pas affectée par les paramètres temps et température lors du recuit. La Fig. III.33 indique que pour des tailles de grains suffisamment supérieures à une taille critique  $D_0$  (en dessous de laquelle il ne peut y avoir de macle dans le grain), la densité de macle décroît avec l'augmentation du diamètre des grains, en accord avec Watanabe [135].

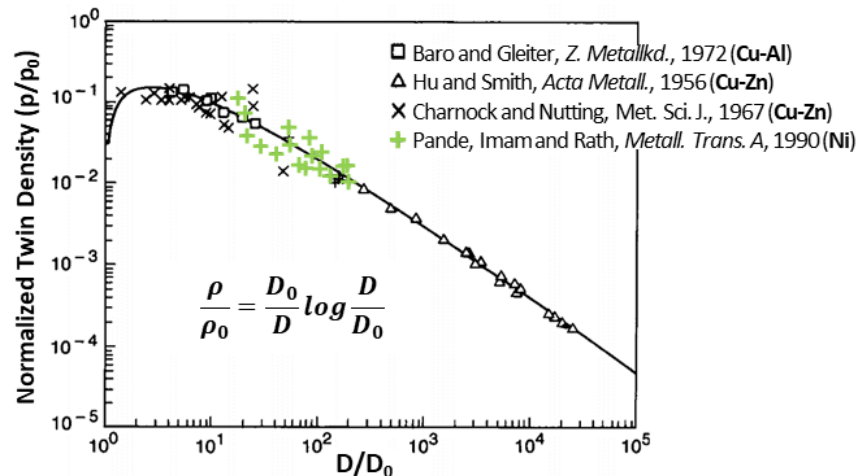


Fig. III.33 : Relation entre taille de grains et densité de macle, publiée par Pande et al. [218]

L'échantillon Ni-20Co modèle possède une taille de grains légèrement plus grande que les échantillons industriels, et pourtant sa proportion de joints  $\Sigma 3^n$  est plus importante, ce qui ne s'accorde pas avec la relation de Pande et al. [218]. Toutefois, les auteurs qui travaillent sur du nickel pur (résultats en vert sur la Fig. III.33) précisent que la diminution du taux de macle avec l'augmentation de la taille de grains est vraie au-delà d'une taille de grains approximativement égale à 70  $\mu\text{m}$ , soit bien supérieure à celles des échantillons. Pour des tailles de grains inférieures, un plateau est observé, et une diminution de la densité de macle lorsque  $D$  tend vers  $D_0$ .

Puisque la dispersion des résultats de Pande et al. pour une taille de grains très similaire est importante, les échantillons Ni-Co se situent probablement dans un intervalle de taille de grains trop étroit pour définir un comportement clair quant à l'évolution de la densité de macle. Le mécanisme de maclage peut également différer entre les deux types de matériaux étant donné que l'émergence des structures recristallisées n'opère pas selon le même mécanisme, ce qui pourrait expliquer les différents taux de joints  $\Sigma 3^n$  observés.

Finalement, le traitement des mesures EBSD par l'emploi de l'outil GOS constitue une approche simple pour estimer l'état de contraintes internes dans le matériau industriel. Les cartographies GOS (en superposition des cartographies IQ) sont présentées en Fig. III.34.

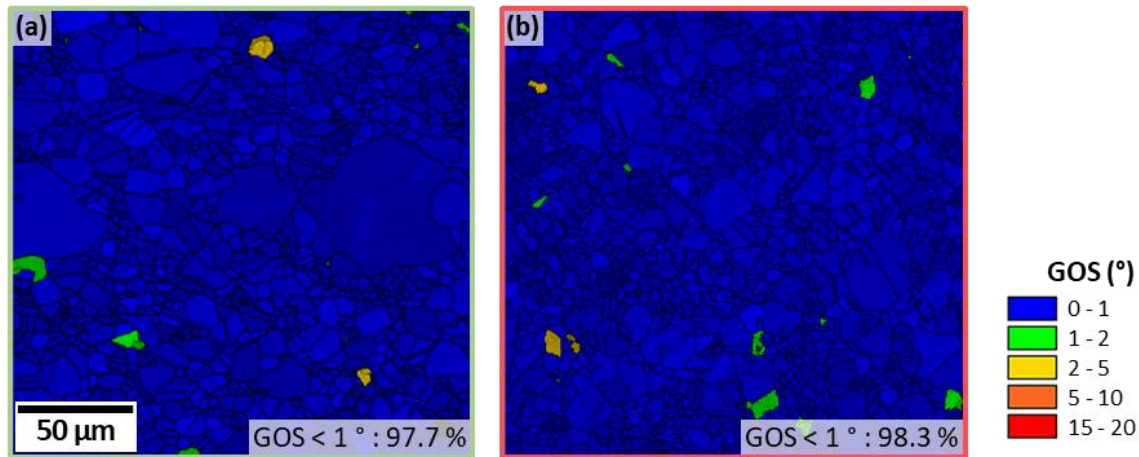


Fig. III.34 : Cartographies GOS (en superposition des cartographies IQ) pour les échantillons industriels après traitement thermique (2 h à 600 °C) provenant (a) du bord et (b) du centre de plaque (échelle de 50 µm commune).

La majorité des grains est colorée en bleu : la fraction de grains dont le GOS est inférieur à 1 ° est respectivement de 97.7 % et 98.3 % pour les échantillons de bord et de centre. La distribution du GOS est relativement homogène et la valeur moyenne vaut  $0.6^\circ \pm 0.2^\circ$  pour les deux échantillons. De ce point de vue, les échantillons Ni-20Co industriels recuits sont tout à fait comparables au matériau modèle qui présente un GOS moyen de  $0.7^\circ \pm 0.3^\circ$ .

#### 4. Conclusions

Dans ce chapitre, la caractérisation métallurgique à chaque étape de l'élaboration des matériaux modèles Ni-Co a d'abord été effectuée. Pour investiguer une large gamme de compositions, six matériaux métalliques comprenant 0, 20, 50, 70, 90 et 100 %at Co ont été réalisés par fusion par induction, coulés sous la forme de barreaux avec une microstructure basaltique typique. L'impact du cobalt sur la structure cristallographique et la dureté a été montré. Pour se concentrer davantage sur la composition d'intérêt Ni-20Co du matériau industriel, seuls les matériaux riches nickel (0, 20 et 50 %at Co) ont été laminés à froid et recuits. Le taux de cobalt influence les mécanismes de déformation et conduit à des différences microstructurales en termes d'orientations cristallines et de GBCD. Après recristallisation complète, la taille de grains s'avère sensiblement dépendante de la composition. Cependant, les trois échantillons recristallisés modèles présentent bien des grains équiaxes et sans orientation préférentielle.

L'étape de recristallisation est ensuite étudiée à travers le matériau modèle Ni-20Co. Les recuits isothermes menés à 450 °C et 850 °C opèrent respectivement une recristallisation trop lente et trop rapide pour être suivie. La cinétique a donc été établie pour les températures de 550 °C et 650 °C, par mesures de microdureté et EBSD. Une loi JMAK permet de modéliser ces cinétiques. La texture Cube qu'adoptent certains grains déformés semble être le facteur limitant à la recristallisation. Le maillage est

à priori le mécanisme dominant. Il s'agit du seul mécanisme de recristallisation permettant l'émergence d'orientations différentes de celles présentes à l'état déformé [152]. Les matériaux modèles sont ainsi considérés sans texture préférentielle de recristallisation, et avec une importante fraction de joints  $\Sigma 3^n$  accentuée par une forte teneur en nickel.

Enfin, le matériau industriel électroformé, de composition nominale Ni-20Co, a été analysé. Celui-ci affiche en réalité un taux de cobalt légèrement inférieur. Pour vérifier l'homogénéité de la plaque, nous nous sommes attachés à toujours comparer un échantillon de bord et de centre. L'alliage CFC est nanostructuré et affiche une dureté importante en conséquence. On note toutefois une taille de grains plus petite au centre. La nanostructure du matériau est un système hors-équilibre avec une grande énergie. Après un recuit de 2 h à 600 °C, les résultats par microscopie optique et EBSD montrent qu'un processus de recristallisation faisant intervenir la croissance des grains prend place, grâce à la force motrice que représente l'énergie des joints des grains. Un matériau contenant un faible taux de contraintes internes est obtenu, avec une taille de grains proche de 5  $\mu\text{m}$ . Le matériau industriel devient ainsi comparable au matériau Ni-20Co recristallisé. Il est donc possible d'étudier l'impact du procédé de synthèse et de la taille de grains sur les propriétés en corrosion, auxquelles nous allons désormais nous intéresser.





---

# CHAPITRE IV.

## Comportement électrochimique dans le domaine anodique

---

*Après avoir caractérisé les différents matériaux d'étude, leur comportement en corrosion est ici examiné. Ce chapitre vise à déterminer l'impact de la composition et de divers paramètres microstructuraux sur la tenue à la corrosion et la passivation. Pour cela, deux électrolytes distincts sont considérés : NaCl 30 g/L et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Le premier est neutre et permet d'étudier l'influence des ions Cl<sup>-</sup> connus pour être responsables du phénomène de piqûration. Le second est un milieu acide qui s'affranchit de l'action des ions chlorures et autorise l'étude des mécanismes de passivation. Les résultats expérimentaux présentés dans ce quatrième chapitre sont issus de séries d'essais de polarisation potentiodynamique, dont le mode opératoire est indiqué au Chapitre II, p. 72.*

<b>1. Comportement en milieu neutre chloruré .....</b>	<b>113</b>
<b>1.1. Alliage industriel vs alliage modèle .....</b>	<b>113</b>
1.1.1. Comportement électrochimique des alliages Ni-20Co .....	113
1.1.2. Observations optiques et confocales des surfaces corrodées.....	119
<b>1.2. Influence de la composition d'alliage.....</b>	<b>122</b>
<b>1.3. Influence de l'état métallurgique.....</b>	<b>126</b>
<b>2. Comportement en milieu acide sulfurique .....</b>	<b>131</b>
<b>2.1. Influence de la composition d'alliage.....</b>	<b>131</b>
<b>2.2. Influence de l'état métallurgique.....</b>	<b>136</b>
<b>2.3. Observations optiques et confocales des surfaces corrodées .....</b>	<b>139</b>
<b>3. Conclusions.....</b>	<b>140</b>

Ce chapitre se divise en deux parties : l'une consacrée au milieu neutre chloruré ( $\text{pH} \approx 6$ ) et l'autre concernant le milieu acide sulfurique ( $\text{pH} \approx 0.2$ ). L'objectif est d'évaluer les effets du procédé de synthèse, du taux de cobalt, et des modifications microstructurales engendrées par le laminage sur le comportement en corrosion des échantillons dans l'électrolyte en question. Pour chaque facteur, les résultats seront présentés suivant le même schéma : le comportement à l'abandon dans le milieu d'étude est d'abord observé, puis le comportement en polarisation est analysé, en abordant successivement les différents domaines des courbes de polarisation potentiodynamique.

## **1. Comportement en milieu neutre chloruré**

Le premier électrolyte utilisé est un milieu aqueux NaCl 30 g/L, dont la concentration en ions chlorures est approximativement celle de l'eau de mer. Les matériaux qui présentent un film passif à leur surface y sont particulièrement sensibles, car ces ions provoquent la rupture locale du film qui perd alors son caractère isolant (Chapitre I p. 30). La sensibilité à la corrosion localisée est donc ici étudiée. Dans un premier temps, les propriétés électrochimiques des alliages Ni-20Co, modèle et industriel, seront étudiées. Puis nous évaluerons l'impact de la composition et de la déformation à travers l'étude des matériaux modèles en milieu NaCl 30 g/L.

### **1.1. Alliage industriel vs alliage modèle**

Le matériau industriel avec une taille de grains nanométrique est tout d'abord comparé au matériau modèle recristallisé de composition similaire Ni-20Co. On peut ainsi mesurer l'impact du mode de synthèse et de l'état métallurgique résultant sur les propriétés en corrosion. En premier lieu, les deux matériaux se différencient par la taille de grains. Pour s'affranchir de cet effet, le matériau industriel a été recuit 2 h à 600 °C afin de présenter des grains du même ordre de grandeur que ceux du matériau modèle (Chapitre III, p. 104).

#### **1.1.1. Comportement électrochimique des alliages Ni-20Co**

##### **Evolution du potentiel libre**

Suite à l'immersion, les échantillons sont dans un premier temps placés en circuit ouvert pendant 30 min. La Fig. IV.1 affiche le suivi du potentiel libre, ou OCP (*open circuit potential*), en fonction du temps. De façon générale, un anoblissement du potentiel est observé. Cela traduit un phénomène de passivation à travers la formation d'un produit de corrosion insoluble et protecteur [91], [148]. La variation de l'OCP est plus importante pour les matériaux industriels recuits (« micro », traits en pointillés) qui affichent, au moment de l'immersion, des potentiels inférieurs à leurs homologues nanométriques (« nano », traits pleins). Après 30 min d'immersion, l'OCP tend vers une valeur stationnaire dans une même gamme restreinte de potentiels comprise entre -154 et -183 mV.

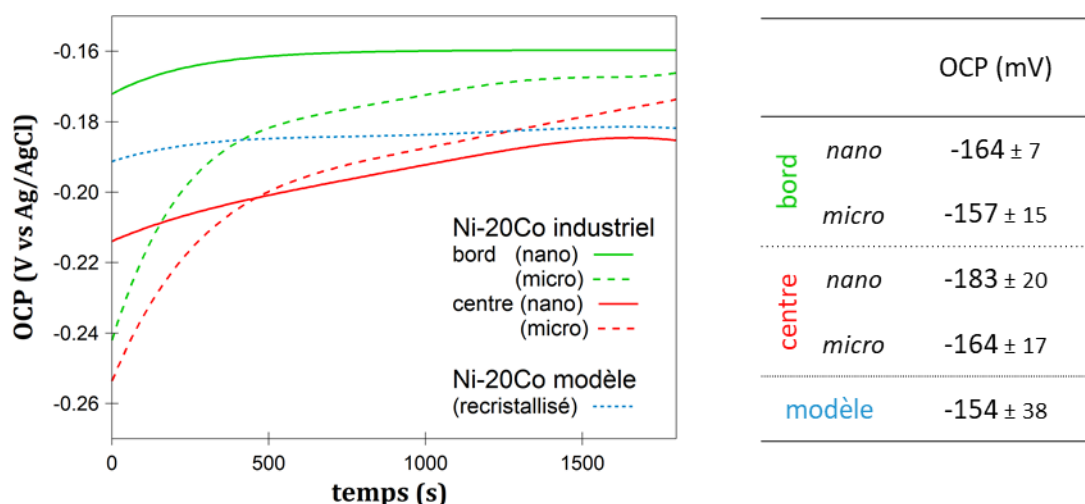


Fig. IV.1 : Suivi de l'OCP après immersion en NaCl 30 g/L des échantillons de bord (en vert) et de centre (en rouge) de plaque Ni-20Co industriel nanométrique (trait plein) et micrométrique (recuit 2 h à 600 °C, en pointillés), et du Ni-20Co modèle recrystallisé (en bleu).

### Etude de polarisation anodique

Après réduction électrochimique de la couche d'oxyde (en imposant à l'électrode de travail un potentiel de -0,6 V pendant 15 min), les courbes de polarisation potentiodynamique sont enregistrées. Chaque essai est reproduit au moins trois fois pour vérifier la reproductibilité et tenir compte de la dispersion des résultats lors de l'extraction des paramètres de corrosion. L'ensemble des courbes de polarisation est en Annexe F. Pour chaque échantillon, une courbe jugée représentative est montrée dans ce chapitre. Les comportements en milieu NaCl 30 g/L des matériaux Ni-20Co industriel (nano et micro) et modèle sont décrits par les courbes de polarisation en Fig. IV.2.

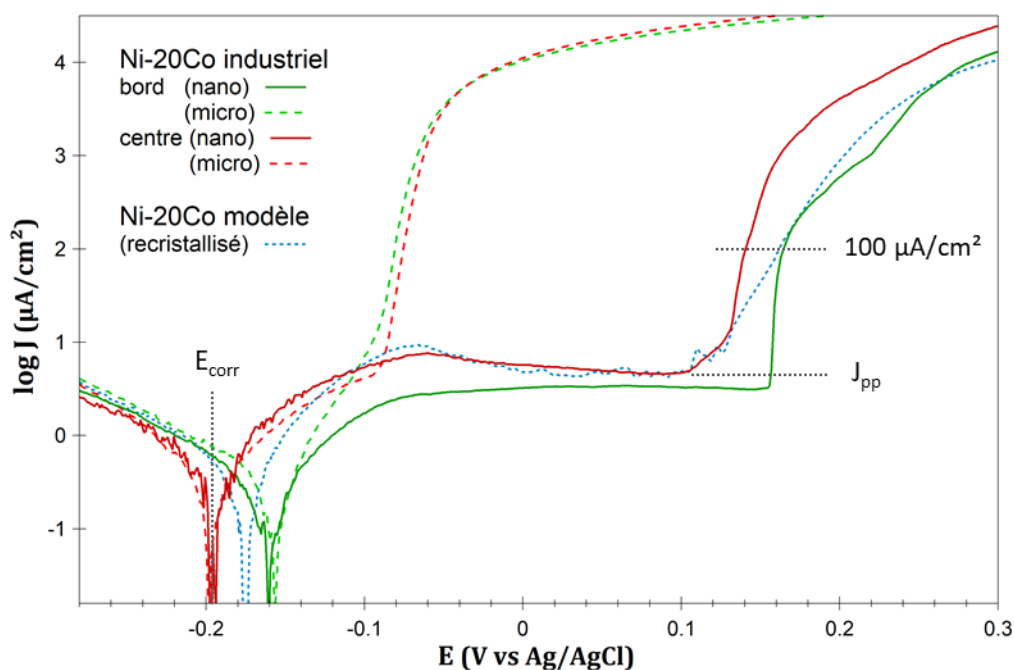


Fig. IV.2 : Courbes de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl 30 g/L des échantillons de bord (en vert) et de centre (en rouge) de la plaque du matériau industriel à l'état nanométrique (trait plein) et micrométrique (recuit 2 h à 600 °C, trait en pointillés), et du matériau modèle Ni-20Co recrystallisé (trait bleu en pointillés).

Le Tableau IV.1 présente les données électrochimiques : potentiel libre (OCP), potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), coefficient de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ), coefficient de symétrie de transfert de charge ( $\alpha$ ), densité de courant de corrosion ( $J_{\text{corr}}$ ), vitesse de corrosion à l'équilibre, résistance de polarisation ( $R_p$ ), densité de courant résiduel sur le plateau passif ( $J_{\text{pp}}$ ), longueur du palier de passivité ( $L_{\text{pp}}$ ), potentiel de corrosion localisée à partir duquel se développe des piqûres ou cavernes ( $E_{\text{pit}}$ ), potentiel de repassivation ( $E_R$ ), et coefficient  $\Delta E$  de protection.

La région d'équilibre (transition entre les domaines cathodique et anodique) permet la déduction des paramètres  $E_{\text{corr}}$ ,  $J_{\text{corr}}$  et  $R_p$  à partir desquels la résistance à la dissolution électrochimique est évaluée. La densité de courant  $J_{\text{pp}}$ , enregistrée dans le domaine passif de longueur  $L_{\text{pp}}$ , décrit l'efficacité de l'oxyde qui protège l'échantillon d'une dissolution anodique. Enfin, la susceptibilité à la corrosion localisée (sous forme de piqûres, de cavernes, ou au niveau des joints de grains) est caractérisée par les potentiels  $E_{\text{pit}}$  et  $E_R$ . Sauf autre indication, les potentiels sont indiqués par rapport à une RE Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>.

### Région d'équilibre

Les paramètres  $E_{\text{corr}}$  et  $J_{\text{corr}}$  sont indiqués pour l'échantillon industriel de centre « nano » sur la Fig. IV.3(a). L'extrapolation de la droite de Tafel cathodique, associée au coefficient  $\beta_c$  (Annexe B), vers le potentiel de corrosion permet de déduire la densité de courant de corrosion  $J_{\text{corr}}$  sur une représentation semi-logarithmique. Le coefficient de Tafel  $\beta_c$  est compris entre 79 et 111 mV/decade, en accord avec [34], [89]. Ce coefficient est lié au coefficient de symétrie de transfert de charge  $\alpha$  :

$$\alpha = 1 - \frac{RT}{\beta_c n F} \quad (\text{IV.1})$$

Le coefficient  $\alpha$ , compris entre 0 et 1, exprime la répartition de l'énergie d'activation dans les réactions partielles, anodique et cathodique [8]. L'enthalpie libre d'activation de la réaction partielle anodique diminue lorsque qu'une différence de potentiel  $\Delta\phi > 0$  est imposée, proportionnellement au coefficient  $\alpha$  (équation B.17 à l'Annexe B). On relève  $0.74 < \alpha < 0.88$ , ce qui indique que la majeure partie de l'énergie mise en jeu sert à la réaction anodique d'oxydation.

Les paramètres  $E_{\text{corr}}$  et  $J_{\text{corr}}$  sont utilisés pour caractériser la tendance à la dissolution active [111]. Pour chaque matériau étudié, le potentiel  $E_{\text{corr}}$  prend une valeur similaire à l'OCP. Les échantillons industriels « nano » présentent un potentiel  $E_{\text{corr}}$  entre -163 mV et -182 mV. Ces valeurs sont un peu plus grandes que celles rapportées dans la littérature [34], [77], [219] pour des alliages Ni-Co électrodéposés avec  $20 \pm 7\%$  Co et des grains entre 10 et 50 nm, où les potentiels  $E_{\text{corr}}$  sont entre -194 et -305 mV (en NaCl 3,5 %). Après croissance des grains, on note une très légère augmentation de  $E_{\text{corr}}$ , plus marquée pour l'échantillon de bord (-146 mV) et presque nulle pour l'échantillon de centre (-181 mV). Les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  pour les échantillons « micro » semblent rejoindre celle du matériau modèle (-153 mV). Une augmentation de la taille de grains conduirait donc à un anoblissement en milieu NaCl. Pour autant, l'effet n'est pas significatif étant donné la dispersion importante des résultats.



NaCl 30 g/L	Région d'équilibre						Région passive		Corrosion localisée				
	$E_{corr}$ (mV)	$\beta_c$ (mV/dec)	$\alpha$ ( $\pm 0.01$ )	$J_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\nu$ ( $J_{corr}$ ) ( $\text{mg}/(\text{cm}^2.\text{an})$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$J_{pp}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$L_{pp}$ (mV)	$E_{pit}$ (mV)	$E_R$ (mV)	$\Delta E$ (mV)		
Ni-20Co industriel	Bord	nano	-163 $\pm$ 7	79 $\pm$ 4	0.84	1.1 $\pm$ 0.3	11 $\pm$ 3	40 $\pm$ 10	3.5 $\pm$ 0.5	211 $\pm$ 30	145 $\pm$ 30	-155	300
		micro	-146 $\pm$ 14	95 $\pm$ 6	0.86	1.8 $\pm$ 0.2	17 $\pm$ 2	29 $\pm$ 12	-	-	-81 $\pm$ 1	-	-
	Centre	nano	-182 $\pm$ 12	82 $\pm$ 9	0.84	1.2 $\pm$ 0.4	11 $\pm$ 3	34 $\pm$ 14	4.4 $\pm$ 0.4	156 $\pm$ 47	97 $\pm$ 39	-149	246
		micro	-181 $\pm$ 24	111 $\pm$ 12	0.88	2.3 $\pm$ 0.3	22 $\pm$ 3	29 $\pm$ 9	-	-	-76 $\pm$ 1	-	-
Ni-20Co modèle		-153 $\pm$ 16	71 $\pm$ 12	0.74	1.1 $\pm$ 0.3	11 $\pm$ 3	35 $\pm$ 11	3.9 $\pm$ 0.7	173 $\pm$ 24	148 $\pm$ 15	1	147	

Tableau IV.1 : Paramètres de corrosion tirés des courbes de polarisation en NaCl 30 g/L du matériau industriel (bord et centre) nanométrique et micrométrique (recuit 2 h à 600 °C), et du matériau modèle Ni-20Co recristallisé : potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), coefficient de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et coefficient de symétrie de transfert de charge ( $\alpha$ ), densité de courant de corrosion ( $J_{corr}$ ) et masse perdue associée, résistance de polarisation ( $R_p$ ), densité de courant résiduel sur le plateau passif ( $J_{pp}$ ), longueur du palier de passivité ( $L_{pp}$ ), potentiel de corrosion localisée ( $E_{pit}$ ), potentiel de repassivation ( $E_R$ ) et coefficient  $\Delta E = E_{pit} - E_R$ .

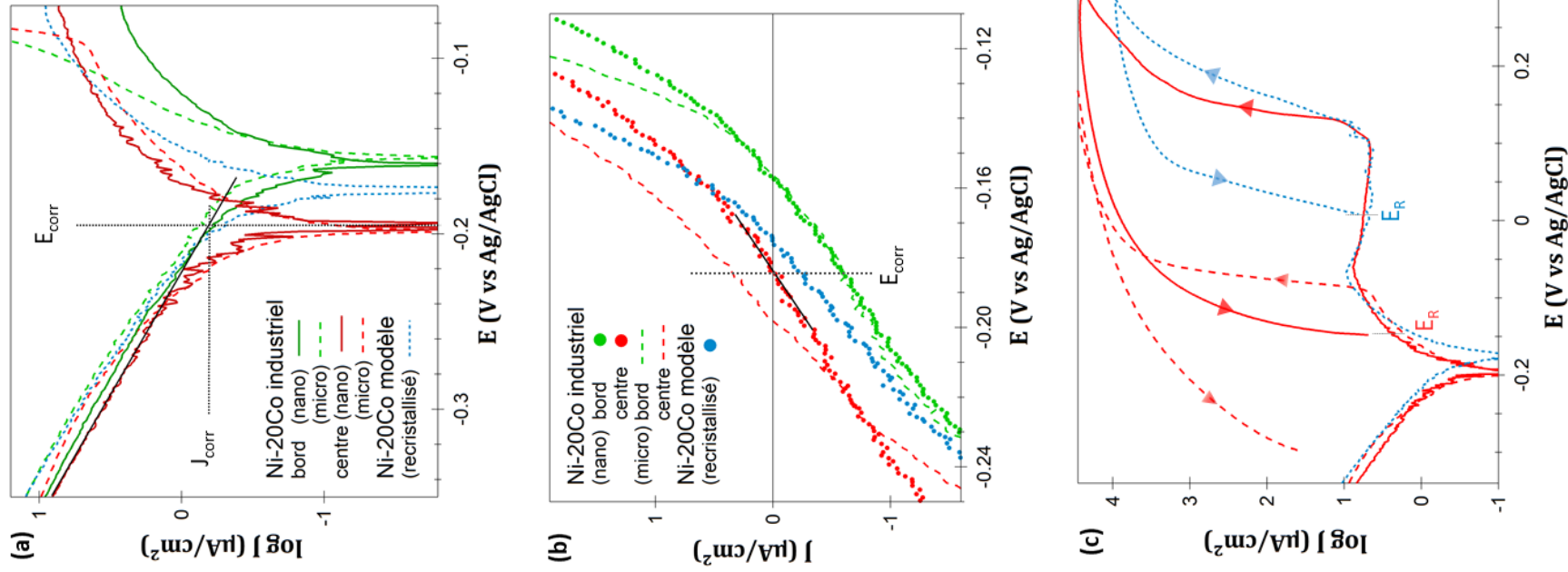


Fig. IV.3 : Courbes de polarisation potentiodynamique en NaCl 30 g/L de l'ensemble des échantillons Ni-20Co (industriels et modèle), montrant la région d'équilibre en représentation (a)  $\log(J)$  et (b)  $J(E)$ , et indiquant (c) les courbes « retour » jusqu'au potentiel de repassivation  $E_R$ .

On peut également avancer que la valeur de  $E_{\text{corr}}$  (comme celle de l'OCP) pour le matériau industriel semble davantage influencée par la localisation sur la plaque que par la taille nanométrique ou micrométrique des grains. Cette interprétation s'accorde davantage aux courbes présentées Fig. IV.2. Pourtant, il n'y a pas de différence significative de composition entre les échantillons industriels de bord et de centre, et l'écart de taille de grains est bien moins conséquent entre les deux échantillons industriels « nano » qu'entre les échantillons « nano » et « micro ». Des facteurs autres que la taille de grains semblent donc influencer le potentiel de corrosion.

Une meilleure résistance à la corrosion peut se distinguer par une faible densité de courant de corrosion  $J_{\text{corr}}$  [34]. Les valeurs sont semblables (environ  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) pour les échantillons électrodéposés nanostructurés de bord et de centre, ainsi que pour l'échantillon modèle aux grains micrométriques. Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature sur les alliages Ni-Co nanostructurés [34], [77], [219] qui présentent des densités de corrosion entre  $0.2$  et  $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La taille de grains n'influe donc vraisemblablement pas sur la résistance à la corrosion des alliages Ni-20Co en milieu NaCl 30 g/L. Le courant  $J_{\text{corr}}$  est une grandeur cinétique, qui permet de déduire une vitesse de corrosion d'après la loi de Faraday (avec  $v = dn_i/dt$ ) :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{J}{nF} \quad (\text{IV.2})$$

Avec  $n = 2$ , le nombre de charges (coefficient stœchiométrique des électrons dans l'équation de la réaction d'oxydation du nickel et du cobalt), et  $F = 96485 \text{ C/mol}$ , la constante de Faraday. Faisant l'hypothèse d'une corrosion uniforme, on peut évaluer la perte de masse du métal en un temps donné. Le facteur de conversion qui permet de passer de l'unité [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] à l'unité [ $\text{mg}/(\text{cm}^2.\text{an})$ ] vaut :

$$0.32685 \frac{M}{n} \quad (\text{IV.3})$$

Avec  $M$  la masse molaire, en g/mol. La vitesse de corrosion est de  $11 \text{ mg}/(\text{cm}^2.\text{an})$  pour les échantillons industriels nanométriques, comme pour l'échantillon modèle micrométrique, au potentiel de corrosion. Considérant la masse volumique du nickel et du cobalt ( $8.9 \text{ g.cm}^{-3}$ ), la perte de matière équivaut à  $12 \mu\text{m}/\text{an}$ . Pour les alliages industriels recuits, la vitesse de corrosion est jusqu'à deux fois plus rapide.

La résistance de polarisation  $R_p$  est un autre paramètre utile pour caractériser la résistance globale de l'échantillon à l'oxydation. La réponse résistive est obtenue en imposant une polarisation d'environ  $15 \text{ mV}$  autour de  $E_{\text{corr}}$ , région dans laquelle la variation du courant est linéaire (exemple pour l'échantillon industriel de centre « nano » en Fig. IV.3(b)). L'inverse de la pente fournit la valeur de  $R_p$ .

$$R_p = \left. \frac{dE}{dJ} \right|_{E=E_{\text{corr}}} \quad (\text{IV.4})$$

On ne note pas de différence significative entre les échantillons industriels nanostructurés et recuits, et l'échantillon modèle, avec une valeur de  $R_p$  de  $35 \pm 5 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  en moyenne. Toutefois, les valeurs de  $R_p$

les plus faibles sont obtenus pour les matériaux industriels recuits, ce qui traduit un taux de corrosion un peu plus conséquent pour ces échantillons. De plus, le recuit conduit à une augmentation de  $J_{\text{corr}}$ , autour de  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . A taille de grains égale, la densité de courant est donc sensiblement plus importante pour le matériau électrodéposé, que pour le matériau élaboré par fusion. L'explication peut résider dans la différence de GBCD. Comme indiqué au Chapitre III p. 106, le matériau modèle Ni-20Co possède une fraction de joints CSL  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  de 51 %, tandis qu'elle est moindre ( $< 36 \%$ ) pour les échantillons industriels. Or, la littérature rapporte que ce type de joints avec une plus faible énergie, résiste mieux à la corrosion que les joints HAGB aléatoires [130], [141], [142], [158], [220].

### Domaine des potentiels passifs

Si globalement, les régions d'équilibre sont similaires pour l'ensemble des matériaux Ni-20Co, leurs comportements sont différents lorsque des potentiels anodiques sont imposés. Les courbes de polarisation montrent que le matériau modèle recristallisé et le matériau industriel nanométrique (bord et centre) présentent un comportement passif en milieu NaCl 30 g/L. Le plateau passif s'installe sur une gamme de potentiel d'environ 180 mV en moyenne. Néanmoins, le matériau industriel perd son caractère passif après un recuit de 2 h à 600 °C.

La densité de courant résiduel,  $J_{\text{pp}}$ , au niveau du plateau passif, permet d'évaluer la stabilité de la couche passive. Le matériau modèle et les matériaux industriels « nano » présentent une densité de courant restreinte, comprise entre 3,5 et 4,4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . On remarque que la valeur de  $J_{\text{pp}}$  est supérieure à la valeur de  $J_{\text{corr}}$ . Le plateau passif de l'alliage modèle se situe à mi-hauteur des plateaux passifs des échantillons industriels (Fig. IV.2), ce qui semble dire que la taille de grains n'influe pas de façon significative sur le caractère protecteur de la couche passive. Pourtant, les courbes des alliages industriels « micro » ne montrent pas de palier. La moindre densité de joints  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  pourrait là aussi expliquer la dégradation du caractère passif pour ces échantillons [145], [221].

### Domaine de la corrosion localisée

A partir du potentiel  $E_{\text{pit}}$ , la couche d'oxyde est détruite et la dissolution du matériau devient vite très marquée du fait de la surtension anodique imposée. La valeur de  $E_{\text{pit}}$  semble liée à la valeur de  $J_{\text{pp}}$  : la couche d'oxyde la moins protectrice sur l'échantillon industriel de centre (avec le courant  $J_{\text{pp}}$  le plus grand) cède à un potentiel inférieur. Pour autant, les matériaux modèle et industriel affichent une rupture du film passif dans une gamme relativement restreinte de potentiel, entre 97 et 148 mV.

Le potentiel est porté jusqu'à 300 mV, puis un balayage retour est imposé à la même vitesse ( $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) jusqu'à repasser dans le domaine cathodique. Le potentiel de repassivation  $E_{\text{R}}$  est atteint lorsque la courbe « retour » intercepte la courbe « aller » sur le palier de passivité [124]. La Fig. IV.3(c) affiche les courbes de polarisation « retour » de l'échantillon industriel (centre) et de l'échantillon modèle. Le potentiel  $E_{\text{R}}$  se situe au milieu du palier passif (1 mV) pour l'alliage Ni-20Co modèle, tandis

qu'il est au début du domaine anodique (vers -150 mV) pour les matériaux industriels « nano ». Dans le cas des alliages industriels « micro », il n'y a pas de potentiel  $E_R$  et ils subissent donc spontanément la corrosion localisée [124]. Les autres échantillons sont capables de repasser ( $E_{\text{corr}} < E_R < E_{\text{pit}}$ ). L'échantillon modèle se démarque avec un paramètre  $\Delta E$  ( $E_{\text{pit}} - E_R$ ) de 147 mV, alors qu'il vaut en moyenne 273 mV pour le matériau industriel brut. L'alliage polycristallin semble donc moins susceptible à la corrosion localisée que le matériau nanocristallin.

### 1.1.2. Observations optiques et confocales des surfaces corrodées

Pour confirmer ce résultat, les surfaces ont été observées suite aux essais électrochimiques conduits en NaCl ( $0.5 \text{ mV.s}^{-1}$ ) jusqu'à 300 mV. On note que plusieurs types de corrosion localisée ont été observés pour les différents échantillons Ni-20Co, modèle et industriel.

#### Corrosion localisée sur l'alliage modèle et l'alliage industriel

La Fig. IV.4 présente les morphologies de surface obtenues une fois le vernis retiré à l'acétone.

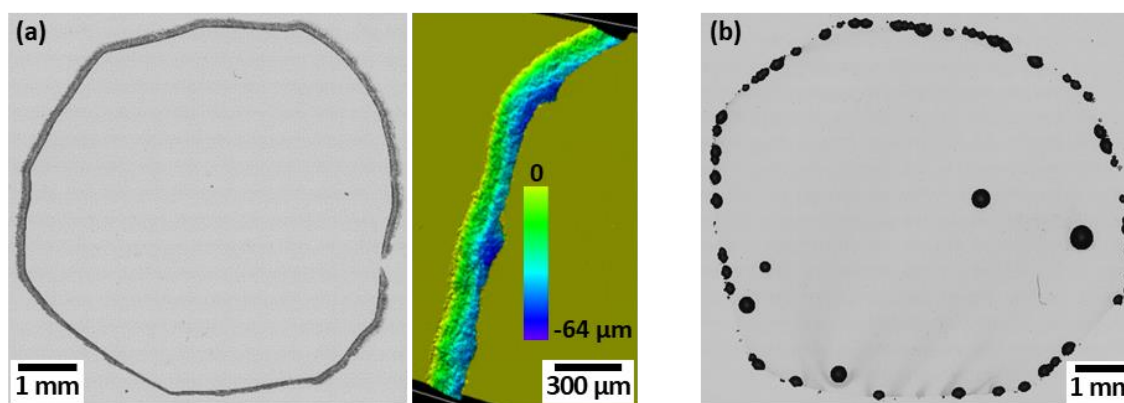


Fig. IV.4 : Morphologie des surfaces corrodées pour (a) l'alliage modèle et pour (b) l'alliage industriel (bord).

La surface de l'alliage Ni-20Co modèle (exemple en Fig. IV.4(a)) est globalement faiblement piqûrée ( $0.05 \pm 0.04$  piqûre/mm<sup>2</sup>). Néanmoins une importante corrosion caverneuse s'est produite au niveau du vernis, formant une crevasse sur tout le périmètre de la zone exposée. L'observation confocale indique une profondeur maximale de 64 µm (sur la zone observée d'environ 1,3 mm). La piqûration est plus marquée sur l'alliage industriel de bord ( $0.47 \pm 0.16$  piqûre/mm<sup>2</sup>) et centre ( $0.52 \pm 0.35$  piqûre/mm<sup>2</sup>) de plaque. Un exemple de la surface d'un échantillon de bord est en Fig. IV.4(b). Seules les piqûres qui ne sont pas situées en bordure de joint sont comptées. Les autres sont considérées comme de la corrosion caverneuse étant donné qu'elles sont au niveau de l'interface avec le vernis. Ces deux types de corrosion localisée interviennent lors de la brusque augmentation de la densité de courant observée sur les courbes de polarisation (Fig. IV.2), relative à la rupture du film passif lorsque le potentiel excède  $E_{\text{pit}}$  [18].

Il semble que l'augmentation du courant soit plus brutale dans le cas d'une corrosion par piqûres

(comme pour l'échantillon industriel) que dans le cas d'une corrosion caverneuse (comme pour l'échantillon modèle) où le courant augmente plus progressivement.

D'autre part, la morphologie des piqûres n'est pas identique lorsque l'on compare l'échantillon modèle (Fig. IV.5(a)) à l'échantillon industriel (Fig. IV.5(b)). Les piqûres sur l'alliage modèle ont des contours irréguliers et des formes relativement aléatoires. En focalisant au niveau du fond de la piqûre, des lignes parallèles et des formes triangulaires sont observées, qui témoignent de plans cristallographiques révélés par l'attaque électrochimique. En comparaison, les piqûres présentes sur l'alliage industriel ont des contours bien définis, et l'image confocale révèle une circularité marquée.

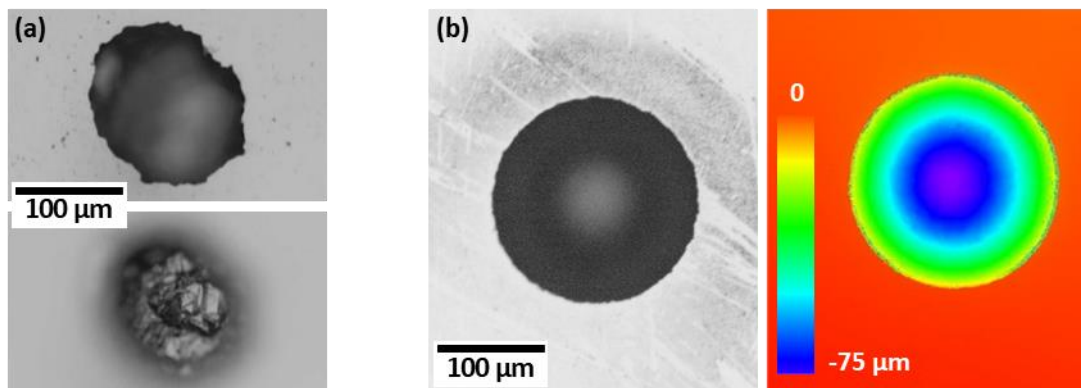


Fig. IV.5 : Morphologie de piqûre formée sur (a) l'alliage modèle et sur (b) l'alliage industriel (bord).

L'électroformage conduit à une microstructure particulière, où l'attaque des ions  $\text{Cl}^-$  produit des piqûres circulaires singulières. La forme des piqûres pourrait être liée à la microstructure du matériau industriel. Les matériaux électrodéposés ont tendance à afficher une morphologie colonnaire, issue d'une croissance des grains perpendiculairement au substrat dans le sens des lignes de champ électrique [54]. La Fig. IV.6(a) schématise la structure colonnaire en coupe transverse. En surface, il y a des nodules dont le diamètre correspond à la largeur des colonnes ( $W_c$ ). Pour un dépôt nanométrique, la Fig. IV.6(b) illustre que la largeur des colonnes est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la taille de grains ( $d$ ). Ruan et Schuh [222] montrent que les joints entre les colonies de grains sont plus susceptibles à la corrosion. Les piqûres circulaires observées sur le matériau industriel nanostructuré résultent donc probablement de l'attaque de colonnes de grains.

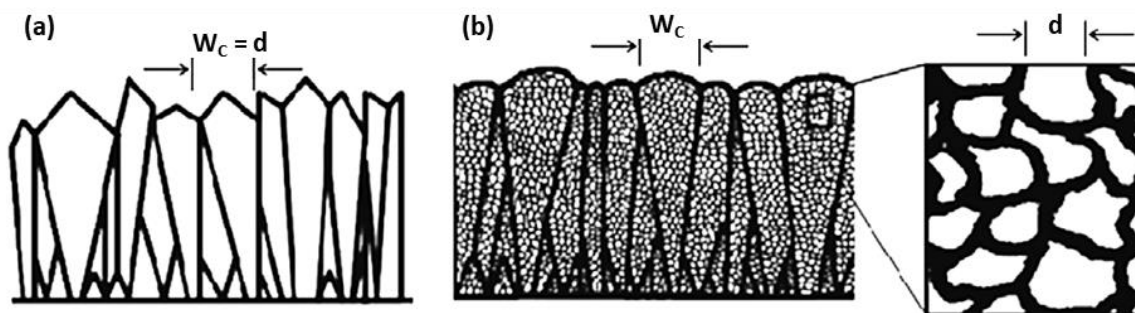


Fig. IV.6 : Illustration de la structure d'un revêtement électrodéposé (a) micrométrique et (b) nanométrique. [222]



De plus, l'échantillon industriel présente des sphérolites (Fig. III.25(b) p. 101). De forme circulaire, elles sont souvent caractérisées par cinq ou sept macles, toutes liées en un point central [54]. Ces structures ont une texture préférentielle, généralement associée à une direction de croissance  $\langle 110 \rangle$ , tandis que la majorité des grains orientent l'axe  $\langle 100 \rangle$  perpendiculairement au substrat. Les sphérolites avec une orientation dont l'empilement atomique est moins dense, peuvent être préférentiellement attaquées, et constituer des amorces à la piqûration.

Par ailleurs, les piqûres ont des tailles similaires. En surface de l'alliage modèle, leur diamètre équivalent moyen vaut  $142 \pm 28 \mu\text{m}$ , et elles mesurent  $84 \pm 12 \mu\text{m}$  de hauteur. Pour l'alliage industriel, les piqûres affichent un diamètre de  $146 \pm 34 \mu\text{m}$  et une hauteur de  $70 \pm 31 \mu\text{m}$ .

### Corrosion localisée sur l'alliage industriel recuit

Enfin, les surfaces corrodées de l'alliage industriel recuit (« micro ») ont été observées par microscopie optique (Fig. IV.7(a, b)). Les échantillons de bord comme de centre de plaque ont subi une corrosion intergranulaire marquée, et aucune autre forme de corrosion localisée (cavernes, piqûres) n'est visible. Les zones en périphérie (les plus proche du vernis, Fig. IV.7(c)) ont été plus durement attaquées, jusqu'à observer une forte décohésion entre les grains, provoquant une dissolution partielle de l'alliage.

On rappelle que l'alliage recuit ne montre pas de palier de passivité (Fig. IV.2). Les observations de la Fig. IV.7 indiquent que les joints de grains sont responsables de la détérioration du caractère passif. En effet, pour une taille de grains similaire, les joints de grains de l'alliage modèle sont plus résistants que les joints de grains de l'alliage industriel recuit. Le modèle de Lehockey et al. [223] prévoit qu'au-dessus de 50 % de joints avec un faible  $\Sigma$  ( $< 29$ ), la sensibilité à la corrosion intergranulaire est très faible. Le plus fort taux de joints de macle décelé dans le matériau modèle (51 %) expliquerait donc sa meilleure résistance à la corrosion, en comparaison du matériau industriel « micro » ( $< 36$  %). Il est maintenant clair que l'aptitude à la passivation et la susceptibilité à la corrosion localisée des alliages Ni-20Co en NaCl 30 g/L dépendent de la nature des joints de grains et du paramètre GBCD.

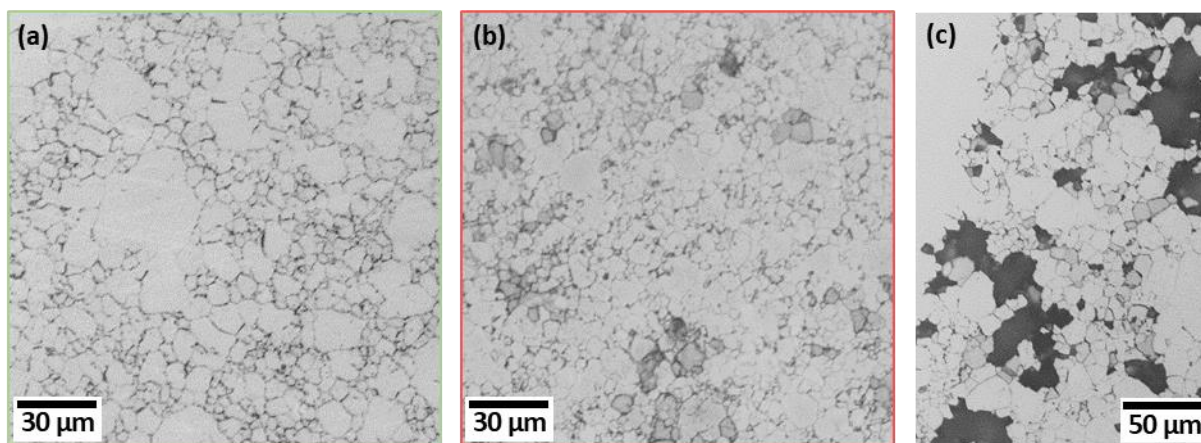


Fig. IV.7 : Corrosion intergranulaire sur l'alliage industriel recuit 2 h à 600 °C (a) de bord et (b) de centre de plaque. (c) La décohésion des grains est observée pour les deux échantillons dans la zone exposée proche du joint.

## 1.2. Influence de la composition d'alliage

Etant donné que les alliages Ni-20Co, modèle et industriel, contiennent en réalité un taux de cobalt sensiblement différent, il est intéressant de savoir dans quelle mesure cet écart de composition pourrait influencer le comportement électrochimique des échantillons. Cette partie traite de l'impact du taux de cobalt sur les propriétés en corrosion. L'étude du comportement en milieu NaCl 30 g/L des trois échantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co a été menée dans ce but.

### Evolution du potentiel libre

La Fig. IV.8 indique l'évolution du potentiel OCP lors des 30 premières minutes d'immersion en milieu NaCl, des échantillons modèles recristallisés, et du cobalt brut de solidification. Pour chacune des compositions, la valeur de l'OCP augmente sensiblement mais varie relativement peu. On observe une diminution linéaire du potentiel libre de l'échantillon Ni (-106 mV) jusqu'au potentiel libre de l'échantillon Co (-318 mV). Ce décalage vers les potentiels plus actifs (plus cathodiques) est cohérent, étant donné les potentiels standards des métaux Ni et Co de -0.250 V et -0.277 V/ESH, respectivement.

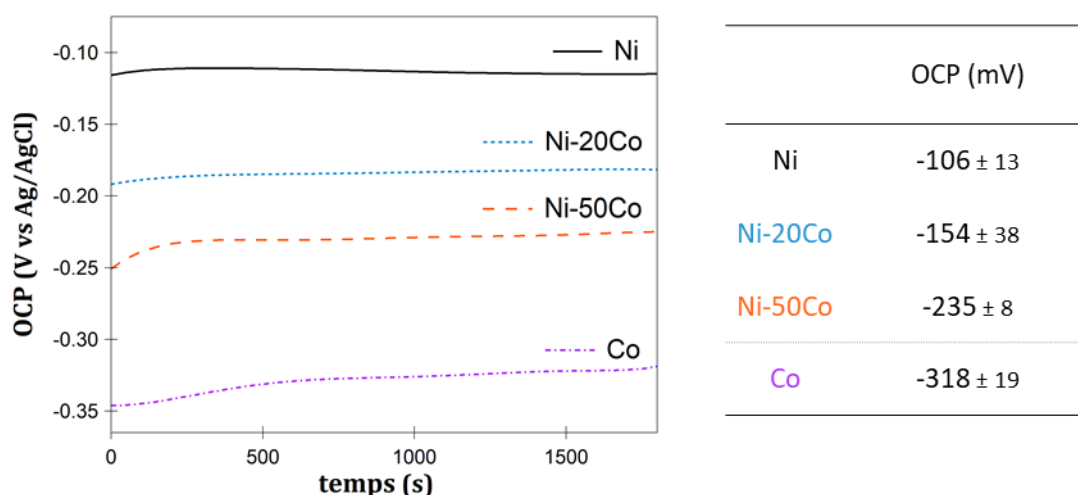


Fig. IV.8 : Evolution du potentiel OCP en fonction du temps, suite à l'immersion en NaCl 30 g/L des échantillons modèles recristallisés Ni (en noir), Ni-20Co (en bleu), Ni-50Co (en rouge) et Co brut de solidification (en violet).

### Etude de polarisation anodique

Des essais de polarisation potentiodynamique ont été effectués pour chaque échantillon modèle recristallisé et pour le cobalt brut de solidification, en NaCl (toujours après une réduction cathodique de 15 min pour éliminer les traces d'oxydes). Les courbes représentatives sont présentées en Fig. IV.9.

Le métal Co brut a un comportement actif en NaCl 30 g/L. Siadat-Cheraghi et al. [108] font une observation similaire pour des échantillons Co électrodéposés avec des tailles de grains de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, en NaCl 3,5 %. De leur côté, les échantillons Ni et Ni-Co présentent un comportement passif, déjà observé dans la littérature [43], [88], [219]. Les paramètres de corrosion pour les différents échantillons modèles en milieu chloruré sont donnés dans le Tableau IV.2.



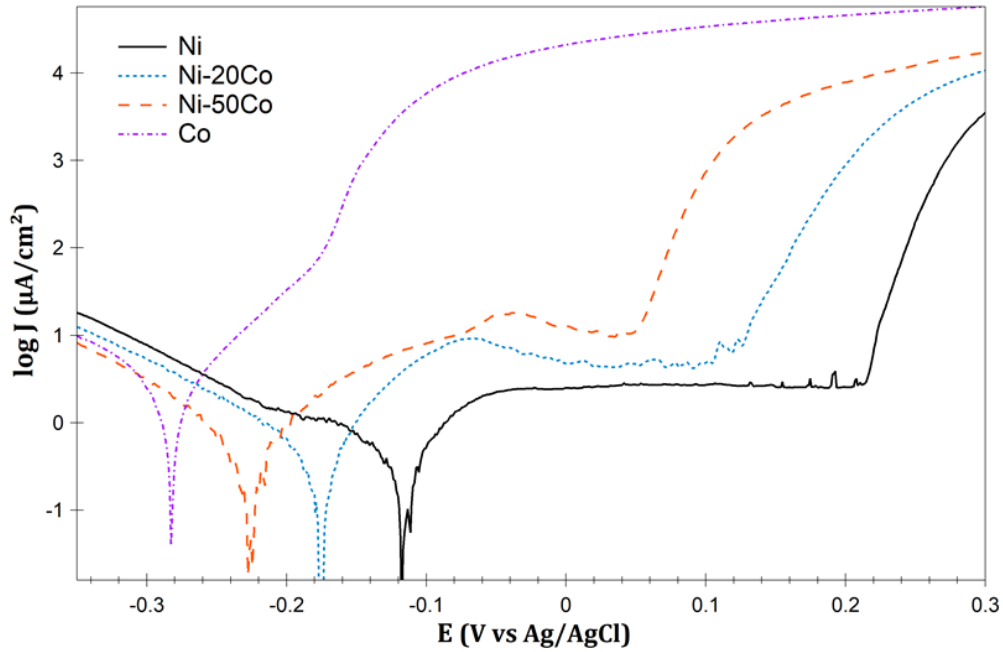


Fig. IV.9 : Courbes de polarisation potentiodynamique en NaCl 30 g/L des matériaux modèles recristallisés Ni, Ni-20Co et Ni-50Co, et Co brut de solidification.

### Région d'équilibre

La région de Tafel est dépendante de la composition. Le potentiel  $E_{\text{corr}}$ , similaire à l'OCP pour chaque échantillon, décroît avec l'augmentation du taux de cobalt. L'ajout de cobalt est donc néfaste au caractère noble du nickel en milieu neutre chloruré. Cet effet général de la composition sur le potentiel de corrosion d'alliages Ni-Co en NaCl 3,5 % a déjà été montré, cependant plusieurs auteurs notent un anoblissement pour la composition Ni-20Co [34], [77] que nous ne détectons pas avec nos résultats.

Les coefficients de Tafel  $\beta_c$  sont obtenus d'après le tracé des droites cathodiques de Tafel. La valeur de  $\beta_c$  est approximativement de 80 mV/decade pour les trois échantillons recristallisés riches nickel, et largement supérieure (283 mV/decade) pour l'échantillon Co. La Fig. IV.10(a) indique la différence des pentes cathodiques de Tafel pour les échantillons Ni-50Co et Co. La nette augmentation de  $\beta_c$  se répercute sur le paramètre de transfert de charge  $\alpha$  qui passe d'environ 0,8 pour les échantillons riches nickel, à 0,95 pour le métal Co pur.

Une augmentation du courant  $J_{\text{corr}}$  est également mesurée lorsque le taux de cobalt devient important. Si la valeur de  $J_{\text{corr}}$  de l'échantillon Ni ( $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) n'est pas significativement impactée par l'ajout de 20 % Co, elle est multipliée par deux suite à l'ajout de 50 % Co. Enfin, l'échantillon Co pur présente une valeur de  $J_{\text{corr}}$  dix fois supérieure, d'environ  $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , cohérente avec [111]. La tendance est également visible sur la résistance de polarisation. On voit sur la Fig. IV.10(b) que la pente  $dJ/dE$  est similaire pour les échantillons recristallisés Ni, Ni-20Co et Ni-50Co, et bien plus raide pour l'échantillon Co. La résistance  $R_p$  (inverse de  $dJ/dE$ ) est comprise entre 32 et 35  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour les trois échantillons riches nickel, mais vaut seulement 9  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour le cobalt ce qui confirme une dissolution plus active.

NaCl 30 g/L	Région d'équilibre						Région passive		Corrosion localisée			
	$E_{corr}$ (mV)	$\beta_c$ (mV/dec)	$\alpha$ ( $\pm 0.01$ )	$J_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\nu$ ( $J_{corr}$ ) ( $\text{mg}/(\text{cm}^2.\text{an})$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$J_{pp}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$L_{pp}$ (mV)	$E_{pit}$ (mV)	$E_R$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	
Recristallisé	Ni	-118 $\pm$ 9	85 $\pm$ 3	0.85	1.0 $\pm$ 0.3	9 $\pm$ 3	32 $\pm$ 8	2.6 $\pm$ 0.2	260 $\pm$ 37	258 $\pm$ 35	95	163
	Ni-20Co	-153 $\pm$ 16	71 $\pm$ 12	0.74	1.1 $\pm$ 0.3	11 $\pm$ 3	35 $\pm$ 11	3.8 $\pm$ 0.6	173 $\pm$ 24	148 $\pm$ 15	1	147
	Ni-50Co	-222 $\pm$ 8	90 $\pm$ 8	0.86	2.3 $\pm$ 0.4	22 $\pm$ 4	33 $\pm$ 1	9.0 $\pm$ 2.6	100 $\pm$ 11	82 $\pm$ 9	-43	125
Brut	Co	-303 $\pm$ 30	283 $\pm$ 49	0.95	12.9 $\pm$ 5.0	124 $\pm$ 49	9 $\pm$ 2	-	-	-183 $\pm$ 24	-	-

Tableau IV.2 : Paramètres de corrosion tirés des courbes de polarisation en NaCl 30 g/L des matériaux modèles Ni, Ni-20Co, Ni50Co recristallisés, et Co brut de solidification : potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), coefficient de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et coefficient de symétrie de transfert de charge ( $\alpha$ ), densité de courant de corrosion ( $J_{corr}$ ) et masse perdue associée, résistance de polarisation ( $R_p$ ), densité de courant résiduel sur le plateau passif ( $J_{pp}$ ), longueur du palier de passivité ( $L_{pp}$ ), potentiel de corrosion localisée ( $E_{pit}$ ), potentiel de repassivation ( $E_R$ ) et coefficient  $\Delta E$ .

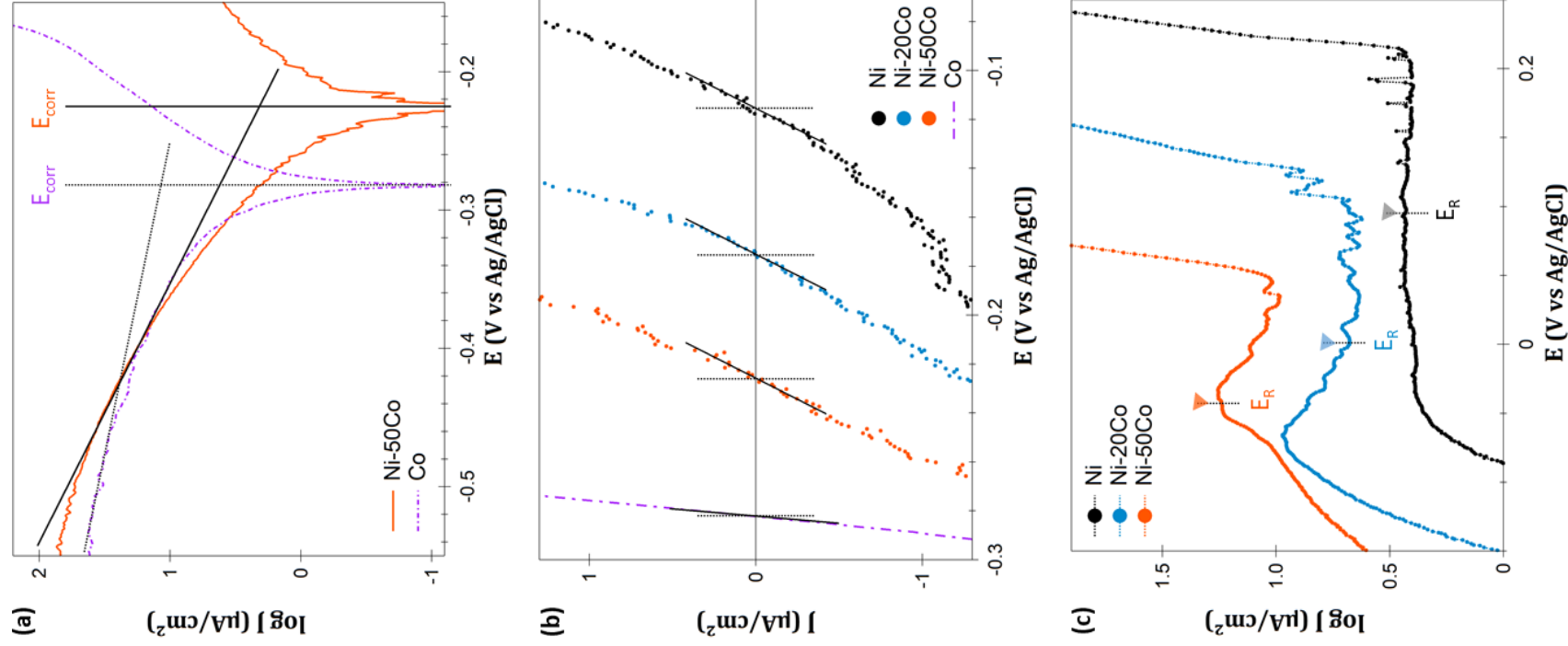


Fig. IV.10 : Courbes de polarisation potentiodynamique en NaCl montrant (a) la région d'équilibre des échantillons Ni-50Co et Co en représentation  $\log(J)$ , et (b) la région d'équilibre de l'ensemble des échantillons modèles en représentation  $J(E)$ . En (c) sont montrés les plateaux de passivité des échantillons concernés, avec l'indication des potentiels de repassivation  $E_R$ .

Si l'on fait l'hypothèse d'une corrosion uniforme, le taux de corrosion des matériaux modèles recristallisés s'échelonne entre 9 et 22 mg/(cm<sup>2</sup>.an), alors que l'échantillon Co se corrode à raison de 124 mg/(cm<sup>2</sup>.an) en milieu NaCl (Fig. IV.11(a)). L'échantillon industriel nanométrique (de bord comme de centre) affiche le même taux de corrosion que l'échantillon modèle, malgré une légère sous-teneur en cobalt. Selon la norme ASTM D 543 (Fig. IV.11(b)) utilisée par [224], la durée de vie approximative des échantillons Ni et Ni-20Co (modèle et industriel) peut être de longue durée dans ce milieu neutre chloruré, bien qu'une « utilisation avec précaution » commence à être recommandée. En comparaison, la norme estime à moins d'un mois la durée de vie de l'échantillon Co.

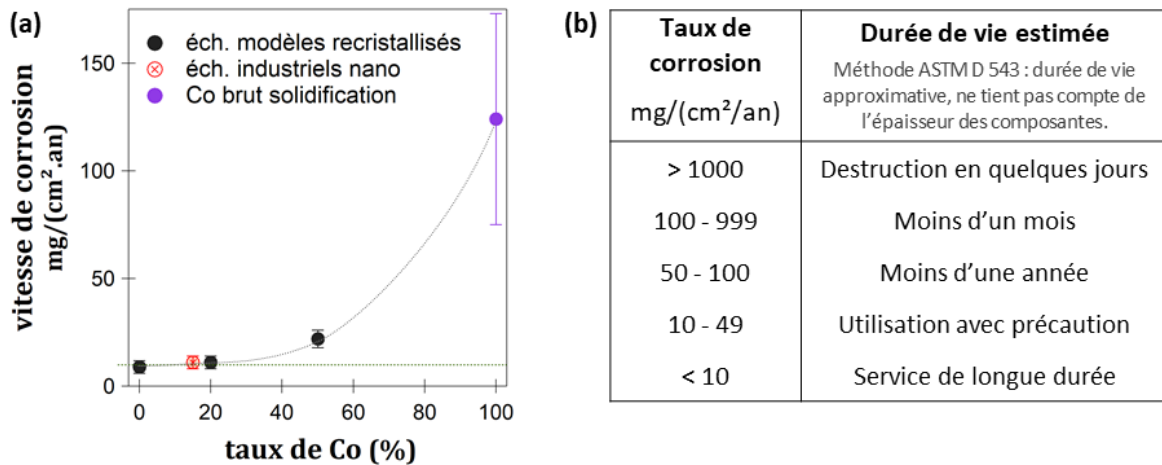


Fig. IV.11 : (a) Vitesses de corrosion des échantillons en milieu NaCl 30 g/L en fonction du taux de cobalt, et (b) guide d'évaluation de la durée de vie approximative, selon la norme ASTM D 543, établie à partir de résultats d'essais d'immersion [224].

### Domaine des potentiels passifs

Les comportements anodiques sont également différents selon la composition. On remarque le comportement actif du cobalt pur, qui s'oppose au comportement passif du nickel et des alliages. Pour ces derniers, l'augmentation du taux de cobalt impacte la stabilité du plateau passif. Le domaine de passivité se décale dans une gamme de potentiel plus active et plus étroite. La longueur du plateau passif ( $L_{pp}$ ) est en effet réduite de plus de moitié entre l'échantillon Ni et l'échantillon Ni-50Co. Le nickel est donc un matériau qui passive bien en NaCl, et l'ajout de cobalt conduit au développement d'un pic d'activité au début du domaine du domaine passif (Fig. IV.10(c)). Les deux alliages présentent en effet une zone passive où le courant résiduel est sensiblement plus élevé que sur le reste du palier. Cette valeur critique de courant n'excède pas 8  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour Ni-20Co et 19  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour Ni-50Co. Le décalage du potentiel de corrosion avec l'augmentation du taux de cobalt pourrait être en lien avec l'apparition de ce petit pic d'activité [91]. Finalement, la hausse du taux de cobalt supprime progressivement le palier de passivité, qui n'existe plus pour le cobalt pur.

De plus, la densité de courant résiduel en région passive est de 2.6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour l'échantillon Ni, et cette valeur est plus de trois fois supérieure pour l'échantillon Ni-50Co. La Fig. IV.10(c) met en avant

l'impact du taux de cobalt, à travers le rétrécissement du palier et l'augmentation du courant. Le courant résiduel est piloté par la diffusion des cations métalliques à travers le film passif [106]. L'ajout de cobalt dans le nickel conduit donc à la création d'un film au travers duquel la diffusion des cations est accélérée. Le film passif formé sur l'échantillon Ni-50Co en NaCl est moins protecteur que celui formé en surface du métal Ni, et dans une moindre mesure, que celui formé sur l'échantillon Ni-20Co. Cela suggère une moins bonne cristallinité du film associé à la teneur en cobalt du matériau, puisque les défauts cristallins induisent une diffusion des cations plus rapide depuis le métal vers le milieu aqueux [97].

### Domaine de la corrosion localisée

La sensibilité à la corrosion localisée est également liée à la qualité du film passif. Plus le taux de cobalt augmente, moins la couche d'oxyde est protectrice et plus elle cède tôt en potentiel. La valeur du courant dépasse ainsi  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  lorsque le potentiel ( $E_{\text{pit}}$ ) excède 258 mV pour Ni, contre seulement 82 mV pour Ni-50Co. La composition contrôle également le phénomène de repassivation, qui intervient pour un potentiel de plus en plus actif avec l'augmentation du taux de cobalt dans l'alliage, comme le montre le Fig. IV.10(c). Le potentiel  $E_R$  se situe pour les trois compositions sur le palier passif, bien qu'il se trouve au niveau du petit pic d'activité pour l'échantillon Ni-50Co.

On mesure aussi un  $\Delta E$  un peu plus important pour l'échantillon Ni (163 mV) que pour Ni-20Co (147 mV) et Ni-50Co (125 mV). Le métal Ni serait finalement un matériau plus propice à l'apparition de piqûres ou de cavités que les alliages Ni-Co. Ce résultat manque cependant de reproductibilité pour être représentatif et l'on n'observe pas de différence sur les microscopies optiques réalisées suite aux essais de polarisation. Comme pour l'alliage Ni-20Co modèle (Fig. IV.4(a) et Fig. IV.5(a)), une corrosion caverneuse est observée pour les échantillons modèles Ni et Ni-50Co, plutôt que de la piqûration qui lorsque qu'elle est observée, ne représente qu'une faible densité de la surface ( $\approx 0.05$  piqûre/ $\text{mm}^2$ ). Les petits pics bien visibles en fin de palier passif sur la courbe noire de l'échantillon Ni en Fig. IV.10(c) décrivent généralement l'amorce de piqûres, et témoignent d'une repassivation dynamique. La corrosion caverneuse devenant rapidement importante, les piqûres n'ont finalement pas le temps de se développer.

## **1.3. Influence de l'état métallurgique**

Nous nous intéressons à présent à l'influence du traitement métallurgique, en comparant les échantillons recristallisés et les échantillons laminés. Différents paramètres microstructuraux évoluent selon l'état métallurgique, comme la taille de grains, la nature des joints de grains, l'orientation des grains, et le taux de désorientations internes. L'objectif est d'identifier les paramètres, autre que la composition, qui influent sur le comportement en corrosion des matériaux en milieu NaCl 30 g/L. Afin d'examiner l'influence de l'étape de déformation sur le comportement en corrosion, la Fig. IV.12 affiche pour chaque composition la confrontation des courbes de polarisation pour les deux états métallurgiques. Les paramètres de corrosion extraits de ces courbes sont reportés dans le Tableau IV.3.

NaCl 30 g/L	Région d'équilibre						Région passive		Corrosion localisée			
	$E_{corr}$ (mV)	$\beta_c$ (mV/dec)	$\alpha$ ( $\pm 0.01$ )	$J_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\nu$ ( $J_{corr}$ ) ( $\text{mg}/(\text{cm}^2.\text{an})$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$J_{pp}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$L_{pp}$ (mV)	$E_{pit}$ (mV)	$E_R$ (mV)	$\Delta E$ (mV)	
Recristallisé	Ni	$-118 \pm 9$	$85 \pm 3$	0.85	$1.0 \pm 0.3$	$9 \pm 3$	$32 \pm 8$	$2.6 \pm 0.2$	$260 \pm 37$	$258 \pm 35$	95	190
	Ni-20Co	$-153 \pm 16$	$71 \pm 12$	0.74	$1.1 \pm 0.3$	$11 \pm 3$	$35 \pm 11$	$3.8 \pm 0.6$	$173 \pm 24$	$148 \pm 15$	1	147
	Ni-50Co	$-222 \pm 8$	$90 \pm 8$	0.86	$2.3 \pm 0.4$	$22 \pm 4$	$33 \pm 1$	$9.0 \pm 2.6$	$215 \pm 9$	$82 \pm 9$	-43	125
Déformé	Ni	$-136 \pm 11$	$89 \pm 7$	0.85	$1.2 \pm 0.4$	$12 \pm 4$	$36 \pm 2$	$2.7 \pm 0.3$	$245 \pm 44$	$243 \pm 4$	33	210
	Ni-20Co	$-189 \pm 17$	$108 \pm 18$	0.88	$2.9 \pm 1.4$	$28 \pm 14$	$39 \pm 9$	$3.7 \pm 0.1$	$219 \pm 54$	$169 \pm 31$	-5	174
	Ni-50Co	$-233 \pm 5$	$98 \pm 1$	0.87	$3.0 \pm 0.2$	$28 \pm 1$	$35 \pm 4$	$6.7 \pm 1.0$	$203 \pm 42$	$84 \pm 30$	-70	154

Tableau IV.3 : Paramètres de corrosion tirés des courbes de polarisation en NaCl 30 g/L des matériaux modèles Ni, Ni-20Co, Ni50Co recristallisés et déformés : potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), coefficient de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et coefficient de symétrie de transfert de charge ( $\alpha$ ), densité de courant de corrosion ( $J_{corr}$ ) et masse perdue associée, résistance de polarisation ( $R_p$ ), densité de courant résiduel sur le plateau passif ( $J_{pp}$ ), longueur du palier de passivité ( $L_{pp}$ ), potentiel de corrosion localisée ( $E_{pit}$ ), potentiel de repassivation ( $E_R$ ) et coefficient  $\Delta E$ .

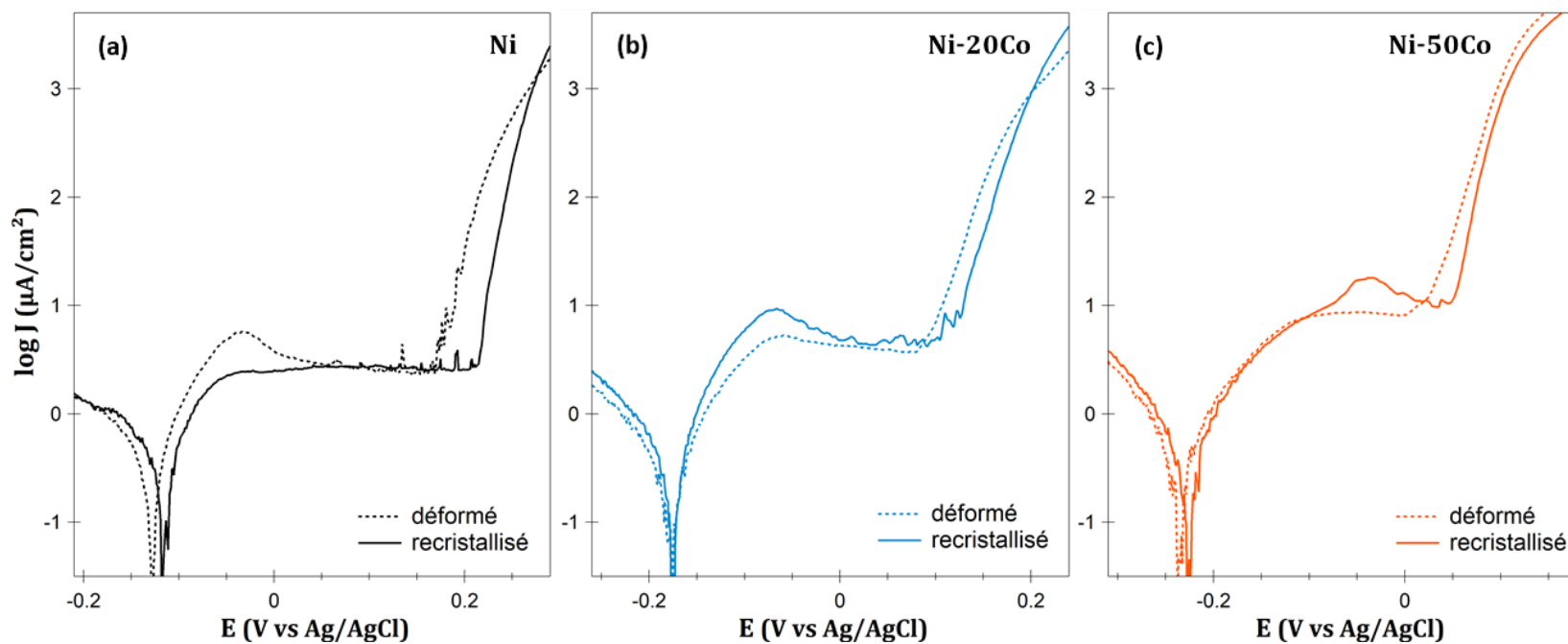


Fig. IV.12 : Courbes de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl 30 g/L des matériaux modèles recristallisés (trait plein) et déformés (trait en pointillés) (a) Ni, (b) Ni-20Co et (c) Ni-50Co.

### Région d'équilibre

Le potentiel  $E_{\text{corr}}$  est légèrement plus actif pour les matériaux déformés, par rapport à leurs homologues recristallisés, comme cela a déjà pu être observé dans la littérature [136]. L'alliage à la composition Ni-50Co est le moins affecté, avec un décalage de seulement 11 mV de la valeur moyenne de  $E_{\text{corr}}$  entre l'état déformé et l'état recristallisé, tandis que l'alliage Ni-20Co est plus fortement impacté (différence de 36 mV). On note une légère augmentation du coefficient de Tafel  $\beta_c$  pour chaque composition à l'état déformé, sans que cela ne soit significatif et n'impacte clairement le paramètre  $\alpha$ . L'échantillon Ni-20Co déformé présente cependant la plus forte augmentation des paramètres  $\beta_c$  et  $\alpha$ .

Globalement, le courant  $J_{\text{corr}}$  est faiblement dégradé pour les échantillons laminés. L'alliage laminé Ni-20Co subit la plus forte augmentation du courant de corrosion, dont la valeur moyenne est quasiment multipliée par trois, et se trouve similaire à celle du Ni-50Co laminé ( $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Les valeurs de  $R_p$  sont cependant très similaires entre les échantillons déformés et recristallisés en milieu NaCl.

Du fait de la diminution du potentiel  $E_{\text{corr}}$  et de l'augmentation du courant  $J_{\text{corr}}$ , l'érouissage des matériaux semble avoir un effet néfaste sur la résistance en corrosion des alliages Ni-Co en milieu NaCl. Ces observations ne sont pas cohérentes avec les résultats de la littérature [138], [148] exposés au Chapitre I p. 35, qui rapportent une amélioration des paramètres  $E_{\text{corr}}$  et  $J_{\text{corr}}$  après l'application d'un laminage à froid. Cependant, on note que ces auteurs rapportent un affinement des grains conjointement à l'augmentation du taux de réduction. Or, dans le cadre de ce travail, les échantillons déformés possèdent de larges grains pouvant atteindre plusieurs mm de long, issus de la microstructure basaltique due à la synthèse par fusion et coulée (Fig. III.7 et III.8, p. 86, 87). L'effet de la taille de grains serait donc ici prédominant.

### Domaine des potentiels passifs

Si l'impact de la déformation est visible dans la région autour de  $E_{\text{corr}}$ , il est plus discret dans la gamme des potentiels passifs. Les trois matériaux déformés conservent un comportement passif, sur une gamme de potentiel équivalente à celle de leurs homologues recristallisés respectifs. Pour chaque composition, le courant résiduel  $J_{\text{pp}}$  qui caractérise l'aspect protecteur du film passif, est similaire pour les deux états métallurgiques. Les vitesses de corrosion ne sont donc que faiblement impactées. La valeur du courant passif  $J_{\text{pp}}$  pour les échantillons Ni-20Co et Ni-50Co déformés est même sensiblement meilleure que pour leurs homologues recristallisés. On note également l'apparition d'un pic d'activité sur la courbe du Ni déformé, tandis que ce pic tend à disparaître quand le taux de cobalt augmente dans les alliages déformés.

Pour essayer d'expliquer ce résultat, on discute ici du possible impact des paramètres microstructuraux associés aux matériaux déformés, à savoir la densité de joints de grains HAGB et LAGB, le taux de contraintes internes et la présence de texture.

L'alliage Ni-50Co à l'état déformé contient une proportion plus importante de HAGB (44 %), par rapport aux deux compositions plus riches en nickel (environ 27 %), comme le montre la Fig. III.10, p. 89. Bien que la taille de grains des matériaux déformés soit dans tous les cas plus grande que celle des matériaux recristallisés, la plus importante fraction de HAGB pour l'alliage Ni-50Co pourrait en partie expliquer l'impact positif de la déformation sur  $J_{pp}$ , qui n'est pas observé pour les autres compositions.

De plus, les matériaux déformés sont caractérisés par un taux important de désorientations dans les grains, permises par un grand nombre de LAGB d'après les Fig. III.8 et III.10, p. 87, 89. Les grains présentent donc un fort taux de dislocations et de contraintes résiduelles. Les dislocations, comme les joints de grains, sont des chemins de diffusion préférentiels, qui provoquent une augmentation de l'activité des électrons et de la réactivité de la surface métallique [127], [129]. Ainsi, un fort taux de défauts cristallins peut conduire à davantage de sites de nucléation pour la passivation, et à un film passif plus dense et protecteur en surface [148]. Le plus fort taux de contraintes internes décelé pour l'alliage Ni-50Co déformé (Tableau III.4 p. 84, et Fig. III.11, p. 90) pourrait donc être bénéfique à la qualité du film sur cet alliage.

L'orientation cristallographique peut également influencer la passivation des matériaux. Les résultats EBSD ont révélé que les échantillons recristallisés n'affichent pas d'orientation préférentielle, tandis que les matériaux laminés présentent une texture. Pour ces derniers, la Fig. III.9 en p. 88 indique que le RTC (*relative texture coefficient*) des plans (111) augmente nettement avec le taux de cobalt. Cette orientation est celle qui permet de former le film passif par épitaxie avec la meilleure qualité cristalline sur du nickel pur [106], [107]. Sachant que le cobalt est en solution solide dans le nickel jusqu'à un taux d'environ 64 % Co [35], on fait l'hypothèse que la relation d'épitaxie reste vraie pour les alliages Ni-Co et leurs films passifs. On pourrait donc s'attendre à une passivation plus efficace lorsque le taux de cobalt augmente dans les matériaux déformés. Cependant,  $J_{pp}$  augmente avec le taux de cobalt (comme pour les matériaux recristallisés). Dans une moindre mesure, la texture pourrait donc expliquer l'impact plus modéré de la composition sur la passivation des matériaux déformés, par rapport aux matériaux recristallisés.

Finalement, l'aptitude à la passivation des échantillons paraît avant tout gouvernée par la composition. Cependant pour une composition donnée, l'étape de déformation introduit des défauts cristallins au sein du matériau qui semblent permettre de préserver le caractère protecteur du film passif, malgré une taille de grains nettement accrue.

### Domaine de la corrosion localisée

Les valeurs de  $E_{pit}$ , potentiel où cède le film passif, sont similaires pour les échantillons recristallisés et déformés de chaque composition. Si le matériau déformé reste passif jusqu'à un potentiel similaire à son homologue recristallisé, le phénomène de repassivation intervient pour un potentiel de plus en plus actif avec l'augmentation du taux de cobalt. La repassivation semble donc dégradée dans le



cas des matériaux déformés. C'est davantage marqué pour l'échantillon Ni, avec un  $E_R$  décalé de 62 mV vers les potentiels cathodiques entre l'état recristallisé et l'état déformé. Pour chaque composition, on mesure une valeur de  $\Delta E$  plus importante pour l'échantillon déformé : 210 mV (163 mV) pour Ni déformé (recristallisé), 174 mV (147 mV) pour Ni-20Co déformé (recristallisé), et 154 mV (125 mV) pour Ni-50Co déformé (recristallisé).

Le taux de nickel et la déformation par laminage à froid semblent donc être deux facteurs qui rendent le matériau spontanément plus sensible à la corrosion localisée.

Les surface des échantillons déformés après essais de polarisation montrent la formation plus ou moins marquée de crevasses sous le vernis, comme pour les matériaux recristallisés, et une piquûration plus développée. La densité de piqûres en surface des trois échantillons déformés est en moyenne quatre fois supérieure à celle mesurée sur les échantillons recristallisés, passant de 0,05 à 0,20 piqûre/mm<sup>2</sup>. La Fig. IV.13 montre par exemple la comparaison des surfaces corrodées de deux échantillons Ni-20Co, l'un déformé (a) et l'autre recristallisé (b).

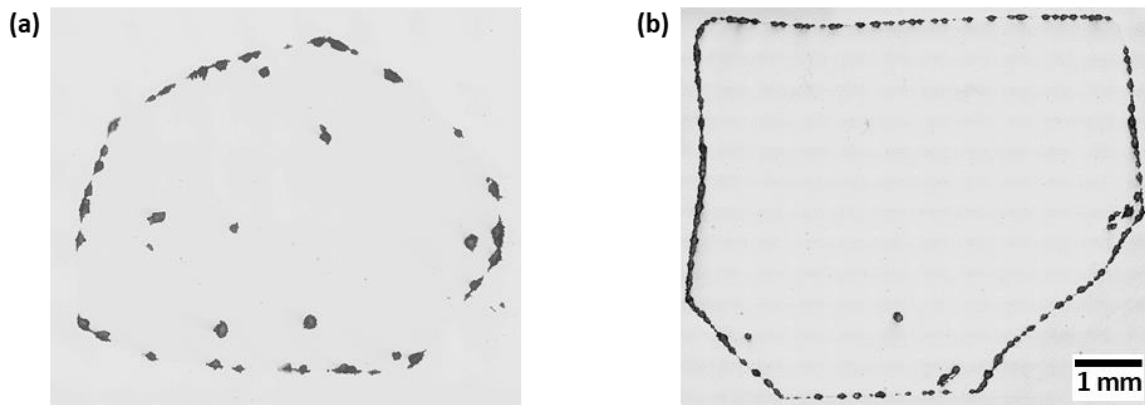


Fig. IV.13 : Surfaces après essai de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl 30 g/L d'échantillons Ni-20Co (a) à l'état déformé et (b) à l'état recristallisé.

## 2. Comportement en milieu acide sulfurique

Le passage à un milieu dilué acide est nécessaire pour étudier la passivation. Cet électrolyte permet de se mettre en conditions oxydantes (présence d'ions  $H^+$ ), et de s'affranchir des ions  $Cl^-$  qui provoquent une rupture prématurée du film passif sous la forme d'une corrosion localisée. Si la passivation du nickel est un sujet bien référencé, moins d'informations sont disponibles sur celle du cobalt, et à notre connaissance, il n'existe pas de publications traitant de la passivation d'alliages Ni-Co. Une recherche fondamentale reste donc à mener, que nous aimerions initier avec ce travail de thèse. Nous nous sommes focalisés sur les matériaux modèles polycristallins et avons mis de côté le matériau industriel électroformé. Il s'agit là de caractériser le comportement général des matériaux en  $H_2SO_4$  0.5 M, en étudiant à la fois l'effet du taux de cobalt et de la déformation sur les propriétés en corrosion.

### 2.1. Influence de la composition d'alliage

#### Evolution du potentiel libre

La Fig. IV.14 montre les courbes potentiel-temps des échantillons modèles recristallisés suite à l'immersion en  $H_2SO_4$  0.5 M, et la courbe de l'échantillon Co brut de solidification est indiquée. Dans ce laps de temps de 30 min, le potentiel en circuit ouvert est plutôt stable, ne s'éloignant pas de plus de 30 mV de la valeur mesurée au moment de l'immersion. Contrairement au milieu neutre, on note que le potentiel OCP des matériaux recristallisés a tendance à légèrement décroître, avant de remonter. Cette évolution indique qu'il y a d'abord une attaque des matériaux, suivie d'une passivation [91].

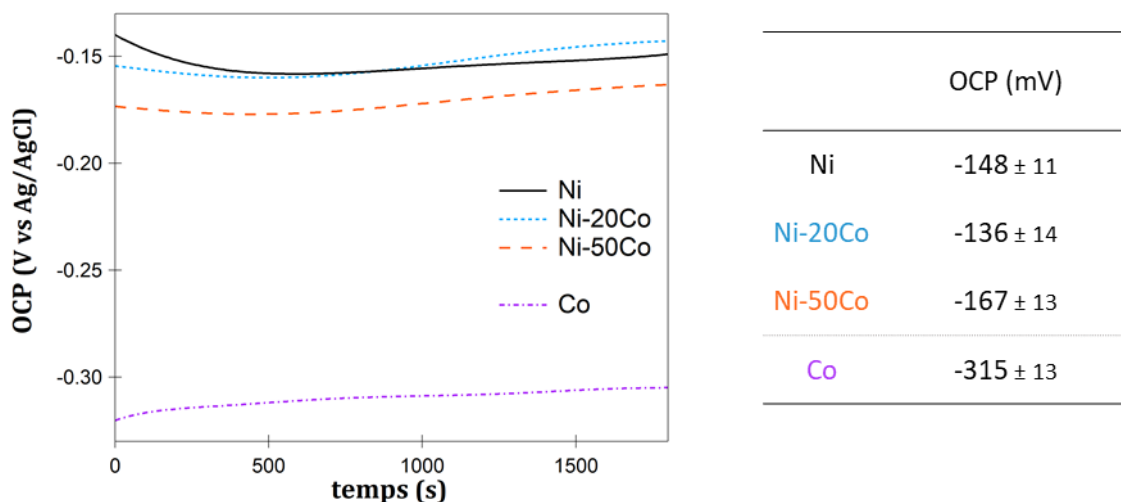


Fig. IV.14 : Evolution de l'OCP en fonction du temps, suite à l'immersion en  $H_2SO_4$  0.5 M des échantillons modèles recristallisés Ni (en noir), Ni-20Co (en bleu), Ni-50Co (en rouge), et Co brut de solidification (en violet).

Après 30 min d'immersion, l'OCP moyen des matériaux recristallisés est entre -136 et -167 mV. L'ajout de cobalt provoque globalement un abaissement du potentiel OCP, jusqu'à -315 mV pour l'échantillon Co. Cependant, l'alliage Ni-20Co (-136 mV) est en moyenne légèrement plus noble que le

métal Ni pur (-148 mV). Un tel anoblissement pour une composition approximative Ni-20Co a déjà été signifiée dans la littérature, mais seulement en milieu NaCl 3,5 % [34], [77]. Or, nous ne décelons pas cet effet sur les potentiels OCP ou  $E_{\text{corr}}$  des échantillons modèles en milieu NaCl (Fig. IV.8).

### Etude de polarisation anodique

La Fig. IV.15 montre les courbes de polarisation des matériaux modèles recristallisés riches nickel, et du cobalt brut de solidification, en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. L'échantillon Co ne présente pas de caractère passif dans cet électrolyte. Cela a déjà été observé dans divers milieux acides [100], [111], [112]. A l'inverse, l'échantillon Ni et les alliages modèles recristallisés ont tous un comportement actif-passif-transpassif, typique du comportement anodique du nickel et d'alliages de nickel en milieu acide sulfurique dilué [60], [106], [131], [225].

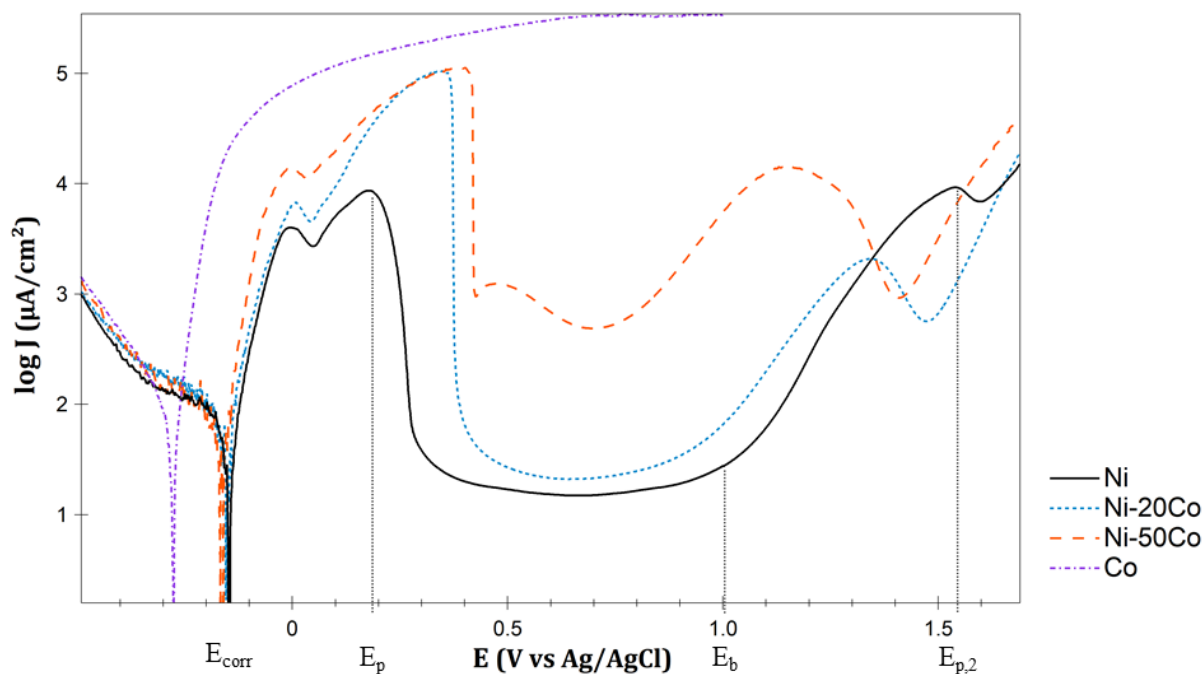


Fig. IV.15 : Courbes de polarisation potentiodynamique en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M des trois matériaux modèles recristallisés Ni, Ni-20Co et Ni-50Co, et Co brut de solidification.

Les paramètres électrochimiques sont reportés au Tableau IV.4. A nouveau pour l'électrolyte acide, les paramètres  $E_{\text{corr}}$ ,  $J_{\text{corr}}$  et  $R_p$  caractérisent la propension à la dissolution active, et  $J_{pp}$  et  $L_{pp}$  définissent l'aspect protecteur du film passif. D'autres paramètres sont introduits. L'aptitude à la passivation est évaluée à travers le potentiel de passivation ( $E_p$ ) et la densité de courant associée ( $J_p$ ). Les potentiels de rupture ( $E_b$ ) et de passivation secondaire ( $E_{p,2}$ ) caractérisent la transpassivation des matériaux en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les potentiels d'intérêt sont indiqués sur la courbe noire (Ni) à la Fig. IV.15.

### Région d'équilibre

Les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  sont cohérentes avec les valeurs d'OCP précédemment analysées : un très léger anoblissement du potentiel  $E_{\text{corr}}$  moyen est observé pour la composition avec 20 % Co par rapport

à l'échantillon Ni pur. Avec des incertitudes importantes, on ne peut pas conclure à une amélioration de la résistance à la corrosion pour l'alliage Ni-20Co en milieu acide, mais on note qu'il n'y a pas de détérioration significative comme cela a été observé en milieu neutre chloruré. Pour un taux de cobalt de 50 %, la valeur de  $E_{\text{corr}}$  devient plus active mais reste relativement proche de celles des échantillons Ni et Ni-20Co, considérant les valeurs des déviations standard. La Fig. IV.16 rend compte de la proximité des potentiels de corrosion pour les alliages riches nickel en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Les coefficients de pente cathodique  $\beta_c$  sont compris entre 70 et 80 mV/dec, et sont donc dans la même gamme qu'en milieu neutre. Le paramètre de transfert de charges  $\alpha$  n'est donc pas impacté par le changement de milieu électrolytique.

En parallèle, une augmentation du courant de corrosion est observée avec l'augmentation du taux de cobalt jusqu'à 50 %. Les valeurs de  $J_{\text{corr}}$  sont comprises en 8 et 16  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , qui restent des valeurs du même ordre de grandeur, et sont cohérentes avec les résultats de différents travaux portés sur des alliages de nickel en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué [60], [226]. Ces valeurs sont plus importantes qu'en milieu neutre chloruré. Egalement, les valeurs de résistance de polarisation  $R_p$ , entre 0.20 et 0.29  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , sont inférieures de deux ordres de grandeur à celles obtenues en milieu NaCl, témoignant de la bien plus forte oxydation des échantillons dans l'électrolyte acide.

Les paramètres de corrosion de l'échantillon Co brut de solidification indiquent une importante dégradation de la résistance en milieu acide : le potentiel  $E_{\text{corr}}$  est largement décalé vers les potentiels plus actifs et le courant  $J_{\text{corr}}$  est dix fois plus élevé que pour l'échantillon Ni. Un autre essai de polarisation réalisé sur un échantillon Co industriel laminé et recuit présente un comportement identique (Annexe F). La cause de ces mauvaises propriétés en corrosion ne reviendrait donc pas aux caractéristiques microstructurales, mais bien à la nature du métal au contact de la solution acide. Une valeur  $E_{\text{corr}}$  similaire (-350 mV vs SCE), et une absence de passivité, sont également rapportés pour un échantillon Co (taille de grains de 3  $\mu\text{m}$ ) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M [111].

### Région de transition entre la dissolution active et la passivation

Le Co polarisé anodiquement subit une dissolution active qui ne participe pas à l'établissement d'un film passif. Au contraire, les courbes de polarisation des échantillons Ni et Ni-Co affichent une zone de dissolution active puis de passivation, qui conduit à l'établissement d'un palier. Ces échantillons montrent un pic d'activité relatif à la formation du film, avec deux mécanismes de dissolution. Le premier pic peut être dû à l'orientation cristallographique de grains où la dissolution est préférentielle, ou bien à la nature de l'espèce anionique qui intervient comme intermédiaire de réaction [206]. Le second pic est lié à la dissolution générale des grains et marque la transition entre dissolution active et passivation.

Le pic d'activité permet donc de caractériser la passivation, quantifiée à l'aide des paramètres  $J_p$  (courant maximal en haut du pic) et  $E_p$  (potentiel à partir duquel le film passif se forme) [106].

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M		Région d'équilibre					Dissolution active → Passivation					Transpassivation		
		E <sub>corr</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV/dec)	α (± 0.01)	J <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	v (J <sub>corr</sub> ) (mg/(cm <sup>2</sup> .an))	R <sub>p</sub> (kΩ.cm <sup>2</sup> )	E <sub>p</sub> (mV)	J <sub>p</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	v (J <sub>p</sub> ) (kg/(cm <sup>2</sup> .an))	J <sub>pp</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	L <sub>pp</sub> (mV)	E <sub>b</sub> (mV)	E <sub>p,2</sub> (mV)
Recristallisé	Ni	-142 ± 9	71 ± 3	0.82	8 ± 2	78 ± 22	0.29 ± 0.05	198 ± 47	6 ± 2	0.07 ± 0.02	16 ± 1	751 ± 76	949 ± 35	1545 ± 8
	Ni-20Co	-140 ± 20	79 ± 1	0.84	13 ± 4	125 ± 39	0.21 ± 0.02	380 ± 92	117 ± 67	1.13 ± 0.64	24 ± 7	505 ± 76	885 ± 24	1342 ± 3
	Ni-50Co	-160 ± 17	78 ± 6	0.84	16 ± 1	150 ± 9	0.20 ± 0.04	372 ± 32	100 ± 11	0.96 ± 0.11	551 ± 62	412 ± 36	785 ± 5	1137 ± 8
Brut	Co	-277 ± 20	80 ± 9	0.84	84 ± 16	808 ± 156	0.20 ± 0.02	-	-	-	-	-	-	-

Tableau IV.4 : Paramètres de corrosion tirés des courbes de polarisation en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M des matériaux modèles Ni, Ni-20Co, Ni50Co recristallisés, et Co brut de solidification : potentiel de corrosion (E<sub>corr</sub>), coefficient de Tafel cathodique (β<sub>c</sub>) et coefficient de symétrie de transfert de charge (α), densité de courant de corrosion (J<sub>corr</sub>) et masse perdue associée, résistance de polarisation (R<sub>p</sub>), potentiel de passivation (E<sub>p</sub>), densité de courant critique de passivation (J<sub>p</sub>) et masse perdue associée, densité de courant résiduel sur le plateau passif (J<sub>pp</sub>), longueur du palier de passivité (L<sub>pp</sub>), potentiel de rupture du film passif (E<sub>b</sub>) et potentiel de passivation secondaire (E<sub>p,2</sub>).

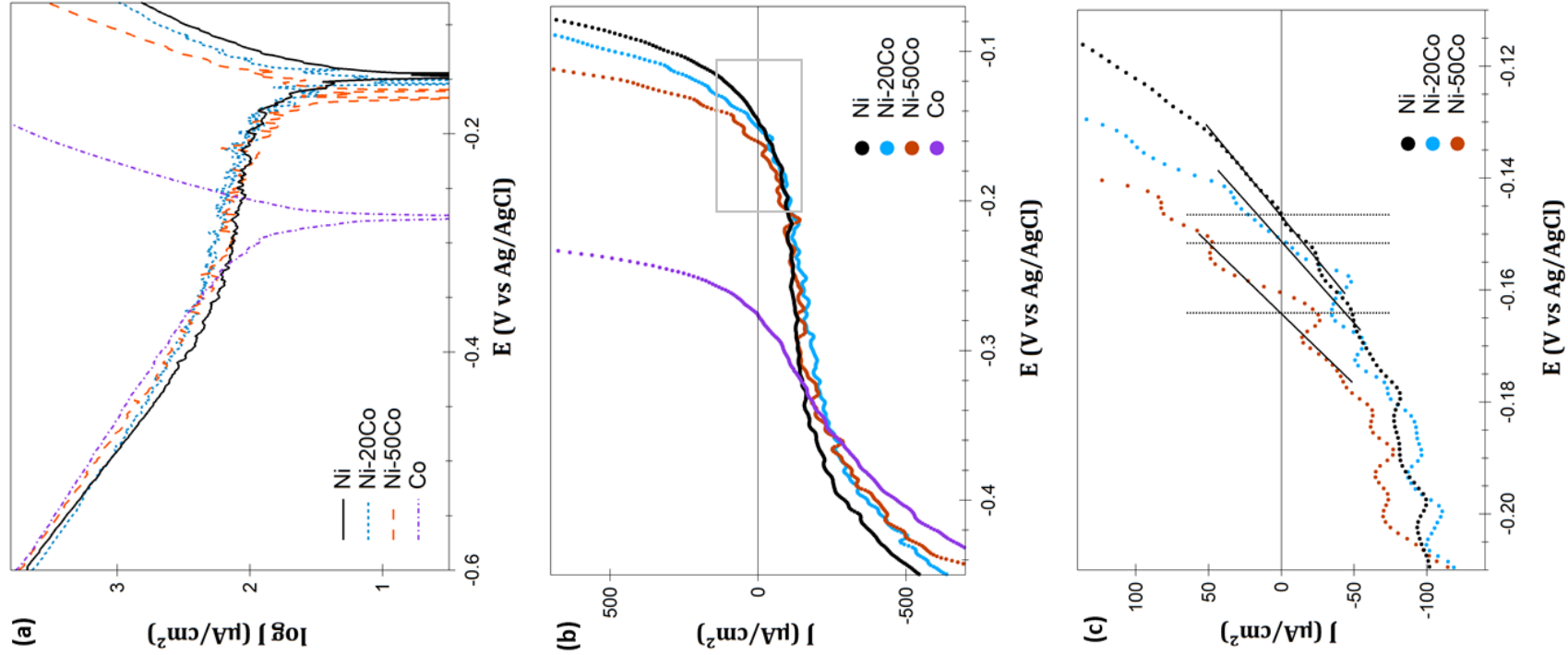


Fig. IV.16 : Courbes de polarisation potentiodynamique en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M en représentation (a) log J(E) et (b, c) J(E), pour l'ensemble des échantillons en (b), et pour les trois échantillons riches nickel recristallisés en vue rapprochée en (c).

La densité de courant critique  $J_p$  est dépendante de la composition du matériau. Pour le métal Ni, la valeur de  $J_p$  est de 6 mA/cm<sup>2</sup>, cohérente avec plusieurs publications qui traitent du comportement passif du nickel en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [60], [131], [132], [227]. La vitesse de corrosion au plus fort du pic d'activité est de 0.07 kg/(cm<sup>2</sup>.an), soit une perte d'épaisseur de 8 cm par an. Pour les alliages Ni-Co, les valeurs de  $J_p$  sont bien plus élevées, environ 110 mA/cm<sup>2</sup>. La masse perdue est multipliée par quinze environ, soit une perte d'épaisseur maximale de plus de 100 cm/an dans le cas d'une polarisation en zone active. De plus, une augmentation du potentiel de passivation  $E_p$  est observée pour les alliages Ni-Co (environ 375 mV) par rapport à Ni (198 mV). Le film passif se forme donc à un potentiel plus anodique et avec une plus grande densité de courant sur les alliages Ni-Co. Un plus fort taux d'oxydation est requis pour le développement du film sur les alliages, qui s'avère plus difficile à former que sur le métal Ni.

La composition influence aussi l'aspect protecteur du film, estimé grâce au paramètre  $J_{pp}$ . Alors que les échantillons Ni et Ni-20Co affichent une valeur relativement faible ( $\sim 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), le courant résiduel pour le film formé sur Ni-50Co est bien plus élevé (551  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). L'augmentation du taux de cobalt conduit aussi à un rétrécissement de la gamme passive de potentiel. La longueur du palier  $L_{pp}$  de l'échantillon Ni-50Co est quasiment divisée par deux par rapport au Ni pur. Le film est donc largement moins protecteur sur l'alliage le plus riche en cobalt, que ceux formés sur les matériaux contenant moins ou pas de cobalt.

### Domaine de transpassivation

A partir du potentiel de rupture  $E_b$ , le phénomène de transpassivation conduit à une hausse de la densité de courant, moins abrupte que celle observée lorsque la rupture du film passif est assistée par les ions Cl<sup>-</sup>. Dans cette gamme de potentiel très anodiques, deux mécanismes prennent place avant la réaction d'évolution de l'oxygène (OER), approximativement vers 1650 mV/SCE [121].

Le premier mécanisme est celui de la reprise de la dissolution métallique dû à la rupture du film passif. Le paramètre  $E_b$  décroît significativement plus la teneur en cobalt est importante, le domaine passif est donc d'autant plus restreint que le taux de cobalt est élevé.

L'ensemble des courbes relatives aux matériaux modèles recristallisés présente un pic de passivation secondaire qui correspond au second mécanisme. Ce phénomène a déjà été observé sur du nickel et des alliages de nickel en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [60], [121], [227]–[229], sans être clairement expliqué. Le potentiel  $E_{p,2}$  auquel intervient cette passivation secondaire est plus actif quand le taux de cobalt augmente. Le pic est plus prononcé et plus aisément observé pour l'alliage avec 50 % Co, probablement du fait qu'il ne soit pas dissimulé par la réaction OER comme c'est le cas pour le nickel [121], [230]. En conséquence, la densité de courant critique enregistrée pour la passivation secondaire est plus faible pour les alliages que pour le nickel.

## 2.2. Influence de l'état métallurgique

Afin d'examiner l'influence de la déformation sur le comportement en corrosion, la Fig. IV.17 affiche pour chaque composition (Ni, Ni-20Co et Ni-50Co) la confrontation des courbes de polarisation en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour les deux états métallurgiques, déformé et recristallisé. Les paramètres de corrosion déduits des essais de polarisation sont indiqués dans le Tableau IV.5 récapitulatif.

### Région d'équilibre

On note tout d'abord que pour une même composition, les valeurs moyennes de  $E_{\text{corr}}$  ont tendance à être légèrement plus nobles pour l'échantillon déformé que pour le recristallisé (sauf pour l'échantillon Ni-50Co où les valeurs sont égales). Ce décalage de  $E_{\text{corr}}$  peut être induit par les défauts cristallins, comme les dislocations, présents en plus grand nombre dans les matériaux déformés. D'après Rofagha et al. [131], la réaction d'évolution d'hydrogène, catalysée par la présence des défauts, vient donc déplacer le potentiel  $E_{\text{corr}}$  vers les plus hauts potentiels. Cet effet n'est cependant que peu décelé dans nos résultats, étant donné les valeurs de déviations standard considérables. La déformation ne semble donc pas avoir d'influence particulière sur le paramètre  $E_{\text{corr}}$ .

On ne note pas non plus d'influence particulière de la déformation sur l'ensemble des autres paramètres qui caractérisent la région d'équilibre ( $\beta_c$ ,  $\alpha$ ,  $J_{\text{corr}}$  et  $R_p$ ). Pour les échantillons Ni et Ni-50Co, les valeurs de  $J_{\text{corr}}$  ( $R_p$ ) des échantillons déformés sont légèrement supérieures (inférieures) mais restent très proches de celles de leurs homologues recristallisés. C'est l'inverse pour l'échantillon Ni-20Co déformé qui présente un courant  $J_{\text{corr}}$  (une résistance  $R_p$ ) plus faible (plus grande) que l'échantillon recristallisé, sans que l'écart entre les échantillons déformé et recristallisé ne soit significatif.

### Région de transition entre la dissolution active et la passivation

Si les échantillons déformés et recristallisés ont des régions de Tafel très similaires, les courbes de polarisation se distinguent dans la région de dissolution anodique et de passivation. Le potentiel  $E_p$  des trois matériaux recristallisés est dans la gamme 200-400 mV, et il augmente significativement pour les échantillons déformés, compris entre 500 et 700 mV. Une nette augmentation du courant  $J_p$  est également enregistrée pour les matériaux déformés :  $J_p$  est multipliée par deux pour les alliages Ni-Co, et par trente pour Ni. Finalement, la valeur de  $J_p$  est d'environ 200 mA/cm<sup>2</sup> pour l'ensemble des matériaux modèles déformés en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ce qui correspond approximativement à une vitesse de corrosion de 200 cm/an. Alors que l'allure du pic de passivation dépend du taux de cobalt pour les matériaux recristallisés, la composition ne semble finalement avoir qu'un faible impact sur les paramètres  $E_p$  et  $J_p$  des échantillons déformés.

Une fois le film passif formé, la densité de courant résiduel  $J_{\text{pp}}$  est similaire pour une même composition dans les deux états métallurgiques, voir sensiblement plus faible pour l'alliage Ni-50Co déformé par rapport au recristallisé. La même observation a été faite en milieu NaCl 30 g/L (Fig. IV.12).



<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M</b>	Région d'équilibre						Dissolution active → Passivation					Transpassivation		
	$E_{corr}$ (mV)	$\beta_c$ (mV/dec)	$\alpha$ (±0.01)	$J_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\nu$ ( $J_{corr}$ ) ( $\text{mg}/(\text{cm}^2.\text{an})$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$E_p$ (mV)	$J_p$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$\nu$ ( $J_p$ ) ( $\text{kg}/(\text{cm}^2.\text{an})$ )	$J_{pp}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$L_{pp}$ (mV)	$E_b$ (mV)	$E_{p,2}$ (mV)	
Recristallisé	Ni	-142 ± 9	71 ± 3	0.82	8 ± 2	78 ± 22	0.29 ± 0.05	198 ± 47	6 ± 2	0.07 ± 0.02	16 ± 1	751 ± 76	949 ± 35	1545 ± 8
	Ni-20Co	-140 ± 20	79 ± 1	0.84	13 ± 4	125 ± 39	0.21 ± 0.02	380 ± 92	117 ± 67	1.13 ± 0.64	24 ± 7	505 ± 76	885 ± 24	1342 ± 3
	Ni-50Co	-160 ± 17	78 ± 6	0.84	16 ± 1	150 ± 9	0.20 ± 0.04	372 ± 32	100 ± 11	0.96 ± 0.11	551 ± 62	412 ± 36	785 ± 5	1137 ± 8
Déformé	Ni-50Co	-130 ± 24	75 ± 4	0.83	9 ± 5	87 ± 45	0.21 ± 0.06	502 ± 48	181 ± 16	1.73 ± 0.15	17 ± 2	452 ± 29	954 ± 21	1542 ± 2
	Ni-50Co	-131 ± 25	74 ± 6	0.83	10 ± 7	94 ± 65	0.25 ± 0.07	693 ± 32	226 ± 11	2.17 ± 0.11	35 ± 5	231 ± 27	923 ± 5	1351 ± 1
	Ni-50Co	-160 ± 23	81 ± 6	0.84	16 ± 2	154 ± 23	0.16 ± 0.05	575 ± 49	202 ± 21	1.94 ± 0.20	429 ± 158	196 ± 64	771 ± 18	1098 ± 7

Tableau IV.5 : Paramètres de corrosion tirés des courbes de polarisation en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M des matériaux modèles Ni, Ni-20Co, Ni50Co recristallisés et déformés : potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), coefficient de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et coefficient de symétrie de transfert de charge ( $\alpha$ ), densité de courant de corrosion ( $J_{corr}$ ) et masse perdue associée, résistance de polarisation ( $R_p$ ), potentiel de passivation ( $E_p$ ), densité de courant critique de passivation ( $J_p$ ) et masse perdue associée, densité de courant résiduel sur le plateau passif ( $J_{pp}$ ), longueur du palier de passivité ( $L_{pp}$ ), potentiel de rupture du film passif ( $E_b$ ) et potentiel de passivation secondaire ( $E_{p,2}$ ).

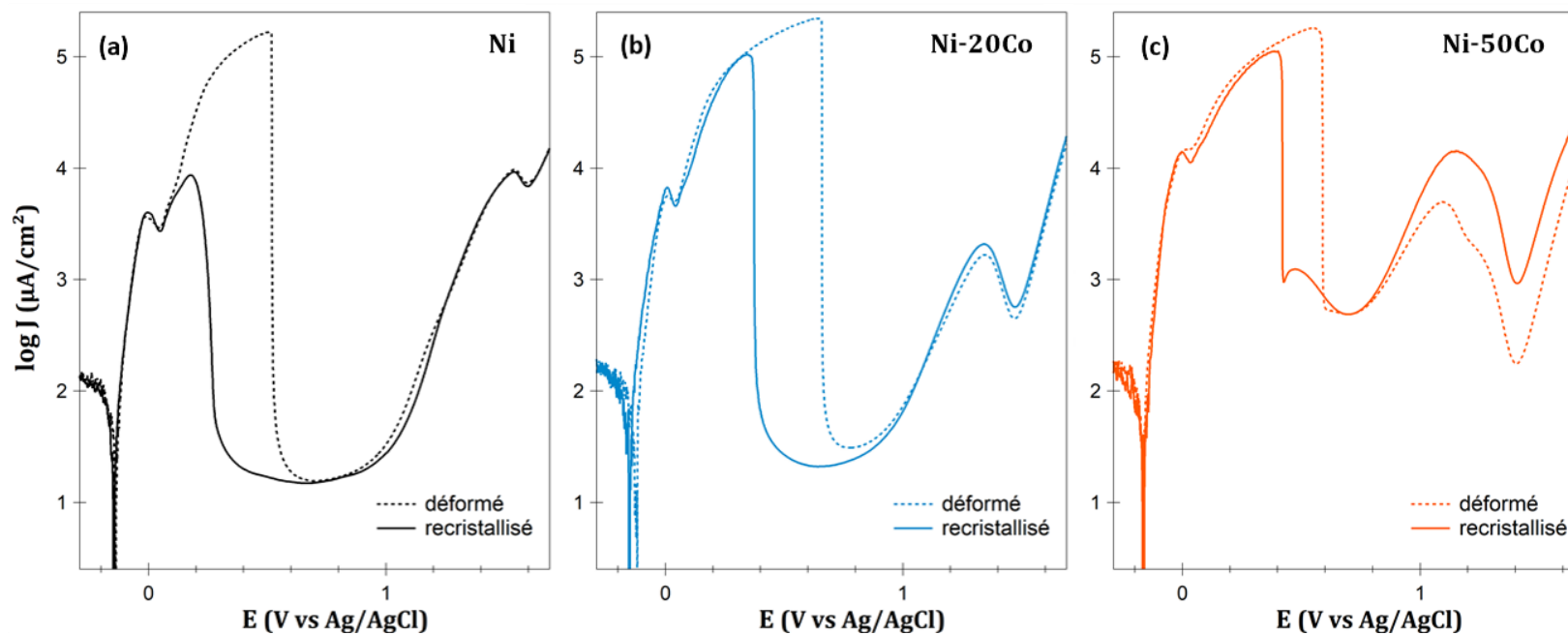


Fig. IV.17 : Courbes de polarisation potentiodynamique en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M des matériaux modèles recristallisés (trait plein) et déformés (trait en pointillés) (a) Ni, (b) Ni-20Co et (c) Ni-50Co.

L'influence de paramètres microstructuraux pourrait venir contrebalancer en partie l'effet de la composition. Comme discuté plus haut pour le comportement des mêmes échantillons en milieu NaCl, les taux de HAGB et de contraintes internes plus élevés pour l'alliage le plus riche en cobalt sont des facteurs qui pourraient agir sur la passivation en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. En fournissant davantage de sites de nucléation, ces défauts cristallins peuvent promouvoir un film passif dense, et limiter l'impact négatif de la composition. L'orientation (111) préférentielle des grains de l'alliage Ni-50Co pourrait également aider à la croissance épitaxiale du film passif.

De plus, on note un taux de joints CSL  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  environ trois fois plus important pour l'échantillon déformé Ni-50Co, par rapport aux compositions Ni-20Co et Ni (Fig. III.10, p. 89). Selon Zhang et al. [138], ces macles obtenues suite à une déformation pourraient permettre une amélioration des propriétés de passivation en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. Les auteurs mesurent une dureté plus importante aux abords des joints de macle, et suggèrent une accumulation locale des dislocations. Si la diffusion n'est pas favorisée par les joints de macle de faible énergie, ces joints contribueraient indirectement au développement d'un film passif plus dense.

Ces différents éléments d'ordre microstructural tendent à expliquer la forte dégradation observée au niveau du pic d'activité de l'échantillon Ni déformé, qui est moindre dans le cas des alliages déformés. Ils pourraient aussi expliquer le maintien, voir l'amélioration dans le cas du Ni-50Co, du caractère protecteur du film passif formé sur l'échantillon déformé. Cependant, la composition reste le paramètre déterminant pour les propriétés du film passif, puisque la densité de courant résiduel associée à l'échantillon Ni-50Co est au moins vingt fois plus importante que pour Ni, quel que soit l'état métallurgique. L'observation générale montre aussi que l'oxyde se forme moins facilement, plus tardivement en potentiel, en surface des matériaux déformés. La déformation induit donc une réduction du plateau passif, jusque dans une gamme très petite pour l'alliage déformé Ni-50Co (moins de 200 mV).

### Domaine de transpassivation

Une fois la rupture du film passif effective, les courbes des matériaux déformés et recristallisés pour une composition donnée sont assez similaires : les potentiels de rupture  $E_b$  et les potentiels de passivation secondaire  $E_{p,2}$  sont proches.

On note toutefois que la densité de courant critique associée à la passivation secondaire (ainsi que la densité de courant résiduel suite à cette passivation secondaire) est abaissée pour les matériaux déformés, par rapport à leurs homologues recristallisés. Cet effet est d'autant plus marqué que le taux de cobalt augmente dans l'alliage. La passivation secondaire pour l'échantillon Ni-50Co laminé conduit même au développement d'un oxyde plus protecteur (avec  $J_{pp,2} = 201 \pm 36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) que celui formé lors de la première passivation ( $J_{pp} = 429 \pm 158 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). L'association d'un taux important de cobalt et d'un état métallurgique déformé conduirait donc à une passivation secondaire finalement plus favorable en milieu acide.

### 2.3. Observations optiques et confocales des surfaces corrodées

Les surfaces des échantillons ont été observées suite aux essais électrochimiques en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, conduits à une vitesse constante de  $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , de  $-0.6 \text{ V}$  jusqu'à  $1.8 \text{ V}$ . Une corrosion généralisée est observée sur l'ensemble des échantillons modèles, déformés comme recristallisés. Les surfaces corrodées des échantillons Ni-20Co aux deux états métallurgiques sont affichées en Fig. IV.18. La surface corrodée du Ni-20Co recristallisé (Fig. IV.18(a)) présente un ensemble de facettes qui traduit l'attaque personnalisée des grains selon leur orientation cristallographique. La Fig. IV.18(b) montre les grains déformés révélés suite à l'attaque électrochimique.

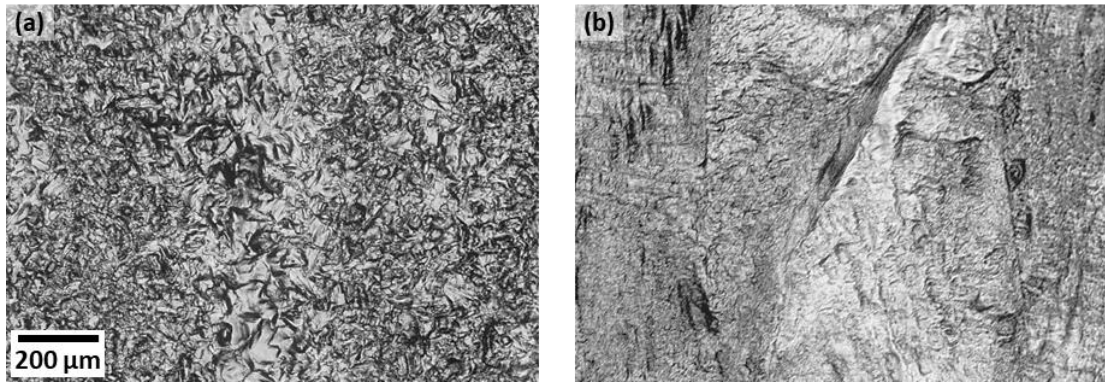


Fig. IV.18 : Micrographies optiques de la surface après essai de polarisation potentiodynamique en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de l'échantillon Ni-20Co à l'état recristallisé et (b) à l'état déformé.

La démarcation entre les zones non exposées et exposées à l'électrolyte acide est nette, comme le signale la Fig. IV.19(a) pour l'échantillon Ni-20Co recristallisé. L'attaque s'est donc faite de façon uniforme sur l'ensemble de la surface exposée, sans qu'une corrosion cavernueuse n'ait pris place. L'électrolyte a certainement dû s'insérer sous le vernis en fin d'essai, puisque l'on observe une faible corrosion des joints de grains sur la surface non exposée. Une marche s'est créée au niveau de la jonction avec le vernis. La marche sur un échantillon Ni recristallisé a été observée par microscopie confocale (Fig. IV.19 (b)). Sa hauteur est comprise entre 10 et  $12 \mu\text{m}$ . En considérant la surface de la zone exposée, la masse perdue lors de l'essai électrochimique vaut donc environ  $100 \text{ mg}/\text{cm}^2$ .

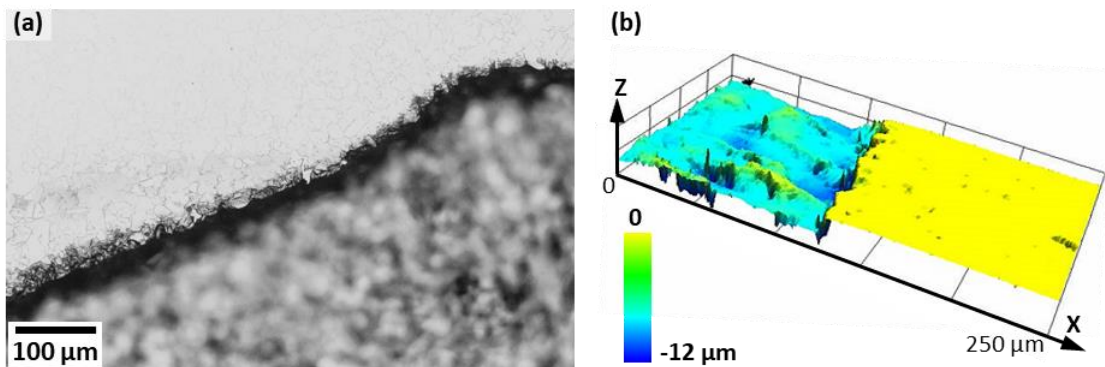


Fig. IV.19 : Observation de la zone exposée limitrophe au vernis après essai de polarisation potentiodynamique en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (a) à l'optique pour l'échantillon Ni-20Co recristallisé, et (b) en microscopie confocale pour l'échantillon Ni recristallisé.

### 3. Conclusions

A la lumière des caractéristiques microstructurales étudiées au Chapitre III, l'objectif de ce chapitre a été d'investiguer les effets du mode de synthèse et de la nanostructuration propre à l'alliage industriel Ni-20Co, ainsi que des facteurs composition et déformation, sur les paramètres de corrosion des matériaux modèles Ni, Co et Ni-Co en milieux NaCl 30 g/L et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

Malgré une taille de grains très différente entre les alliages Ni-20Co modèle et industriel, leurs comportements en corrosion dans un milieu neutre chloruré sont très similaires. Ils présentent tous les deux un comportement passif et un faible taux de corrosion. La taille de grains ne semble donc pas être un facteur influent quant aux propriétés en corrosion. Toutefois, le type de corrosion localisée, causée par les ions chlorures, diffère. L'alliage industriel apparaît plus sensible à la piqûration que l'alliage modèle, probablement du fait de la taille nanométrique des grains et du procédé d'électroformage qui peut conduire à une microstructure colonnaire. En effectuant un recuit du matériau industriel, la croissance des grains permet l'obtention d'une microstructure avec une taille de grains équivalente à celle du matériau modèle. L'alliage industriel recuit ne présente plus le caractère passif initial, et se corrode plus rapidement. La corrosion est entièrement localisée aux joints de grains. La GBCD de l'échantillon explique certainement ce comportement : il ne compte au plus que 36 % de joints CSL type  $\Sigma 3$  (contre 51 % pour l'alliage modèle) ce qui explique sa moindre résistance. Une étude de la nature et de la distribution des joints de grains du matériau industriel (non recuit) manque à cette étude pour déterminer l'impact effectif de la taille de grains sur les propriétés en corrosion.

Que ce soit dans un électrolyte neutre ou acide, la composition contrôle les propriétés en corrosion des alliages Ni-Co modèles. Comme l'indique la Fig. IV.20, la région d'équilibre tend à être décalée vers un potentiel  $E_{\text{corr}}$  plus actif et un courant  $J_{\text{corr}}$  plus important à mesure que le taux de cobalt augmente dans l'alliage, coïncidant avec une dégradation de la résistance à la corrosion.

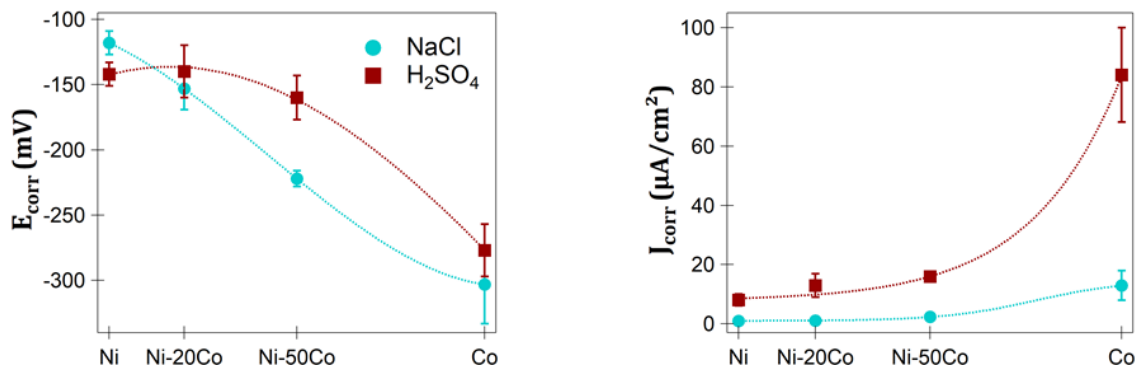


Fig. IV.20 : Evolution des paramètres  $E_{\text{corr}}$  et  $J_{\text{corr}}$  avec la composition en milieu NaCl (en bleu) et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (en rouge).

Dans la gamme 0-50 % Co, le taux de corrosion est plus élevé en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, milieu plus oxydant que la solution neutre NaCl. Pour les deux électrolytes, le paramètre  $J_{\text{corr}}$  de l'alliage Ni-50Co est environ

deux fois plus grand que celui du métal Ni. Néanmoins, l'augmentation du courant est limitée dans cette gamme de composition, puisque  $J_{\text{corr}}$  est multiplié par plus de dix pour le métal Co (par rapport au Ni).

Le taux de cobalt impacte aussi de façon négative le domaine passif. Tandis que l'échantillon Co a un comportement actif dans les deux solutions utilisées, les échantillons conservent un caractère passif jusqu'à 50 % Co. La Fig. IV.21 montre l'évolution du courant résiduel ( $J_{\text{pp}}$ ) et du potentiel de rupture du film, dans le cas d'une corrosion localisée ( $E_{\text{pit}}$ ) et d'un phénomène transpassif ( $E_b$ ).

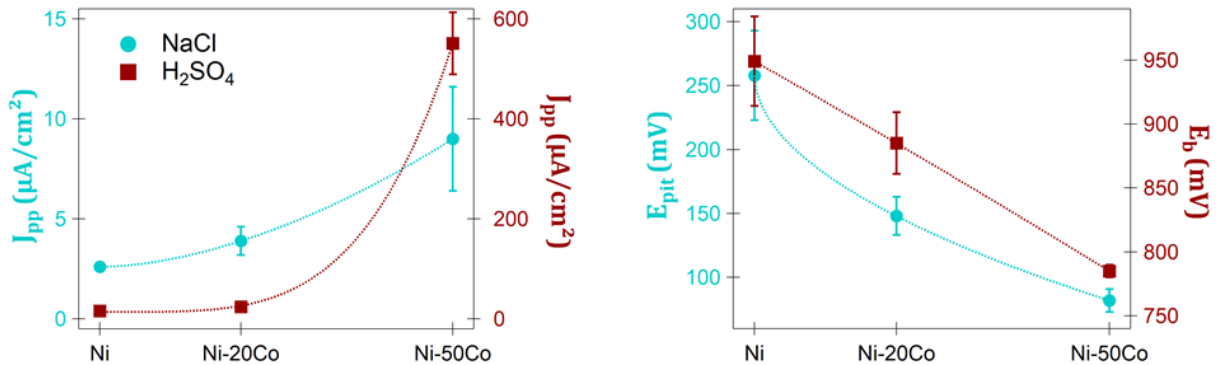


Fig. IV.21 : Evolution des paramètres  $J_{\text{pp}}$  et  $E_{\text{pit}}/E_b$  avec la composition en milieu NaCl (en bleu) et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (en rouge).

En milieu NaCl, le caractère protecteur du film passif en surface est proportionnel au taux de cobalt dans l'alliage. Dans la gamme 0-50 % Co, l'impact négatif du cobalt sur la passivité reste limité, tandis qu'il est largement plus marqué en milieu acide. Comme en témoigne la taille des pics d'activité, la passivation est nettement plus difficile pour les deux alliages Ni-Co par rapport au métal Ni. Cependant, l'alliage Ni-20Co forme un film passif efficace avec un courant résiduel  $J_{\text{pp}}$  proche de celui du Ni, tandis que le film de l'alliage Ni-50Co apparaît très déficient et freine peu le passage des cations métalliques vers la solution acide. La longueur du palier passif est corrélée au taux de cobalt, quel que soit le mécanisme de rupture du film, mais intervient pour des potentiels bien plus anodiques en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qu'en NaCl, la corrosion localisée due aux ions chlorures causant la rupture prématurée du film.

La déformation par laminage à froid des matériaux conduit à un écrouissage des échantillons, qui produirait une légère baisse de la résistance en corrosion, un peu plus marquée en milieu NaCl qu'en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cependant, le comportement en polarisation anodique ne semble pas affecté, voire légèrement meilleur pour l'alliage Ni-50Co déformé. Par rapport aux autres matériaux déformés, cet échantillon se distingue par davantage de HAGB, une densité de contraintes internes plus importante, une texture (111) marquée, et la présence de macles de déformation. Ces paramètres microstructuraux seraient donc bénéfiques à la passivation des alliages, sans toutefois compenser l'effet néfaste du taux de cobalt. Finalement, établir la relation qui existe entre taille de grains, caractéristique des joints de grains, orientation cristallographique et comportement en corrosion est un travail important, et la littérature sur les alliages Ni-Co est pauvre à ce sujet. En vue d'accroître la résistance à la corrosion des alliages en service, il apparaît nécessaire de limiter le taux de cobalt et d'optimiser les paramètres microstructuraux.





---

# CHAPITRE V.

## Etude de la passivité en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M

---

*Après avoir étudié le comportement en corrosion des matériaux Ni-Co à l'aide de techniques stationnaires, des techniques transitoires (mesures d'impédance, mesures de Mott-Schottky) sont utilisées pour caractériser les films passifs formés en milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. L'objectif est d'étudier l'impact du taux de cobalt sur les propriétés électrochimiques et semi-conductrices des films passifs formés sur les différents matériaux.*



<b>1. Essais d'impédance électrochimique.....</b>	<b>145</b>
<b>1.1. Caractérisation des films passifs formés en circuit ouvert.....</b>	<b>145</b>
1.1.1. Description générale des diagrammes d'impédance .....	145
1.1.2. Analyse de la partie résistive .....	149
1.1.3. Analyse de la partie capacitive .....	150
1.1.4. Estimation de l'épaisseur des films passifs.....	153
<b>1.2. Caractérisation des films formés à un potentiel passif .....</b>	<b>154</b>
1.2.1. Diagrammes d'impédance.....	154
1.2.2. Tenue des films dans le temps .....	160
<b>2. Analyses de Mott-Schottky .....</b>	<b>163</b>
<b>3. Conclusions.....</b>	<b>170</b>

Un film passif est une couche compacte d'oxyde et d'hydroxyde métallique qui se forme à la surface du métal, avec des propriétés semi-conductrices qui modifient le comportement électrochimique du matériau. Le film agit effectivement comme une barrière qui limite le transport d'espèces ioniques entre le métal et l'environnement. L'interface métallique n'est donc plus directement considérée, l'intérêt se porte sur une interface entre un matériau semi-conducteur et l'électrolyte, pour autant que le film passif soit assez développé pour pouvoir caractériser une charge d'espace [93]. La structure et le comportement du film passif sont dépendants de la composition chimique du matériau métallique et des conditions dans lequel il croît [18], [116], [120]. Afin d'étudier le comportement électrochimique et les propriétés semi-conductrices des trois échantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co recristallisés, et Co brut de solidification, en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, des mesures d'impédance (EIS) et de Mott-Schottky ont été réalisées. Deux types de conditions de croissance des films passifs ont été analysées :

- En circuit ouvert :  $E = \text{OCP}$
- A un potentiel sur le palier de passivité, d'après les courbes de polarisation (Fig. IV.15, p. 132), commun aux trois échantillons avec un comportement actif-passif (excluant Co) :  $E = E_{\text{pass}} = 0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ .

## 1. Essais d'impédance électrochimique

L'EIS est une technique électrochimique non stationnaire, où l'on impose volontairement une faible perturbation sinusoïdale (10 mV) autour du potentiel choisi (Chapitre II, p. 73), qui permet de déterminer les propriétés électriques des couches formées en surface de matériaux métalliques.

### 1.1. Caractérisation des films passifs formés en circuit ouvert

Après avoir effectué une polarisation cathodique (15 min à  $E = -0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ) pour retirer la couche native d'oxyde, les différents matériaux ont été abandonnés dans l'électrolyte pendant 30 min jusqu'à la stabilisation du potentiel libre OCP. Les valeurs sont indiquées dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Valeurs des potentiels OCP pour chaque échantillon modèle après 30 min d'immersion en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

	Ni	Ni-20Co	Ni-50Co	Co
OCP (mV)	-148 ± 11	-136 ± 14	-167 ± 14	-315 ± 14

#### 1.1.1. Description générale des diagrammes d'impédance

Les données d'impédance enregistrées au potentiel libre sont présentées à la Fig. V.1 sous la forme de diagrammes de Nyquist ( $-Z_{\text{im}}(Z_{\text{re}})$ ) obtenus en balayant d'une haute fréquence (100 kHz) vers une basse fréquence (1 mHz). Chaque essai a été répété au moins trois fois pour être considéré reproductible. Quel que soit l'échantillon, le diagramme de Nyquist a la même forme, et trace une boucle capacitive (demi-cercle) dans le quadrant supérieur droit aux hautes fréquences. Par contre, le signal EIS enregistré aux basses fréquences est instable ( $f < 0.4 \text{ Hz}$ ).

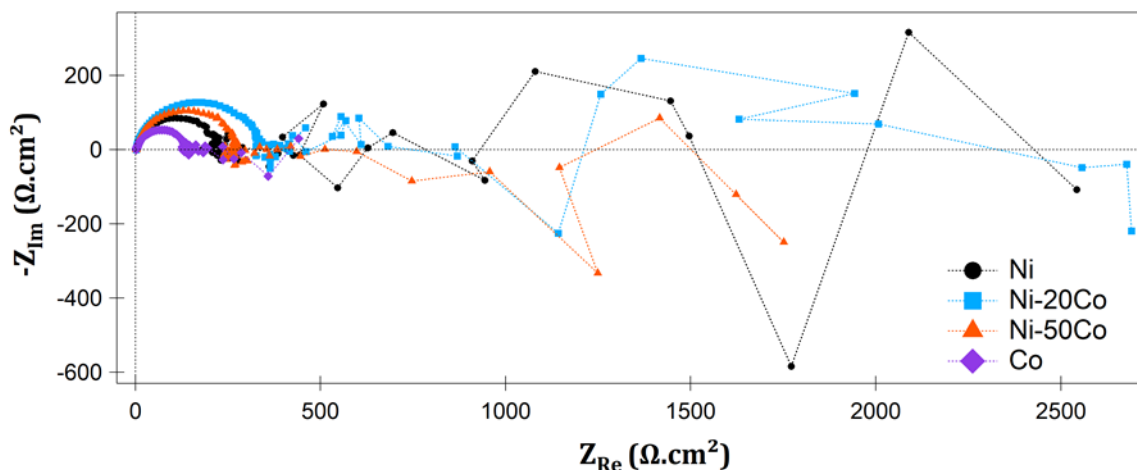


Fig. V.1 : Diagrammes de Nyquist, sur la gamme de fréquences  $10^5$ - $10^{-3}$  Hz, des échantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co (recristallisés), et Co (brut de solidification) après 30 min en circuit ouvert ( $E = OCP$ ) en milieu  $H_2SO_4$  0.5 M.

Les conditions expérimentales ne sont donc pas adaptées pour acquérir proprement les données à basses fréquences. Celles-ci sont habituellement utilisées pour décrire les phénomènes les plus lents comme la diffusion et la migration qui prennent place dans l'électrolyte au niveau de la double couche ou dans le film passif [18], [119]. Nous négligeons ces aspects pour nous concentrer sur le comportement électrique de la couche oxydée, étudié aux plus hautes fréquences. On considère que la résistance de transfert de charge de la double couche est négligeable devant la résistance de polarisation du film passif, et que le signal EIS détecté est principalement lié à l'impédance de l'oxyde.

La Fig. V.2 montre les différentes courbes d'impédance de l'échantillon Ni modèle (en noir), dans la gamme de fréquences entre 100 kHz et 600 mHz. Les courbes dessinent un demi-cercle aplati (le rayon sur l'axe  $Z_{Re}$  est plus grand que sur l'axe  $-Z_{im}$ ), et présentent une bonne reproductibilité.

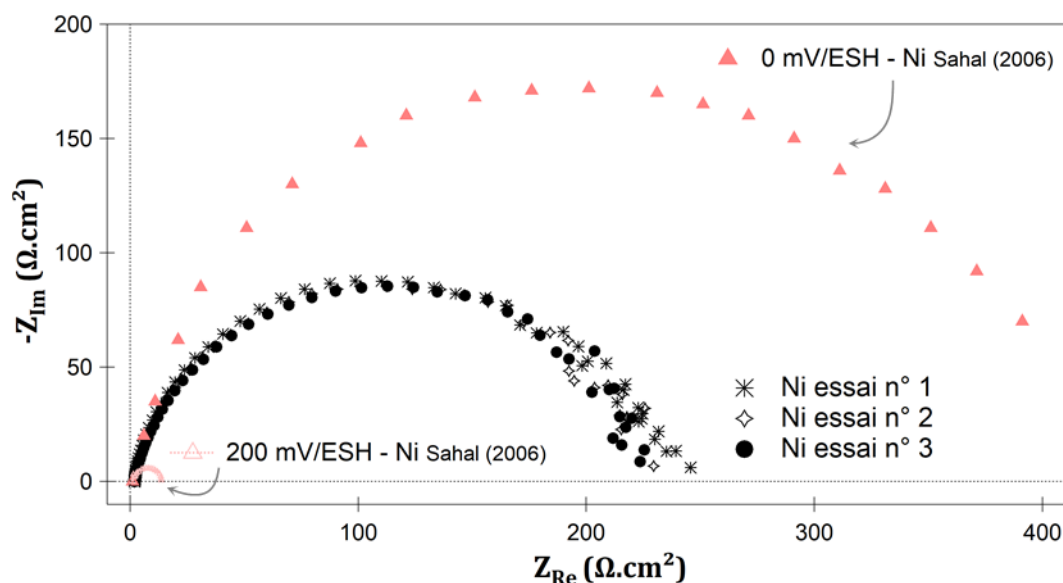


Fig. V.2 : Diagrammes de Nyquist (exemples de reproductibilité) de l'échantillon modèle Ni, après 30 min à  $E = OCP$  en milieu  $H_2SO_4$  0.5 M. En comparaison, les points rouges correspondent à un échantillon Ni en  $H_2SO_4$  polarisé 90 s à  $E = 0$  mV vs ESH (début du domaine anodique de dissolution) et  $E = 200$  mV (avant le maximum du pic de dissolution), d'après [206].

Les données d'impédance issues de la thèse de Sahal [206] d'un échantillon de nickel non déformé en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour un potentiel au début du domaine de dissolution ( $E = 0$  mV vs ESH) et avant le haut du pic ( $E = 200$  mV) sont présentées à titre de comparaison (en rouge). L'ordre de grandeur des parties réelle et imaginaire est cohérent avec nos résultats obtenus au potentiel libre. L'auteur montre une réduction de la taille de la boucle capacitive avec l'augmentation du potentiel dans la gamme de dissolution, jusqu'à atteindre un rayon de quelques  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  seulement. Il attribue alors la boucle capacitive à une couche adsorbée d'ions  $\text{HO}^-$ . La boucle de l'échantillon Ni modèle a une taille intermédiaire entre les deux boucles issues de la littérature, on peut donc imaginer qu'après 30 min au potentiel libre, une dissolution modérée du film passif a lieu.

La Fig. V.3(a) montre les diagrammes de Nyquist [100 kHz - 600 mHz] représentatifs de chacun des quatre échantillons, qui décrivent une unique boucle capacitive relative à la couche passive. La forme des demi-boucles est commune à tous les échantillons, avec un rapport hauteur/largeur de  $0.8 \pm 0.1$ .

#### Diagramme de Nyquist ( $E = \text{OCP}$ )

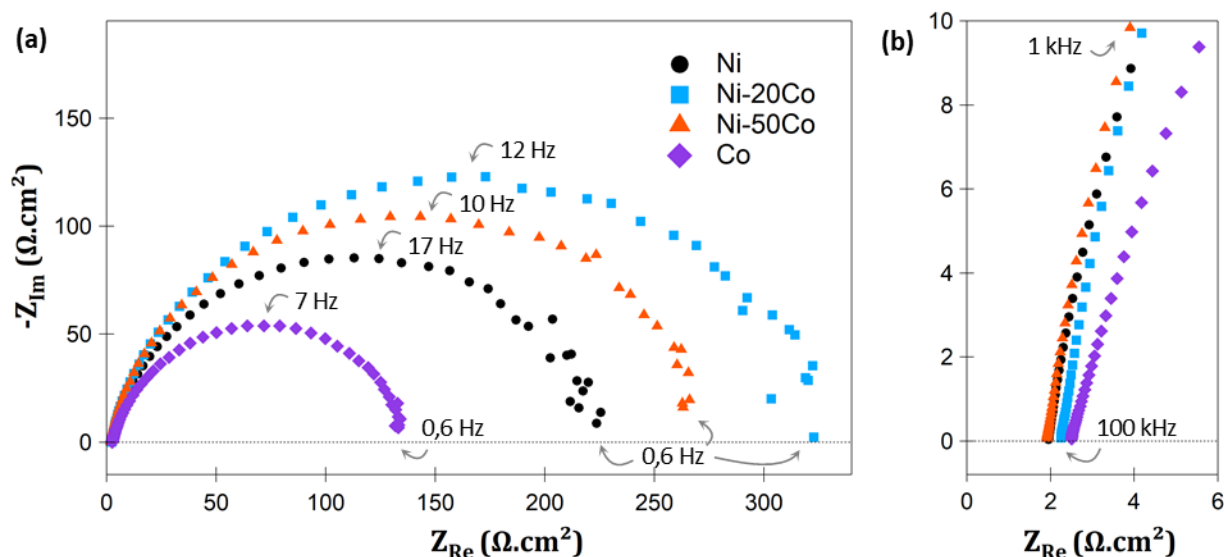


Fig. V.3 : Diagramme de Nyquist des échantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co (recristallisés), et Co (brut de solidification) après 30 min en circuit ouvert ( $E = \text{OCP}$ ) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, sur la gamme de fréquences (a)  $10^5$ - $6.10^{-1}$  Hz et (b)  $10^5$ - $10^1$  Hz.

La partie résistive (décrite par l'axe des réels) et la partie capacitive (estimée à travers l'axe des imaginaires) évoluent avec le taux de cobalt. La boucle capacitive devient plus grande suite à l'ajout de 20 % Co dans l'alliage, puis diminue pour l'alliage Ni-50Co. Finalement, la boucle capacitive du cobalt pur est plus petite que celle du nickel. L'ensemble des spectres d'impédance est en Annexe G. Le diamètre de la boucle est proportionnel à la résistance du film passif [148], [231], d'où une meilleure résistance à la corrosion en circuit ouvert des échantillons dans l'ordre : Ni-20Co > Ni-50Co > Ni > Co.

Lorsque la fréquence tend vers l'infini, l'impédance tend à devenir purement résistive [206] (comme le montre la Fig. V.3(b)). La valeur d'impédance est faible. Elle correspond à la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) entre les électrodes de travail et de référence, qui vaut environ  $2 \Omega\cdot\text{cm}^2$ .

L'unique boucle capacitive sur le diagramme de Nyquist semble indiquer qu'il existe une seule constante de temps [18], [148]. Le diagramme de Bode qui affiche l'évolution du module de l'impédance  $|Z|$  avec la fréquence (Fig. V.4(a)) montre pour chaque échantillon une seule pente avec un coefficient directeur de  $-0.80 \pm 0.02$  pour les échantillons riches nickel, et  $-0.73$  pour Co. La Fig. V.4(b) révèle la présence d'un unique pic de déphasage, pour lequel l'angle maximal est une réponse caractéristique du comportement capacitif du film [148].

#### Diagrammes de Bode (E = OCP)

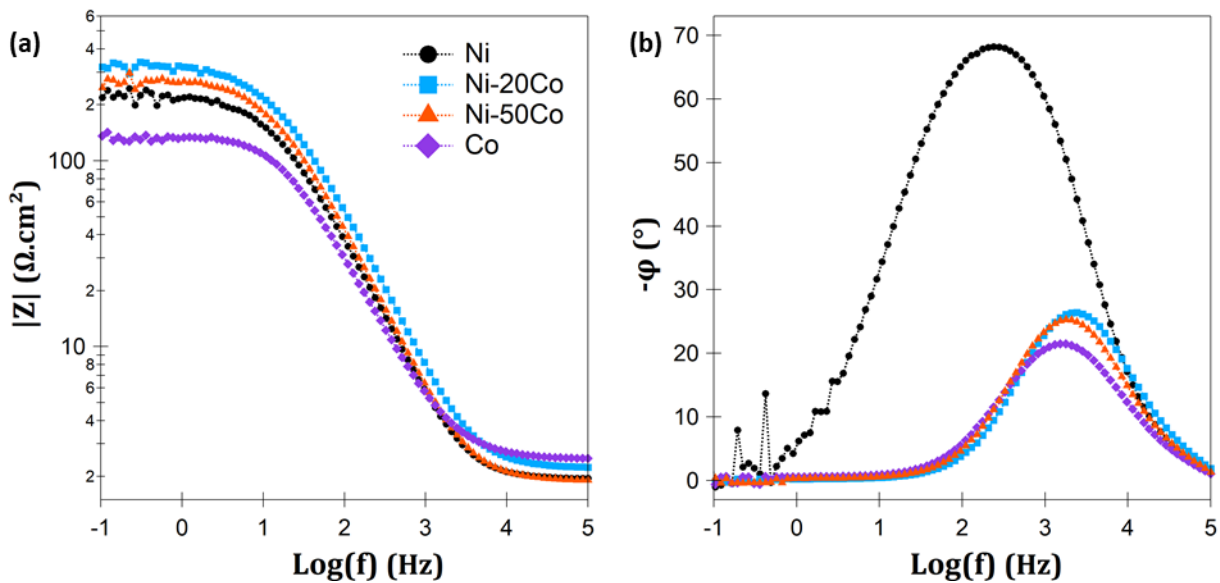


Fig. V.4 : Données d'impédance des échantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co (recristallisés) et Co (brut de solidification) après 30 min en circuit ouvert (E = OCP) en milieu  $H_2SO_4$  0.5 M : diagrammes de Bode (a)  $|Z|$  ( $\log(f)$ ) et (b)  $-\phi$  ( $\log(f)$ ).

La valeur du module aux faibles fréquences est stable, et correspond à la résistance de polarisation du système. Cette résistance dépend de la composition, en cohérence avec l'évolution du diamètre de la boucle capacitive. Le comportement du pic de déphasage est différent. Le pic se décale vers des plus hautes fréquences, et l'angle maximal décroît nettement avec l'ajout de cobalt. La réponse du système apparaît donc de moins en moins capacitive, et de plus en plus résistive.

Les diagrammes de Bode confirment que les arcs capacitifs de Nyquist sont associés à une seule constante de temps. Pour expliquer le comportement physique du système  $E//FP/M$  en milieu  $H_2SO_4$ , on peut utiliser un circuit électrique équivalent (CEE) simple, comme celui de Randles décrit au Chapitre II en p. 74. Le modèle classique de Randles fait intervenir la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ), et les contributions résistive (résistance de polarisation  $R_p$ ) et capacitive du film passif. Plutôt qu'une simple capacité, un élément à phase constante (CPE) est souvent utilisé pour décrire l'impédance d'une électrode passive. Le CPE, décrit par les paramètres  $Q$  et  $\alpha$ , permet de rendre compte de la déviation par rapport au comportement diélectrique idéal, en lien avec des inhomogénéités du film [18], [232], [233]. Le CEE utilisé pour analyser les données d'impédance est indiqué à la Fig. V.5. Celui-ci, souvent employé, nous permet de dépouiller les courbes sans avoir recourt à une modélisation numérique plus complexe.

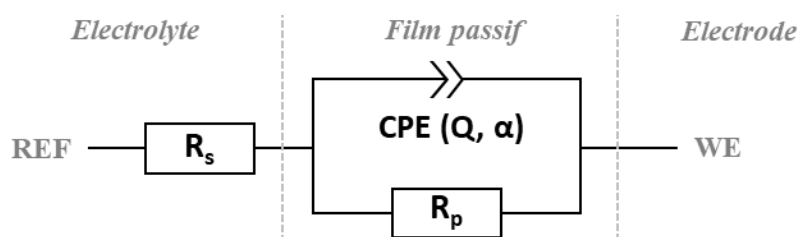


Fig. V.5 : Circuit électrique équivalent (CEE) sur le modèle de Randles, associé à un CPE.

Les données expérimentales comme les résistances de l'électrolyte ( $R_s$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et l'angle de déphasage  $\varphi$  sont directement déduites des courbes d'impédance, tandis que les paramètres CPE ( $Q$  et  $\alpha$ ) et la capacité effective  $C_{\text{eff}}$  sont analysées d'après le modèle. L'ensemble des données pour chaque échantillon modèle est regroupée au Tableau V.2.

Tableau V.2 : Paramètres d'impédance d'après le circuit électrique équivalent de la Fig. V.5 pour les échantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co recristallisés, et Co brut de solidification, après 30 min d'immersion en circuit ouvert (OCP) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

OCP	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\alpha$ (CPE)	$\alpha \frac{\pi}{2}$ (°)	$-\varphi_{\text{max}}$ (°)	$f_{\text{max}}$ (Hz)	$Q$ (CPE) ( $\mu\text{F} \cdot \text{s}^{\alpha-1} / \text{cm}^2$ )	$C_{\text{eff}}$ ( $\mu\text{F} / \text{cm}^2$ )
Ni	1.94 $\pm 0.11$	239 $\pm 10$	0.903 $\pm 0.022$	81.2 $\pm 2.0$	69.1 $\pm 1.6$	315 $\pm 123$	64.7 $\pm 21.5$	114.4 $\pm 50.0$
Ni-20Co	2.29 $\pm 0.10$	312 $\pm 22$	0.904 $\pm 0.007$	81.4 $\pm 0.6$	26.3 $\pm 0.8$	2178 $\pm 405$	53.9 $\pm 12.0$	90.7 $\pm 25.1$
Ni-50Co	2.23 $\pm 0.30$	259 $\pm 52$	0.896 $\pm 0.005$	80.6 $\pm 0.5$	26.4 $\pm 3.2$	2012 $\pm 191$	65.3 $\pm 6.8$	116.1 $\pm 12.5$
Co	2.50 $\pm 0.16$	153 $\pm 30$	0.818 $\pm 0.022$	73.6 $\pm 2.0$	20.6 $\pm 1.3$	1431 $\pm 382$	207.5 $\pm 76.1$	904.3 $\pm 570.4$

### 1.1.2. Analyse de la partie résistive

Le diagramme de Bode (Fig. V.4(a)) permet de quantifier les résistances de l'électrolyte  $R_s$  et du film  $R_p$ . Quand le module de l'impédance tend vers  $10^5$  Hz, il vient  $|Z| = R_s$ , et inversement,  $|Z| = R_p$  lorsque le module sature à basses fréquences (palier vers  $10^{-1}$  Hz).

La résistance de l'électrolyte n'excède pas  $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , en accord avec les résultats d'impédance pour du nickel dans un milieu acide similaire [206]. Les valeurs sont plus faibles que celles obtenues lors de mesures en milieu NaCl 3.5 % (environ  $9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) [34], [88], compte tenu de la conductivité ionique plus élevée de la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par rapport à NaCl. La résistance de l'électrolyte est petite devant les valeurs de résistance de polarisation  $R_p$  associées aux films passifs (de l'ordre de  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). L'échantillon Co possède une résistance  $R_p$  bien inférieure à celle de l'échantillon Ni. Néanmoins, les alliages affichent des valeurs  $R_p$  supérieures, et la plus importante est attribuée à l'alliage Ni-20Co ( $312 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

Les valeurs de résistance de polarisation ( $R_p(\text{PP})$ ) extraites des courbes de polarisation  $J(E)$  sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par mesures EIS (Fig. V.6). Bien que l'évolution avec la composition diffère ( $R_p(\text{PP})$  tend à décroître lorsque le taux de cobalt augmente), les valeurs de

résistance sont proches, excepté pour l'alliage Ni-20Co pour lequel les barres d'erreur ne se recouvrent pas. La méthode expérimentale différente et le temps de maintien variable doivent expliquer cet écart.

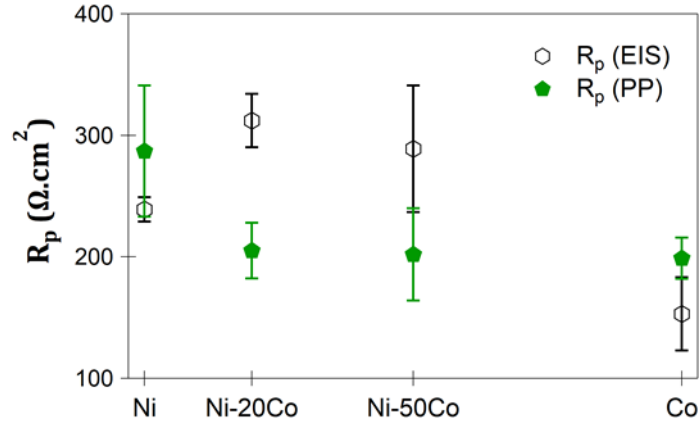


Fig. V.6 : Comparaison des valeurs R<sub>p</sub> issues des courbes d'impédance (EIS) et des courbes de polarisation potentiodynamique (PP).

### 1.1.3. Analyse de la partie capacitive

L'introduction du CPE (Q, α) dans le CEE de Randles permet de décrire la boucle capacitive (Fig. V.3(a)) en considérant l'écart au demi-cercle parfait. La forme dissymétrique des boucles traduit en effet le comportement capacitif non-idéal du film. L'impédance du système s'exprime alors [232] :

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (j2\pi f)^\alpha R_p Q} \quad (V.1)$$

Il est possible d'isoler la partie réelle Z<sub>Re</sub> et la partie imaginaire Z<sub>Im</sub> de l'impédance, dont les équations sont directement données ici.

$$Z_{Re} = R_s + \frac{R_p + R_p^2 Q (2\pi f)^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{1 + R_p^2 Q^2 (2\pi f)^{2\alpha} + 2 R_p Q (2\pi f)^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)} \quad (V.2)$$

$$Z_{Im} = - \frac{R_p^2 Q (2\pi f)^\alpha \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{1 + R_p^2 Q^2 (2\pi f)^{2\alpha} + 2 R_p Q (2\pi f)^\alpha \cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)} \quad (V.3)$$

Quand α tend vers 1, nous obtenons bien les parties réelle et imaginaire d'une impédance modélisée par un circuit de Randles idéal, et le paramètre Q équivaut alors à une capacité pure (Chapitre II, p. 75). Aux hautes fréquences, le dénominateur commun aux deux équations devient : R<sub>p</sub><sup>2</sup> Q<sup>2</sup> (2πf)<sup>2α</sup>.

Ainsi, la partie imaginaire de l'impédance se simplifie :

$$Z_{Im} = - \frac{\sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{Q (2\pi f)^\alpha} \quad (V.4)$$

Sous forme logarithmique :

$$\text{Log}(-Z_{Im}) = -\alpha \log f + \log \frac{\sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{(2\pi)^\alpha Q} \quad (V.5)$$



Les paramètres  $Q$  et  $\alpha$  peuvent alors être déterminés graphiquement, en traçant le logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. La Fig. V.7 montre un exemple pour l'échantillon Ni.

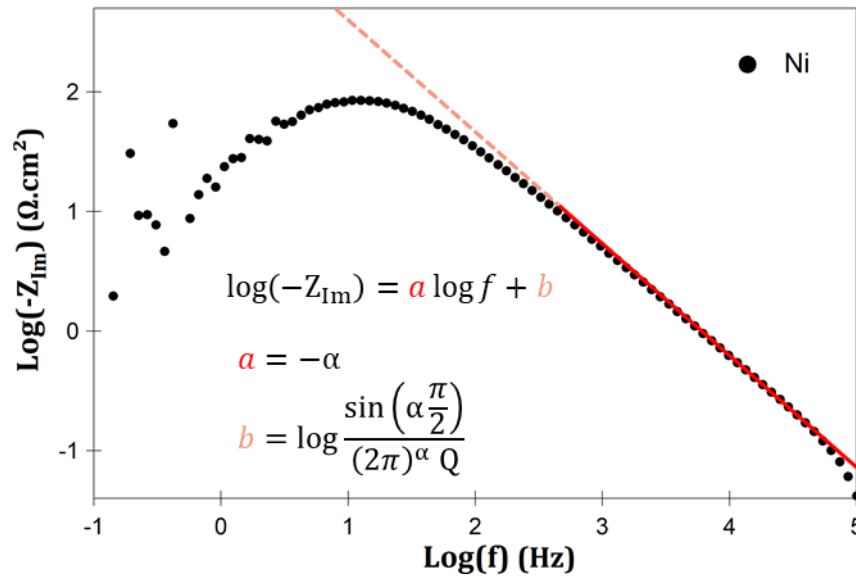


Fig. V.7: Représentation graphique du logarithmique de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence pour l'échantillon Ni recristallisé, afin de déterminer les paramètres  $\alpha$  et  $Q$  du CPE.

Une droite est obtenue aux hautes fréquences, dont le coefficient directeur est  $\alpha$ . L'extrapolation de cette droite permet la déduction du paramètre  $Q$ , qui vaut :

$$Q = \frac{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{(2\pi)^\alpha 10^b} \quad (V.6)$$

Les courbes  $\text{Log}(-Z_{Im}) = f(\text{log}(f))$  relatives aux quatre échantillons sont données à la Fig. V.8.

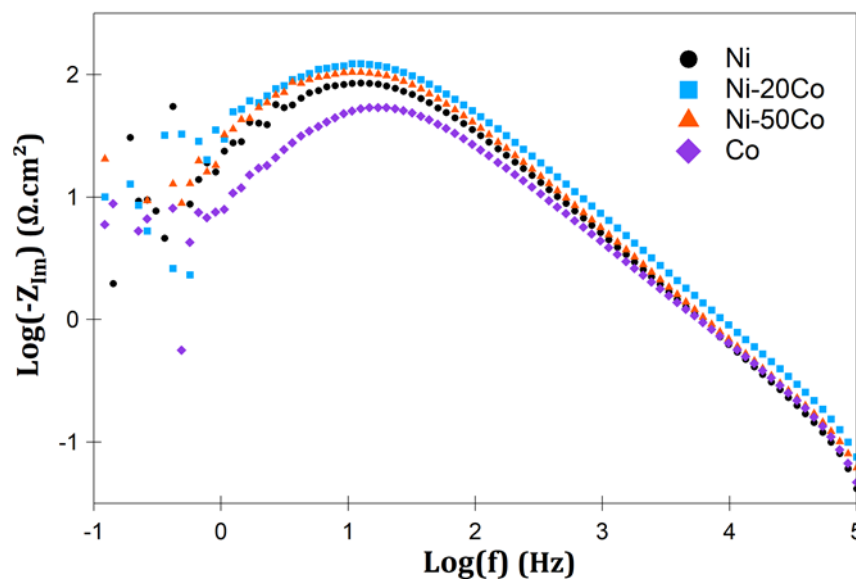


Fig. V.8: Représentation graphique du logarithmique de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence pour les échantillons modèles Ni, Ni-20Co, Ni-50Co et Co, afin d'obtenir les paramètres CPE ( $\alpha$  et  $Q$ ).

Le paramètre  $\alpha$ , sans dimension, est compris entre 0.904 et 0.818 (Tableau V.2). Il a tendance à diminuer quand le taux de cobalt augmente dans l'alliage, bien qu'il reste stable entre les échantillons Ni et Ni-20Co. Le paramètre  $\alpha$  vient pondérer le déphasage associé au CPE ( $\alpha(\pi/2)$ ), qui vaut environ 81 ° pour les deux matériaux les plus riches en nickel, et décroît jusqu'à 73.6 ° pour Co. Ces valeurs restent relativement proche du déphasage de 90 ° qui renvoie à un élément purement capacitif.

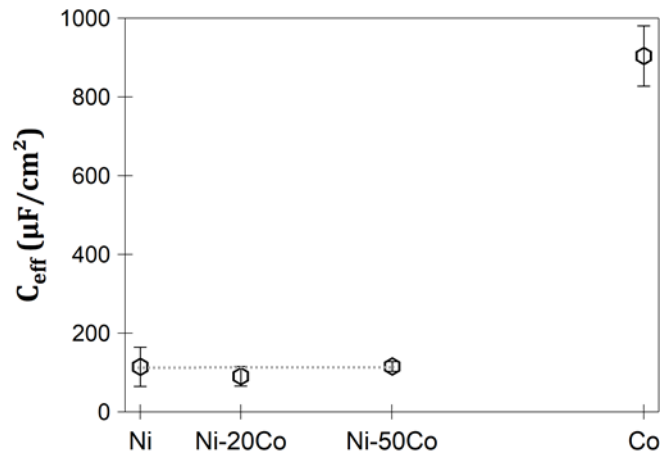
L'angle  $\phi$  de déphasage du diagramme de Bode (Fig. V.4(b)) est une valeur expérimentale qui décrit le comportement capacitif de l'interface. On observe globalement la même tendance, à savoir une diminution de l'angle  $\phi$  avec le taux de cobalt. Cependant, le gap est très important entre les échantillons Ni et Ni-20Co, puis la valeur semble se stabiliser. Les valeurs rapportées sont aussi plus petites, entre 69.1 ° (Ni) et 20.6 ° (Co). Alors que ( $\alpha(\pi/2)$ ) décrit le déphasage de l'élément CPE lié au modèle, l'angle  $\phi$  donne une vue globale du système, ce qui peut expliquer les différences observées.

Dès que  $\alpha$  s'éloigne de 1, le paramètre Q ne décrit plus correctement la capacité du film [232] (même si  $\alpha > 0.9$ ). Cela est dû à une variation de la résistivité dans le film, et une dispersion en fréquence des constantes de temps [18], [234]. Plusieurs approches tentent d'extraire la capacité effective ( $C_{\text{eff}}$ ) des paramètres du CPE [232]. L'une d'entre elle (Brug et al. [235]) se base sur une distribution des constantes de temps le long de la surface de l'électrode. Appliquée à un film décrit par le CEE en Fig. V.5, Orazem et al. [232] montrent qu'il existe une fréquence caractéristique pour laquelle :

$$C_{\text{eff}} = Q^{1/\alpha} \left( \frac{R_s R_p}{R_s + R_p} \right)^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (\text{V.7})$$

Cette méthode est recommandée s'il s'agit d'une distribution en surface, mais n'est pas adaptée pour une distribution normale des constantes de temps. L'approche est alors plus complexe et nécessite une modélisation numérique pour évaluer  $C_{\text{eff}}$ . Bien que de plus fines analyses comme des mesures EIS locales soient requises pour déterminer l'approche qui conviendrait le mieux à la détermination de  $C_{\text{eff}}$ , la méthode utilisée ici permet de dépouiller simplement nos données et de comparer qualitativement les échantillons entre eux. Les valeurs de capacité  $C_{\text{eff}}$  des films (Tableau V.2) sont donc calculées selon l'équation (V.7). Les valeurs sont comprises entre 90 et 116  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour les trois échantillons modèles riches nickel, tandis que  $C_{\text{eff}}$  augmente fortement pour l'échantillon Co (904  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) (Fig. V.9). La capacité effective suit la même tendance que le paramètre Q du CPE avec la hausse du taux de cobalt.

Ces valeurs sont supérieures à la capacité de double couche généralement admise (environ 30-50  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [93]) ce qui remet en cause l'exactitude de nos données. Pour autant, la littérature rapporte quelques valeurs similaires, obtenues en solution borate (pH entre 8.4 et 9.5) :  $C_{\text{eff}}$  est compris entre 50 et 180  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour un échantillon Ni nanocristallin [233], et entre 104 et 208  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  pour un échantillon Ni polycristallin [148]. Les valeurs de  $C_{\text{eff}}$  traduisent un caractère capacitif, mais ne semblent pas donner la vraie valeur de capacité de l'oxyde, si tant est qu'il y ait bien un oxyde. Pour l'échantillon Co, étant donné l'absence de palier passif sur la courbe de polarisation, la valeur de  $C_{\text{eff}}$  est critiquable.

Fig. V.9 : Evolution de la capacité effective  $C_{eff}$  avec la composition.

### 1.1.4. Estimation de l'épaisseur des films passifs

Les paramètres  $Q$  et  $\alpha$  permettent de remonter à des propriétés physiques comme l'épaisseur du film passif [148], [232]. L'équation (V.8) permet d'estimer l'épaisseur effective  $d_{eff}$ , avec la constante diélectrique  $\varepsilon = 12$ , et la permittivité du vide  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-8} \mu\text{F}/\text{cm}$ . L'épaisseur du film est inversement proportionnelle à la capacité effective.

$$d_{eff} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{C_{eff}} \quad (\text{V.8})$$

Les valeurs calculées sont inférieures au nanomètre, ce qui ne peut pas correspondre à une épaisseur de film passif. Suzuki et al. [97] indiquent que les monocouches NiO(111) et NiO(100) mesurent respectivement 0.24 nm et 0.41 nm. Or l'épaisseur calculée la plus importante (0.123 nm pour le film du Ni-20Co) est inférieure à ces valeurs. Selon Fattah-alhosseini [148] qui mesurent les capacités effectives selon différents modèles, la formule de Brug surestime la valeur de capacité, et donc sous-estime l'épaisseur effective du film passif. Bien que les valeurs obtenues ne soient pas réalistes, il est toutefois possible de discuter des valeurs relatives, représentées en Fig. V.10.

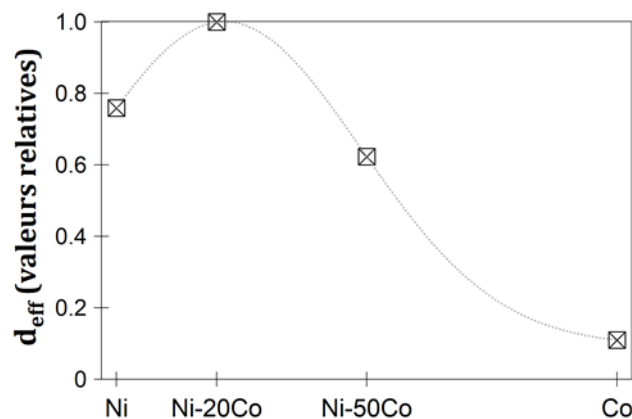


Fig. V.10 : Epaisseurs relatives des films passifs.

Après 30 min en circuit ouvert, l'échantillon Ni-20Co affiche le film passif le plus développé. Les films formés sur les échantillons Ni et Ni-50Co ont une épaisseur inférieure, qui représente 95 % et 75 % de l'épaisseur du film sur Ni-20Co, respectivement. La couche en surface de l'échantillon Co ne représenterait que 12 % du film en surface du Ni-20Co. Etant donné l'absence de passivation pour le cobalt, la capacité mesurée devrait correspondre à la capacité de double-couche.

Ces faibles valeurs peuvent également traduire la difficulté des matériaux à passer en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les courbes de polarisation potentiodynamique présentées Chapitre IV p. 132, montrent effectivement un pic d'activité conséquent pour les trois échantillons Ni, Ni-20Co et Ni-50Co. La passivation en milieu acide nécessite une oxydation préalable importante qui n'est pas réalisée au potentiel libre.

## 1.2. Caractérisation des films formés à un potentiel passif

Pour favoriser la croissance du film passif en surface des échantillons, une prépassivation de 30 min au potentiel  $E = 0.6 \text{ V}$  vs Ag/AgCl a été effectuée, et les données d'impédance ont été acquises en imposant une perturbation de 10 mV autour de ce même potentiel. Celui-ci se situe sur le palier passif pour les trois compositions riches nickel. L'échantillon Co pur ne présentant pas de palier, il n'a pas été caractérisé ici. Faute de temps, nous n'avons effectué qu'un essai par échantillon.

### 1.2.1. Diagrammes d'impédance

Les courbes de Nyquist (entre 100 kHz et 1 mHz) des trois échantillons modèles polarisés au potentiel  $E_{\text{pass}}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sont présentées en Fig. V.11. La courbe du Ni-50Co est indiquée dans l'encart car elle est très petite par rapport aux deux autres. Comme précédemment lors des mesures d'impédance au potentiel libre, une boucle capacitive est enregistrée aux hautes fréquences. Cette fois cependant, les données à basses fréquences sont plutôt stables ( $f < 0.1\text{-}0.4 \text{ Hz}$ ).

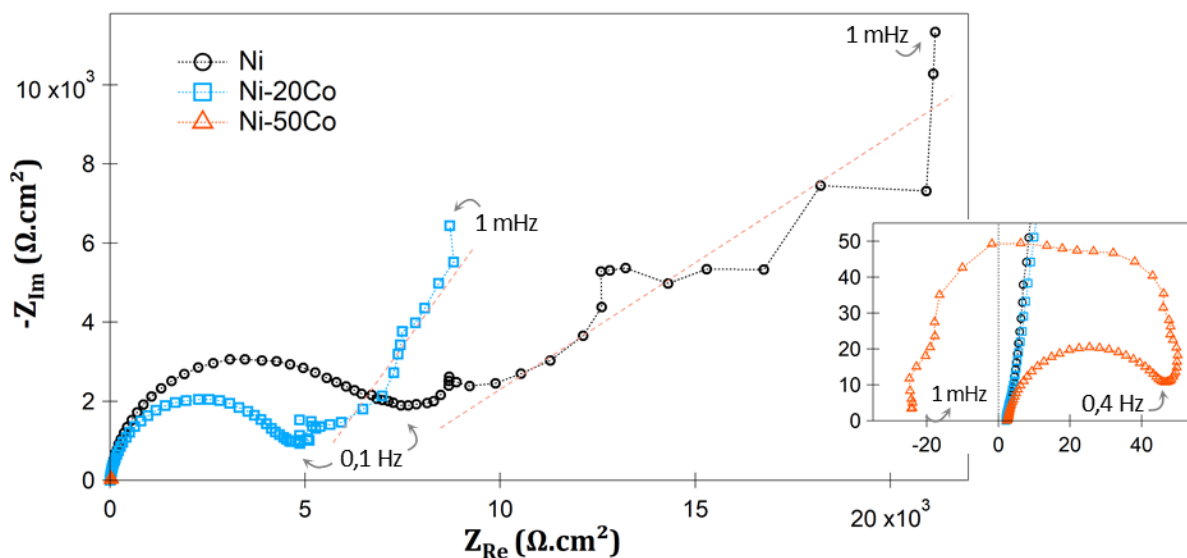
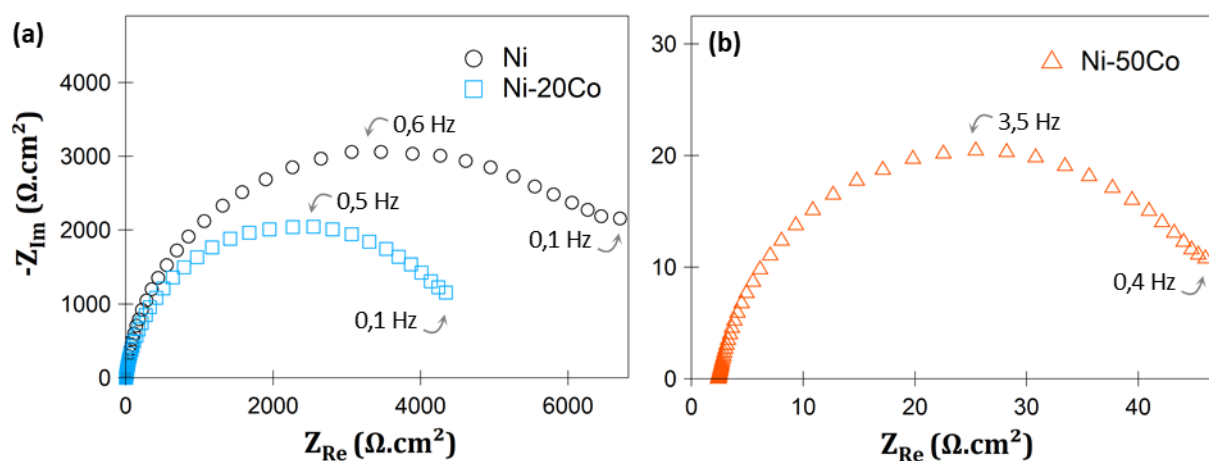


Fig. V.11 : Diagrammes de Nyquist, sur la gamme de fréquences  $10^5\text{-}10^{-3} \text{ Hz}$ , des échantillons modèles recristallisés Ni, Ni-20Co, et en encart Ni-50Co, après 30 min de polarisation à  $E_{\text{pass}} = 0.6 \text{ V}$ , en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

Dans la gamme des basses fréquences, les diagrammes des échantillons Ni et Ni-20Co présentent approximativement des droites avec des pentes de 0.6 et 1.1, respectivement (marquées par des traits rouges en pointillés). Cela pourrait traduire une impédance de Warburg (pente idéale de  $45^\circ$ ), qui renvoie à un processus de diffusion [7]. D'autre part, l'échantillon Ni-50Co présente une boucle capacitive plus petite de deux ordres de grandeur, puis un arc qui se dirige vers des valeurs négatives sur l'axe des réels à basses fréquences. Sahal [206] observe un spectre d'impédance similaire pour un échantillon Ni polarisé dans le domaine de passivation. De plus, on observe dans l'encart de la Fig. V.11 que la résistance de l'électrolyte reste inchangée pour les trois échantillons, entre 2 et  $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

La Fig. V.12 présente les diagrammes de Nyquist, confinés aux hautes fréquences, des échantillons Ni et Ni-20Co (a), et Ni-50Co (b), ainsi que les diagrammes de Bode (c, d).

### Diagramme de Nyquist



### Diagrammes de Bode

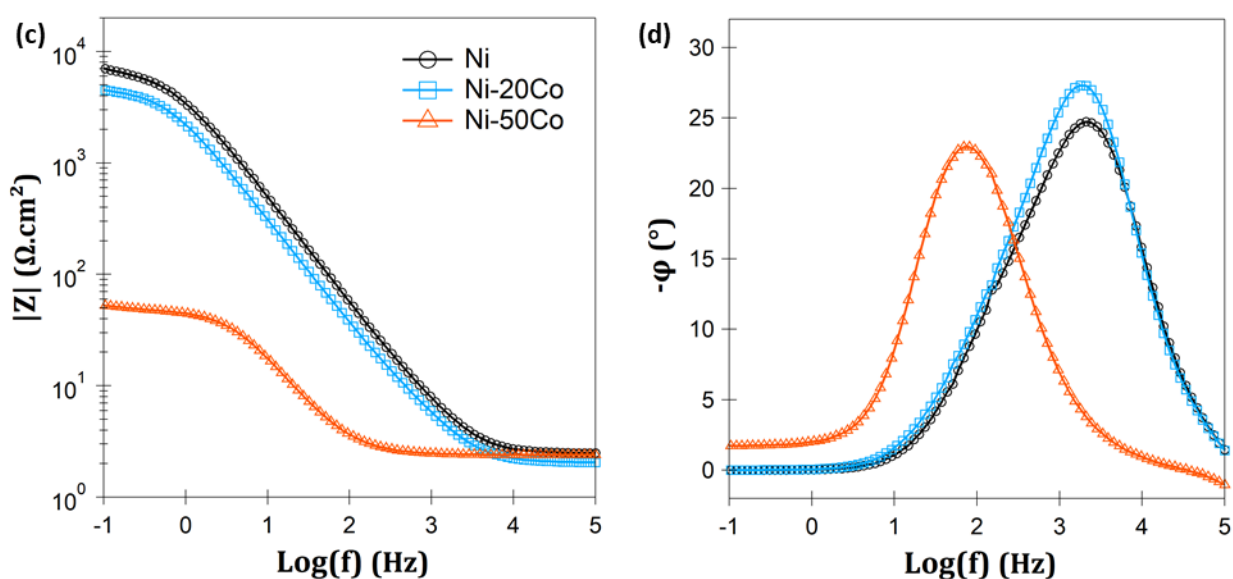


Fig. V.12 : Données d'impédance des échantillons modèles après 30 min au potentiel  $E_{\text{pass}} = 0.6 \text{ V}$  vs Ag/AgCl, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Diagrammes de Nyquist pour (a) Ni, Ni-20Co ( $10^5$ - $10^{-1}$  Hz) et (b) Ni-50Co ( $10^5$ - $4 \cdot 10^{-1}$  Hz), et diagrammes de Bode (c)  $|Z|$  ( $\text{log}(f)$ ) et (d)  $-\phi$  ( $\text{log}(f)$ ).

Le CEE en Fig. V.5 est utilisé pour analyser les données d'impédance obtenues après polarisation au potentiel passif. Les paramètres d'impédance sont rapportés dans le Tableau V.3 et discutés.

Tableau V.3 : Paramètres d'impédance d'après le circuit électrique équivalent de la Fig. V.5 pour les échantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co recristallisés, après 30 min d'immersion au potentiel  $E_{pass} = 0.6$  V en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

$E_{pass}$	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$\alpha$ (CPE)	$\alpha \frac{\pi}{2}$ (°)	$-\phi_{max}$ (°)	$f_{max}$ (Hz)	Q (CPE) ( $\mu F.s^{\alpha-1}/cm^2$ )	$C_{eff}$ ( $\mu F/cm^2$ )
Ni	2.49	7062	0.932	83.9	24.7	2189	39.8	55.8
Ni-20Co	2.05	4513	0.903	81.3	27.3	1869	72.0	122.7
Ni-50Co	2.39	52	0.867	78.0	22.9	76	1633.9	5770.0

### Partie résistive

Tout d'abord, il y a une forte augmentation du diamètre des boucles capacitives des échantillons Ni et Ni-20Co, dont les hauteurs sont respectivement multipliées par quarante et par vingt par rapport aux précédentes mesures d'impédance menées au potentiel OCP. Au contraire, le diamètre de la boucle capacitive du Ni-50Co est réduit d'un facteur cinq. La résistance de polarisation  $R_p$  des films est donc nettement améliorée pour les deux échantillons les plus riches en nickel, mais dégradée pour l'alliage équimolaire (Fig. V.13).

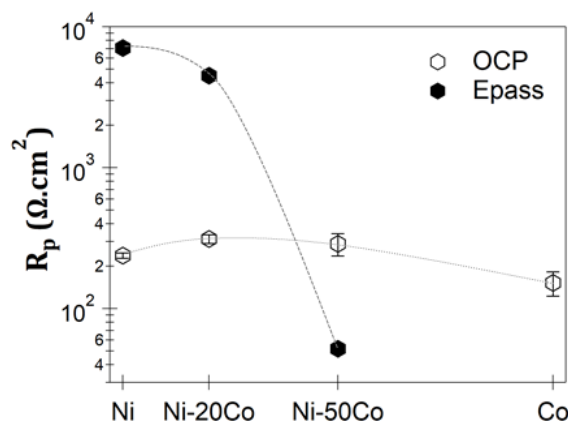


Fig. V.13 : Comparaison des résistances de polarisation  $R_p$  mesurées pour des films passifs formés aux potentiels OCP et  $E_{pass}$ .

Le taux de cobalt influence donc fortement la résistance  $R_p$  du film passif formé à un potentiel de passivation, contrairement à ce qui a été observé lors des mesures sur des films formés à l'OCP (résistances  $R_p$  comprises entre 153 et 312  $\Omega.cm^2$  pour l'ensemble des échantillons). Les résistances de polarisation de 7.1 et 4.5  $k\Omega.cm^2$  pour les échantillons Ni et Ni-20Co respectivement, indiquent une meilleure résistance en corrosion de ces matériaux par rapport à l'alliage Ni-50Co (52  $\Omega.cm^2$ ).

Si la littérature rapporte peu d'information sur l'impédance de films passifs en surface d'alliages Ni-Co, on note cependant les résultats des études suivantes. Srivastava et al. [34] et Liu et al. [59] indiquent des valeurs de résistance de l'ordre de dizaines de  $k\Omega.cm^2$  pour des alliages Ni-Co stabilisés entre 30 et 45 min au potentiel libre en milieu NaCl 3.5 %. De plus, les résultats en Fig. V.14 proviennent de l'étude de Kang et al. [93] pour des alliages riches nickel (jusqu'à 16 % Co) en milieu KOH 6 M.

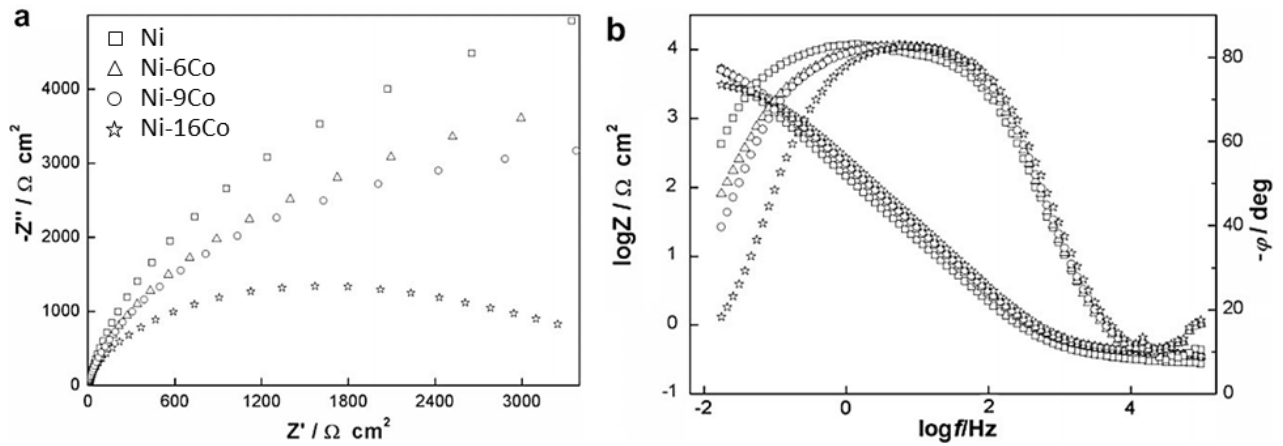


Fig. V.14 : Spectres d'impédance d'échantillons électrodéposés passifs Ni et Ni-Co, en solution KOH 6 M polarisés à  $-0.2 \text{ V vs HgO/Hg}$ . Diagrammes (a) de Nyquist et (b) de Bode. [93]

Dans ce milieu très basique, les auteurs observent une diminution de la boucle capacitive avec la hausse du taux de cobalt (Fig. V.14(a)), en accord avec nos observations menées en milieu acide (Fig. V.12(a, b)). Ils montrent également une évolution du module de l'impédance (Fig. V.14(b)) similaire à ce que l'on observe en Fig. V.12(c) entre 0 et 20 % Co. Bien que les valeurs de résistance ne soient pas explicitement indiquées dans la publication, le logarithme du module semble commencer à saturer à partir de 10 mHz, ce qui traduirait des valeurs de résistance de polarisation inférieures à  $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Cependant, ces résistances restent relativement faibles devant d'autres valeurs de la littérature. Ter-Ovanessian et al. [18] rapportent des résistances supérieures de 3 à 4 ordres de grandeur pour des matériaux Ni et Ni-Cr en milieux neutres  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$ , par rapport à nos résultats. D'autre part, Grubač et al. [233] montrent qu'un échantillon Ni nanocristallin prépassivé en milieu basique (solution tampon pH 8.4) peut présenter une résistance de  $1400 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Enfin, She et al. [88] rapportent une impédance de  $2.9 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour un alliage Ni-18Co avec un traitement de surface superhydrophobique.

Ces résultats suggèrent d'une part que le milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M utilisé n'est pas adapté à la formation d'un film passif en circuit ouvert sur les échantillons Ni-Co. Un traitement de polarisation est nécessaire, mais le développement du film reste limité. D'autre part, il est très difficile de passer efficacement le Ni-50Co en milieu acide, en accord avec la courbe de polarisation (Fig. IV.15, p. 132) et de façon cohérente avec la littérature sur les propriétés en corrosion du cobalt (Chapitre I, p. 24).

### Partie capacitive

Les courbes montrant les parties imaginaires des impédances en fonction de la fréquence sont indiquées en Fig. V.15. Elles permettent la déduction graphique des paramètres  $Q$  et  $\alpha$  du CPE dans le modèle, d'après l'équation (V.5). Le paramètre  $\alpha$  des films formés à  $E_{\text{pass}}$  est d'autant plus faible que la composition est riche en cobalt. Cette diminution de  $\alpha$  a aussi été observée pour les films formés au potentiel OCP, mais de façon moins marquée dans la gamme de composition 0-50 % Co, comme le montre la Fig. V.16(a) à travers l'évolution du déphasage associé au CPE ( $\alpha(\pi/2)$ ).



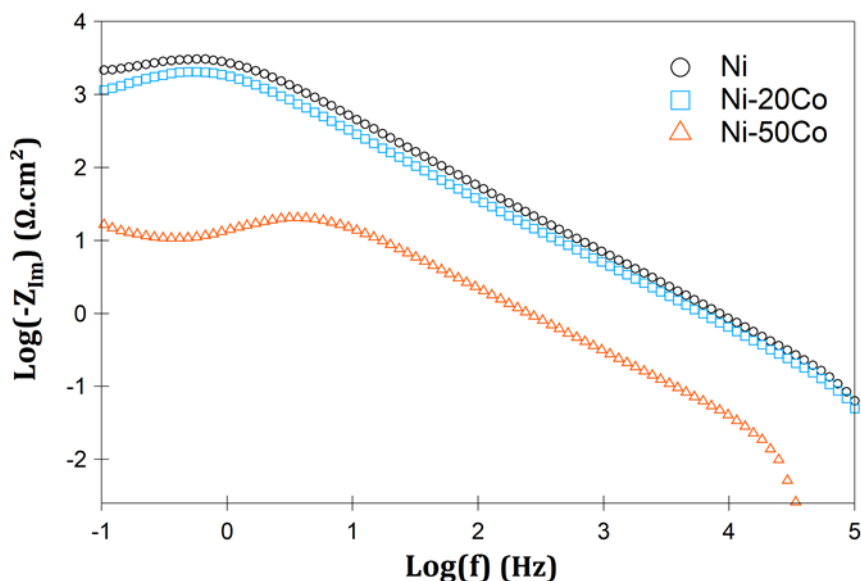


Fig. V.15 : Représentation graphique du logarithmique de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence pour les échantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co, afin d'obtenir les paramètres CPE.

La Fig. V.16(b) montre que le déphasage expérimental du système est fortement impacté par le potentiel de formation du film passif pour l'échantillon Ni, passant de  $69.1^\circ$  (OCP) à  $24.7^\circ$  ( $E_{pass}$ ). La contribution capacitive du film NiO est donc nettement plus faible lorsqu'il est formé à un potentiel passif, au profit d'une partie résistive plus importante. Néanmoins, le potentiel n'a que peu d'influence sur l'angle de déphasage pour les alliages Ni-20Co et Ni-50Co, qui reste autour de  $25^\circ$  environ.

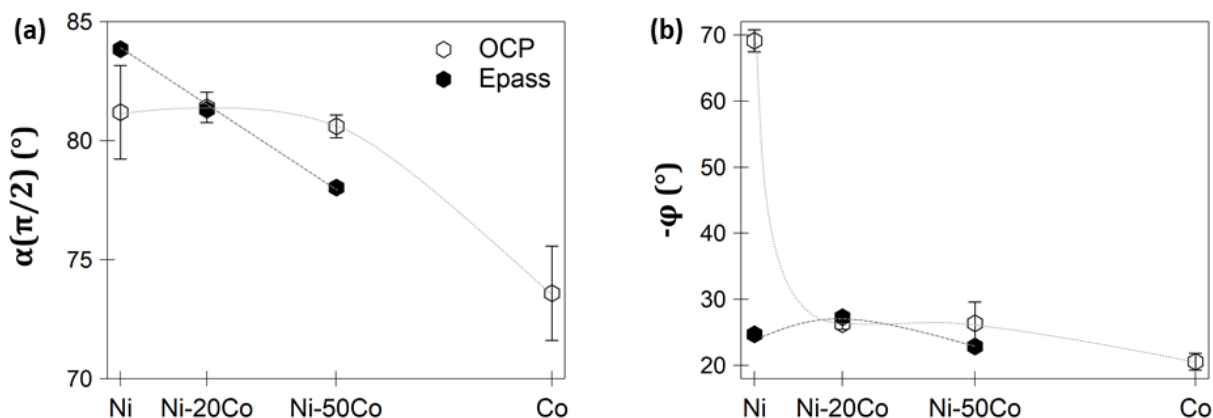


Fig. V.16 : Evolution en fonction de la composition des paramètres (a)  $\alpha(\pi/2)$  lié au modèle et (b)  $\varphi$  qui traduit le déphasage lié au comportement capacitive du film passif formé au potentiel OCP et au potentiel  $E_{pass}$ .

Tandis que le paramètre  $Q$  du CPE est relativement stable lors des mesures au potentiel libre pour les échantillons contenant entre 0 et 50 % Co (approximativement  $60 \mu F.s^{\alpha-1}/cm^2$ ), la valeur de  $Q$  dépend plus fortement de la composition lors des mesures menées au potentiel  $E_{pass}$ . Le paramètre  $Q$  reste du même ordre de grandeur pour les échantillons Ni et Ni-20Co, tandis qu'il atteint une valeur supérieure à  $1600 \mu F.s^{\alpha-1}/cm^2$  pour l'échantillon Ni-50Co. Le calcul des capacités effectives à partir des paramètres CPE en utilisant l'équation (V.7) aboutit alors à des valeurs entre 55.8 et 5770.0  $\mu F/cm^2$ . Si les capacités

effectives rapportées pour Ni et Ni-20Co restent relativement cohérentes [148], [233], bien que supérieures à la capacité de double-couche d'Helmholtz, la valeur pour l'alliage Ni-50Co est bien trop élevée pour être réaliste (Fig. V.17(a)).

En conséquence, les épaisseurs des films formés au potentiel  $E_{\text{pass}}$ , calculées par l'équation (V.8), sont inférieures au nanomètre, comme pour les films formés au potentiel libre. On calcule une épaisseur maximale de 0.20 nm pour l'échantillon Ni. L'épaisseur des films passifs étant inversement proportionnelle à la valeur de capacité effective, on observe une diminution presque linéaire de l'épaisseur relative du film avec l'augmentation du taux de cobalt dans l'alliage (Fig. V.17(b)).

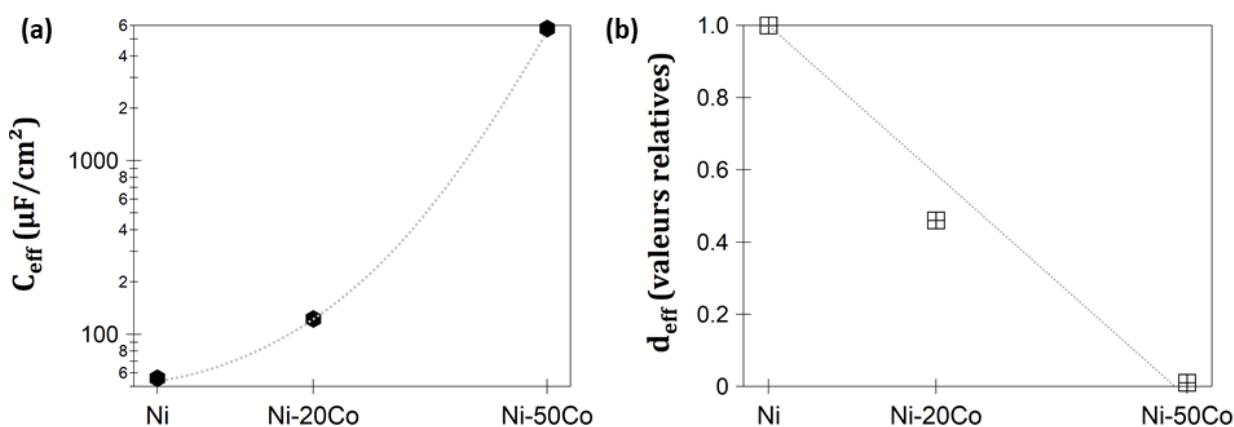


Fig. V.17 : (a) Evolution de la capacité effective  $C_{\text{eff}}$  avec la composition, et (b) épaisseurs relatives des films passifs.

La reproduction des mesures serait nécessaire pour confirmer ces premières observations, et estimer la dispersion des résultats. Cependant, on peut noter que le traitement de prépassivation au potentiel 0.6 V vs Ag/AgCl permet, dans le cas des échantillons Ni et Ni-20Co, d'augmenter d'un ordre de grandeur la résistance de polarisation des films passifs. Cela traduit une meilleure résistance en corrosion, bien que la valeur maximale de  $R_p$  (7.1  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour l'échantillon Ni) reste plus faible que ce qui est observé dans la littérature pour d'autres milieux électrolytiques plus adaptés à la croissance de films. Quel que soit le potentiel, on observe des valeurs de capacité effective relativement élevées pour ces deux échantillons (environ 56 et 123  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). Cela traduirait une faible épaisseur de couche d'oxyde, inférieure au nanomètre, ce qui remet en cause le modèle utilisé pour calculer  $C_{\text{eff}}$ .

Finalement, tout montre que plus le taux de cobalt est important, moins la passivation est efficace en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les courbes de polarisation indiquent que la longueur du palier passif diminue, et que le courant résiduel en passivité augmente (le courant  $J_{\text{pp}}$  atteint 429  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour l'alliage Ni-50Co). Selon les derniers résultats, le traitement de prépassivation à  $E_{\text{pass}}$  n'a pas d'effet bénéfique sur Ni-50Co. La valeur de capacité liée à la couche d'oxyde augmente avec le taux de cobalt, ce qui traduit une diminution progressive de son épaisseur. La couche passive tend à être de moins en moins protectrice et à disparaître.

### 1.2.2. Tenue des films dans le temps

Afin d'étudier l'évolution des caractéristiques électrochimiques de l'interface en milieu  $H_2SO_4$ , des essais de chronoampérométrie de longue durée (50 h au total) ont été menés au potentiel  $E_{pass}$  (0.6 V), au cours desquels des mesures d'impédance ont régulièrement été effectuées toutes les 10 h. La Fig. V.19 montre les résultats d'impédance (diagrammes de Nyquist aux hautes fréquences, et diagrammes de Bode) obtenus après 30 min, 10 h, et 40 h de polarisation, pour les compositions Ni, Ni20Co et Ni-50Co. Les paramètres EIS déterminés à partir de ces courbes sont donnés dans le Tableau V.4. Tous les diagrammes de Nyquist sur la gamme complète de fréquences sont montrés à l'Annexe G.

Tableau V.4 : Influence du temps d'immersion au potentiel de passivation  $E_{pass} = 0.6$  V vs Ag/AgCl sur les paramètres d'impédance des matériaux modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co.

$E_{pass}$	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$\alpha$ (CPE)	$\alpha \frac{\pi}{2}$ ( $^\circ$ )	$-\varphi_{max}$ ( $^\circ$ )	$f_{max}$ (Hz)	Q (CPE) ( $\mu F.s^{\alpha-1}/cm^2$ )	$C_{eff}$ ( $\mu F/cm^2$ )
Ni	30 min	2.49	7062	0.932	83.9	24.7	2189	39.8
	10 h	2.46	9871	0.922	83.0	23.7	2762	41.5
	40 h	2.41	10894	0.911	82.0	23.6	2859	47.5
Ni-20Co	30 min	2.05	4513	0.903	81.3	27.3	1869	72.0
	10 h	2.04	4877	0.848	76.3	24.2	1905	134.1
	40 h	2.01	4327	0.840	75.6	24.3	1428	157.2
Ni-50Co	30 min	2.39	52	0.867	78.0	22.9	76	1633.9
	10 h	2.55	23	0.877	78.9	19.6	34	3508.9
	40 h	2.62	18	0.777	70.0	18.5	27	9707.8

Les diagrammes de Nyquist montrent que les trois échantillons se comportent différemment. La boucle capacitive qui caractérise le film passif sur Ni devient de plus en plus large avec le temps, tandis que le diamètre de la boucle semble rester stable après 40 h de polarisation pour l'alliage Ni-20Co, et qu'il diminue nettement avec le temps pour l'alliage Ni-50Co. Les évolutions des boucles capacitives se traduisent sur les valeurs de résistance de polarisation  $R_p$ , comme le montre la Fig. V.18.

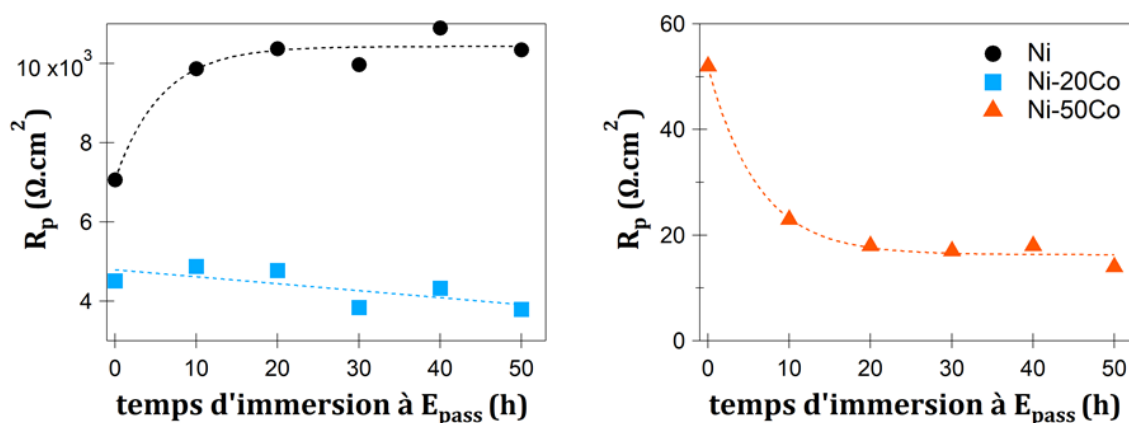


Fig. V.18 : Influence du temps en  $H_2SO_4$  au potentiel  $E_{pass}$  sur la résistance de polarisation des échantillons Ni, Ni-20Co et Ni-50Co.

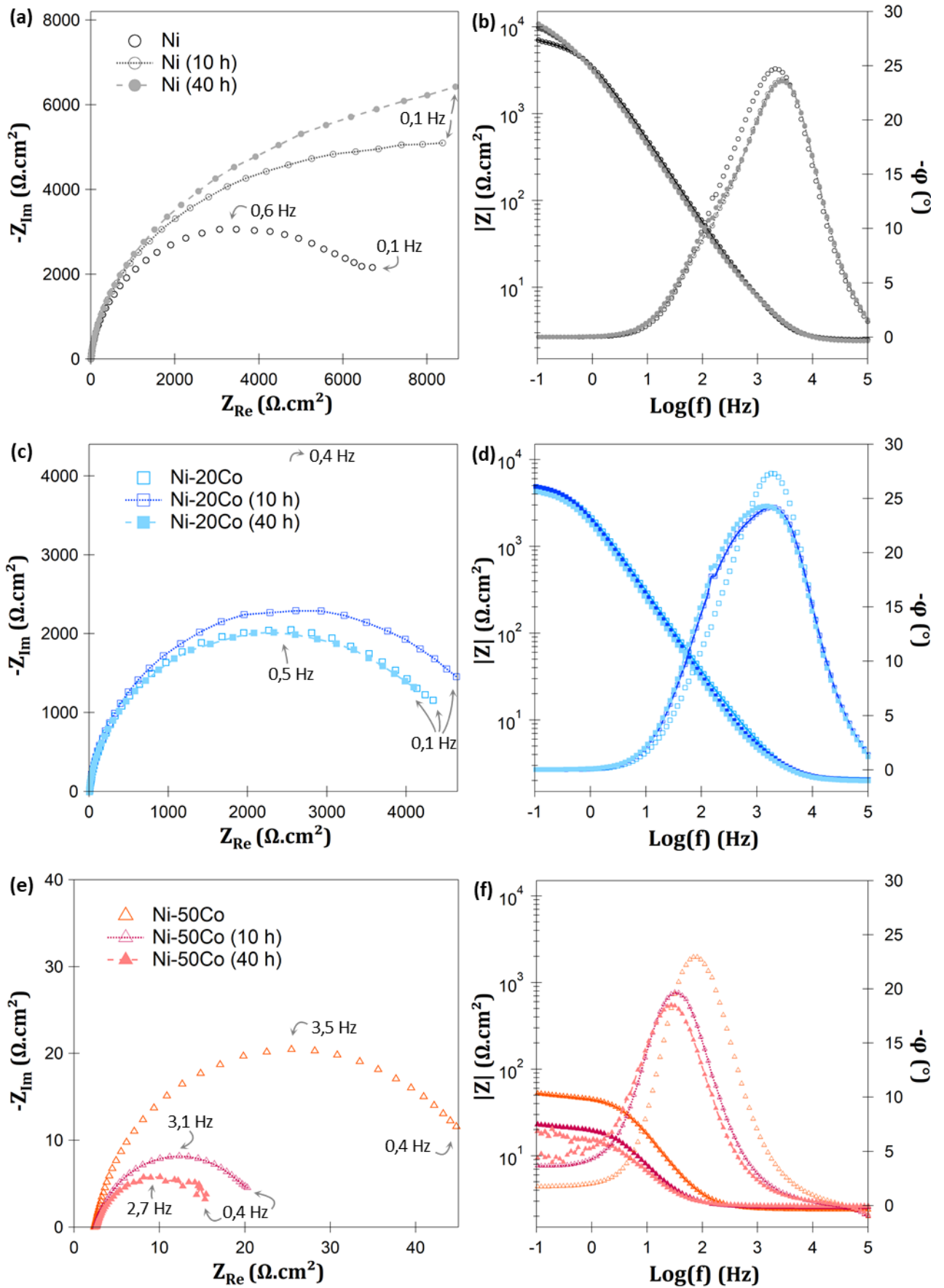


Fig. V.19 : Diagrammes (a, c, e) de Nyquist et (b, d, f) de Bode des échantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co (recristallisés) après 30 min, 10 h et 40 h à un potentiel de passivation ( $E = E_{pass} = 0.6$  V) en milieu  $H_2SO_4$  0.5 M.

De plus, l'angle de déphasage  $\varphi$  a tendance à légèrement décroître avec le temps d'immersion en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour tous les échantillons (Fig. V.20(a)). Toutefois, le paramètre  $\varphi$  se stabilise à environ  $24^\circ$  après 10 h pour les échantillons Ni et Ni-20Co, tandis qu'il continue progressivement de chuter pour l'échantillon Ni-50Co, jusqu'à  $16^\circ$  après 50 h d'immersion. Le paramètre  $\alpha(\pi/2)$ , lié au modèle utilisé (CEE en Fig. V.5), suit une tendance similaire (Fig. V.20(b)). Il baisse relativement peu pour les deux échantillons Ni et Ni-20Co, tandis qu'il chute nettement pour l'alliage Ni-50Co. Le comportement du CPE tend donc à s'éloigner d'un comportement capacitif pur, particulièrement dans le cas de l'alliage Ni-50Co, plus le temps d'exposition à la solution acide sulfurique est important.

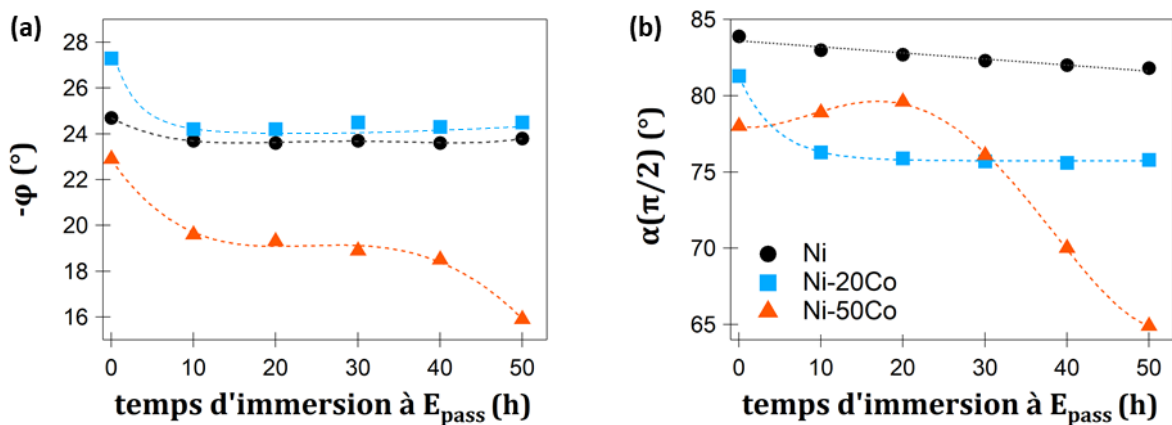


Fig. V.20 : Influence du temps en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  au potentiel  $E_{\text{pass}} = 0.6$  V sur (a) l'angle de déphasage  $\varphi$  et (b) le paramètre  $\alpha(\pi/2)$  des échantillons Ni, Ni-20Co et Ni-50Co.

Pour les trois échantillons, on note une augmentation des valeurs des capacités  $C_{\text{eff}}$ , donc l'épaisseur des films passifs tend à diminuer avec le temps de polarisation. La Fig. V.21 montre la variation relative de  $d_{\text{eff}}$  du film en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour les trois échantillons Ni, Ni-20Co, Ni-50Co. Chacun donne à voir une évolution différente. Alors que le film sur Ni s'amincit peu et de façon progressive, l'épaisseur du film sur Ni-20Co diminue rapidement, et se stabilise après 10 h d'immersion. Au contraire, l'épaisseur du film sur Ni-50Co, déjà estimée très fine au départ, se dégrade vite et continuellement.

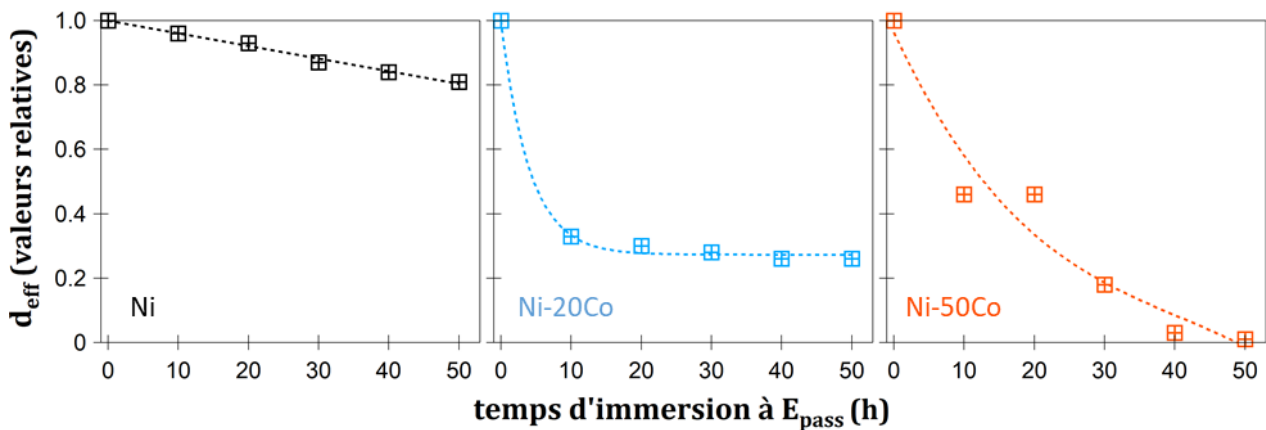


Fig. V.21 : Evolution de l'épaisseur relative du film passif en fonction du temps de polarisation à  $E_{\text{pass}} = 0.6$  V pour les échantillons Ni, Ni-20Co et Ni-50Co.

Pour confirmer les données d'impédance, étudier les propriétés semi-conductrices des films et obtenir des informations sur leur nature physique, les mesures de Mott-Schottky sont à présent abordées.

## 2. Analyses de Mott-Schottky

Le modèle de défauts ponctuels décrit la nature défectueuse du film passif comme celle d'un semi-conducteur avec des défauts cristallins et électroniques [116]. Les analyses de Mott-Schottky permettent d'étudier le comportement électrochimique des films passifs en accédant aux paramètres semi-conducteurs, comme le type (n ou p), la densité de porteurs de charge ( $N_i$ ), le potentiel de bande plate ( $E_{FB}$ ), et l'épaisseur de la zone de charge d'espace ( $W$ ) [93], [120]. Un oxyde passif efficace est généralement lié à une faible valeur de  $N_i$  et à des paramètres  $E_{FB}$  et  $W$  élevés [93].

Les mesures ont d'abord été effectuées sur des échantillons préalablement immergés en circuit ouvert (OCP) pendant 30 min en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en balayant en potentiel entre -0.6 V et 1.5 V. La fréquence utilisée de 1 kHz est gardée constante. Les résultats sont présentés à la Fig. V.22, qui compare les courbes de Mott-Schottky aux courbes de polarisation potentiodynamique. Dans la plage de potentiel qui correspond au domaine passif, la courbe de Mott-Schottky devient linéaire pour les échantillons Ni et Ni-20Co (Fig. V.22(a, b)). Le signal mesuré pour l'échantillon Ni-50Co est plus faible (Fig. V.22(c)). On observe une portion linéaire qui coïncide au pic d'activité dans le domaine de passivation (notée D<sub>1</sub> sur la Fig. V.23(c)), puis une seconde portion en fin de domaine de passivité pour laquelle la capacité mesurée est encore plus grande. L'encart en Fig. V.23(c) est un agrandissement de la courbe de Mott-Schottky pour l'échantillon Ni-50Co entre 0.7 et 1.15 V, qui permet de mieux visualiser cette deuxième droite (notée D<sub>2</sub>). Finalement, l'absence de passivité pour l'échantillon Co se traduit par une courbe de Mott-Schottky plate ( $C_{sc}^{-2} \approx 0$ ) sur presque toute la plage de potentiel analysée (Fig. V.22(d)).

Selon la composition du matériau et les conditions de formation du film passif, les propriétés semi-conductrices sont généralement amenées à évoluer [93], [120]. Pour étudier l'effet du potentiel de formation du film, la prépassivation des échantillons a été faite en imposant le potentiel  $E_{pass} = 0.6$  V vs Ag/AgCl pendant 30 min en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, avant d'effectuer les mesures de Mott-Schottky. Celles-ci ont été réalisées dans la même gamme de potentiel (entre -0.6 V et 1.5 V), en direction des potentiels anodiques. La Fig. V.23 montre l'ensemble des résultats obtenus, dans la plage de potentiel qui caractérise la passivité des différents échantillons (après le pic d'activité).

La forme de la courbe indique le type de conductivité du semi-conducteur. Les droites (tracées en vert) de pente négative, traduisent le caractère type p des films passifs formés sur Ni et sur les alliages Ni-Co. La littérature sur les propriétés semi-conductrices des oxydes formés en surface de nickel ou de cobalt (NiO ou CoO principalement) rapporte bien un comportement type p [93], [236]. Les trous (chargés positivement) sont donc les principaux porteurs de charge électronique, et les principaux porteurs de charge ionique (accepteurs) sont les lacunes cationiques qui migrent à travers le film [18].

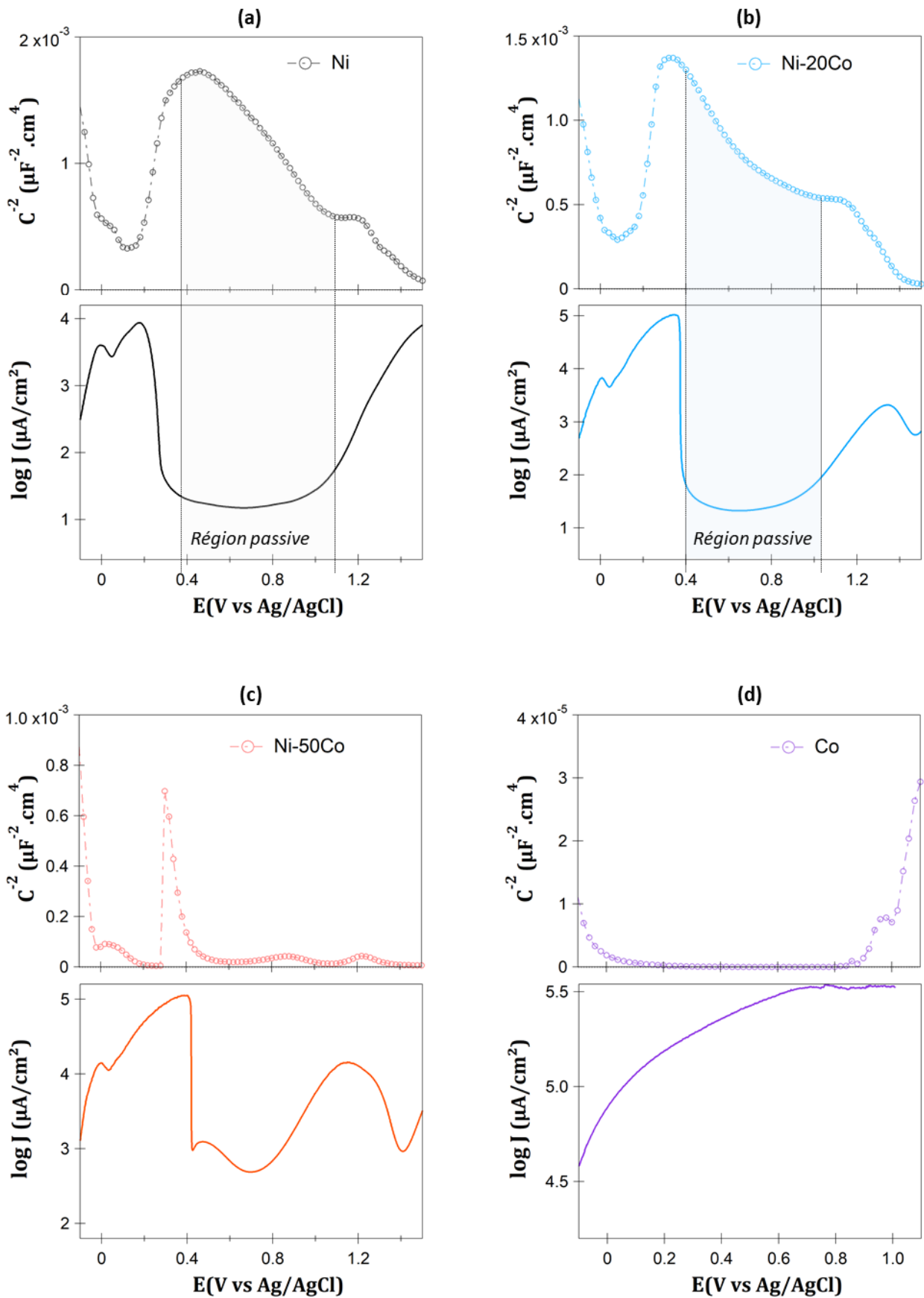


Fig. V.22 : Comparaison des courbes de Mott-Schottky, obtenues à 1 kHz avec un balayage en potentiel de  $-0.6$  V à  $1.5$  V vs Ag/AgCl, après immersion des matériaux pendant 30 min à  $E = \text{OCP}$  en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, et des courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons (a) Ni, (b) Ni-20Co, (c) Ni-50Co et (d) Co.



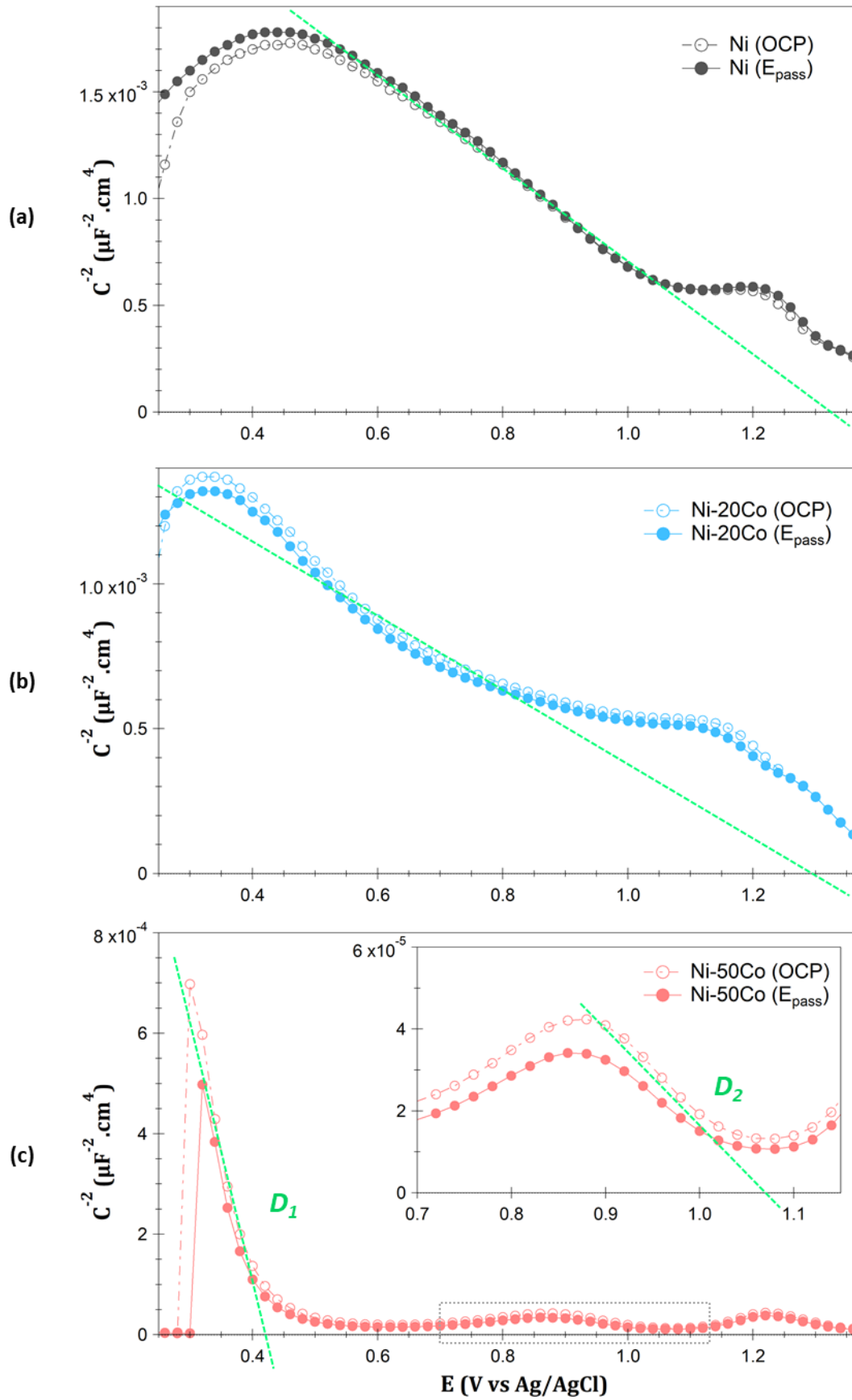


Fig. V.23 : Courbes de Mott-Schottky obtenues à 1 kHz pour les matériaux modèles (a) Ni, (b) Ni-20Co, et (c) Ni-50Co après immersion 30 min à  $E = OCP$  (marqueurs vides) et  $E = E_{pass} = 0.6$  V vs Ag/AgCl (marqueurs pleins). L'encart en (c) est un agrandissement des courbes de Mott-Schottky entre 0.7 et 1.15 V vs Ag/AgCl.

Comme indiqué Chapitre I, p. 26, la théorie de Mott-Schottky prévoit que la capacité mesurée ( $C = -1/\omega Z_{im}$ ) à une fréquence suffisamment élevée est la capacité de charge d'espace qui caractérise la couche semi-conductrice [116], donnée par l'équation (V.9) pour un semi-conducteur de type p.

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{e N_A \epsilon \epsilon_0} \left( -E + E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (V.9)$$

Avec  $\epsilon = 12$  (constante diélectrique de NiO),  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>,  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C (charge élémentaire),  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> (constante de Boltzmann) et  $T = 296$  K.

La relation entre  $C_{sc}^{-2}$  et  $E$  est donc linéaire, comme l'indique l'équation (V.10). La droite de pente négative  $a$ , est inversement proportionnelle à la densité d'accepteurs  $N_A$ . On déduit  $N_A$  à travers l'équation (V.11), et l'extrapolation jusqu'à  $C_{sc}^{-2} = 0$  permet d'obtenir le potentiel de bande plate  $E_{FB}$ .

$$C_{sc}^{-2} = \frac{-2}{e N_A \epsilon \epsilon_0} E + \frac{2}{e N_A \epsilon \epsilon_0} \left( E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) = aE + b \quad (V.10)$$

$$N_A = \frac{-2}{e \epsilon \epsilon_0 a} \quad (V.11)$$

Les paramètres semi-conducteurs  $N_A$  et  $E_{FB}$  extraits des courbes de Mott-Schottky en Fig. V.23 sont donnés dans le Tableau V.5 ci-dessous, et représentés sur la Fig. V.24.

Tableau V.5 : Propriétés semi-conductrices (densité d'accepteurs  $N_A$  et potentiel de bande plate  $E_{FB}$ ) des films passifs formés sous différentes conditions en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M (30 min à  $E = OCP$ , ou 30 min à  $E = E_{pass} = 0.6$  V vs Ag/AgCl).

		Ni	Ni-20Co	Ni-50Co		Co
				$D_1$	$D_2$	
$N_A$ (10 <sup>21</sup> .cm <sup>-3</sup> )	(OCP)	5.43	8.41	1.77	52.5	-
	( $E_{pass}$ )	5.16	8.85	2.09	65.5	
$E_{FB}$ (V vs Ag/AgCl)	(OCP)	1.324	1.239	0.408	1.087	-
	( $E_{pass}$ )	1.303	1.250	0.407	1.081	

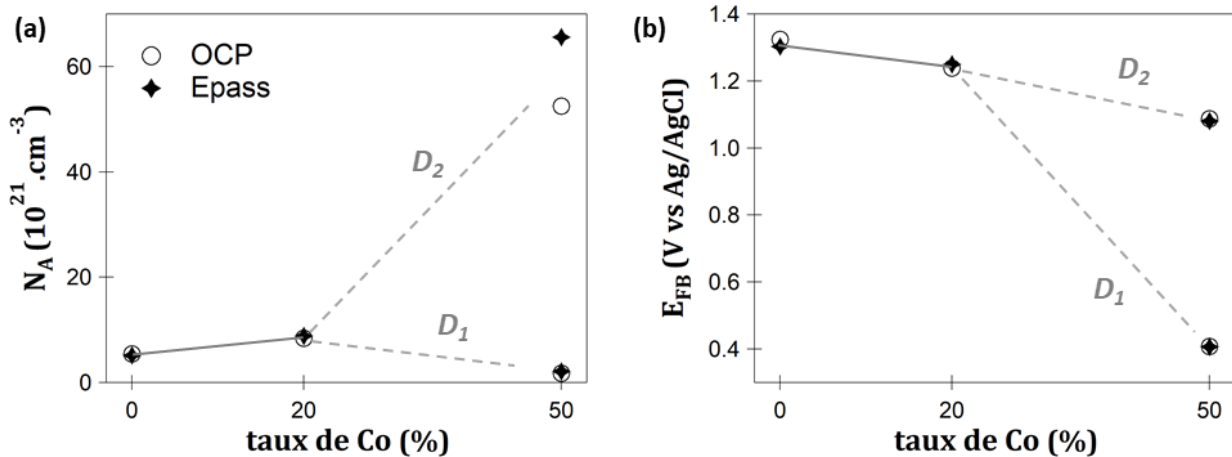


Fig. V.24 : Evolutions des paramètres semi-conducteurs (a)  $N_A$  et (b)  $E_{FB}$ , en fonction du taux de cobalt. Selon la droite  $D_1$  ou  $D_2$  considérée pour l'alliage Ni-50Co, les évolutions diffèrent.

Les courbes de Mott-Schottky des matériaux polarisés 30 min aux potentiels OCP et E<sub>pass</sub> sont très similaires. En conséquence, le potentiel de formation du film passif ne semble avoir que peu d'influence sur les propriétés semi-conductrices des matériaux d'étude. La densité d'accepteurs N<sub>A</sub> mesurée pour le film passif du nickel en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vaut environ 5.10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>. La littérature rapporte des valeurs similaires ou légèrement inférieures, de l'ordre de 10<sup>20</sup>-10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>, pour des échantillons Ni en milieu basique [93], [116], [233], [237] ou neutre [18], [238]. La pente de Mott-Schottky associée à l'échantillon Ni-20Co étant plus faible, la concentration N<sub>A</sub> augmente pour l'alliage.

Kang et al. [93] indiquent qu'une augmentation de N<sub>A</sub> peut signifier un degré d'hydratation plus élevé du film passif. En effet, les molécules d'eau dans le film (H<sub>2</sub>O<sub>(o)</sub>) peuvent augmenter le taux de trous (h<sup>+</sup>) dans la bande de valence du semi-conducteur type p selon :



Or la présence d'eau, principalement dans la partie externe du film [6], nuit au caractère protecteur face à la corrosion. Le film formé en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur l'alliage Ni-20Co apparaît donc moins résistant que le film en surface du nickel pur. Ce résultat s'oppose toutefois à celui de [93] qui rapportent l'évolution inverse, c'est-à-dire une diminution de N<sub>A</sub> avec l'ajout de cobalt dans l'alliage Ni-Co jusqu'à 18 %, en milieu KOH 6 M. Etant donné que le cobalt pur passive en milieu basique mais non en milieu acide [111], [112], une différence de composition du film passif pourrait expliquer les différents résultats. Selon la droite considérée (D<sub>1</sub> ou D<sub>2</sub>), la densité d'accepteurs dans le film de l'alliage Ni-50Co chute légèrement, ou augmente fortement. La deuxième option est plus plausible puisque l'augmentation du taux de cobalt semble être associée à une hydratation du film passif. On suggère donc que la concentration d'accepteurs N<sub>A</sub> pour l'alliage Ni-50Co est supérieure d'un ordre de grandeur par rapport aux deux autres échantillons.

Le potentiel de bande plate, obtenu par l'intersection des droites tracées en vert sur la Fig. V.23 avec l'axe des abscisses, est estimé à 1.3 V vs Ag/AgCl pour l'échantillon Ni. Le potentiel E<sub>FB</sub> détermine la position des bandes du semi-conducteur par rapport aux niveaux d'énergie du couple redox en solution (voir Annexe C). En dessous du potentiel E<sub>FB</sub>, la courbure des bandes est ascendante dans le cas d'un semi-conducteur de type p, indiquant que la région de charge d'espace est une zone de déplétion en trous et en lacunes cationiques à l'interface FP/EI [18]. La surface de l'échantillon passivé est donc chargée négativement, et les réactions de transfert de charge ne sont pas favorisées. La Fig. V.24 montre que le potentiel E<sub>FB</sub> a tendance à décroître quand le taux de cobalt augmente, ce qui peut indiquer une rupture prématurée du film passif lorsque le taux de cobalt augmente dans l'alliage [120].

L'épaisseur de la zone de charge d'espace (W) est inversement proportionnelle à la capacité mesurée par Mott-Schottky. En se basant sur la formule de [239], cette épaisseur vaut :

$$W = \left[ \frac{2 \varepsilon \varepsilon_0}{e N_A} \left( -E + E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \right]^{1/2} \quad (V.13)$$

L'épaisseur de la zone de charge d'espace du film passif en surface de l'échantillon Ni modèle, lorsque  $E = 0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , est de  $4.2 \text{ \AA}$ . La Fig. V.25 montre que l'augmentation du taux du cobalt dans l'alliage a pour effet de réduire la zone à  $3.0 \text{ \AA}$  pour l'échantillon Ni-20Co, et jusqu'à  $0.4 \text{ \AA}$  pour Ni-50Co. Ces valeurs sont dans la même gamme que celles mesurées par [120], [239] pour des aciers.

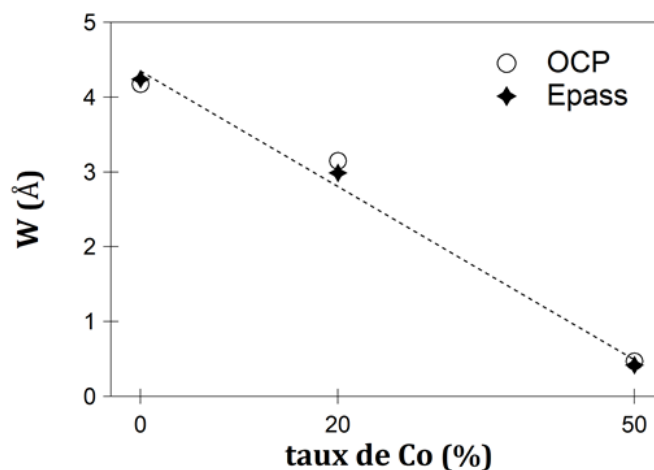


Fig. V.25 : Influence du taux de cobalt sur l'épaisseur de la zone de charge d'espace ( $W$ ), mesurée à  $1 \text{ kHz}$  et  $E = 0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ .

Kang et al. [93] observent là encore l'évolution inverse, à savoir une augmentation de l'épaisseur de la zone de charge d'espace avec le taux de cobalt, jusqu'à atteindre environ  $30 \text{ \AA}$  pour Ni-18Co. Les auteurs concluent que plus l'alliage est riche en cobalt et plus le film formé en milieu KOH est épais et stable. Nos résultats tendent à la conclusion inverse en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : un alliage avec une composition riche en cobalt forme un film passif fin et défectueux, plus susceptible de rompre prématurément.

De plus, les valeurs  $W$  calculées d'après les mesures de  $C_{sc}$  sont supérieures aux valeurs  $d_{eff}$ . Puisque l'épaisseur du film ne peut pas être inférieure à l'épaisseur de la zone de charge d'espace, il est certain que le modèle utilisé pour calculer les capacités effectives  $C_{eff}$  des films passifs n'est pas le bon.

Par ailleurs, on ne détecte pas d'influence du potentiel de formation du film passif sur les propriétés semi-conductrices. Pourtant selon [120], une augmentation du potentiel doit conduire à une diminution de la concentration en porteurs de charge  $N$ , et à une augmentation du potentiel de bande plate  $E_{FB}$  et de l'épaisseur de la zone de charge d'espace  $W$ . Il est possible que la méthode expérimentale fausse nos résultats, dans la mesure où le balayage en potentiel commence à  $-0.6 \text{ V}$ . Bien qu'il soit relativement rapide ( $2 \text{ mV/s}$ ), le passage par des potentiels cathodiques doit entraîner la dissolution du film formé préalablement au potentiel  $E_{pass}$ .

Pour vérifier ce point, les derniers essais de Mott-Schottky ont consisté à analyser la même gamme de potentiel, mais en effectuant le balayage inverse en direction des potentiels cathodiques, comme le protocole expérimental de [236]. Les résultats sont indiqués à la Fig. V.26, et comparés aux précédents résultats concernant les échantillons polarisés au potentiel  $E_{pass}$ .

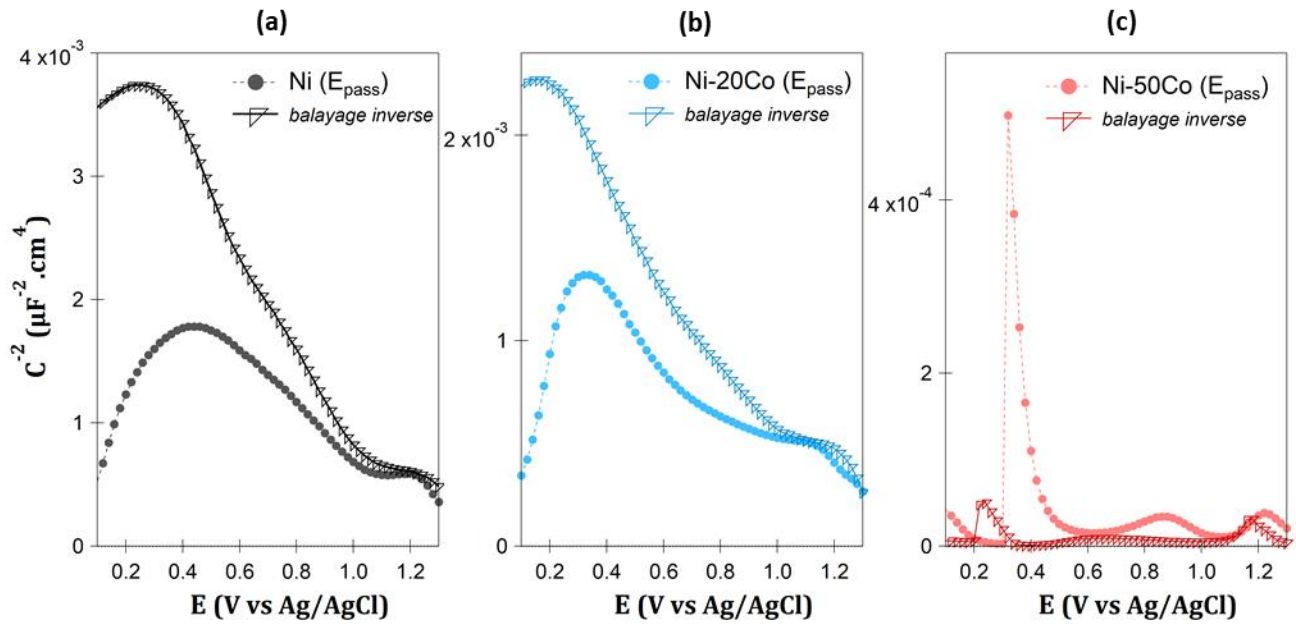


Fig. V.26 : Courbes de Mott-Schottky ( $f = 1$  kHz) obtenues après 30 min en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $E = E_{\text{pass}}$ , enregistrées entre  $-0.6$  V et  $1.5$  V lors d'un balayage en direction des potentiels anodiques (marqueurs pleins), et en direction des potentiels cathodiques (sens inverse, marqueurs triangulaires vides) : (a) Ni, (b) Ni-20Co et (c) Ni-50Co.

Lors du balayage inverse, les valeurs mesurées de capacité sont plus faibles pour les échantillons Ni et Ni-20Co, et les courbes de Mott-Schottky sont ainsi plus lisibles. Pour ces deux échantillons, les paramètres semi-conducteurs sont rapportés au Tableau V.6.

Tableau V.6 : Propriétés semi-conductrices des films passifs formés par polarisation à  $E = E_{\text{pass}}$  pendant 30 min en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , obtenus en balayant dans le sens des potentiels anodiques, et dans le sens des potentiels cathodiques (inverse).

		Ni	Ni-20Co
$N_A$ ( $10^{21} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$(E_{\text{pass}})$	5.16	8.85
	$(E_{\text{pass}})$ inverse	2.38	5.26
$E_{\text{FB}}$ (V vs Ag/AgCl)	$(E_{\text{pass}})$	1.303	1.250
	$(E_{\text{pass}})$ inverse	1.146	1.191
$W$ (angström)	$(E_{\text{pass}})$	4.24	5.12
	$(E_{\text{pass}})$ inverse	2.98	3.73

Par rapport aux précédentes mesures, les courbes enregistrées dans le sens des potentiels cathodiques montrent une légère diminution du potentiel  $E_{\text{FB}}$ , mais des concentrations  $N_A$  inférieures pour les deux échantillons, et une augmentation de la zone de charge d'espace. Le balayage inverse semble donc permettre de mieux accéder aux propriétés semi-conductrices réelles des couches passives formées au potentiel passif. Néanmoins, le signal de Mott-Schottky obtenu en balayage inverse est encore plus faible pour l'alliage Ni-50Co. Le potentiel de départ ( $1.5$  V) semble donc être trop anodique et provoquer rapidement la dégradation de l'oxyde.

Faute de temps, il n'a pas été possible d'étudier la composition des couches d'oxydes par XPS comme cela avait été prévu initialement. A défaut, les mesures de Mott-Schottky pourraient nous permettre d'obtenir indirectement des données sur la nature physique des films. La Fig. V.27 montre que l'on peut considérer la présence de deux droites dans la gamme des potentiels passifs pour l'échantillon Ni-20Co. Cette non linéarité des diagrammes de Mott-Schottky peut avoir diverses causes [120] parmi lesquelles une rugosité de surface, une augmentation de l'épaisseur du film lors de la mesure, une distribution non uniforme des charges ou une distribution des états accepteurs sur une large gamme d'énergie. Selon Pontinha et al. [236], deux droites de pentes négatives observées sur un diagramme de Mott-Schottky renvoie à la présence d'un film qui doit être composé de deux couches avec des densités différentes d'éléments dopants accepteurs.

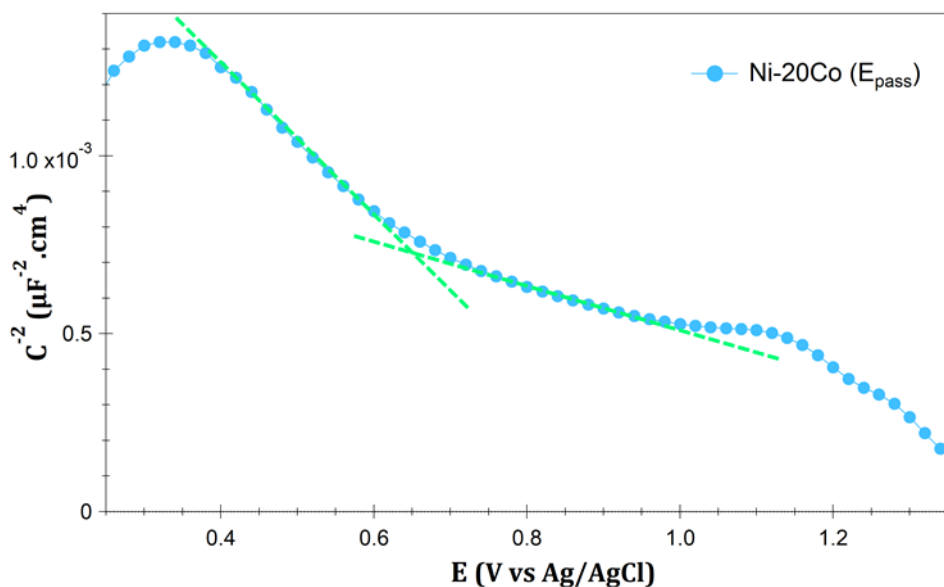


Fig. V.27 : Courbes de Mott-Schottky ( $f = 1$  kHz) pour l'échantillon Ni-20Co après 30 min à  $E = E_{\text{pass}}$ .

On peut ainsi imaginer que les deux pentes renvoient à la présence de deux types d'oxyde, et se poser la question de l'existence d'une couche duplex. Quelle serait la nature de ces oxydes et leur organisation dans le film passif ? Est-ce que deux oxydes simples, comme NiO et CoO, coexistent ? Ou est-ce qu'un oxyde mixte de nickel et de cobalt peut se former ? Des analyses XPS sont requises pour répondre à ces questions.

### 3. Conclusions

Afin d'étudier les couches passives formées sur les échantillons Ni-Co modèles en milieu acide, des mesures d'impédance ont d'abord été effectuées. Quelles que soient les conditions de formation (au potentiel libre ou au potentiel de passivation), les diagrammes de Nyquist montrent la présence d'une demi-boucle capacitive aux hautes fréquences, dont le diamètre est proportionnel à la résistance de

polarisation du film passif. On montre que l'application d'un potentiel anodique situé en région passive permet de former des films plus résistifs d'un ordre de grandeur pour les échantillons Ni et Ni-20Co, par rapport à une immersion simple au potentiel libre. Au contraire, l'augmentation du potentiel est nuisible si le taux de cobalt est trop élevé dans l'alliage.

On note également que la résistance  $R_p$  des films en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  évolue différemment dans le temps selon le taux de cobalt. Lors d'une polarisation prolongée dans le domaine passif, le film sur le nickel apparaît de plus en plus résistant, tandis que la résistance diminue légèrement pour l'alliage Ni-20Co, et se dégrade complètement pour l'alliage Ni-50Co.

Par ailleurs, le signal d'impédance obtenu à basses fréquences est instable pour les mesures effectuées au potentiel OCP, et décrit différents processus de diffusion lors des mesures à  $E_{\text{pass}}$ . Le système n'étant pas parfaitement stable à  $E = \text{OCP}$ , la mesure très lente dans cette gamme de fréquence explique l'instabilité du signal. Si l'on ne s'intéresse pas aux phénomènes de diffusion dans ce travail de thèse, on note cependant que ces processus revêtent une grande importance lorsque l'on étudie la relation entre propriétés du film passif et résistance à la piqûration [18], [120].

La forme du diagramme de Nyquist, proche d'un demi-cercle parfait, indique un comportement similaire à celui décrit par le circuit électrique équivalent de Randles. Le film passif peut donc se modéliser par l'association d'une résistance de polarisation et d'une capacité en parallèle. Toutefois, la forme légèrement aplatie de la boucle capacitive justifie l'utilisation d'un élément à phase constante CPE ( $Q, \alpha$ ) pour décrire l'écart à un élément capacitif idéal.

Les résultats montrent que le déphasage  $\alpha(\pi/2)$  du CPE est proche de  $90^\circ$ , ce qui indique que le paramètre  $Q$  reste proche d'une capacité. Cependant, c'est de moins en moins vrai lorsque le taux de cobalt augmente. Le déphasage du système ( $\varphi$ ) indique également que le comportement de l'interface tend à devenir moins capacitif plus l'alliage est riche en cobalt.

Le calcul des capacités effectives des films passifs aboutit à des valeurs relativement élevées, ce qui remet en cause l'approche utilisée et sous-estime les épaisseurs des films. Les résultats de Mott-Schottky tendent à confirmer l'erreur sur les valeurs d'épaisseurs effectives des films, puisque celles-ci sont inférieures aux épaisseurs de zones de charge d'espace de quelques angströms, cohérentes avec la littérature. Les mesures de Mott-Schottky montrent globalement que l'augmentation du taux de cobalt dans l'alliage aboutit à une augmentation de la densité d'accepteurs, et à une diminution du potentiel de bande plate et de la zone de charge d'espace. Ces observations sont cohérentes avec les résultats d'impédance qui décrivent une dégradation du film passif en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, plus le taux de cobalt est important.

Bien que le modèle utilisé pour analyser les propriétés électrochimiques aboutisse à des valeurs quantitatives faussées, il reste un bon compromis entre un modèle plus élaboré (qui ferait intervenir plus



d'éléments passifs mais nécessiterait une modélisation numérique complexe au détriment du sens physique), et le demi-cercle parfait du modèle de Randles. Essayer d'affiner l'analyse des résultats d'impédance n'est pas forcément judicieux par rapport à la façon dont ils ont été obtenus. Nous ne contrôlons pas précisément l'interface  $M/El$ , du fait de l'utilisation d'une grande cellule électrochimique et des paramètres agitation, température, ou aération du milieu qui ne sont rigoureusement fixés. De plus, Kang et al. [93] soulignent un aspect important lors des mesures de Mott-Schottky, qui concerne la stabilité du film passif durant la mesure : aucune réaction ou rupture du film ne doit avoir lieu. Il faudrait donc mettre en place un protocole expérimental plus adapté sur plusieurs points :

- La solution électrolytique utilisée pour faire croître le film passif et mesurer ses propriétés doit être plus favorable à sa formation. Les résultats de polarisation potentiodynamique montrent en effet que les vitesses de corrosion dans le domaine passif restent assez élevées, et les données d'impédance indiquent des résistances de polarisation limitées. Il faudrait par exemple diminuer la concentration du milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M qui s'avère trop agressive. La littérature indique aussi des milieux plus adaptés comme des solutions tampons basiques  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [116], [148] ou des milieux neutres sans ions  $\text{Cl}^-$  comme  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [18].
- La mise en place d'une étude chronoampérométrique pour évaluer les paramètres potentiel et temps les plus adaptés à la formation du film [233] serait nécessaire. Des essais de voltampérométrie cyclique pourraient aussi être menés. Ce type d'essai permet d'obtenir la relation entre l'épaisseur d'un film stable et le potentiel appliqué, et constitue en soi une méthode de formation de films passifs [93].
- La gamme de potentiel utilisée pour les mesures de Mott-Schottky doit strictement se limiter à la région passive, préalablement déterminée lors des mesures de polarisation potentiodynamique.

Des études supplémentaires pourraient être menées, comme le suivi de la formation de la couche d'oxyde lors du transitoire potentiostatique [233]. L'évolution du courant en fonction du temps de polarisation à un potentiel passif peut permettre de suivre la croissance du film (loi de Mott) et s'avère être un autre moyen de déterminer son épaisseur. Enfin, il est important d'en savoir plus sur la composition des films passifs qui peuvent se former en surface d'alliages binaires Ni-Co en menant une étude par XPS, la littérature n'apportant pas d'information à ce sujet.

# Conclusions et perspectives

---

Ce travail de thèse a été mené pour contribuer à la compréhension des aspects métallurgiques et des propriétés en corrosion des alliages binaires Ni-Co. Motivés par l'étude de l'alliage industriel à la composition nominale Ni-20Co (synthétisé par électroformage et nanostructuré), nous avons dans un premier temps élaboré un alliage modèle de même composition, via un procédé de fusion suivi d'un traitement thermomécanique pour atteindre une microstructure polycristalline classique. La même méthode a été employée pour fabriquer deux autres matériaux aux compositions Ni et Ni-50Co. Les différents échantillons permettent de faire varier une gamme de paramètres relatifs au procédé de synthèse, à la composition, et à l'état métallurgique.

Les matériaux coulés en forme de barreaux forment bien une solution solide, de structure CFC ou HC en fonction du taux de cobalt, comme le prévoit le diagramme de phases des alliages Ni-Co. Leur microstructure basaltique implique la présence de très longs grains dirigés vers le centre du barreau, qui s'orientent dans la direction de laminage suite à la déformation par laminage à froid de 86 %. Dans la gamme 0-50 % Co, les déformations résiduelles estimées par DRX, et la microdureté des échantillons, sont proportionnelles au taux de cobalt. Les observations par EBSD montrent une fraction importante de LAGB typique de matériaux déformés, et révèlent un changement de texture entre les échantillons Ni et Ni-50Co, qui aboutit à une orientation (111) marquée pour ce dernier. Après recuit de recristallisation, les trois matériaux montrent des grains équiaxes. Leur taille, comprise entre 5 et 14  $\mu\text{m}$  selon le taux de cobalt, conditionne le durcissement observé par mesures de microdureté. L'orientation aléatoire des grains et la fraction importante de joints type  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 9$  suggèrent qu'un mécanisme de maclage a pris place lors du recuit. Les cinétiques de recristallisation propres à l'alliage Ni-20Co modèle ont été établies à 550 °C et 650 °C, selon une loi JMAK. L'évolution des paramètres  $n$  et  $B$  traduit la sigmoïde moins abrupte et plus précoce observée lorsque la température augmente. Le paramètre JMAK  $n$  est inférieur à 1, probablement dû à une germination non aléatoire. Les derniers grains déformés encore présents en fin de recristallisation affichent clairement une texture Cube (001)  $\langle 100 \rangle$ . Plus stables, ces grains limitent l'expansion de la fraction recristallisée.

L'étude du matériau industriel électroformé (fourni sous forme de plaque 30 x 30 cm) a permis d'identifier plusieurs points caractéristiques. Il affiche tout d'abord un écart de composition d'environ 5 % par rapport à l'échantillon Ni-20Co modèle, et une microdureté bien plus conséquente en raison de la taille nanométrique des grains (de l'ordre de 30 nm). L'observation MET montre également quelques plus gros grains comme des sphérolites qui atteignent plusieurs microns, dans lesquelles se trouvent des

macles et des dislocations. Par ailleurs, la taille de grains moyenne est légèrement plus petite au centre de la plaque qu'en bord, ce qui traduit une hétérogénéité liée au processus d'électroformage. La taille des grains a artificiellement été augmentée à l'aide d'un recuit à 600 °C, pour être du même ordre de grandeur que l'alliage modèle. Les échantillons industriels recuits ne présentent pas de texture marquée et un faible état de contrainte, d'après les analyses EBSD. Néanmoins, leur GBCD met en avant un plus faible taux de joints de macle que l'alliage modèle.

Dans l'objectif d'établir la relation qui existe entre le processus de corrosion et ces paramètres d'ordre microstructural, une étude électrochimique a permis d'obtenir les courbes de polarisation potentiodynamique de chaque échantillon, en solution neutre NaCl 30 g/L et en solution acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. L'impact de la composition est résumé dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Synthèse des résultats concernant les échantillons modèles et l'influence de la composition sur les différents domaines de polarisation en milieu NaCl et en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les taux de corrosion caractéristiques (hypothèse d'une corrosion uniforme) sont indiqués.

Impact de la composition		Ni	20 % Co	50 % Co	100 % Co
Région d'équilibre	NaCl	10 µm/an	+ 12 µm/an	++ 24 µm/an	++++ 139 µm/an
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	88 µm/an	+ 140 µm/an	++ 169 µm/an	++++ 908 µm/an
Comportement actif / Passivation	NaCl	<i>Passivation spontanée sans zone d'activité marquée en début de palier</i>			
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8 cm/an	++ 127 cm/an	++ 108 cm/an	
Passivité	NaCl	3 µA/cm <sup>2</sup>	+ 4 µA/cm <sup>2</sup>	++ 9 µA/cm <sup>2</sup>	<i>Comportement anodique exclusivement actif</i>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16 µA/cm <sup>2</sup>	≈/+ 24 µA/cm <sup>2</sup>	+++ 551 µA/cm <sup>2</sup>	
Piqûration	NaCl	<i>E<sub>pit</sub> ∇ progressivement avec le taux de cobalt, et ΔE = E<sub>pit</sub> - E<sub>R</sub> ∇</i>			
Transpassivité	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>E<sub>b</sub> ∇ progressivement avec le taux de cobalt, et passivation secondaire accentuée</i>			

D'un point de vue académique, ce travail a montré l'importance de la composition des alliages Ni-Co sur les propriétés en corrosion. L'augmentation du pourcentage de cobalt est clairement un facteur négatif dans les deux solutions d'étude, que ce soit dans le domaine d'équilibre ou en passivité. Les taux de corrosion sont effectivement de plus en plus élevés avec l'ajout de cobalt, et la longueur du palier passif s'amenuise jusqu'à devenir nulle pour le métal Co pur. Néanmoins, on note deux aspects positifs liés au taux de cobalt. En milieu NaCl d'une part, il semble que la repassivation des piqûres soit facilitée ( $\Delta E$  décroît avec le taux de cobalt), et d'autre part, l'impact de la déformation sur la passivation en  $H_2SO_4$  est moindre pour les alliages que pour le nickel pur.

L'étude des matériaux riches cobalt (Ni-70Co, Ni-90Co, Co) n'a pas pu être traitée au cours de la thèse. On peut néanmoins s'interroger sur l'évolution de la résistance en corrosion au-delà de 50 % Co dans l'alliage, et notamment pour l'alliage mixte CFC/HC qui pourrait donner lieu à une corrosion galvanique.

La littérature rapporte peu d'études sur les propriétés en corrosion d'alliages Ni-Co, et celles-ci concernent en majorité des alliages électrodéposés et examinés en milieu NaCl. A notre connaissance, aucune ne s'intéresse à des matériaux synthétisés par fusion, et aux propriétés microstructurales modifiées par traitement thermomécanique. Ce travail contribue donc à enrichir les connaissances concernant l'influence de la microstructure sur la résistance en corrosion d'alliages Ni-Co en milieux neutre chloruré, et acide.

Plusieurs caractéristiques ont été identifiées comme bénéfiques, à savoir le taux de HAGB, la densité de contraintes internes, une texture (111) et la présence de macles. Bien que la déformation par laminage à froid semble globalement conduire à une baisse de la résistance en corrosion par rapport aux échantillons recristallisés, cet effet serait davantage dû à la très grande taille des grains (microstructure basaltique déformée), plutôt qu'au réel impact de la déformation.

Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que la dissolution est ralentie dans le domaine des potentiels passifs, sans être complètement inhibée. Dans les deux électrolytes utilisés, chaque échantillon se corrode plus vite au potentiel de passivation qu'au potentiel de corrosion. Cette observation montre que le caractère passif des matériaux Ni-Co ne peut pas être optimisé dans ces conditions. Les résultats des essais d'impédance et de Mott-Schottky menés en milieu  $H_2SO_4$  confirment la difficulté à passiver efficacement dans ce milieu, d'autant plus que le taux de cobalt est important. Même en imposant un potentiel de passivation, les couches passives affichent une résistance de polarisation moindre que ce qui peut être rapporté dans la littérature pour des alliages riches nickel en circuit ouvert, en milieu NaCl. Un traitement de prépassivation dans un électrolyte plus adapté serait nécessaire à l'étude des couches passives, et pourrait servir à optimiser le caractère auto-protecteur de l'alliage industriel en service.

Toutefois on peut noter d'après nos observations générales, qu'un taux de cobalt restreint ne dégrade pas excessivement la résistance en corrosion du nickel. En liant le point de vue académique à la problématique industrielle, cette étude permet de positionner l'alliage Ni-20Co dans la grande gamme des alliages base nickel. Les conclusions et préconisations apportées sont les suivantes :

- La composition Ni-20Co paraît être un bon compromis entre le maintien des propriétés en corrosion et une amélioration des propriétés mécaniques, en augmentant la dureté et la résistance de l'usure qui sont des aspects essentiels lors de la mise en service des matériaux dans le milieu aéronautique. Sous forme de plaque, l'alliage est homogène en composition, ce dont il faudrait s'assurer sur la pièce électroformée de forme plus complexe.
- Le matériau industriel se montre plus sensible à la piqûration en milieu NaCl que le matériau modèle. Le procédé d'électroformage peut être en cause, car il induit généralement une microstructure colonnaire qui pourrait expliquer la morphologie sphérique des piqûres observées.
- La corrosion intergranulaire révélée en milieu NaCl pour l'alliage industriel recuit montre l'importance du taux de joints de macles, qui s'il n'est pas assez élevé, provoque une sensibilisation généralisée du réseau de joints de grains. L'orientation des grains est un autre paramètre microstructural dont il faut tenir compte. Piloter la texture de l'alliage en incitant une orientation (111) des grains permettrait une amélioration de la résistance en corrosion. Il est donc nécessaire de maîtriser la métallurgie du matériau, à l'aide de traitements thermomécaniques par exemple.
- Un autre paramètre microstructural essentiel est la taille de grains. Du fait de la taille nanométrique des grains du matériau industriel, la dureté est nettement plus élevée, et on aurait également pu s'attendre à de meilleures propriétés en corrosion que l'alliage modèle. Or, les deux matériaux ont un comportement en polarisation très similaire. Il se peut donc qu'un ou plusieurs autres paramètres microstructuraux de l'alliage industriel ne soient pas optimisés. Une analyse plus poussée de la microstructure du matériau industriel servirait à déterminer une éventuelle texture et la GBCD des échantillons nanostructurés. Elle nécessiterait l'utilisation du système ASTAR (*automatic phase and orientation mapping*) couplé au MET, qui permet d'acquérir et d'indexer les diagrammes de diffraction et d'obtenir ainsi des données d'orientation de nanograins. On pourrait alors davantage analyser les propriétés en corrosion en NaCl, et avoir des informations pour décorréler les différents paramètres microstructuraux et la taille de grains.
- Il faudrait enfin davantage comprendre la couche d'oxyde et sa stabilité, déterminer et contrôler ses caractéristiques optimales (épaisseur, densité de défauts, etc.). Une analyse XPS est nécessaire pour avoir accès à la composition des couches passives. Cela revêt une importance considérable pour pouvoir confirmer les résultats électrochimiques et proposer un mécanisme de passivation.

# Références bibliographiques

---

- [1] B. N. Popov, *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*. Elsevier, 2015.
- [2] G. Koch, “Cost of corrosion,” in *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, Elsevier, 2017, pp. 3–30.
- [3] J.-L. Crolet, “Métaux et alliages passivables - Règles de choix et emplois types,” *Tech. L’Ingénieur*, 2008.
- [4] S. Gouali, “Impact environnemental des anodes sacrificielles en aluminium,” Thèse de doctorat, Caen, 2013.
- [5] M. Bizeul, “Contribution à l’étude de la propagation de coupure en fatigue dans les revêtements composites tissés minces,” Thèse de doctorat, Toulouse, ISAE, 2009.
- [6] B. Baroux, *La corrosion des métaux. Passivité et corrosion localisée*. Dunod, 2014.
- [7] D. Landolt, *Traité des Matériaux 12. Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003.
- [8] M. Hélie, “Matériaux métalliques. Phénomènes de corrosion.” Cefracor, Université d’Evry Val d’Essonne.
- [9] V. Maurice and P. Marcus, “Progress in corrosion science at atomic and nanometric scales,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 95, pp. 132–171, 2018.
- [10] G. Lorang, N. Jallerat, K. V. Quang, and J.-P. Langeron, “AES depth profiling of passive overlayers formed on nickel alloys,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 16, no. 1–12, pp. 325–330, 1990.
- [11] J. H. Weber and M. K. Banerjee, “Nickel and Nickel Alloys: An Overview,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016.
- [12] M. Sennour, L. Marchetti, S. Perrin, R. Molins, M. Pijolat, and O. Raquet, “Characterization of the Oxide Films Formed at the Surface of Ni-Base Alloys in Pressurized Water Reactors Primary Coolant by Transmission Electron Microscopy,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 595–598, pp. 539–547, 2008.
- [13] H. Sun, J. Wang, Z. Li, P. Zhang, and X. Su, “Corrosion behavior of 316SS and Ni-based alloys in a ternary NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> molten salt,” *Sol. Energy*, vol. 171, pp. 320–329, 2018.
- [14] J. Scherer, B. M. Ocko, and O. M. Magnussen, “Structure, dissolution, and passivation of Ni(111) electrodes in sulfuric acid solution: an in situ STM, X-ray scattering, and electrochemical study,” *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 9, pp. 1169–1191, 2003.
- [15] S. Boudin *et al.*, “Analytical and electrochemical study of passive films formed on nickel-chromium alloys: Influence of the chromium bulk concentration,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 22, pp. 462–466, 1994.
- [16] B. Ter-Ovanesian, “Etude comparative de différents superalliages base Ni pour ressorts de systèmes de maintien,” Thèse de doctorat, Toulouse, 2011.
- [17] A. Sheibani Aghdam, S. R. Allahkaram, and S. Mahdavi, “Corrosion and tribological behavior of Ni–Cr alloy coatings electrodeposited on low carbon steel in Cr (III)–Ni (II) bath,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 281, pp. 144–149, 2015.
- [18] B. Ter-Ovanesian, C. Alemany-Dumont, and B. Normand, “Electronic and transport properties of passive films grown on different Ni-Cr binary alloys in relation to the pitting susceptibility,” *Electrochimica Acta*, vol. 133, pp. 373–381, 2014.
- [19] Z. Feng, X. Cheng, C. Dong, L. Xu, and X. Li, “Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott–Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 11, pp. 3646–3653, 2010.
- [20] P. Hu *et al.*, “Magnetic properties of the nanoscale coral-shaped Ni-Co alloy powder with different Co contents,” *J. Alloys Compd.*, vol. 727, pp. 332–337, 2017.
- [21] W. D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering, An Introduction*, 7th Ed. Wiley, 2007.

- [22] A. Karimzadeh, M. Aliofkhaezai, and F. C. Walsh, "A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 372, pp. 463–498, 2019.
- [23] T. Nishizawa and K. Ishida, "The Co-Ni (Cobalt-Nickel) system," *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 4, no. 4, 1983.
- [24] A. W. Hull, "X-Ray Crystal Analysis of Thirteen Common Metals," *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 5, pp. 571–588, 1921.
- [25] H. Bibring and F. Sebilliau, "Structure et transformation allotropique du cobalt," *Rev. Métallurgie*, vol. 52, no. 7, Art. no. 7, 1955.
- [26] Z. Nishiyama, "Crystallography of Martensite (General)," in *Martensitic Transformation*, New-York: Academic Press, 1978, pp. 14–134.
- [27] G. Fleurier, "Étude des transitions volume-surface des propriétés mécaniques du cobalt de haute pureté : influence des mécanismes de glissement et de maillage," Thèse de doctorat, Caen, 2016.
- [28] A. Poty, "Étude de la plasticité dans les métaux hexagonaux à l'échelle atomique : dynamique des dislocations par dynamique moléculaire," Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2011.
- [29] M. Uhl and J. Kübler, "Exchange-Coupled Spin-Fluctuation Theory: Application to Fe, Co, and Ni," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 2, pp. 334–337, 1996.
- [30] C.-S. Yoo, P. Söderlind, and H. Cynn, "The phase diagram of cobalt at high pressure and temperature: the stability of  $\gamma$ (fcc)-cobalt and new  $\epsilon'$ (dhcp)-cobalt," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 10, no. 20, pp. L311–L318, 1998.
- [31] R. Lizárraga, F. Pan, L. Bergqvist, E. Holmström, Z. Gercsi, and L. Vitos, "First Principles Theory of the hcp-fcc Phase Transition in Cobalt," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [32] A. W. Thompson, "Short-range order parameters in Ni-25 pct Co from mössbauer data," *Metall. Trans. A*, vol. 10, no. 1, pp. 126–127, 1979.
- [33] G. Fournet, "Étude de la loi de Vegard," *J. Phys. Radium*, vol. 14, pp. 374–380, 1953.
- [34] M. Srivastava, V. Ezhil Selvi, V. K. William Grips, and K. S. Rajam, "Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel-cobalt alloy coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 3051–3060, 2006.
- [35] A. Karpuz, H. Kockar, M. Alper, O. Karaagac, and M. Haciismailoglu, "Electrodeposited Ni-Co films from electrolytes with different Co contents," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 8, pp. 4005–4010, 2012.
- [36] R. Madhavan, R. K. Ray, and S. Suwas, "Micro-mechanical aspects of texture evolution in nickel and nickel-cobalt alloys: role of stacking fault energy," *Philos. Mag.*, vol. 96, no. 30, pp. 3177–3199, 2016.
- [37] R. Madhavan, R. K. Ray, and S. Suwas, "New insights into the development of microstructure and deformation texture in nickel-60wt.% cobalt alloy," *Acta Mater.*, vol. 78, pp. 222–235, 2014.
- [38] R. Madhavan, R. K. Ray, and S. Suwas, "Texture transition in cold-rolled nickel-40wt.% cobalt alloy," *Acta Mater.*, vol. 74, pp. 151–164, 2014.
- [39] J. W. Sun, S. L. Wang, Z. W. Yan, H. B. Peng, and Y. H. Wen, "Origin of shape memory effect in Co-Ni alloys undergoing fcc $\rightleftharpoons$ hcp martensitic transformation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 639, pp. 456–464, 2015.
- [40] M. Yamamoto, Y. Shimazaki, and T. Sato, "High Speed Nickel-Cobalt Alloy Electroforming by High Current Density with Flowing Electrolytes," *Mem. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, vol. 14, no. 3, pp. 45–54, 1976.
- [41] D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, and A. Ulus, "The role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloys from sulfamate electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 17, pp. 2707–2714, 2002.
- [42] L. Aymard, B. Dumont, and G. Viau, "Production of CoNi alloys by mechanical-alloying," *J. Alloys Compd.*, vol. 242, no. 1, pp. 108–113, 1996.
- [43] S. Olvera, J. Sánchez-Marcos, F. J. Palomares, E. Salas, E. M. Arce, and P. Herrasti, "Characterization and corrosion behaviour of CoNi alloys obtained by mechanical alloying," *Mater. Charact.*, vol. 93, pp. 79–86, 2014.
- [44] N. E. Fenineche, R. Hamzaoui, and O. El Kedim, "Structure and magnetic properties of nanocrystalline Co-Ni and Co-Fe mechanically alloyed," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 26–27, pp. 4165–4169, 2003.



- [45] J. Zhan, D. Zhou, and C. Zhang, "Shape-controlled synthesis of novel precursor for fibrous Ni-Co alloy powders," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 21, no. 3, pp. 544–551, 2011.
- [46] B. Tury, G. Z. Radnóczy, G. Radnóczy, and M. L. Varsányi, "Microstructure properties of pulse plated Ni-Co alloy," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 2, pp. 331–335, 2007.
- [47] W. Hansal, B. Tury, M. Halmdienst, M. Varsányi, and W. Kautek, "Pulse reverse plating of Ni-Co alloys: Deposition kinetics of Watts, sulfamate and chloride electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 1145–1151, 2006.
- [48] C. Ma, S. C. Wang, and F. C. Walsh, "Electrodeposition of nanocrystalline nickel and cobalt coatings," *Trans. IMF*, vol. 93, no. 1, pp. 8–17, 2015.
- [49] N. V. Myung and K. Nobe, "Electrodeposited Iron Group Thin-Film Alloys: Structure-Property Relationships," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 3, p. C136, 2001.
- [50] E. Chassaing, "Alliages électrodéposés," *Tech. L'Ingénieur*, 2006.
- [51] C. K. Chung and W. T. Chang, "Effect of pulse frequency and current density on anomalous composition and nanomechanical property of electrodeposited Ni-Co films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 4800–4804, 2009.
- [52] Y. Rouahna, "Croissance et caractérisation des films de nickel obtenus par électrodeposition," Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, 2007.
- [53] C. C. Koch, Ed., *Nanostructured materials: processing, properties, and applications*, 2nd ed. Norwich, NY: William Andrew Pub, 2007.
- [54] A. Godon, "Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique," Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2010.
- [55] W. L. Tsai *et al.*, "Building on bubbles in metal electrodeposition," *Nature*, vol. 417, no. 6885, pp. 139–139, 2002.
- [56] Md. Z. Rahman, M. Sone, M. Eguchi, K. Ikeda, S. Miyata, and T. Yamamoto, "Wear properties of nickel coating film plated from emulsion with dense carbon dioxide," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 3, pp. 606–611, 2006.
- [57] S.-T. Chung *et al.*, "Material characterization and corrosion performance of nickel electroplated in supercritical CO<sub>2</sub> fluid," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 9, pp. 2614–2619, 2008.
- [58] X. Luo, C.-Y. Chen, T.-F. M. Chang, H. Hosoda, and M. Sone, "Crystal Growth of Cobalt Film Fabricated by Electrodeposition with Dense Carbon Dioxide," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 9, p. D423, 2015.
- [59] C. Liu, F. Su, and J. Liang, "Nanocrystalline Co-Ni alloy coating produced with supercritical carbon dioxide assisted electrodeposition with excellent wear and corrosion resistance," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 292, pp. 37–43, 2016.
- [60] L. Monaco, G. Avramovic-Cingara, G. Palumbo, and U. Erb, "Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline nickel-iron (NiFe) alloys in dilute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>," *Corros. Sci.*, vol. 130, pp. 103–112, 2018.
- [61] D. Golodnitsky, N. V. Gudín, and G. A. Volyanuk, "Cathode Process in Nickel-cobalt Alloy Deposition from Sulfamate Electrolytes - Application to Electroforming," *Plat. Surf. Finish.*, vol. 85, no. 2, pp. 65–73, 1998.
- [62] V. Sree and T. L. R. Char, "Electrodeposition of Nickel-Cobalt Alloys from the Pyrophosphate Bath," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, no. 1, p. 64, 1961.
- [63] C. Ma, "Electrodeposited nanocrystalline Ni-Co and Co-Ni-P coatings for hard chromium replacement," Thèse de doctorat, University of Southampton, 2013.
- [64] L. Fedrizzi, S. Rossi, F. Bellei, and F. Deflorian, "Wear-corrosion mechanism of hard chromium coatings," *Wear*, vol. 253, no. 11, pp. 1173–1181, 2002.
- [65] Z. Zeng, L. Wang, A. Liang, and J. Zhang, "Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1366–1373, 2006.
- [66] T. Onoue, M. H. Siekman, L. Abelmann, and J. C. Lodder, "Heat-assisted magnetic probe recording on a CoNi/Pt multilayered film," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 287, pp. 501–506, 2005.

- [67] L. Tian, J. Xu, and C. Qiang, “The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni–Co films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 10, pp. 4689–4694, 2011.
- [68] B. G. Tóth, L. Péter, Á. Révész, J. Pádár, and I. Bakonyi, “Temperature dependence of the electrical resistivity and the anisotropic magnetoresistance (AMR) of electrodeposited Ni–Co alloys,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 75, no. 2, Art. no. 2, 2010.
- [69] I. Bakonyi and L. Péter, “Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 55, no. 3, pp. 107–245, 2010.
- [70] Y. Liu *et al.*, “Magneto-shape-memory effect in Co–Ni single crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 23, 2001.
- [71] S. M. Spearing, “Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS),” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 1, pp. 179–196, 2000.
- [72] G. D. Hibbard, K. T. Aust, and U. Erb, “Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Ni–Co alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 433, pp. 195–202, 2006.
- [73] M. Zamani, A. Amadeh, and S. M. Lari baghal, “Effect of Co content on electrodeposition mechanism and mechanical properties of electrodeposited Ni–Co alloy,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 26, no. 2, pp. 484–491, 2016.
- [74] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu, “Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 242, no. 3, pp. 326–332, 2005.
- [75] L. Qin, J. Lian, and Q. Jiang, “Enhanced ductility of high-strength electrodeposited nanocrystalline Ni–Co alloy with fine grain size,” *J. Alloys Compd.*, vol. 504, pp. S439–S442, 2010.
- [76] A. Amadeh and R. Ebadpour, “Effect of cobalt content on wear and corrosion behaviors of electrodeposited Ni–Co/WC nano-composite coatings,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 2, pp. 1360–1363, 2013.
- [77] B. Bakhit, A. Akbari, F. Nasirpouri, and M. G. Hosseini, “Corrosion resistance of Ni–Co alloy and Ni–Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 351–359, 2014.
- [78] L. Shi, C. Sun, P. Gao, F. Zhou, and W. Liu, “Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Co/SiC nanocomposite coating,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 10, pp. 3591–3599, 2006.
- [79] C. Ma, S. Wang, and F. C. Walsh, “The electrodeposition of nanocrystalline Cobalt–Nickel–Phosphorus alloy coatings: a review,” *Trans. IMF*, vol. 93, no. 5, pp. 275–280, 2015.
- [80] K. N. Srinivasan, T. Selvaganapathy, R. Meenakshi, and S. John, “Electroless deposition of nickel–cobalt–phosphorus nanoalloy,” *Surf. Eng.*, vol. 27, no. 1, pp. 65–70, 2011.
- [81] S. H. Hong *et al.*, “Fabrication and evaluation of nickel cobalt alloy electrocatalysts for alkaline water splitting,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 146–152, 2014.
- [82] C. Lupi, A. Dell’Era, and M. Pasquali, “Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, no. 5, pp. 2101–2106, 2009.
- [83] B. Chi, J. Li, X. Yang, Y. Gong, and N. Wang, “Deposition of Ni–Co by cyclic voltammetry method and its electrocatalytic properties for oxygen evolution reaction,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 30, no. 1, pp. 29–34, 2005.
- [84] F. Safari and I. Dincer, “A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 205, p. 112182, 2020.
- [85] X. Cui *et al.*, “Electrochemical Fabrication of Porous Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub> Alloy Film and Its Enhanced Electrocatalytic Activity towards Methanol Oxidation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, p. F1415, 2015.
- [86] S. Khorsand, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, M. A. Arenas, and A. Conde, “Corrosion behaviour of super-hydrophobic electrodeposited nickel–cobalt alloy film,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, pp. 349–357, 2016.
- [87] Y. Xue, S. Wang, G. Zhao, A. Taleb, and Y. Jin, “Fabrication of NiCo coating by electrochemical deposition with high super-hydrophobic properties for corrosion protection,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 363, pp. 352–361, 2019.
- [88] Z. She, Q. Li, Z. Wang, C. Tan, J. Zhou, and L. Li, “Highly anticorrosion, self-cleaning superhydrophobic Ni–Co surface fabricated on AZ91D magnesium alloy,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 251, pp. 7–14, 2014.

- [89] B. Bakhit and A. Akbari, "Nanocrystalline Ni-Co alloy coatings: electrodeposition using horizontal electrodes and corrosion resistance," *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 10, no. 2, pp. 285–295, 2013.
- [90] Y. H. You, C. D. Gu, X. L. Wang, and J. P. Tu, "Electrodeposition of Ni-Co alloys from a deep eutectic solvent," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 17, pp. 3632–3638, 2012.
- [91] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, and J. Talbot, *Métallurgie générale*, Edition Masson (2e édition). 1984.
- [92] S. B. Jabrallah, "Electrolytes aux interfaces : accès aux premiers nanomètres par la technique des ondes stationnaires.," Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2016.
- [93] J. Kang, Y. Yang, X. Jiang, and H. Shao, "Semiconducting properties of passive films formed on electroplated Ni and Ni-Co alloys," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 3576–3580, 2008.
- [94] R. Parsons, "The Electric Double Layer at the Solid-Solution Interface," in *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*, W. Stumm, Wiley, New York., 1987.
- [95] J. O. Bockris, D. Drazic, and A. R. Despic, "The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron," *Electrochimica Acta*, vol. 4, no. 2, pp. 325–361, 1961.
- [96] O. M. Magnussen, M. R. Vogt, J. Scherer, and R. J. Behm, "Double-layer structure, corrosion and corrosion inhibition of copper in aqueous solution," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 66, no. 7, pp. S447–S451, 1998.
- [97] T. Suzuki, T. Yamada, and K. Itaya, "In Situ Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy of Ni(111), Ni(100), and Sulfur-Modified Ni(100) in Acidic Solution," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 21, pp. 8954–8961, 1996.
- [98] O. M. Magnussen, L. Zitzler, B. Gleich, M. R. Vogt, and R. J. Behm, "In-situ atomic-scale studies of the mechanisms and dynamics of metal dissolution by high-speed STM," *Electrochimica Acta*, vol. 46, no. 24, pp. 3725–3733, 2001.
- [99] H. P. Lee and K. Nobe, "Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, no. 10, p. 2035, 1986.
- [100] S. Ando, T. Suzuki, and K. Itaya, "In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of Co(0001) single crystal electrodes in acidic solution," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 431, no. 2, pp. 277–284, 1997.
- [101] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, and M. C. Pérez, "The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 15, pp. 2991–3000, 2006.
- [102] V. John, "Oxidation, Corrosion and Other Effects," in *Introduction to Engineering Materials*, London: Palgrave Macmillan UK, 1992, pp. 419–433.
- [103] V. Maurice, H. Talah, and P. Marcus, "A scanning tunneling microscopy study of the structure of thin oxide films grown on Ni(111) single crystal surfaces by anodic polarization in acid electrolyte," *Surf. Sci.*, vol. 304, no. 1, pp. 98–108, 1994.
- [104] O. M. Magnussen, J. Scherer, B. M. Ocko, and R. J. Behm, "In Situ X-ray Scattering Study of the Passive Film on Ni(111) in Sulfuric Acid Solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 6, pp. 1222–1226, 2000.
- [105] D. Zuili, V. Maurice, and P. Marcus, "Surface Structure of Nickel in Acid Solution Studied by In Situ Scanning Tunneling Microscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 4, p. 1393, 2000.
- [106] J. Oudar and P. Marcus, "Role of adsorbed sulphur in the dissolution and passivation of nickel and nickel-sulphur alloys," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 3, pp. 48–67, 1979.
- [107] R. M. Latanision and H. Opperhauser, "Passivation of Nickel Monocrystal Surfaces," *Corrosion*, vol. 27, no. 12, pp. 509–515, 1971.
- [108] M. Siadat-Cheraghi, S. R. Allahkaram, and Z. Shahri, "Effect of current density on microstructure and corrosion behavior of pure cobalt coatings obtained by electrodeposition," *Iran. J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 12, no. 1, pp. 35–42, 2015.
- [109] S. H. Kim, K. T. Aust, U. Erb, F. Gonzalez, and G. Palumbo, "A comparison of the corrosion behaviour of polycrystalline and nanocrystalline cobalt," *Scr. Mater.*, vol. 48, no. 9, pp. 1379–1384, 2003.
- [110] F. Ren, W. Zhu, and K. Chu, "Fabrication and evaluation of bulk nanostructured cobalt intended for dental and orthopedic implants," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 68, pp. 115–123, 2017.

- [111] L. Wang *et al.*, “Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline Co coatings explained by higher grain boundary density,” *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 13, pp. 4342–4350, 2007.
- [112] W. A. Badawy, F. M. Al-Kharafi, and J. R. Al-Ajmi, “Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, no. 6, pp. 693–704, 2000.
- [113] A. Foelske and H.-H. Strehblow, “Passivity of cobalt in borate buffer at pH 9.3 studied by x-ray photoelectron spectroscopy,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 29, no. 8, pp. 548–555, 2000.
- [114] C. Boissy, “Transport de matière au sein du film passif. Développement d’une méthodologie sélective corrélant les Point Defect Model et les modèles descriptifs,” Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2014.
- [115] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, “Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation,” *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 4, p. 685, 2007.
- [116] E. Sikora and D. D. Macdonald, “Nature of the passive film on nickel,” *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 69–77, 2002.
- [117] A. Chovet and P. Masson, “Cours de physique des semi-conducteurs.” Ecole Polytechnique Universitaire de Marseille. Département Micro-électronique et Télécommunications, 2005 2004.
- [118] A. W. Bott, “Electrochemistry of Semiconductors,” *Current Separations 17:3*, 1998.
- [119] B. Ter-Ovanesian, C. Alemany-Dumont, and B. Normand, “Single frequency electrochemical impedance investigation of zero charge potential for different surface states of Cu–Ni alloys,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 44, no. 3, pp. 399–410, 2014.
- [120] Y. F. Cheng and J. L. Luo, “Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel,” *Electrochimica Acta*, vol. 44, no. 17, pp. 2947–2957, 1999.
- [121] D. Dubois, A. Jouanneau, and M. C. Petit, “Dissolution du nickel en transpassivité - I. Méthode de calcul,” *Electrochimica Acta*, vol. 18, no. 6, pp. 395–399, 1973.
- [122] J. L. Crolet and J. M. Defranoux, “Calcul du temps d’incubation de la corrosion cavernuse des aciers inoxydables,” *Corros. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 575–585, 1973.
- [123] S. Joly-Marcelin, “Etude de la corrosion cavernuse d’un acier inoxydable martensitique : utilisation d’une cellule à couche mince,” Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [124] B. N. Popov, “Pitting and Crevice Corrosion,” in *Corrosion Engineering*, Elsevier, 2015.
- [125] R. Ovarfort, “Critical pitting temperature measurements of stainless steels with an improved electrochemical method,” *Corros. Sci.*, vol. 29, no. 8, pp. 987–993, 1989.
- [126] K. D. Ralston, N. Birbilis, and C. H. J. Davies, “Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals,” *Scr. Mater.*, vol. 63, no. 12, pp. 1201–1204, 2010.
- [127] K. D. Ralston and N. Birbilis, “Effect of Grain Size on Corrosion: A Review,” *CORROSION*, vol. 66, no. 7, pp. 1–13, 2010.
- [128] K. T. Liu and J. G. Duh, “Grain size effects on the corrosion behavior of Ni<sub>50.5</sub>Ti<sub>49.5</sub> and Ni<sub>45.6</sub>Ti<sub>49.3</sub>Al<sub>5.1</sub> films,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 618, no. 1, pp. 45–52, 2008.
- [129] D. Y. Li, “Electron work function at grain boundary and the corrosion behavior of nanocrystalline metallic materials,” *Mater Res Soc Symp Proc*, vol. 887, 2006.
- [130] I. Roy, H. W. Yang, L. Dinh, I. Lund, J. C. Earthman, and F. A. Mohamed, “Possible origin of superior corrosion resistance for electrodeposited nanocrystalline Ni,” *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 3, pp. 305–308, 2008.
- [131] R. Rofagha, R. Langer, A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, and K. T. Aust, “The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel,” *Scr. Metall. Mater.*, vol. 25, no. 12, pp. 2867–2872, 1991.
- [132] R. Mishra and R. Balasubramaniam, “Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel,” *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 12, pp. 3019–3029, 2004.
- [133] T. Tokuda and M. B. Ives, “Pitting corrosion of Ni,” *Corros. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 297–306, 1971.
- [134] B. MacDougall and M. Cohen, “Anodic Oxide Films on Nickel in Acid Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, no. 2, p. 191, 1976.

- [135] T. Watanabe, "Grain Boundary Design for Advanced Materials on the Basis of Grain Size Dependence of Grain Boundary Character Distribution (GBCD)," in *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*, Springer Netherlands, 1993, pp. 129–134.
- [136] R. Gravina *et al.*, "Corrosion behaviour of AA 1370 strands for wires: Identification of the critical metallurgical parameters," *Corros. Sci.*, vol. 134, pp. 112–121, 2018.
- [137] V. Randle, "Twinning-related grain boundary engineering," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 14, pp. 4067–4081, 2004.
- [138] L. Zhang, J. A. Szpunar, R. Basu, J. Dong, and M. Zhang, "Influence of cold deformation on the corrosion behavior of Ni–Fe–Cr alloy 028," *J. Alloys Compd.*, vol. 616, pp. 235–242, 2014.
- [139] S. H. Kim, U. Erb, K. T. Aust, and G. Palumbo, "Grain boundary character distribution and intergranular corrosion behavior in high purity aluminum," *Scr. Mater.*, vol. 44, no. 5, pp. 835–839, 2001.
- [140] P. Lin, G. Palumbo, U. Erb, and K. T. Aust, "Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of alloy 600," *Scr. Metall. Mater.*, vol. 33, no. 9, pp. 1387–1392, 1995.
- [141] C. Hu *et al.*, "Improving the intergranular corrosion resistance of 304 stainless steel by grain boundary network control," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 1880–1886, 2011.
- [142] Y. Yuan, Y. Jiang, J. Zhou, G. Liu, and X. Ren, "Influence of grain boundary character distribution and random high angle grain boundaries networks on intergranular corrosion in high purity copper," *Mater. Lett.*, vol. 253, pp. 424–426, 2019.
- [143] M. Bettayeb, V. Maurice, L. H. Klein, L. Lapeire, K. Verbeken, and P. Marcus, "Combined in situ microstructural study of the relationships between local grain boundary structure and passivation on microcrystalline copper," *Electrochimica Acta*, vol. 305, pp. 240–246, 2019.
- [144] M. Bettayeb, V. Maurice, L. H. Klein, L. Lapeire, K. Verbeken, and P. Marcus, "Nanoscale Intergranular Corrosion and Relation with Grain Boundary Character as Studied In Situ on Copper," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 11, p. C835, 2018.
- [145] G. Meng, Y. Shao, T. Zhang, Y. Zhang, and F. Wang, "Synthesis and corrosion property of pure Ni with a high density of nanoscale twins," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 20, pp. 5923–5926, 2008.
- [146] W. Wang *et al.*, "Microstructure controls the corrosion behavior of a lean biodegradable Mg–2Zn alloy," *Acta Biomater.*, vol. 107, pp. 349–361, 2020.
- [147] A. Vinogradov, T. Mimaki, S. Hashimoto, and R. Valiev, "On Corrosion of Ultra-Fine Grained Copper Produced by Equi-Channel Angular Pressing," *J. Metastable Nanocrystalline Mater.*, vol. 2–6, pp. 641–646, 1999.
- [148] A. Fattah-alhosseini, M. Naseri, S. O. Gashti, S. Vafaeian, and M. K. Keshavarz, "A Study on Passive and Electrochemical Response of Pure Nickel in Borate Buffer Solutions: Effect of Cold Deformation," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 27, no. 7, pp. 3401–3410, 2018.
- [149] P. Lejček, "Grain Boundaries: Description, Structure and Thermodynamics," in *Grain Boundary Segregation in Metals*, P. Lejček, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010, pp. 5–24.
- [150] D. G. Brandon, "The structure of high-angle grain boundaries," *Acta Metall.*, vol. 14, no. 11, pp. 1479–1484, 1966.
- [151] M. F. Ashby, F. Spaepen, and S. Williams, "The structure of grain boundaries described as a packing of polyhedra," *Acta Metall.*, vol. 26, no. 11, pp. 1647–1663, 1978.
- [152] F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon Press, Oxford, 1995.
- [153] T. Watanabe, "An approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals," *Approach Grain Bound. Des. Strong Ductile Polycrystals*, vol. 11, no. 1, pp. 47–84, 1984.
- [154] M. L. Kronberg and F. H. Wilson, "Secondary Recrystallization in Copper," *JOM*, vol. 1, no. 8, pp. 501–514, 1949.
- [155] H. Tezenas du Montcel, L. Nazé, V. Maurel, N. Souai, R. Logé, and J. Y. Guedou, "Ingénierie des joints de grains dans les alliages à base de Nickel," 19<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique, Marseille, 2009.

- [156] K. Lücke, "The orientation dependence of grain boundary motion and the formation of recrystallization textures," *Can. Metall. Q.*, vol. 13, no. 1, pp. 261–274, 1974.
- [157] G. Palumbo and K. T. Aust, "Structure-dependence of intergranular corrosion in high purity nickel," *Acta Metall. Mater.*, vol. 38, no. 11, pp. 2343–2352, 1990.
- [158] K. Wang *et al.*, "Improvement of the anti-corrosion property of twinning-induced plasticity steel by twin-induced grain boundary engineering," *Mater. Lett.*, vol. 211, pp. 118–121, 2018.
- [159] Y. Jin, "Annealing twin formation mechanism," Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.
- [160] K. Lu, "Stabilizing nanostructures in metals using grain and twin boundary architectures," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 5, Art. no. 5, 2016.
- [161] F. Brisset and M. Repoux, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, 2012.
- [162] J. K. Mackenzie, "Second Paper on Statistics Associated with the Random Disorientation of Cubes," *Biometrika*, vol. 45, pp. 229–240, 1958.
- [163] L. García de la Cruz, M. Martínez, C. Keller, and E. Hug, "Achieving good tensile properties in ultrafine grained nickel by spark plasma sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 772, p. 138770, 2020.
- [164] X. L. Li, W. Liu, A. Godfrey, D. Juul Jensen, and Q. Liu, "Development of the cube texture at low annealing temperatures in highly rolled pure nickel," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 10, pp. 3531–3540, 2007.
- [165] T. Watanabe, "The importance of grain boundary character distribution (GBCD) to recrystallization, grain growth and texture," *Scr. Metall. Mater.*, vol. 27, no. 11, pp. 1497–1502, 1992.
- [166] V. Randle, "Mechanism of twinning-induced grain boundary engineering in low stacking-fault energy materials," *Acta Mater.*, vol. 47, no. 15, pp. 4187–4196, 1999.
- [167] F. da C. Gallo, L. M. B. de Azevedo, C. Labre, L. S. Araújo, J. Dille, and L. H. de Almeida, "Correlation between grain boundary character distribution and  $\delta$ -phase precipitation in nickel-based superalloy 718," *J. Mater. Res. Technol.*, 2019.
- [168] J. E. Burke and D. Turnbull, "Recrystallization and grain growth," *Prog. Met. Phys.*, vol. 3, pp. 220–292, 1952.
- [169] P. Mangin, "Identification des paramètres clés du laminage transversal : vers la formalisation des connaissances scientifiques et technologiques," Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ParisTech, 2013.
- [170] J.-P. Baïlon and J.-M. Dorlot, *Des matériaux*, 3eme édition. Presses internationales polytechniques, 2000.
- [171] N. Hansen, X. Huang, and D. A. Hughes, "Microstructural evolution and hardening parameters," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 317, no. 1, pp. 3–11, 2001.
- [172] M. N. Shetty, *Dislocations and mechanical behaviour of materials*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2013.
- [173] P. Coulomb, N. Gibert, A. Clément, and A. Coujou, "Etude des défauts d'empilement dans les alliages cubiques à faces centrées du nickel," *Journal de Physique*, 1966.
- [174] W. Wang, "Etude des mécanismes de recristallisation de nouveaux alliages à base de Ni," Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 2014.
- [175] Y. Chastel, "Matériaux pour l'ingénieur. Chapitre XIII : Mécanismes physiques de la déformation," in *Matériaux pour l'ingénieur*, Presses des Mines., 2010.
- [176] F. J. Humphreys and M. Hatherly, "Chapter 3 - Deformation Textures," in *Recrystallization and Related Annealing Phenomena (Second Edition)*, F. J. Humphreys and M. Hatherly, Eds. Oxford, 2004, pp. 67–89.
- [177] L. Rémy and A. Pineau, "Twinning and strain-induced f.c.c.  $\rightarrow$  h.c.p. transformation on the mechanical properties of Co-Ni-Cr-Mo alloys," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 26, no. 1, pp. 123–132, 1976.
- [178] M. Martínez, G. Fleurier, F. Chmelík, M. Knapek, B. Viguier, and E. Hug, "TEM analysis of the deformation microstructure of polycrystalline cobalt plastically strained in tension," *Mater. Charact.*, vol. 134, pp. 76–83, 2017.
- [179] B. J. Duggan, M. Hatherly, W. B. Hutchinson, and P. T. Wakefield, "Deformation structures and textures in cold-rolled 70:30 brass," *Met. Sci.*, vol. 12, no. 8, pp. 343–351, 1978.

- [180] A. J. Wilkinson, "Deformation Textures," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veysière, Eds. Oxford: Elsevier, 2001, pp. 2022–2026.
- [181] L. A. I. Kestens and H. Pirgazi, "Texture formation in metal alloys with cubic crystal structures," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 13, pp. 1303–1315, 2016.
- [182] P. Gerber, J. Tarasiuk, T. Chauveau, and B. Bacroix, "A quantitative analysis of the evolution of texture and stored energy during annealing of cold rolled copper," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 20, pp. 6359–6371, 2003.
- [183] R. K. Ray, "Rolling textures of pure nickel, nickel-iron and nickel-cobalt alloys," *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, no. 10, pp. 3861–3872, 1995.
- [184] D. A. Hughes, R. A. Lebensohn, H. R. Wenk, and A. Kumar, "Stacking fault energy and microstructure effects on torsion texture evolution," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 456, no. 1996, pp. 921–953, 2000.
- [185] J. W. Christian, "Recovery, Recrystallization and Grain Growth," in *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Elsevier, 2002, pp. 832–858.
- [186] L. Mateus Freire, "Évolutions microstructurales et comportement en fluage à haute température d'un acier inoxydable austénitique," Thèse de doctorat, Paris Sciences et Lettres, 2018.
- [187] D. Raabe, "Recovery and Recrystallization: Phenomena, Physics, Models, Simulation," in *Physical Metallurgy*, Elsevier, 2014, pp. 2291–2397.
- [188] R. D. Doherty *et al.*, "Current issues in recrystallization: a review," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 238, no. 2, pp. 219–274, 1997.
- [189] J. F. Humphreys, "Nucleation in Recrystallization," *Mater. Sci. Forum*, vol. 467–470, pp. 107–116, 2004.
- [190] P. A. Beck and P. R. Sperry, "Strain Induced Grain Boundary Migration in High Purity Aluminum," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 2, pp. 150–152, 1950.
- [191] T. Matsui, T. Ogawa, and Y. Adachi, "Relationship between three-dimensional microstructure and Avrami exponent for recrystallization in pure iron," *Results Mater.*, vol. 1, p. 100002, 2019.
- [192] C. Kerisit *et al.*, "Mesures des hétérogénéités de déformation du tantale déformé à froid et conséquences sur la recristallisation," Nantes, France, 2010, p. 9 p.
- [193] H. P. Stüwe, A. F. Padilha, and F. Siciliano, "Competition between recovery and recrystallization," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 333, no. 1, pp. 361–367, 2002.
- [194] S. P. Bellier and R. D. Doherty, "The structure of deformed aluminium and its recrystallization—investigations with transmission Kossel diffraction," *Acta Metall.*, vol. 25, no. 5, pp. 521–538, 1977.
- [195] G. Q. Wu *et al.*, "Evolution of Grain Boundary Character Distribution in Pure Copper during Low-Strain Thermomechanical Processing," *Mater. Sci. Forum*, 2019.
- [196] T. S. Prithiv, P. Bhuyan, S. K. Pradhan, V. Subramanya Sarma, and S. Mandal, "A critical evaluation on efficacy of recrystallization vs. strain induced boundary migration in achieving grain boundary engineered microstructure in a Ni-base superalloy," *Acta Mater.*, vol. 146, pp. 187–201, 2018.
- [197] Y. Jin, B. Lin, M. Bernacki, G. S. Rohrer, A. D. Rollett, and N. Bozzolo, "Annealing twin development during recrystallization and grain growth in pure nickel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 597, pp. 295–303, 2014.
- [198] R. L. Fullman and J. C. Fisher, "Formation of Annealing Twins During Grain Growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 11, pp. 1350–1355, 1951.
- [199] H. Gleiter, "The formation of annealing twins," *Acta Metall.*, vol. 17, no. 12, pp. 1421–1428, 1969.
- [200] P. Schmuki, "From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 6, no. 3, pp. 145–164, Mar. 2002.
- [201] C. Deleuze, "Méthodologie d'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X sur des pièces d'alliage de titane de nuance Ti-10V-2Fe-3Al," Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech, 2010.
- [202] S. Kikuchi, "Diffraction of cathode rays by mica," *Proceedings Imperial Academy (of Japan)*, vol. 4, pp. 271–274, 1928.



- [203] O. Engler and V. Randle, *Introduction to Texture Analysis: Macrotecture, Microtexture, and Orientation Mapping*. CRC Press, 2009.
- [204] A.-L. Helbert, W. Wang, F. Brisset, T. Baudin, and R. Penelle, “In Situ EBSD Investigation of Recrystallization in a Partially Annealed and Cold-Rolled Aluminum Alloy of Commercial Purity,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 14, no. 1–2, pp. 39–44, 2012.
- [205] M. H. Alvi, S. W. Cheong, J. P. Suni, H. Weiland, and A. D. Rollett, “Cube texture in hot-rolled aluminum alloy 1050 (AA1050)—nucleation and growth behavior,” *Acta Mater.*, vol. 56, no. 13, pp. 3098–3108, 2008.
- [206] M. Sahal, “Influence d’une pré-déformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans le milieu acide sulfurique,” Thèse de doctorat, La Rochelle Université, 2006.
- [207] A. Adán-Más, T. M. Silva, L. Guerlou-Demourgues, and M. F. Montemor, “Application of the Mott-Schottky model to select potentials for EIS studies on electrodes for electrochemical charge storage,” *Electrochimica Acta*, vol. 289, pp. 47–55, 2018.
- [208] O. Lavigne, “Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux : Application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs,” Thèse de doctorat, 2009.
- [209] T. Wang, L. Q. Chen, and Z. K. Liu, “Lattice parameters and local lattice distortions in fcc-Ni solutions,” *Metall. Mater. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 3, pp. 562–569, 2007.
- [210] J. Bandyopadhyay and K. P. Gupta, “Low temperature lattice parameter of nickel and some nickel-cobalt alloys and Grüneisen parameter of nickel,” *Cryogenics*, vol. 17, no. 6, pp. 345–347, 1977.
- [211] K. F. Kelton and A. L. Greer, “Chapter 13 - Solidification,” in *Pergamon Materials Series*, vol. 15, K. F. Kelton and A. L. Greer, Eds. Pergamon, 2010, pp. 461–510.
- [212] L. Gremillard, “Diffraction des rayons X,” La Pesse, 2005.
- [213] W. Ye, R. Le Gall, and G. Saindrenan, “A study of the recrystallization of an IF steel by kinetics models,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 332, no. 1, pp. 41–46, 2002.
- [214] X. P. Chen, X. Chen, J. P. Zhang, and Q. Liu, “Effect of initial cube texture on the recrystallization texture of cold rolled pure nickel,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 585, pp. 66–70, 2013.
- [215] P. P. Bhattacharjee, R. K. Ray, and N. Tsuji, “Cold rolling and recrystallization textures of a Ni-5at.% W alloy,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 7, pp. 2166–2179, 2009.
- [216] S. Koriche *et al.*, “Microstructural peculiarities and textural characteristics of Ni-W sheet alloy after accumulative roll-bonding and annealing,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 4, p. 650, 2020.
- [217] L. Wang, J. Zhang, Y. Gao, Q. Xue, L. Hu, and T. Xu, “Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution,” *Scr. Mater.*, vol. 55, no. 7, pp. 657–660, 2006.
- [218] C. S. Pande, M. A. Imam, and B. B. Rath, “Study of annealing twins in fcc metals and alloys,” *Met. Trans A*, vol. 21, pp. 2891–2896, 1990.
- [219] M. A. Farzaneh, M. R. Zamanzad-Ghavidel, K. Raeissi, M. A. Golozar, A. Saatchi, and S. Kabi, “Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 13, pp. 5919–5926, 2011.
- [220] B. Sunil Kumar, B. S. Prasad, V. Kain, and J. Reddy, “Methods for making alloy 600 resistant to sensitization and intergranular corrosion,” *Corros. Sci.*, vol. 70, pp. 55–61, 2013.
- [221] F. Sun *et al.*, “Electrochemical corrosion behavior of nickel coating with high density nano-scale twins (NT) in solution with Cl<sup>-</sup>,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 5, pp. 1578–1583, 2009.
- [222] S. Ruan and C. A. Schuh, “Mesoscale structure and segregation in electrodeposited nanocrystalline alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 11, pp. 1218–1221, 2008.
- [223] E. M. Lehockey, G. Palumbo, P. Lin, and A. M. Brennenstuhl, “On the relationship between grain boundary character distribution and intergranular corrosion,” *Scr. Mater.*, vol. 36, no. 10, pp. 1211–1218, 1997.
- [224] L. Lavigne, “Evaluation d’essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un épurateur humide,” Thèse de doctorat, Université du Québec, 1991.
- [225] J. Osterwald and H. H. Uhlig, “Anodic Polarization and Passivity of Ni and Ni-Cu Alloys in Sulfuric Acid,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, no. 6, pp. 515–519, 1961.

- [226] D. O. Condit, "Potentiodynamic polarization studies of Fe-Ni binary alloys in sulfuric acid solution at 25°C," *Corros. Sci.*, vol. 12, no. 5, pp. 451–462, 1972.
- [227] N. Sato and G. Okamoto, "Anodic Passivation of Nickel in Sulfuric Acid Solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 110, no. 6, pp. 605–614, 1963.
- [228] R. S. Chaudhary and A. Singh, "Technical note: Transpassive anodic dissolution of nickel in sulphuric acid," *Br. Corros. J.*, vol. 28, no. 3, pp. 227–230, 1993.
- [229] V. B. Singh and U. Arvind, "Active, passive and transpassive dissolution of a nickel base super alloy in concentrated acid mixture solution," *Mater. Corros.*, vol. 46, no. 10, pp. 590–594, 1995.
- [230] A. Jouanneau and M.-C. Petit, "Etude du degagement d'oxygene sur une electrode de nickel," *Electrochimica Acta*, vol. 15, no. 8, pp. 1325–1335, 1970.
- [231] X. L. An *et al.*, "Hall-Petch relationship and corrosion behavior of cold-rolled CoNiFe medium entropy alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 807, p. 151698, 2019.
- [232] M. E. Orazem *et al.*, "Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response.," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, 2013.
- [233] Z. Grubač, Ž. Petrović, J. Katić, M. Metikoš-Huković, and R. Babić, "The electrochemical behaviour of nanocrystalline nickel: A comparison with polycrystalline nickel under the same experimental condition," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 645, no. 2, pp. 87–93, 2010.
- [234] M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, "Constant-Phase-Element Behavior Caused by Coupled Resistivity and Permittivity Distributions in Films," *J Electrochem Soc*, vol. 158, no. 12, pp. C424–C428, 2011.
- [235] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, no. 1, pp. 275–295, 1984.
- [236] M. Pontinha, S. Faty, M. G. Walls, M. G. S. Ferreira, and M. Da Cunha Belo, "Electronic structure of anodic oxide films formed on cobalt by cyclic voltammetry," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 10, pp. 2971–2986, 2006.
- [237] K. Darowicki, S. Krakowiak, and P. Ślepski, "Selection of measurement frequency in Mott–Schottky analysis of passive layer on nickel," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 11, pp. 2204–2208, 2006.
- [238] M. Boinet, S. Maximovitch, F. Dalard, and O. de Bouvier, "Study of nickel passivation in a borate medium," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 19, pp. 4041–4046, 2003.
- [239] A. M. P. Simões, M. G. S. Ferreira, B. Rondot, and M. da C. Belo, "Study of Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel by Impedance Measurements and Photoelectrochemistry," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 1, p. 82, 1990.
- [240] A. Bai and C.-C. Hu, "Composition controlling of Co–Ni and Fe–Co alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 6, pp. 1335–1345, 2005.
- [241] I. Z. Rahman, M. V. Khaddem-Mousavi, A. A. Gandhi, T. F. Lynch, and M. A. Rahman, "Growth of Electrodeposited Ni-Co and Fe-Co Magnetic Films on Cu Substrates," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 61, pp. 523–528, 2007.
- [242] A. Karpuz, H. Kockar, and M. Alper, "Electrodeposited Co–Ni Films: Electrolyte pH—Property Relationships," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, no. 3, pp. 651–655, 2013.
- [243] Y. Li, H. Jiang, D. Wang, and H. Ge, "Effects of saccharin and cobalt concentration in electrolytic solution on microhardness of nanocrystalline Ni–Co alloys," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 20, pp. 4952–4956, 2008.
- [244] R. T. C. Choo, J. M. Toguri, A. M. El-Sherik, and U. Erb, "Mass transfer and electrocrystallization analyses of nanocrystalline nickel production by pulse plating," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, no. 4, pp. 384–403, 1995.
- [245] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, "Microstructural evolution during film growth," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 21, no. 5, pp. S117–S128, 2003.
- [246] C. Gu, J. Lian, J. He, Z. Jiang, and Q. Jiang, "High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 18–19, pp. 5413–5418, 2006.

- [247] R. Madhavan and S. Suwas, “Evolution of deformation texture and magnetic properties in a nanocrystalline nickel–20wt% cobalt alloy,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 378, pp. 239–245, 2015.
- [248] B. Y. C. Wu, C. A. Schuh, and P. J. Ferreira, “Nanostructured Ni-Co alloys with tailorable grain size and twin density,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, no. 7, pp. 1927–1936, 2005.
- [249] A. Karpuz, H. Kockar, and M. Alper, “The effect of different chemical compositions caused by the variation of deposition potential on properties of Ni–Co films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 8, pp. 3632–3635, 2011.
- [250] N. A. Pangarov, “Preferred orientations in electro-deposited metals,” *J. Electroanal. Chem. 1959*, vol. 9, no. 1, pp. 70–85, 1965.
- [251] Y. Chatillon, “Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustible de type PEM en empilement,” Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2013.

# ANNEXES

---

<b>ANNEXE A. Mécanisme de codéposition et impact des paramètres d'électrodéposition sur les caractéristiques microstructurales.....</b>	<b>190</b>
<b>ANNEXE B. Notions thermodynamiques et cinétiques de la corrosion .....</b>	<b>194</b>
<b>ANNEXE C. Notions de physique des semi-conducteurs.....</b>	<b>198</b>
<b>ANNEXE D. Eléments passifs de circuit électrique : R, L, C .....</b>	<b>202</b>
<b>ANNEXE E. Caractérisation microstructurale des échantillons modèles riches nickel .....</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXE F. Courbes de polarisation potentiodynamique .....</b>	<b>208</b>
<b>ANNEXE G. Courbes d'impédance .....</b>	<b>212</b>

# ANNEXE A.

## Mécanisme de codéposition et impact des paramètres d'électrodéposition sur les caractéristiques microstructurales

Le cobalt, métal le moins noble, se dépose préférentiellement au nickel. Karpuz et al. [35] ont observé la déposition des deux métaux individuellement par voltampérométrie cyclique (Fig. A.1). Une faible activité cathodique est observée dans le bain de nickel (courbe noire), par rapport au bain de cobalt (courbe grise). De plus, le courant anodique est presque nul pour le nickel, tandis qu'un large pic est observé pour le cobalt, qui traduit sa dissolution après avoir été déposé. La densité de courant d'échange élevée du cobalt pour un faible potentiel expliquerait la codéposition normale [51].

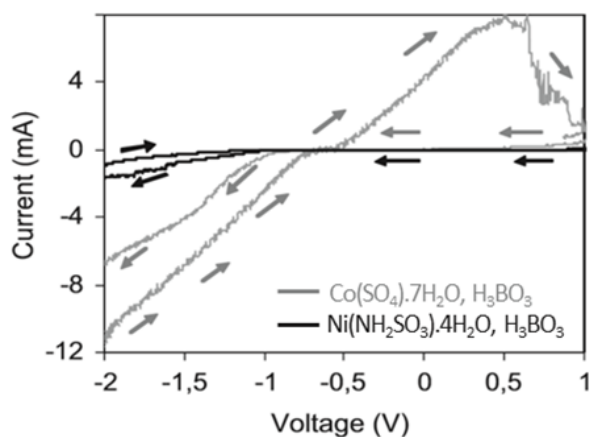


Fig. A.1 : Courbes de voltampérométrie cyclique réalisées pour un électrolyte avec du sulfamate de nickel (courbe noire), et pour un électrolyte contenant du sulfate de cobalt (courbe grise). Les flèches indiquent le sens du balayage en potentiels. [35]

Le mécanisme d'électrodéposition [240] est décrit par les équations (A.1) à (A.5) et la Fig. A.2. Lors du processus de déposition, la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) provoque la formation d'anions OH<sup>-</sup>. L'augmentation du pH qui en résulte permet l'hydrolyse des cations métalliques.



Les cations monohydroxydes métalliques (A.3) se forment donc et viennent s'adsorber sur le substrat cathodique (A.4). Le cobalt, dont le potentiel standard est le plus bas, est ainsi préférentiellement déposé, et fait obstacle à la déposition du nickel [51].



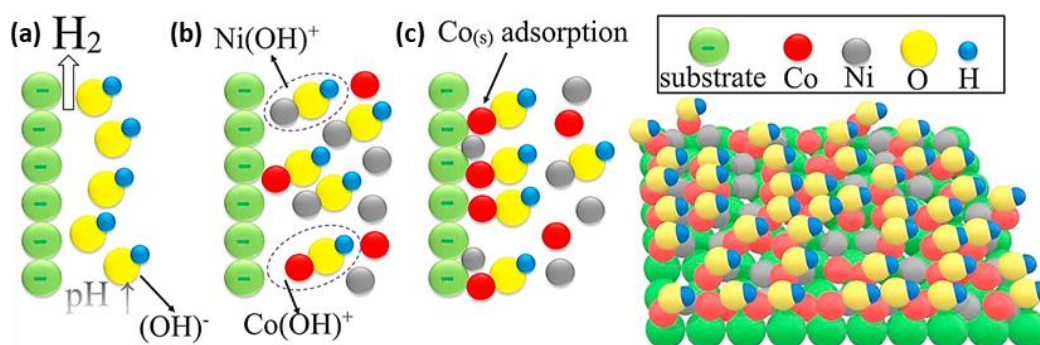


Fig. A.2 : Mécanisme de codéposition du nickel et du cobalt d'après le modèle d'adsorption des monohydroxydes métalliques  $M(OH)^+$  ( $M = Co, Ni$ ) : (a) augmentation du pH à proximité de la cathode, du fait de hydrolyse de l'eau et de la consommation d'ions  $H^+$ , (b) formations des  $M(OH)^+$ , (c) adsorption préférentielle des ions  $Co(OH)^+$  par rapport aux ions  $Ni(OH)^+$  conduisant à une déposition préférentielle du cobalt, et résultat de la codéposition anormale en vue 3D. [22]

Lors de la synthèse du dépôt, le mécanisme d'électrocristallisation met en jeu les processus de nucléation et de croissance, en concurrence l'un l'autre. Ces processus peuvent directement être contrôlés en jouant sur les principaux paramètres opérationnels (recensés dans le Tableau A-1) liés à l'électrolyte, aux électrodes et aux commandes électriques [54]. Les paramètres sont nombreux et peuvent influencer sur la composition et les caractéristiques microstructurales du matériau [22], [53], [241]. Ainsi, de multiples types de revêtements peuvent être réalisés, comme les dépôts nanostructurés, texturés, multicouches, autolubrifiants, superhydrophobiques, composites, etc.

Tableau A-1 : Paramètres qui conditionnent les caractéristiques des matériaux électrodéposés.

Electrolyte	Electrodes	Paramètres électriques
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentrations</li> <li>• Ratio entre les sels</li> <li>• Pureté</li> <li>• pH</li> <li>• Additifs</li> <li>• Température</li> <li>• Agitation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nature du substrat (cathode)</li> <li>• Préparation du substrat</li> <li>• Evolution surfacique du substrat</li> <li>• Nature des anodes</li> <li>• Pureté</li> <li>• Réactions parasites</li> <li>• Distances inter-électrodes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Densité de courant</li> <li>• Méthode d'application directe ou pulsée (fréquence, cycle ...)</li> <li>• Surtension</li> </ul>

## 1. Influence sur la composition

La maîtrise de la composition de revêtement requiert le contrôle de la codéposition anormale. Chung et al. [51] observent que la densité de courant est un facteur clé. Plus celle-ci est élevée, plus la quantité de cobalt déposée est faible, pour un même ratio  $Ni^{2+}/Co^{2+}$  présent initialement dans l'électrolyte. Cet effet se vérifie quel que soit le type de bain utilisé, d'après les travaux de Hansal et al. [47]. Toutefois, la Fig. A.3 indique qu'à densité de courant égale, le taux de cobalt est dépendant de la nature des espèces utilisées pour le bain électrolytique. Le pH a également un impact, étant donné que le taux de nickel est plus élevé avec l'augmentation du pH [242]. De plus, Li et al. [243] montrent que le taux de saccharine peut aussi encourager la déposition du nickel au détriment de celle du cobalt.

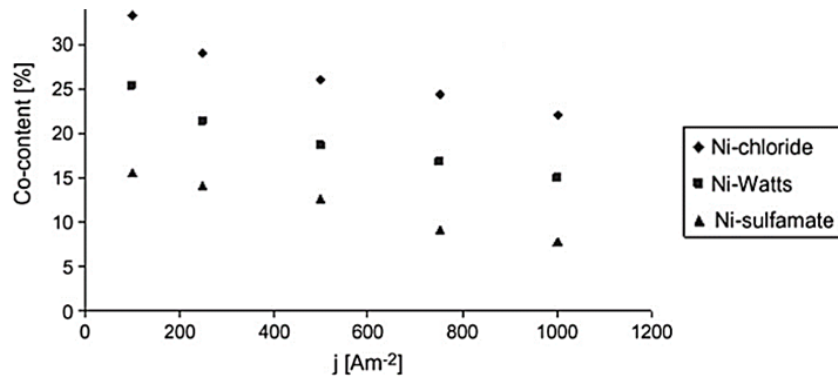


Fig. A.3 : Composition de revêtements Ni-Co en fonction de la densité de courant (j) pour trois types de bains. [47]

Pour contrecarrer la codéposition anormale, la méthode par courant pulsé avec inversion de polarité est efficace. La technique permet de faire varier le potentiel pour appliquer alternativement un courant cathodique et un courant anodique au substrat. Bai et al. [240] démontrent que les périodes de dissolution anodique permettent de retirer les hydroxydes de cobalt adsorbés. Après quoi, l'optimisation du potentiel et de la durée des périodes cathodiques permet de maîtriser le taux de nickel.

## 2. Influence sur la structure cristalline

La nature des espèces fournissant les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  ainsi que le pH du bain sont également des facteurs qui influencent la structure cristalline. Par exemple, Myung et al. [49] observent une région mixte (FCC + HC) étroite entre 72 et 78 %m Co pour des alliages Ni-Co électrodéposés à partir d'un bain de chlorures à pH 3. Ils précisent l'influence du pH d'après des travaux antérieurs : à pH 6, la zone mixte est étendue entre 70 et 100 %m Co tandis que pour un pH plus acide (pH 1.2), aucune phase hexagonale n'est détectée dans l'étude, quelle que soit la composition de l'alliage.

## 3. Influence sur la taille de grains

Les conditions appropriées à la synthèse d'un revêtement nanocristallin sont [244] :

- un transfert de charges élevé,
- une importante population d'ions en mesure d'être adsorbés,
- une faible mobilité de ces ions à la surface de la cathode.

Ainsi, la formation de nouveaux cristaux est encouragée, et leur croissance est limitée. Le premier point nécessite une forte surtension négative, soit une grande densité de courant cathodique plus facile à imposer par électrodéposition pulsée [46], [47]. Pour satisfaire le dernier point, il faut inhiber la diffusion des ions adsorbés en surface, ce qui requiert l'introduction d'additifs dans le bain. En étant préférentiellement adsorbés, ces espèces réduisent la surface disponible pour la diffusion [53]. Les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  forment de nouveaux germes cristallins, plutôt que de participer à la croissance des cristaux préexistants [245]. La saccharine est souvent employée pour aboutir à des revêtements base nickel avec une taille de grains nanométrique [48], [246], [247]. Elle favorise aussi la production de macles [248].



La taille de grains est aussi affectée par le type de bain. Karpuz et al. [35] ont réalisé une gamme d'alliages contenant entre 0 80 %m Co avec un bain contenant une concentration fixe de sulfamate de nickel et une concentration variable de sulfate de cobalt (Fig. A.4(a)). La taille de grains est stable, entre 14 nm et 18 nm. D'autres études similaires présentent une taille de grains entre 10 et 23 nm, stable sur une large gamme de compositions [34], [68], [249]. D'autre part, la Fig. A.4(b) montre la taille de grains d'alliages Ni-Co élaborés en bain de chlorures [49]. Les grains sont plus grands d'un ordre de grandeur (autour de 140 nm) sur la gamme CFC, tandis qu'en zone mixte la taille de grains décroît jusqu'à 50 nm.

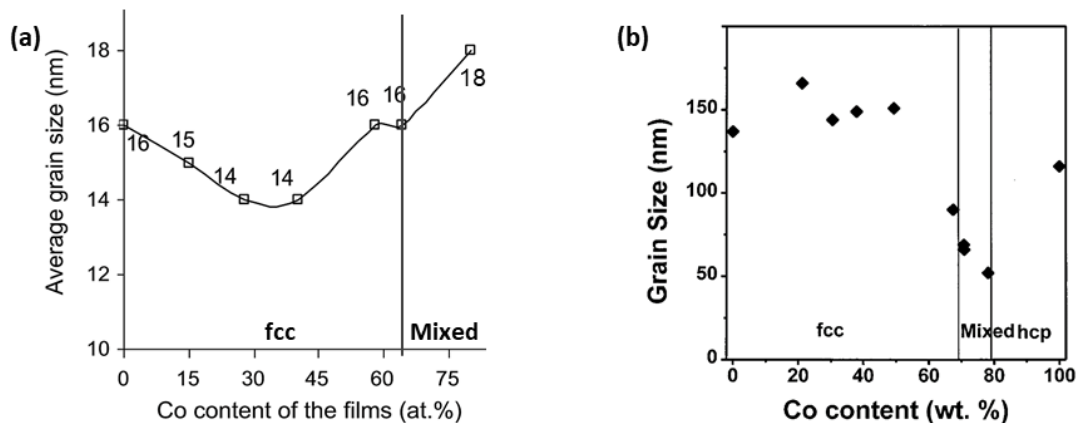


Fig. A.4 : Impact du taux de cobalt sur la taille de grains pour des alliages Ni-Co électrodéposés à partir de bains électrolytiques (a)  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{CoSO}_4$  (pH 2.8) (-1.9 V vs ECS) [35], et (b)  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  (pH 3) (10 mA/cm<sup>2</sup>) [49].

La taille de grains, et la nature des joints, sont donc dépendantes des paramètres électriques et de la composition chimique du bain, mais peuvent aussi être influencées par la nature du substrat [242] et par la température du bain [241] dont l'augmentation favorise une plus grande taille de grains.

#### 4. Influence sur la texture cristallographique

L'orientation cristallographique des grains peut être maîtrisée en choisissant de façon judicieuse le substrat et les conditions de dépôt. Pangarov [250] indique qu'un *mismatch* n'excédant pas 15 % entre les réseaux cristallographiques du substrat et du dépôt, permet une influence par épitaxie de la texture du premier sur celle du second lors des premiers stades de la déposition. Cette texture initiale n'excède généralement pas 1 μm d'épaisseur [54]. D'autre part, la texture peut dépendre des paramètres d'élaboration [250]. Les plans denses du dépôt ((111) et (0001) pour les arrangements CFC et HC, respectivement) ont tendance à s'aligner parallèlement au substrat lorsqu'une température élevée est associée à une faible densité de courant. A l'inverse, si la température est faible et que le courant est important, les atomes s'arrangent de façon à aligner les directions denses (contenues dans les plans denses) perpendiculairement au substrat (cela revient à aligner parallèlement au substrat les plans (110) et  $(11\bar{2}0)$  pour les arrangements CFC et HC, respectivement). Cependant, ces conclusions souffrent de beaucoup d'exceptions, la littérature fournissant des données contradictoires [250].

# ANNEXE B. Notions thermodynamiques et cinétiques de la corrosion

L'analyse thermodynamique détermine la propension d'un métal à la corrosion, en fonction des conditions environnementales. Afin de déterminer le taux de corrosion, la réaction électrochimique doit être cinétiquement examinée.

## 1. Considération thermodynamique des réactions de corrosion

La corrosion est un processus électrochimique hors équilibre qui se produit le plus souvent en circuit ouvert, c'est-à-dire sans qu'un courant électrique ne soit appliqué. La réaction électrochimique est contrôlée thermodynamiquement par le rapport de l'énergie interne des réactifs sur l'énergie d'activation  $\Delta G$  nécessaire. Cette dernière dépend de facteurs tels que le potentiel chimique, l'activité et la température [1]. La Fig. B.1 indique que les métaux tendent à diminuer leur énergie libre (ou enthalpie libre)  $G_M$  pour atteindre un état plus stable  $G_S$  (forme oxydée).

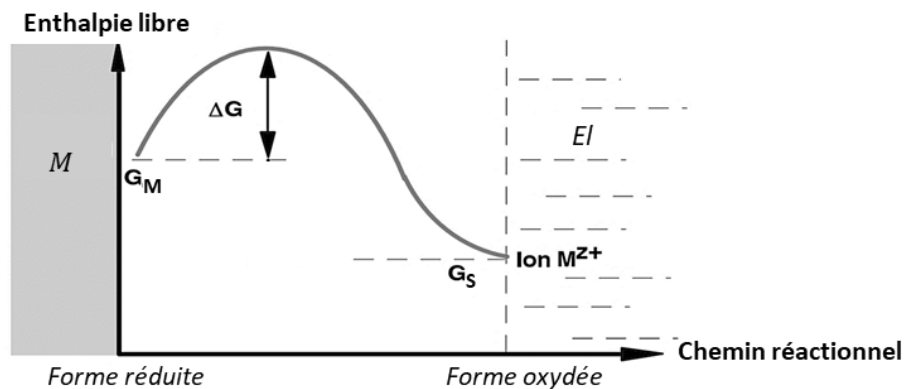
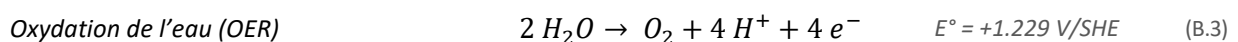
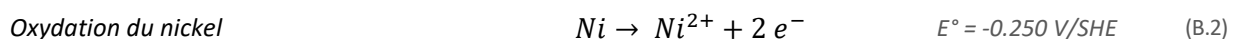
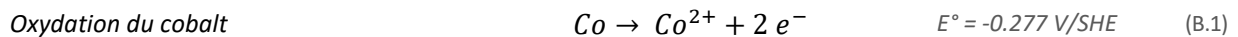


Fig. B.1 : Description de l'énergie d'activation nécessaire à une réaction de transfert de charge à l'interface M/EI. [8]

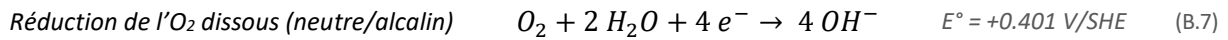
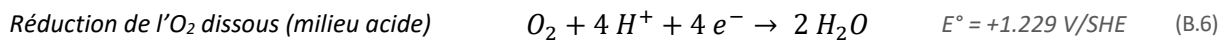
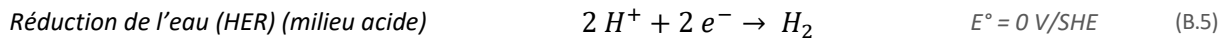
La réaction de corrosion est celle d'une pile électrochimique : des électrons sont libérés à l'anode et conduits jusqu'à la cathode où ils sont consommés. La réaction partielle anodique consiste en une oxydation/dissolution du matériau ou une oxydation du milieu. Par exemple :



La dissolution entraîne une concentration croissante de cations métalliques dans l'électrolyte. Leur hydrolyse provoque une acidification locale. Dans le cas du nickel, il arrive :

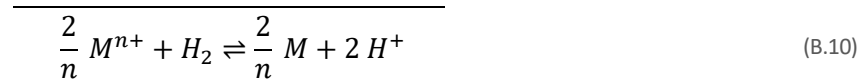


En situation de corrosion, on omet la réduction d'ions  $M^{n+}$  et on considère que les réactions partielles cathodiques concernent toujours la réduction d'une espèce en solution. Par exemple :



Dans tous les cas, le transfert d'électrons vers un oxydant en solution mène à une augmentation du pH, soit par consommation de protons, soit par la production d'ions hydroxyde.

Considérons une réaction d'électrode (B.10) à l'équilibre.



En considérant l'enthalpie libre de la réaction  $\Delta G = -nFE$  (égale au travail électrique que la pile électrochimique peut fournir), la relation de Nernst peut être déduite :

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \left( \frac{(a_{H_2})(a_{M^{n+}})^{2/n}}{(a_{H^+})^2 (a_M)^{2/n}} \right) \quad (\text{B.11})$$

Par définition, l'activité des atomes au sein du métal vaut  $a_M = 1$ . Si aucun ion métallique n'est initialement présent en solution ( $\log(a_{M^{n+}}) \rightarrow -\infty$ ), une dissolution métallique est inévitable pour permettre l'établissement d'un potentiel fini [8]. Expérimentalement, un potentiel d'électrode est mesuré par rapport à une électrode de référence donnée. Il s'agit donc toujours d'une valeur relative.

## 2. Approche cinétique des réactions de corrosion

Lorsque de telles réactions de corrosion sont en jeu, un courant faradique (courant de transfert de charge) traverse la double couche. Une densité de courant anodique  $J_a$  est causée par la réaction d'oxydation et une densité de courant cathodique  $J_c$  due à la réaction de réduction. A l'équilibre :

$$J_a = -J_c = J_{corr} \quad (\text{B.12})$$

Par convention, le courant anodique est positif et le courant cathodique est négatif. Les taux des réactions d'oxydation et de réduction sont égaux à l'équilibre. Cette valeur est appelé densité de courant de corrosion  $J_{corr}$ , et le potentiel correspondant est nommé potentiel de corrosion  $E_{corr}$ .

La loi de Faraday (B.13) indique que le courant est proportionnel à la vitesse  $v$  de la réaction de  $n_i$  moles, mettant en jeu  $n$  électrons, ayant lieu à une interface  $M/El$ .

$$I = \frac{dQ}{dt} = n F \frac{dn_i}{dt} = n F v \quad (\text{B.13})$$

Avec  $Q$  la charge électrique et  $F = 96485 \text{ C/mol}$ , la constante de Faraday.

L'équation de Butler-Volmer établit la relation entre la densité de courant et le potentiel appliqué. Les hypothèses de base sont les suivantes : la corrosion est uniforme, l'électrolyte est un bon conducteur, les concentrations à proximité de l'électrode sont les mêmes que dans le reste de la solution et le transfert de charge à l'interface constitue l'étape limitante des réactions d'électrode. Les phénomènes de transport de matière contrôlés par la diffusion ne doivent pas être cinétiquement limitants, ce qui suggère, du point de vue expérimental, une agitation de l'électrolyte.

Reprenons le cas d'une électrode mixte où  $M$  se corrode en milieu acide selon la réaction (B.10). Les cinétiques des deux réactions partielles sont supposées indépendantes. Ces réactions se produisent simultanément en impliquant une densité de courant anodique  $J_{a,M}$  liée à l'oxydation de  $M$  et une densité de courant cathodique  $J_{c,H^+}$  propre à la réduction des ions  $H^+$ . La densité de courant globale est égale à la somme des densités de courants partiels :

$$J = J_{a,M} + J_{c,H^+} = n F v_{a,M} - n F v_{c,H^+} \quad (\text{B.14})$$

Les vitesses sont proportionnelles aux concentrations  $c$  des réactifs et suivent une loi d'Arrhenius.

$$v_{a,M} = k'_a \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (\text{B.15})$$

$$v_{c,H^+} = k'_c c_{H^+} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad (\text{B.16})$$

Avec  $k'_a$  et  $k'_c$  des constantes. Les enthalpies libres d'activation des réactions partielles anodique  $\Delta G_a^*$  et cathodique  $\Delta G_c^*$  sont linéairement liées à la différence de potentiel  $\Delta\varphi$  à travers la double couche. Elles se composent d'une enthalpie libre d'activation chimique  $\Delta G_{chim}^*$  (indépendante du potentiel), et font intervenir le paramètre adimensionnel  $\alpha$  appelé coefficient de symétrie de transfert de charges. Celui-ci est compris entre 0 et 1 et indique la longueur du chemin réactionnel entre le maximum énergétique à franchir et le niveau d'énergie du produit final (Fig. B.1).

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a,chim}^* - \alpha F \Delta\varphi = \Delta G_{a,chim}^* - \alpha n F (E - cste) \quad (\text{B.17})$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c,chim}^* + (1 - \alpha) F \Delta\varphi = \Delta G_{c,chim}^* + (1 - \alpha) n F (E - cste) \quad (\text{B.18})$$

Expérimentalement, une électrode de référence est utilisée pour mesurer le potentiel à l'électrode de travail  $E = \Delta\varphi + cste$ . Dès lors, la densité de courant anodique  $J_{a,M}$  s'écrit :

$$J_{a,M} = n F k'_a \exp\left(-\frac{(\Delta G_{a,chim}^* + \alpha n F cste)}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E\right) \quad (\text{B.19})$$

$$J_{a,M} = n F k_a \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E\right) \quad (\text{B.20})$$

Et par analogie, la densité de courant cathodique  $J_{c,H^+}$  vaut :

$$J_{c,H^+} = n F c_{H^+} k_c \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} E\right) \quad (\text{B.21})$$

A l'équilibre ( $E = E_{corr}$ ),  $J = 0$ , ce qui induit un courant de corrosion  $J_{corr}$  égal à :

$$J_{corr} = J_{a,M,corr} = -J_{c,H^+,corr} \quad (B.22)$$

$$J_{corr} = n F k_a \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{corr}\right) = n F c_{H^+} k_c \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E_{corr}\right) \quad (B.23)$$

Finalement, l'équation de Butler-Volmer (B.24) rassemble les composantes anodique et cathodique, et fait intervenir  $J_{corr}$ .

$$J = J_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E - E_{corr}\right) - J_{corr} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E - E_{corr}\right) \quad (B.24)$$

La loi de Tafel permet de simplifier l'équation de Butler-Volmer en fonction de la surtension appliquée  $\eta = E - E_{corr}$ . On définit les coefficients de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$ , qui dépendent du mécanisme des réactions d'électrode [7] :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (B.25)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) n F} \quad (B.26)$$

L'équation de Butler-Volmer s'exprime donc plus simplement :

$$J = J_{corr} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - J_{corr} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (B.27)$$

Pour des surtensions plus importantes ( $\eta \gg RT/F \approx 25$  mV selon [251],  $\eta > 50-100$  mV selon [7]), l'un des termes devient négligeable. Si l'on considère une surtension anodique :

$$J = J_{a,M} = J_{corr} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (B.28)$$

Ainsi, le coefficient de Tafel anodique est égal à :

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln J} \quad (B.29)$$

Et par analogie, le coefficient de Tafel cathodique vaut :

$$\beta_c = -\frac{dE}{d \ln |J|} \quad (B.30)$$

Une représentation logarithmique du courant permet de visualiser la relation linéaire qui existe avec le potentiel. L'extrapolation des droites de Tafel permet la déduction de  $J_{corr}$ , puisque l'intersection des deux droites s'effectue au point de coordonnées ( $J_{corr}$  ;  $E_{corr}$ ). L'extrapolation de la droite cathodique est préférable car elle ne donne pas lieu à la dissolution de l'échantillon [7]. La loi de Tafel ne prend pas en compte la chute ohmique entre l'électrode métallique et l'électrode de référence, or celle-ci est d'autant plus importante que la densité de courant est grande. La droite de Tafel doit donc constituer une tangente à la courbe de polarisation qui ne soit ni trop éloignée, ni trop proche, de  $E_{corr}$ .

## ANNEXE C. Notions de physique des semi-conducteurs

La différence de comportement entre électrodes métallique et semi-conductrice est liée à la structure électronique. Selon la théorie des bandes, les électrons peuvent être présents sur certains niveaux énergétiques, et sont interdits sur d'autres. Les niveaux autorisés ont des valeurs discrètes pour un atome isolé. Pour un solide polyatomique, ces niveaux s'accumulent et forment un continuum qui définit la gamme énergétique autorisée. On distingue la bande de valence avec les électrons qui assurent la cohésion de la matière, à la bande de conduction qui, si elle accueille des électrons, permet un comportement conducteur. Schématiquement, on explique les différences de comportement électrique entre des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants à travers la Fig. C.1.

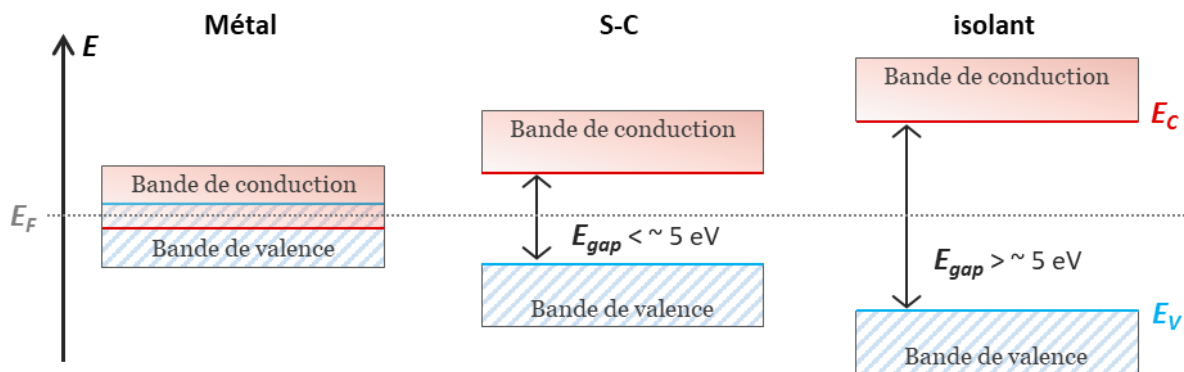


Fig. C.1 : Représentation des bandes énergétiques pour un métal, un semi-conducteur (S-C) et un isolant.

Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est le niveau énergétique pour lequel la probabilité d'occupation est de 0.5 à une température supérieure au zéro absolu [118].

- Dans le cas d'un métal,  $E_F$  se situe dans la bande de conduction. Les deux bandes se chevauchent, expliquant le caractère conducteur d'un matériau métallique lorsqu'un champ électrique est appliqué.

Concernant les matériaux semi-conducteur et isolant, une bande interdite (ou gap) existe entre  $E_V$  (le niveau d'énergie le plus haut de la bande de valence totalement occupée à 0 K) et  $E_C$  (le niveau d'énergie inoccupé le plus bas de la bande de conduction).

- Dans le cas d'un isolant, le gap est trop important pour qu'un électron puisse atteindre la bande de conduction.
- La conduction électronique d'un semi-conducteur intrinsèque est possible et dépend de la température. Le gap n'excédant pas 5 eV, un faible apport d'énergie (thermique, électrochimique) peut suffire à faire passer un électron à la bande de conduction, compensé par la charge positive (trou) dans la bande de valence (Fig. C.2(a)).

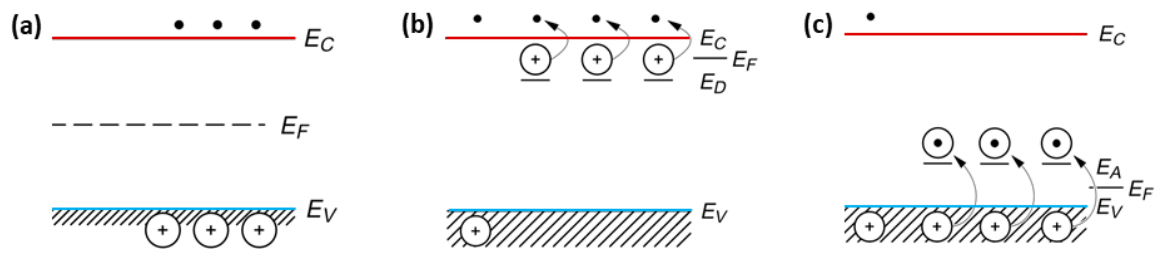


Fig. C.2 : Schémas des niveaux d'énergie (a) d'un S-C intrinsèque, (b) d'un S-C de type n et (c) d'un S-C de type p. [118]

Les électrons et les trous sont les porteurs de charge qui assurent la conduction électronique. Celle-ci est favorisée par une action de dopage, soit l'apport en faible quantité d'atomes de valence différente<sup>10</sup>. On distingue deux types : type n et type p, respectivement illustrés en Fig. C.2(b) et (c).

- Le dopage de type n est réalisé en introduisant des atomes de valence plus élevée, ce qui permet la création de niveaux occupés ( $E_D$ ) dans la bande interdite, à proximité de la bande de conduction. Quand  $T > 0$  K, les électrons introduits peuvent atteindre la bande de conduction sous l'effet de l'excitation thermique. La charge de ces électrons libres est compensée par la charge positive des atomes dopants donneurs ionisés, sans introduire de trous dans la bande de valence. Le niveau de Fermi  $E_F$  est déplacé vers une énergie proche de  $E_C$ . Les électrons sont les porteurs de charges majoritaires pour un semi-conducteur de type n, caractérisé par sa densité de donneurs  $N_D$ .
- Dans le cas du dopage de type p, des atomes de valence inférieure introduisent des niveaux inoccupés ( $E_A$ ) dans le gap, avec une énergie proche de la bande de valence. Les atomes dopants accepteurs vont s'ioniser en recevant des électrons provenant de la bande de valence, et des trous vont être créés. Le niveau de Fermi est alors proche de  $E_V$ . Les porteurs de charges majoritaires pour un semi-conducteur de type p, caractérisé par sa densité d'accepteurs  $N_A$ , sont les trous.

Lorsqu'un métal passif est immergé, on considère non plus une interface  $M/El$ , mais une interface  $FP/El$ . Le potentiel du film passif est défini par le niveau de Fermi, et le potentiel de l'électrolyte est déterminé par le potentiel du couple redox en solution ( $E_{redox}$ ). Contrairement à une électrode métallique, la charge est répartie dans une couche de plusieurs nanomètres dans l'électrode semi-conductrice, appelée région de charge d'espace. La majeure partie de la variation du potentiel à l'interface à lieu dans la région de charge d'espace [208].

Pour un semi-conducteur de type n, on a en général  $E_F > E_{redox}$ . Pour atteindre un état d'équilibre, électrochimique ( $E_F = E_{redox}$ ), un transfert des électrons depuis le semi-conducteur vers un oxydant en solution intervient. La région de charge d'espace est alors affiliée à une charge positive, il s'agit d'une zone de déplétion en porteurs de charge (électrons).

<sup>10</sup> L'exemple communément donné concerne le dopage du Si, élément du groupe IV dont le  $E_{gap} = 1.12$  eV. L'ajout de P (groupe V) produit un dopage type n alors que l'introduction d'Al (groupe III) aboutit à un dopage type p.



Le raisonnement inverse s'applique à un semi-conducteur de type p :  $E_F$  est généralement inférieur à  $E_{redox}$ , la région de charge d'espace est négative, et il existe aussi une zone de déplétion (en trous).

La variation du potentiel conduit donc à une modification des niveaux d'énergie. Les niveaux  $E_C$  et  $E_V$  évoluent de la même façon que  $E_F$  à l'intérieur du semi-conducteur, mais ne sont pas impactés au niveau de la zone de déplétion [118]. Dans les deux cas, il y a une courbure des bandes de conduction et de valence au niveau de la région de charge d'espace. Il s'agit d'une courbure ascendante pour un semi-conducteur type n, et descendante pour un semi-conducteur type p (Fig. C.3).

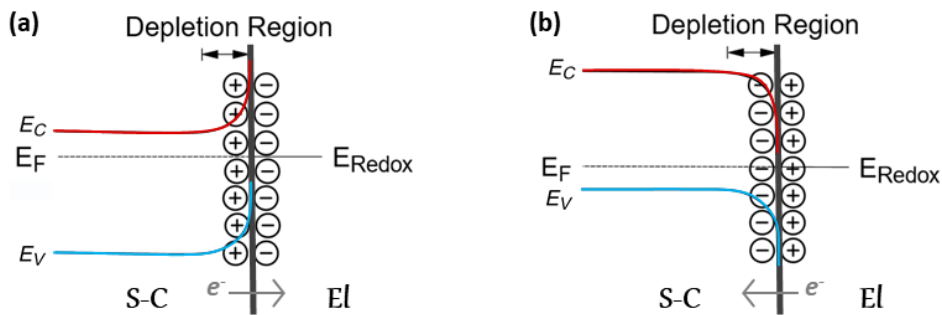


Fig. C.3 : Schémas de courbure de bande à l'interface S-C/El en circuit ouvert pour un S-C (a) de type n et (b) de type p. [118]

L'application d'une différence de potentiel entre le semi-conducteur et l'électrolyte produit de nouveau un décalage entre  $E_F$  et  $E_{redox}$  [115]. La courbure de bande est alors dépendante du potentiel. Lorsqu'un potentiel particulier est appliqué, à savoir le potentiel de bande plate  $E_{FB}$ , les niveaux  $E_F$  et  $E_{redox}$  sont à des énergies telles qu'il n'y a plus de courbure de bande, et donc plus de déplétion de charge (Fig. C.4(a)). Il y a autant d'électrons retirés et injectés dans le semi-conducteur [208].

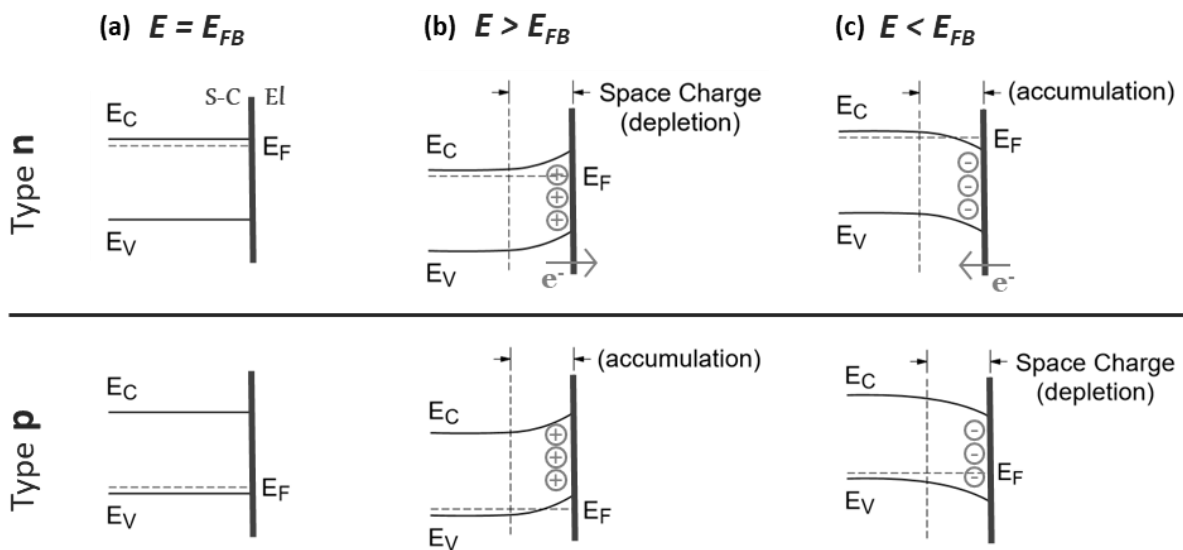


Fig. C.4 : Diagrammes schématiques de courbure de bande à l'interface S-C/El pour un S-C de type n et un S-C de type p lorsqu'une polarisation  $E$  est imposée (a) égale à  $E_{FB}$ , (b) supérieure à  $E_{FB}$  et (c) inférieure à  $E_{FB}$ . [118]

Lorsqu'un potentiel  $E > E_{FB}$  est appliqué,  $E_F$  diminue. Cela induit des courbures de bandes ascendantes (Fig. C.4(b)). Pour un semi-conducteur de type n, il y a création d'une zone de déplétion en porteurs majoritaires. Au contraire, pour un semi-conducteur de type p, la région de charge d'espace subit une accumulation de porteurs majoritaires.

Inversement, l'application d'un potentiel  $E < E_{FB}$  implique une augmentation de  $E_F$ , et des courbures descendantes (Fig. C.4(c)). Une zone d'accumulation et une zone de déplétion sont respectivement créées pour le semi-conducteur de type n et le semi-conducteur de type p.

Dans un dernier cas où le potentiel appliqué est tel que le niveau  $E_F$  est plus proche de la bande du porteur minoritaire que de la bande du porteur majoritaire, la région de charge d'espace subit une inversion : le porteur minoritaire dans le semi-conducteur devient majoritaire en surface.

Si une zone d'accumulation est mise en place, il y a excès de la charge majoritaire propre à chaque type de semi-conducteur, ce qui favorise une réaction de transfert de charge. Au contraire, si une zone de déplétion est créée, un processus de transfert d'électrons n'est pas encouragé.

Lorsque l'on considère un film passif, on considère un semi-conducteur très fin (de l'ordre de quelques empilements atomiques), avec beaucoup de défauts cristallins et une composition souvent non stœchiométrique. Il faut donc considérer un semi-conducteur particulier, très désordonné avec un ordre à courte distance seulement, ce qui rend complexe l'étude du film passif. Les lacunes ou les interstitiels présents dans le film, comme son état de surface, peuvent introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite, ce qui influence les propriétés électriques de l'interface FP/EI [208].

## ANNEXE D. Éléments passifs de circuit électrique : R, L, C

L'impédance  $Z(\omega)$  s'exprime comme le rapport de la perturbation en potentiel sur la réponse en courant. Elle peut être considérée comme l'équivalent en courant alternatif de la résistance ohmique en courant continu.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta J(\omega)} = |Z| \exp(j\varphi) = Z_{\text{Re}} + j Z_{\text{Im}} \quad (\text{D.1})$$

Pour des valeurs particulières  $|Z|$  et  $\varphi$ , l'impédance est celle d'un unique élément de circuit électrique, parmi les trois éléments passifs fréquents : la résistance, la capacité et l'inductance [7] :

- Le comportement d'un système auquel on impose une perturbation sinusoïdale en potentiel est celui d'une résistance idéale (en ohm) qui suit la loi d'Ohm ( $E = RI$ ), si :

$$\Delta I = \frac{\Delta E}{R} \quad (\text{D.2})$$

$$|Z| = R ; \varphi = 0 \quad (\text{D.3})$$

$$\mathbf{Z} = \mathbf{R} \quad (\text{D.4})$$

Les signaux du potentiel et du courant sont en phase, quelle que soit la fréquence. L'impédance d'un élément purement résistif ne contient pas de partie imaginaire.

- Lorsque deux milieux conducteurs (électrodes) sont séparés par un milieu diélectrique, on forme l'équivalent d'un condensateur. Le comportement est purement capacitif, si :

$$\Delta I = C \frac{d\Delta E}{dt} = C \frac{d(|\Delta E| \sin(\omega t))}{dt} = \omega C |\Delta E| \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (\text{D.5})$$

$$|Z| = \frac{1}{\omega C} ; \varphi = -\frac{\pi}{2} \quad (\text{D.6})$$

$$\mathbf{Z} = \frac{1}{\omega C} \exp\left(-\frac{j\pi}{2}\right) = \frac{1}{\omega C} \left[ \cos\left(\frac{-\pi}{2}\right) + j \sin\left(\frac{-\pi}{2}\right) \right] = \frac{-j}{\omega C} \quad (\text{D.7})$$

L'impédance d'un condensateur est négative et imaginaire. Son module augmente lorsque la fréquence baisse. La capacité s'exprime en farad. Le courant est déphasé de  $90^\circ$  en avance par rapport au potentiel.

- Enfin, le comportement est celui d'une inductance idéale, si :

$$\Delta I = \frac{1}{L} \int \Delta E dt \quad (\text{D.8})$$

$$|Z| = \omega L ; \varphi = \frac{\pi}{2} \quad (\text{D.9})$$

$$\mathbf{Z} = \mathbf{j\omega L} \quad (\text{D.10})$$

# ANNEXE E.

## Caractérisation microstructurale des échantillons modèles riches nickel

Ici, les caractérisations microstructurales des trois échantillons Ni, Ni-20Co et Ni-50Co modèles sont présentées. Les observations optiques des microstructures basaltiques obtenues suite à la fusion par induction et la coulée sous forme de barreaux sont d'abord montrées en Fig. E.1. Puis les caractéristiques EBSD - cartographies des orientations (IPF), cartographies des joints de grains et cartographies des dispersions d'orientations dans les grains (GOS) - sont exposées en Fig. E.2 et Fig. E.3, respectivement pour les échantillons déformés par laminage à froid (réduction de 86 %) et les échantillons recristallisés (850 °C pendant 225 min). Enfin, les données de texture - figures de pôles et cartographies des composantes de texture - sont indiquées pour les deux états métallurgiques en Fig. E.4 et Fig. E.5.

### 1. Echantillons modèles bruts de solidification

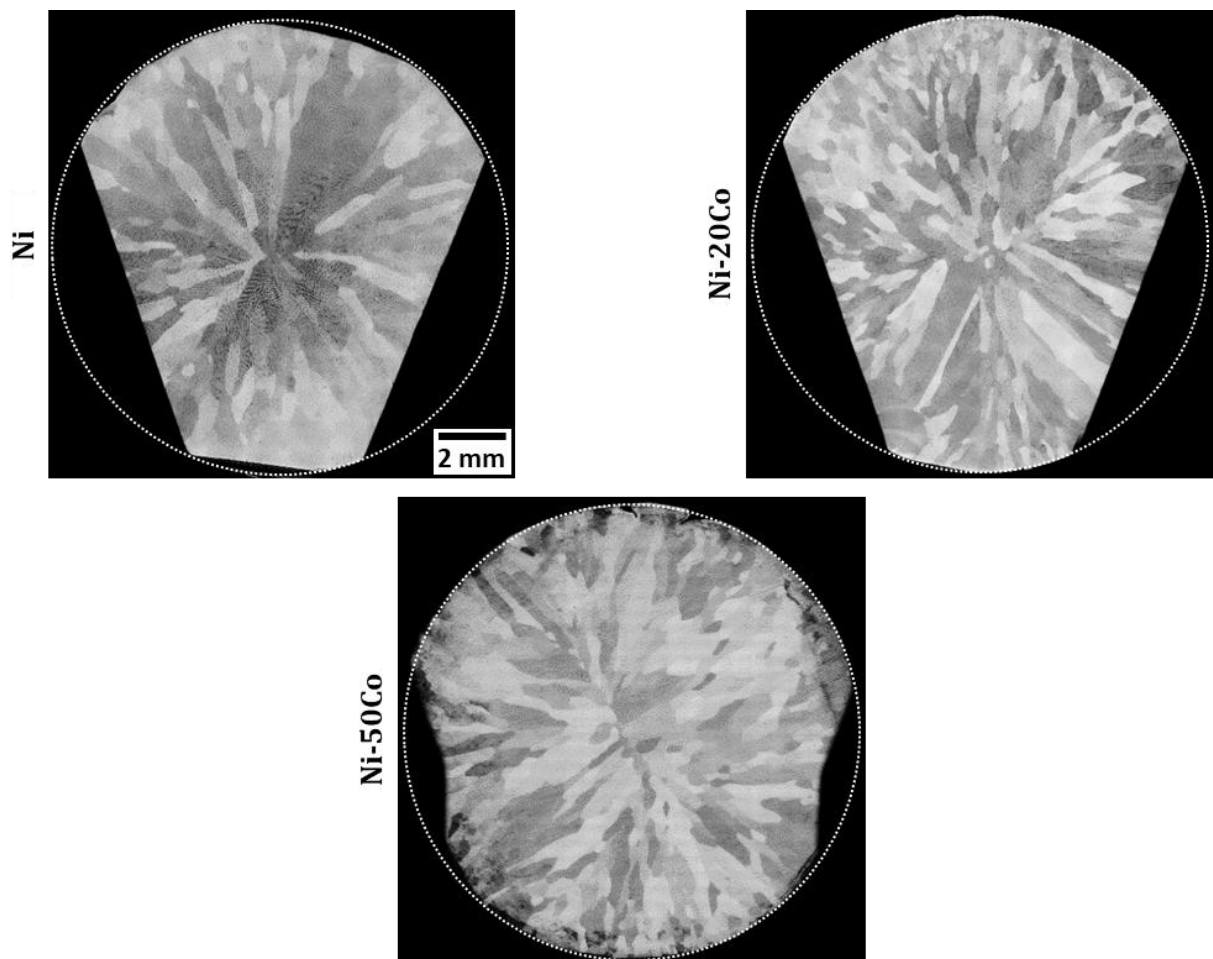


Fig. E.1 : Observations optiques des sections des barreaux bruts de solidification pour les compositions Ni, Ni-20Co et Ni-50Co, révélant une microstructure basaltique après attaque métallographique acide (réactif Marble).



## 2. Caractérisation EBSD générale des échantillons déformés

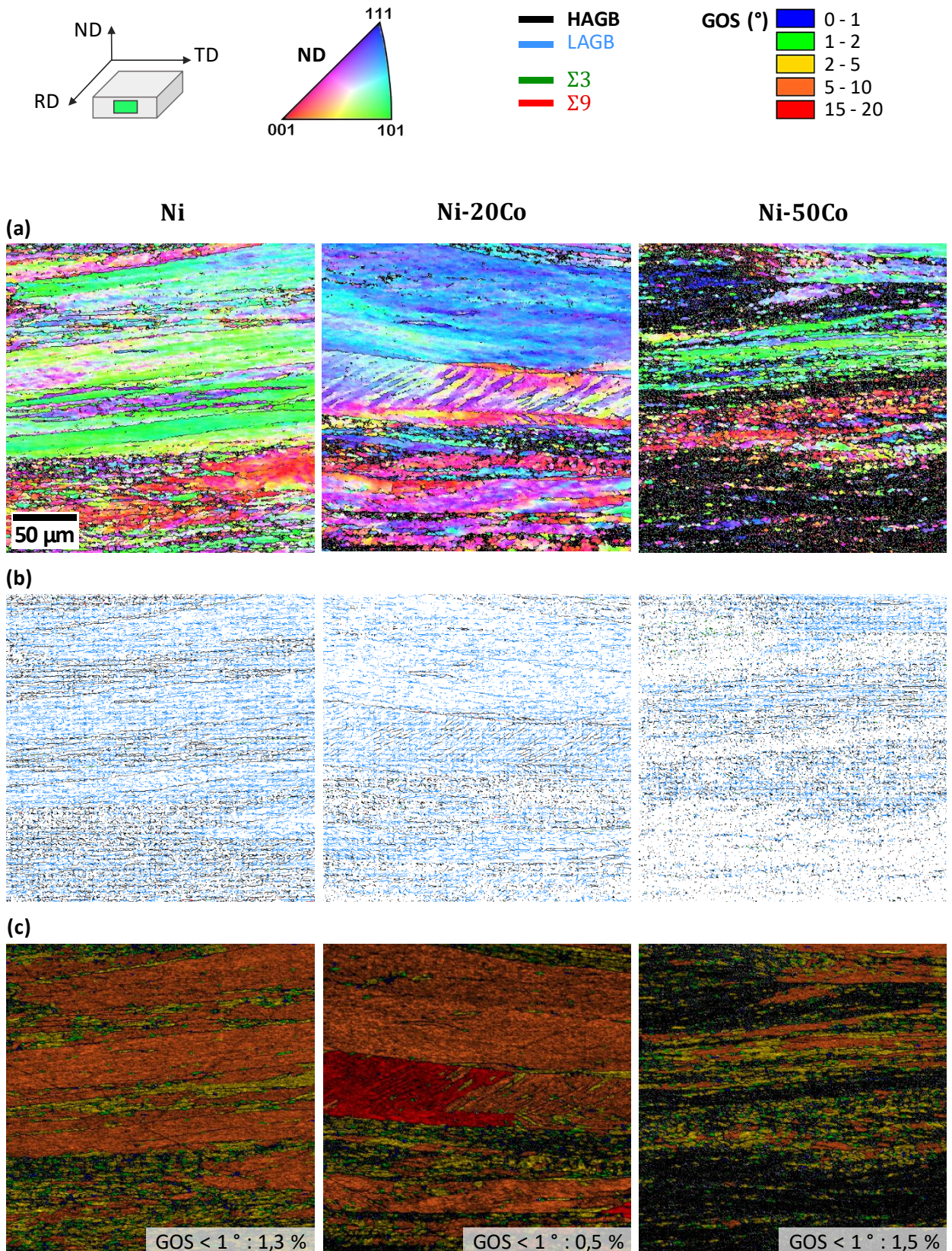


Fig. E.2 : Résultats EBSD des échantillons Ni, Ni-20Co et Ni-50Co à l'état déformé (après laminage à froid de 86 %) : (a) cartographies IPF, (b) cartographies des joints de grains, et (c) cartographies GOS. Les observations sont réalisées dans la section de l'échantillon (ND-TD).



### 3. Caractérisation EBSD générale des échantillons recristallisés

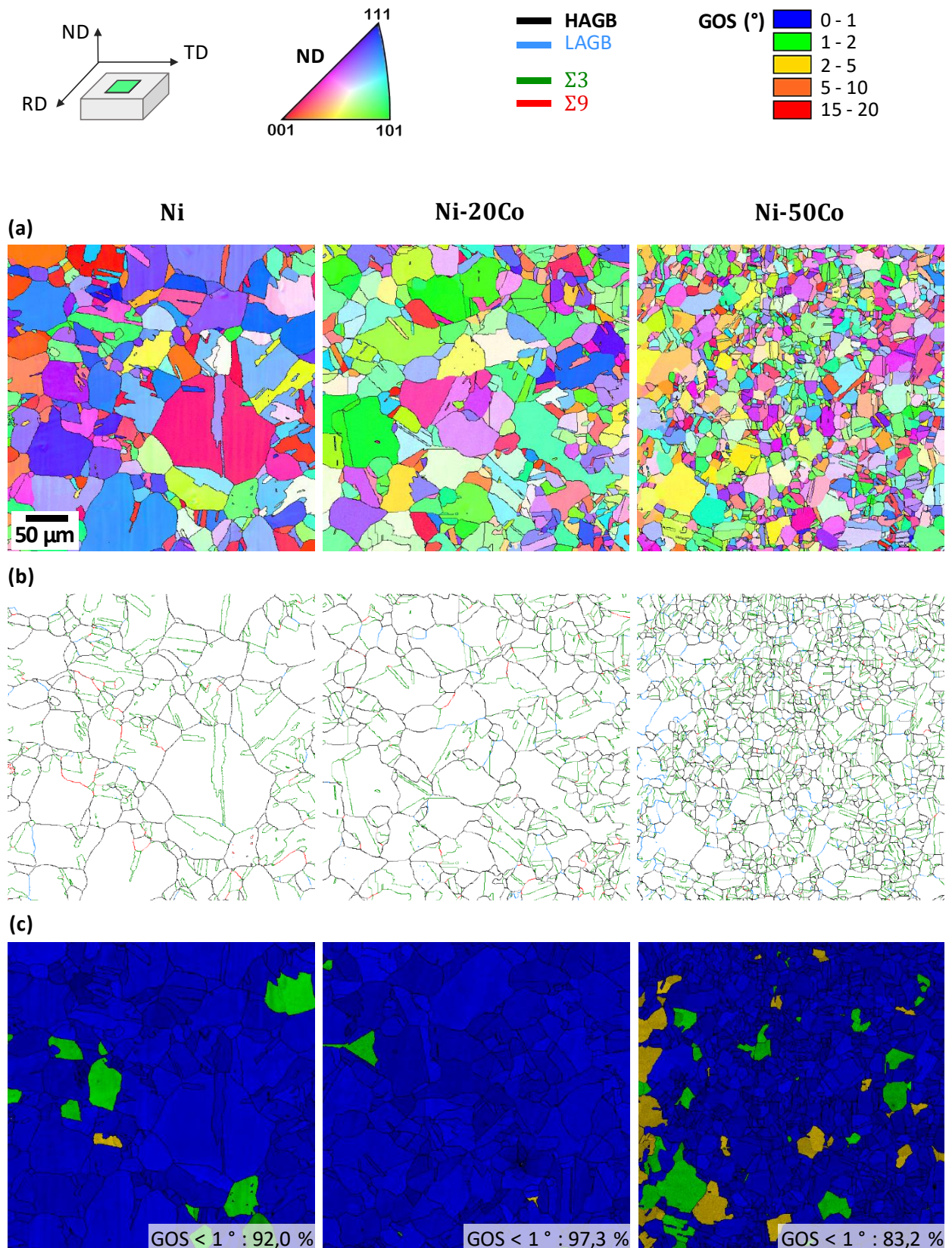
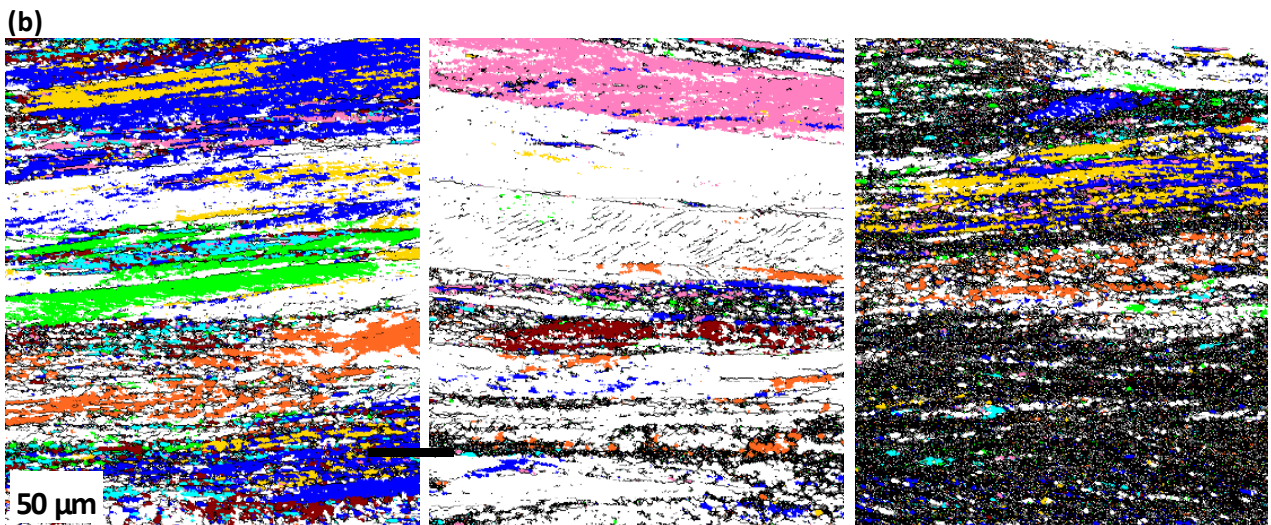
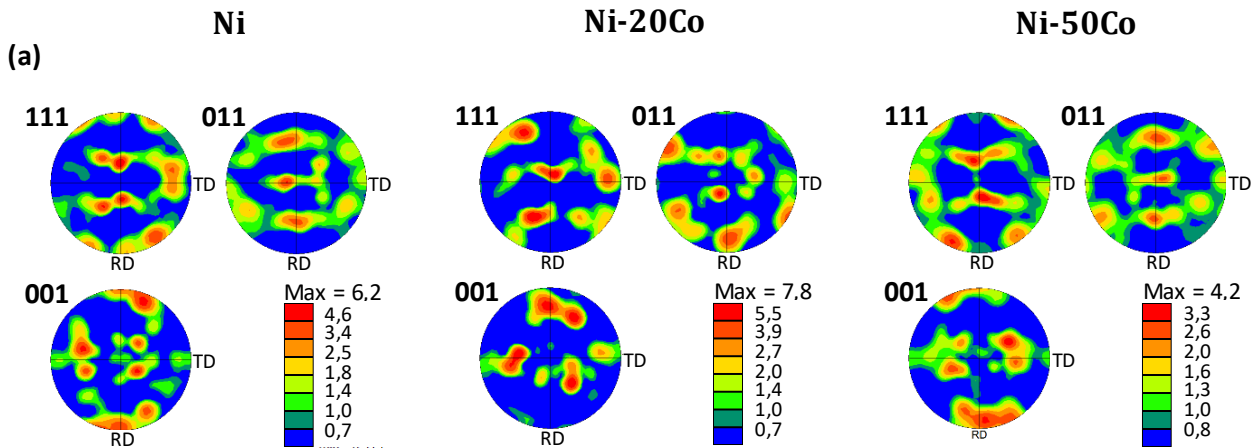


Fig. E.3 : Résultats EBSD des échantillons Ni, Ni-20Co et Ni-50Co à l'état recristallisé (après recuit de 2 h à 850 °C en four à vide) : (a) cartographies IPF, (b) cartographies des joints de grains, et (c) cartographies GOS. Les observations sont réalisées dans le plan de laminage (RD-TD).

### 4. Caractérisation EBSD des textures des échantillons déformés



		fraction	fraction	fraction
Cube		0,064	0,016	0,021
Cu		0,049	0,003	0,018
Brass		0,056	0,003	0,048
S		0,178	0,034	0,055
Goss		0,065	0,004	0,028
Cube twin		0,014	0,101	0,018
Taylor		0,059	0,016	0,007

Fig. E.4 : Résultats EBSD concernant la texture des échantillons Ni, Ni-20Co et Ni-50Co à l'état déformé (après laminage à froid de 86 %) : (a) figures de pôles et (b) cartographies des composantes de texture, avec les fractions associées. Les observations sont réalisées dans la section de l'échantillon (ND-TD).



## 5. Caractérisation EBSD des textures des échantillons recristallisés

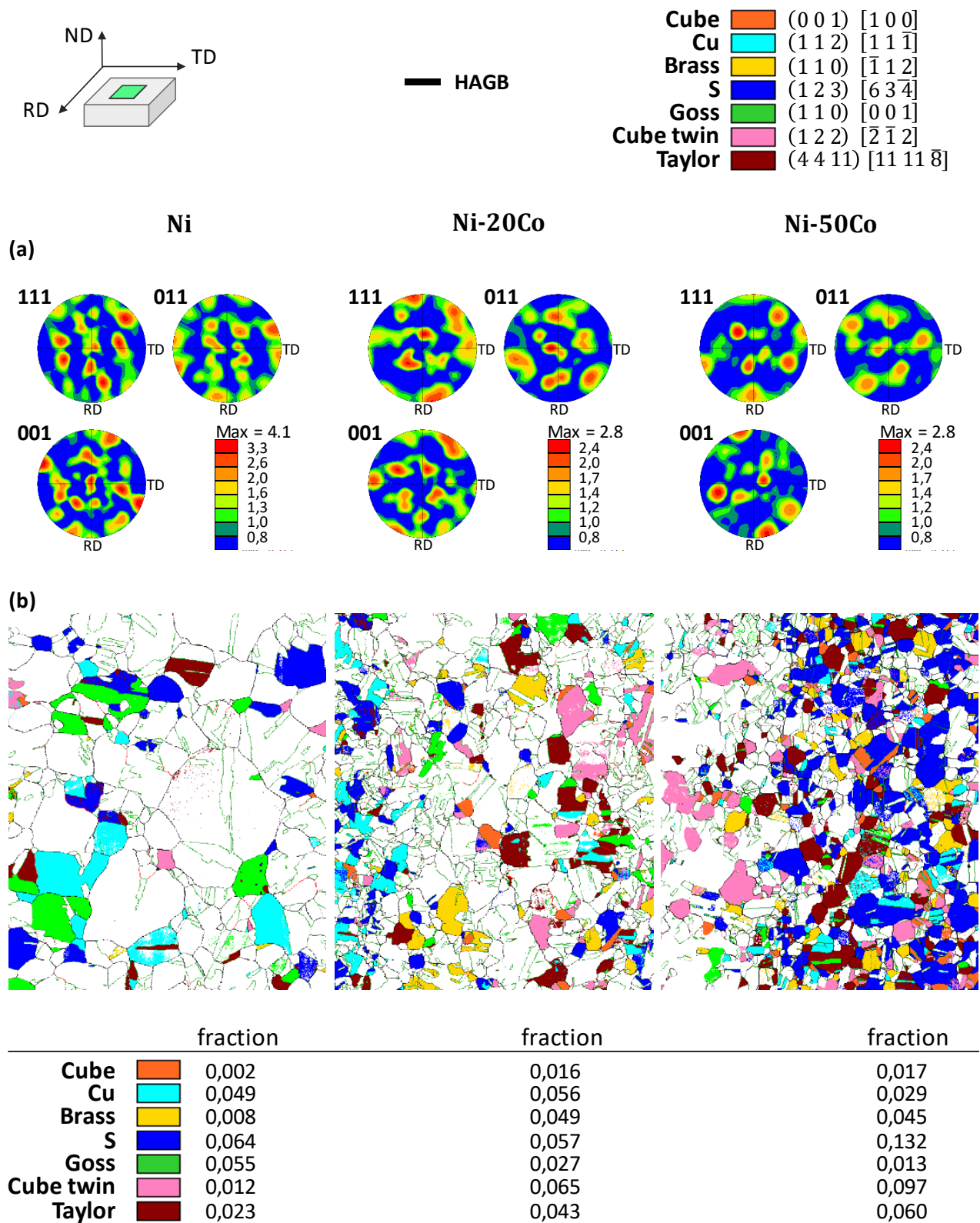


Fig. E.5 : Résultats EBSD concernant la texture des échantillons Ni, Ni-20Co et Ni-50Co à l'état recristallisé (après recuit de 2 h à 850 °C en four à vide) : (a) figures de pôles et (b) cartographies des composantes de texture, avec les fractions associées. Les observations sont réalisées dans le plan de laminage (RD-TD).

# ANNEXE F.

## Courbes de polarisation potentiodynamique

L'ensemble des courbes de polarisation potentiodynamique est présentée dans cette annexe, relatives aux échantillons industriels en NaCl (Fig. F.1), aux échantillons modèles en NaCl (Fig. F.2) et en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. F.3), et à l'échantillon Co brut de solidification pour les deux solutions (Fig. F.4). La comparaison des courbes obtenues pour un échantillon donné dans les mêmes conditions expérimentales permet de visualiser la dispersion des résultats, exprimée à travers les déviations standards de distribution indiquées dans les Tableaux récapitulatifs des paramètres de corrosion au Chapitre IV.

### 1. Echantillons industriels (nanostructurés et recuits) en NaCl 30 g/L

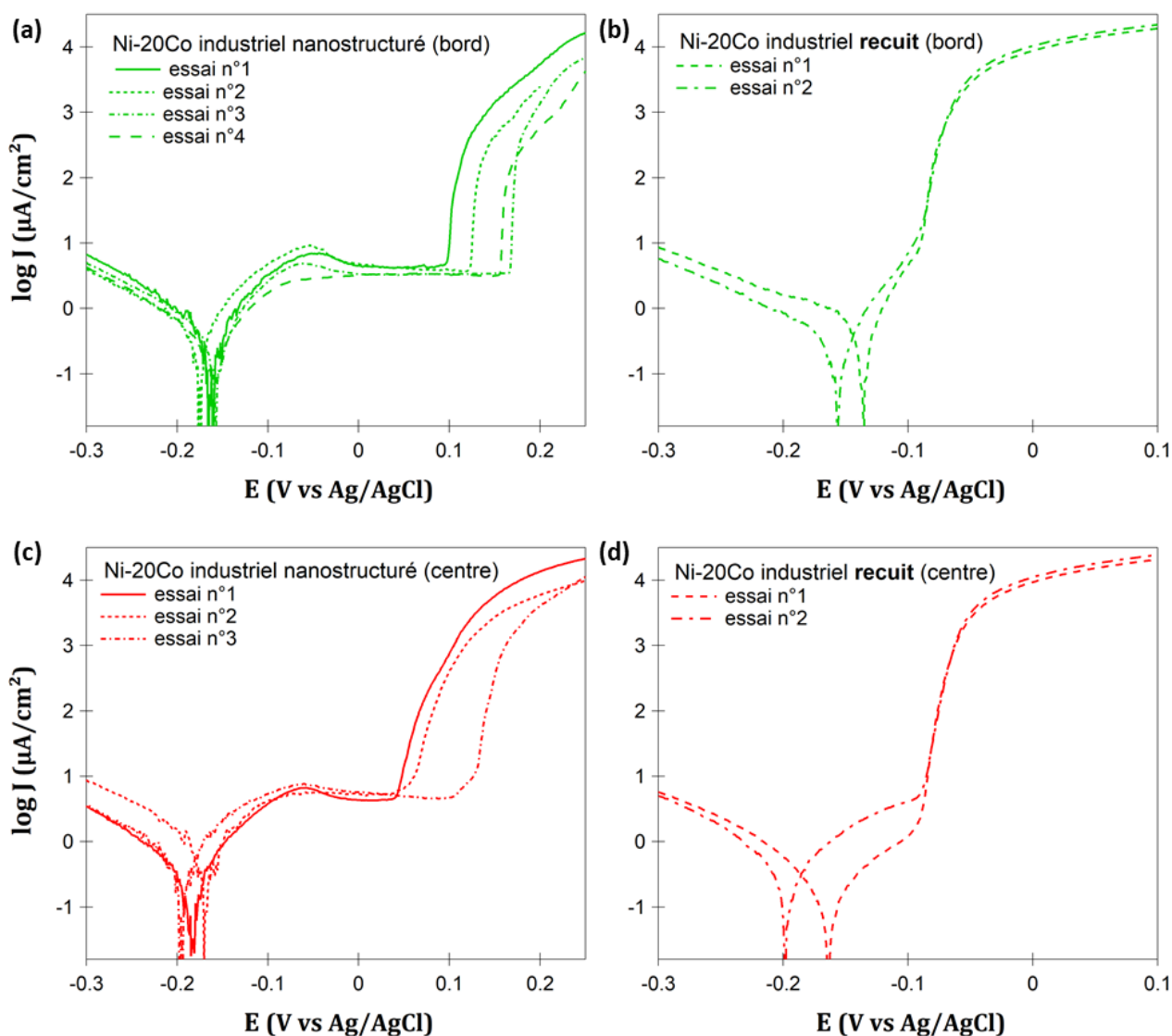


Fig. F.1 : Courbes de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl de l'échantillon Ni-20Co industriel de bord et de centre de plaque (a, c) nanostructuré, et (b, d) avec des grains de taille micrométrique (après recuit de 2 h à 600 °C).

## 2. Echantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co en NaCl 30 g/L

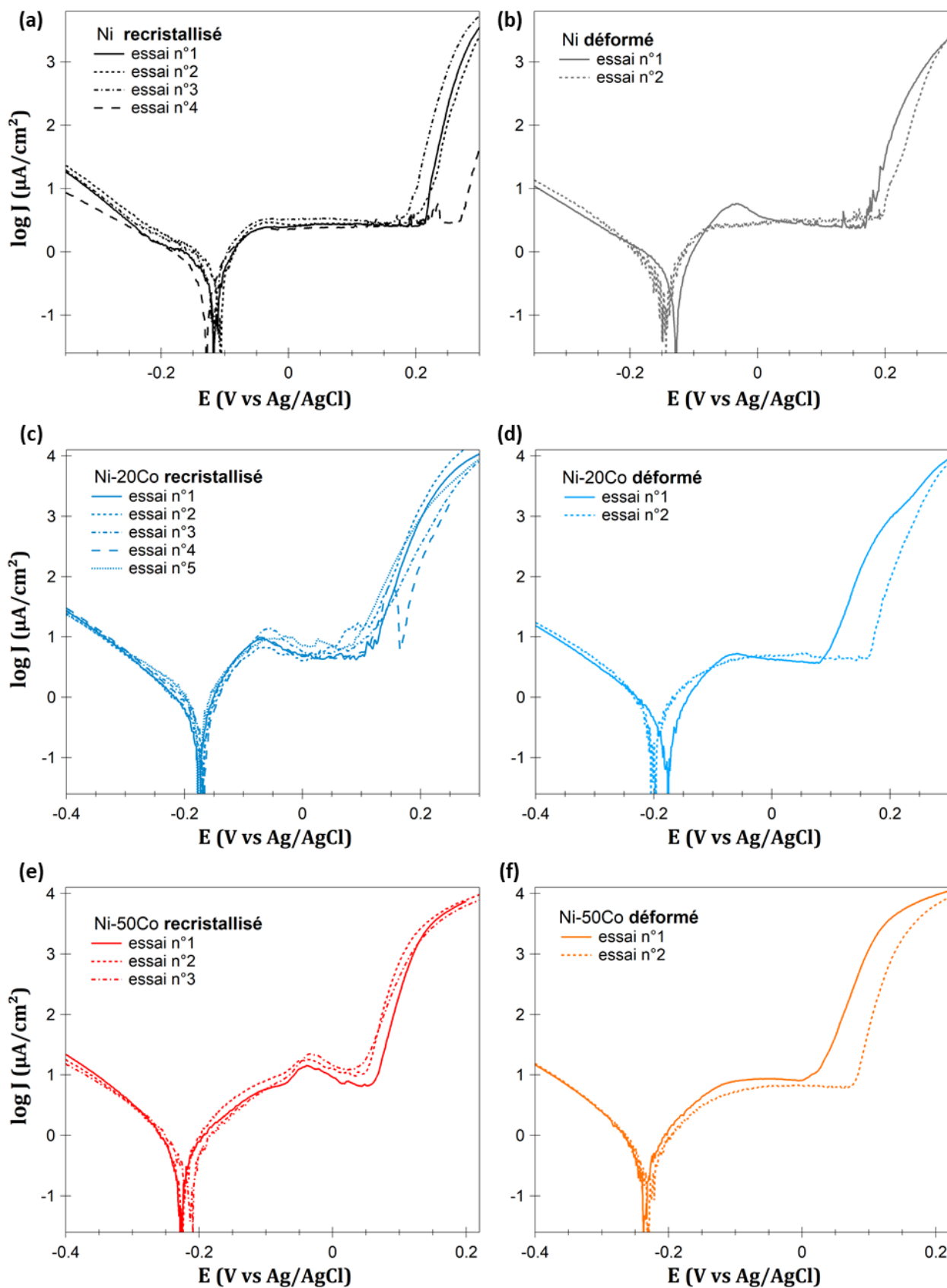


Fig. F.2 : Courbes de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl 30 g/L des échantillons modèles Ni (en noir), Ni-20Co (en bleu), Ni-50Co (en rouge) (a, c, e) à l'état recrystallisé, et (b, d, f) à l'état déformé.

### 3. Echantillons modèles Ni, Ni-20Co et Ni-50Co en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M

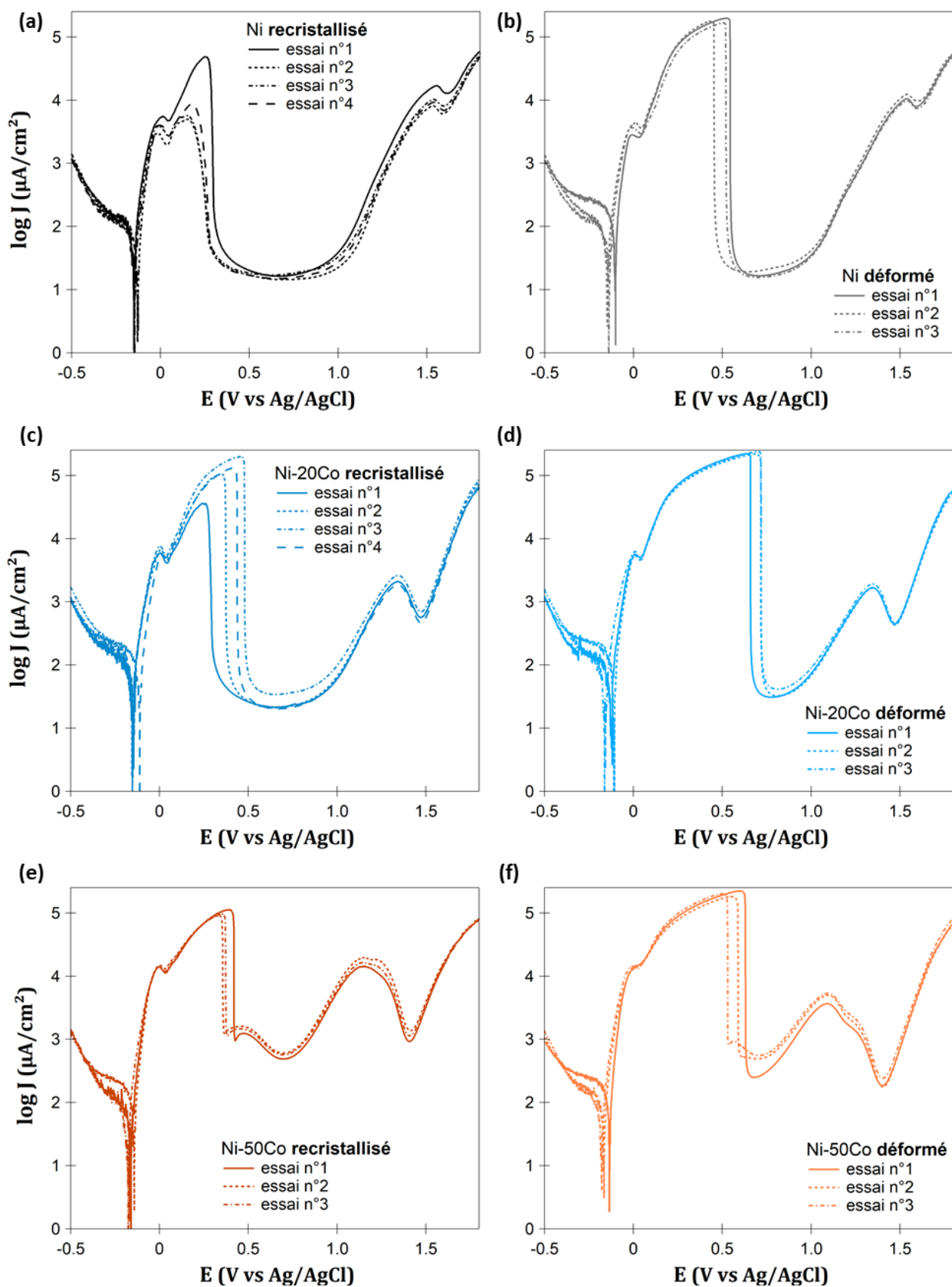


Fig. F.3 : Courbes de polarisation potentiodynamique en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M des échantillons modèles Ni (en noir), Ni-20Co (en bleu), Ni-50Co (en rouge) (a, c, e) à l'état recrystallisé, et (b, d, f) à l'état déformé.

#### 4. Echantillon modèle Co en NaCl 30 g/L et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M

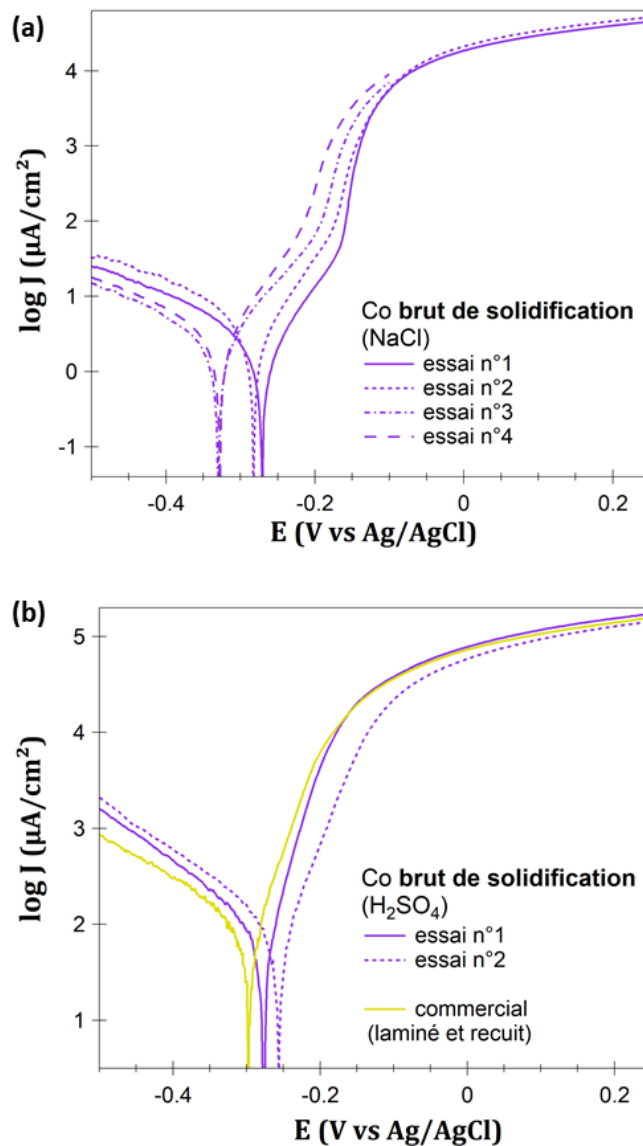


Fig. F.4 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'échantillon Co brut de solidification (a) en milieu NaCl 30 g/L et (b) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Un échantillon commercial laminé et recuit (courbe jaune) présente un comportement actif similaire.

# ANNEXE G. Courbes d'impédance

Les résultats des différents essais d'impédance menés en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, au potentiel OCP et à un potentiel de passivation  $E_{\text{pass}}$  commun aux trois matériaux riches nickel, sont recensés ici.

## 1. Courbes de Nyquist des échantillons modèles ( $E = \text{OCP}$ )

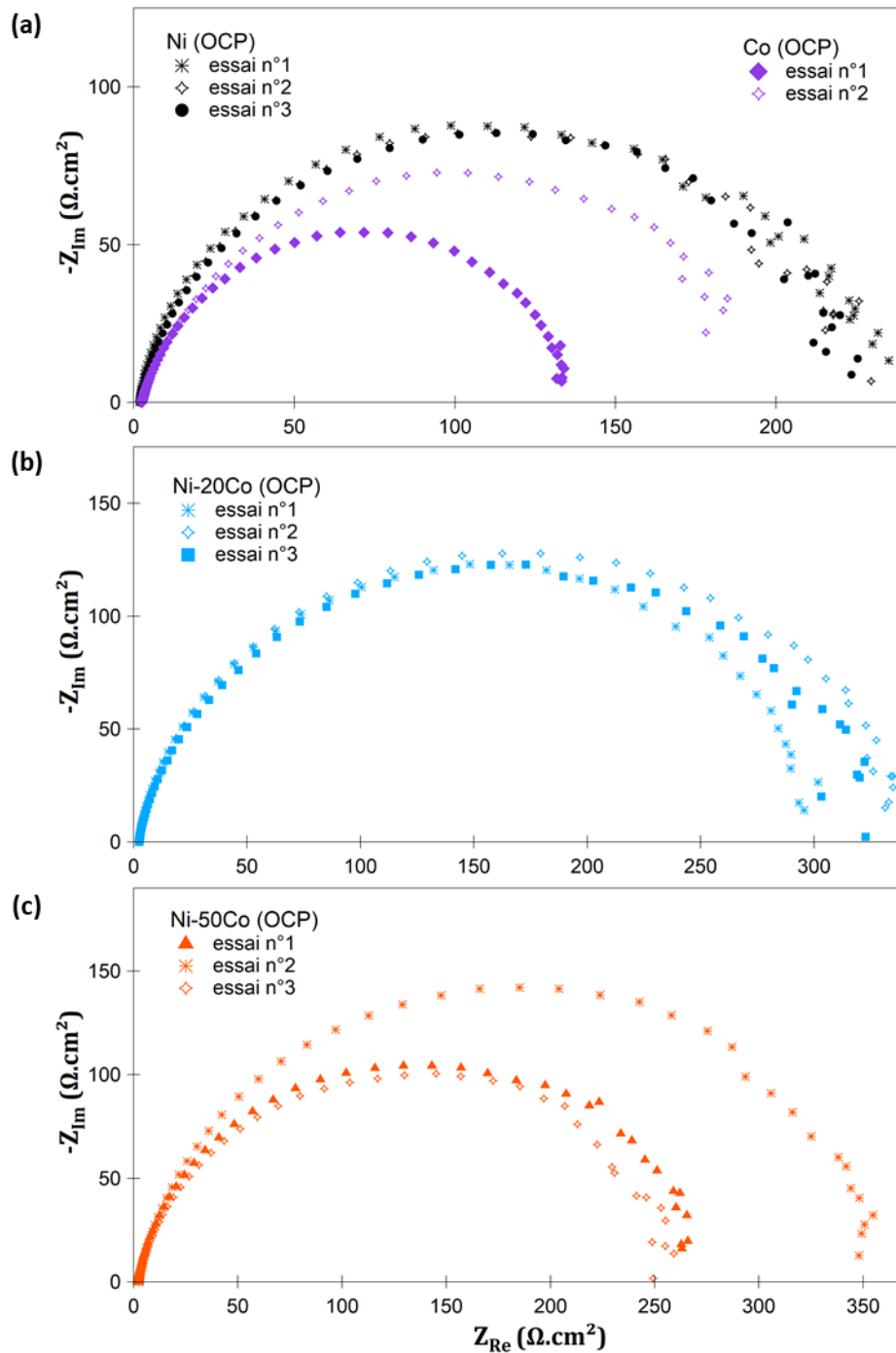


Fig. G.1 : Courbes de Nyquist ( $-Z_{\text{Im}} = f(Z_{\text{Re}})$ ), en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en potentiel libre, des échantillons modèles recristallisés (a) Ni, (b) Ni-20Co et (c) Ni-50Co. Les courbes d'impédance du Co brut de solidification sont comparées à celles du Ni en (a).

## 2. Courbes de Bode des échantillons modèles (E = OCP)

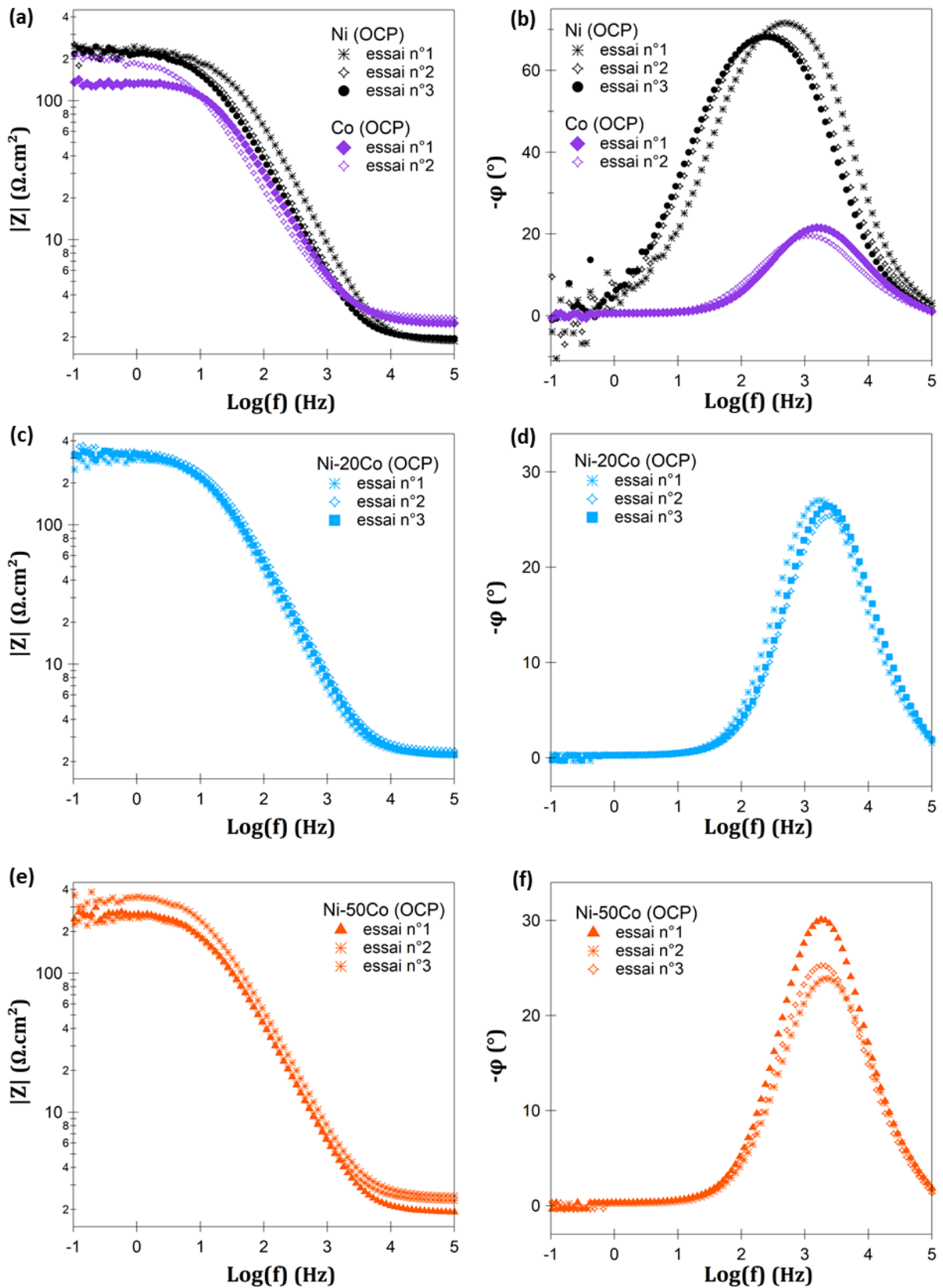


Fig. G.2 : Courbes de Bode (évolution du module de l'impédance  $|Z|$  et du déphasage  $\varphi$  en fonction du logarithme de la fréquence), en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en potentiel libre, des échantillons modèles recristallisés (a, b) Ni, (c, d) Ni-20Co et (e, f) Ni-50Co. Les courbes d'impédance du Co brut de solidification sont comparées à celles du Ni en (a, b).



### 3. Evolution des courbes de Nyquist ( $E = E_{\text{pass}} = 0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ )

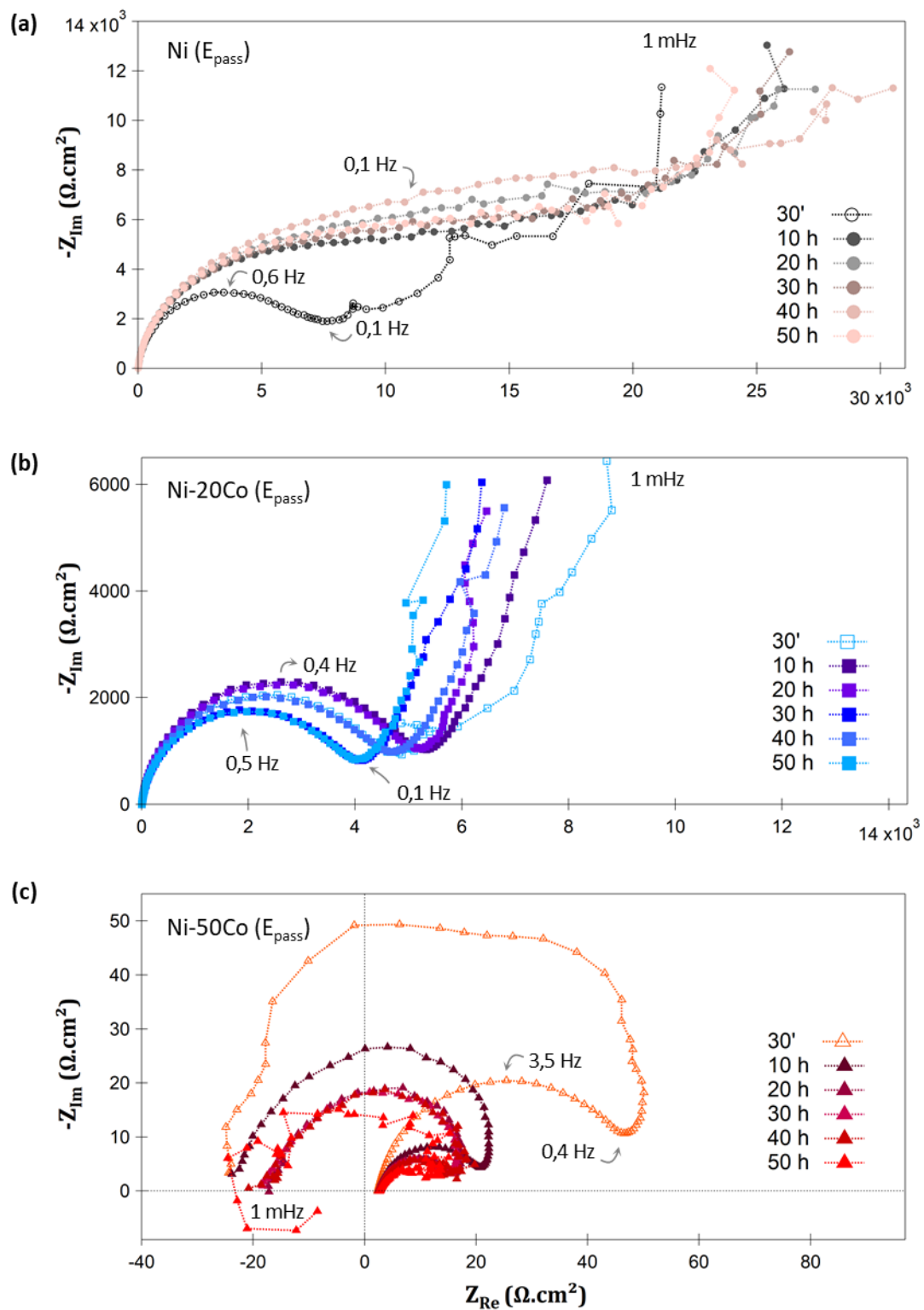


Fig. G.3 : Influence du temps d'immersion en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M au potentiel de passivation  $E_{\text{pass}} = 0.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$  sur les diagrammes de Nyquist (gamme de fréquences : 100 kHz - 1 mHz) des matériaux modèles recristallisés (a) Ni, (b) Ni-20Co et (c) Ni-50Co.



## Contribution à l'étude du comportement en corrosion et des évolutions microstructurales d'alliages Ni-Co. Application au cas d'un alliage Ni-20Co utilisé dans l'aéronautique.

Les alliages Ni-Co sont utilisés dans l'industrie aéronautique comme revêtement de bord d'attaque de pales d'hélicoptères, en raison de leur résistance à la corrosion et à l'usure, leurs propriétés mécanique et magnétiques. Ces alliages binaires forment une solution solide de structure cubique à faces centrées lorsque le taux de cobalt est inférieur à environ 70 %. Les matériaux d'étude Ni, Ni-20Co et Ni-50Co ont été élaborés par fusion avant de subir une déformation par laminage à froid, et un recuit à 850 °C. Ils se caractérisent par une microstructure équiaxe dont la taille de grains est entre 5 et 14  $\mu\text{m}$ , une forte proportion de joints  $\Sigma 3$ , un faible état de contraintes et une absence de texture. Le suivi de l'évolution microstructurale au cours du recuit a permis de déterminer les cinétiques de recristallisation et d'identifier la texture Cube comme un facteur limitant. En parallèle, l'alliage industriel électroformé et nanocristallin Ni-20Co a été examiné, et sa taille de grains a été augmentée artificiellement pour correspondre à celle du matériau modèle. Les propriétés en corrosion ont été étudiées dans deux électrolytes (NaCl 30 g/L et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M) pour déterminer l'impact de la composition et des paramètres microstructuraux sur la tenue en corrosion et les mécanismes de passivation. Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent le caractère passif des échantillons riches nickel, et révèlent l'influence néfaste du cobalt. Toutefois, une composition analogue à celle de l'alliage industriel ne dégrade pas significativement les performances en corrosion. Une forte densité de joints de grains, une fraction importante de joints de macle, ou bien une texture (111), sont identifiés comme des paramètres microstructuraux bénéfiques à la résistance en corrosion. La susceptibilité à la piqûration en NaCl est plus marquée pour l'alliage industriel, certainement en lien avec le processus d'électroformage. Les matériaux modèles présentent enfin un comportement actif-passif, typique des alliages de nickel en milieu acide. Des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique et de Mott-Schottky ont permis de caractériser les propriétés électrochimiques et semi-conductrices des couche passives. Les résultats semblent converger vers une passivité moins efficace liée à une fraction croissante de cobalt en solution solide.

Mots clés : alliages Ni-Co, caractérisation microstructurale, propriétés en corrosion, film passif

## Contribution to the study of corrosion behaviour and microstructure evolution of Ni-Co alloys. A case study of the Ni-20Co alloy used in aeronautics.

Ni-Co alloys are used in shielding of leading edge of helicopter blades, due to their good corrosion and wear resistance, mechanical strength and magnetic properties. These binary alloys form a solid solution with a face-centered cubic structure when the cobalt content is less than about 70 %. The study materials Ni, Ni-20Co and Ni-50Co were produced by fusion, before undergoing cold rolling deformation, and annealing at 850 °C. They are characterized by a microstructure with a grain size between 5 and 14  $\mu\text{m}$ , a high fraction of  $\Sigma 3$  boundaries, a low stress state and an absence of texture. The observation of the microstructural evolution during annealing made it possible to determine the kinetics of recrystallization and to identify the Cube texture as a limiting factor. The electroformed, nanocrystalline industrial alloy Ni-20Co was also examined, and its grain size was increased to resemble the model material. Corrosion properties were studied in two electrolytes (30 g/L NaCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) to determine the impact of composition and microstructural parameters on corrosion resistance and passivation mechanisms. Potentiodynamic polarization curves showed the passive character of nickel rich samples, and revealed the detrimental influence of cobalt. However, a composition similar to that of the industrial alloy does not significantly degrade the corrosion performance. A high density of grain boundaries, a large fraction of twin boundaries, or a (111) orientation, are identified as beneficial microstructural parameters for corrosion resistance. A higher susceptibility to pitting, due to Cl<sup>-</sup> ions, is observed for the industrial alloy, certainly related to the electroforming process. Finally, the model materials exhibit an active-passive behaviour, typical of nickel alloys in an acidic medium. Electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky tests enable to characterize the electrochemical and semiconductor properties of the passive layers. The different results seem to converge towards a less efficient passivity linked to an increasing fraction of cobalt in solid solution.

Keys words: Ni-Co alloys, microstructural characterization, corrosion properties, passive film