



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences et de la technologie  
Département de chimie industrielle

# MÉMOIRE DE MASTER

**Domaine : Sciences et Techniques**

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie chimique**

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
**Gamil Gamal Qasem Hasan**

Le : lundi 21 septembre 2020

## **Préparation et Caractérisation des dépôts Composites Ni-Co-SiC Electrodeposités**

---

### **Jury :**

Dr.	LAIADHI Djemoui	MCB	Université de Biskra	Président
Pr.	BEN TEMAM Hachemi	Pr	Université de Biskra	Rapporteur
Dr.	GUETTAF TEMAM Elhachmi	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

## **REMERCIEMENTS**

Le présent mémoire n'aurait pas vu le jour sans l'aide bienveillante, la compréhension et le dévouement d'un certain nombre de personnes qui, par leurs présences et leurs conseils, j'ai apporté leur soutien.

Je remercie et j'excuse de ne pouvoir tous les es citer. J'exprime notre profonde gratitude à : notre Dieu tout puissant qui nous a donné le courage d'effectuer ce travail.

Je tiens à remercier vivement le professeur BEN TEMAM Hashemi, qui a accepté de diriger ce travail de recherche, qu'il trouve ici l'expression de ma plus grande gratitude pour son soutien bienveillant et la confiance qu'il m'a manifesté dans les moments les plus difficiles, qu'il soit assuré de ma profonde gratitude, de ma reconnaissance et de ma plus grande sympathie.

Je tiens à remercier Monsieur LAIADHI Djemoui MCB à l'université de Biskra, d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Je témoigne également ma reconnaissance à Monsieur GUETTAF TEMAM Elhachmi MCB à l'université de Biskra, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'étendent également à Mlle. ABABSA Asmaa, qu'elle m'a donné des idées bénéfiques et des connaissances scientifiques et pour son aide dans mon travail expérimental.

Je remercie également M. Sakri Adel, chef du département de chimie industrielle de l'Université de Biskra.

je remercie évidemment toutes mes amies surtout: Dr Abdullah Al-Mutawakel, Dr Kamal Almaasar, Dr Ibrahim Al-Kabsi et Dr Najran Melfi, qui m'ont encouragé à poursuivre mes études. Et je remercie les ingénieurs Hammoud Al-Hashemi et Ammar Zaed. Et tous les amis sont sans exception.

Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de mes études universitaires..

***DEDICACE***

Je dédie cette Mémoire de Master à :

Mon cher père et cher maman pour leurs sacrifices, leurs patiences, et  
leurs encouragement tout le long de ma vie.

Mes frères et mes sœurs chacun par son nom,

Ma famille MEKHLAFI

Mes amies et mes camarades

Mes enseignants et mes collègues d'étude.

Merci du fond du cœur

# ***LISTE DES FIGURES***

<b><i>Figure</i></b>	<b><i>Titre</i></b>	<b><i>Page</i></b>
<b><i>Fig. (I.1)</i></b>	Corrosion de fer en milieux aqueux.	<b>5</b>
<b><i>Fig. (I.2)</i></b>	Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution.	<b>9</b>
<b><i>Fig. (I.1)</i></b>	Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.	<b>17</b>
<b><i>Fig. (I.2)</i></b>	Courbe de polarisation.	<b>21</b>
<b><i>Fig. (II.1)</i></b>	Schéma dispositif de montage d'électrodéposition.	<b>25</b>
<b><i>Fig. (II.2)</i></b>	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	<b>27</b>
<b><i>Fig. (II.3)</i></b>	Principe d'une diffraction à deux cercles.	<b>27</b>
<b><i>Fig. (II.4)</i></b>	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	<b>28</b>
<b><i>Fig. (II.5)</i></b>	Principe de mesure de dureté Vickers	<b>29</b>
<b><i>Fig. (II.6)</i></b>	Montage expérimental des tests électrochimique : Potentiostat / Galvanostat « Voltalab » pilot par logiciel PGZ301 et cellule thermostatée double enveloppe.	<b>30</b>
<b><i>Fig. (III.1)</i></b>	Morphologique des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC par MEB : (c) 15g/l, (d) 20g/l de (SiC).	<b>33</b>
<b><i>Fig. (III.2)</i></b>	Morphologique des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC par MEB : (c) 15g/l, (d) 20g/l de (SiC).	<b>33</b>
<b><i>Fig. (III.3)</i></b>	Spectre d'EDS des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC: (a) 5g/l de SiC.	<b>34</b>
<b><i>Fig. (III.4)</i></b>	Spectre d'EDS des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC: (b) 10g/l de SiC.	<b>34</b>

<b>Fig. (III.5)</b>	Spectre d'EDS des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC: (c) 15g/l de SiC.	<b>35</b>
<b>Fig. (III.6)</b>	Spectre d'EDS des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC: (d) 20g/l de SiC.	<b>35</b>
<b>Fig. (III.7)</b>	Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni-Co en fonction de la Concentration en SiC.	<b>36</b>
<b>Fig. (III.8)</b>	Variation de la micro dureté des dépôts composites électro déposés en fonction de la concentration de particules solides SiC.	<b>38</b>
<b>Fig. (III.9)</b>	Variation de taux de corrosion en fonction de la concentration de particules solides SiC.	<b>39</b>
<b>Fig. (III.10)</b>	Taille des grains des dépôts Ni-Co en fonction de la concentration en SiC.	<b>40</b>

# ***LISTE DES TABLEAUX***

<b><i>Tableau</i></b>	<b><i>Titre</i></b>	<b><i>Page</i></b>
<b><i>Tableau I .1</i></b>	Potentiel standard d'électrode $E_0$ par rapport à l'électrode d'hydrogène pour quelques métaux à 25 C°	<b>7</b>
<b><i>Tableau II .1</i></b>	Compositions chimique du substrat.	<b>23</b>
<b><i>Tableau II .2</i></b>	Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires.	<b>24</b>
<b><i>Tableau II .3</i></b>	Compositions chimique des bains d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention des dépôts de Nickel pure et de l'alliage Ni-Co/SiC.	<b>25</b>
<b><i>Tableau III .1</i></b>	Microdureté pour différentes concentrations de SiC.	<b>37</b>
<b><i>Tableau III .2</i></b>	Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 20 jours.	<b>38</b>
<b><i>Tableau III .3</i></b>	Valeurs de la taille de grain des différentes couches électrodéposés.	<b>40</b>

# ***SOMMAIRE***

## SOMMAIRE

*Remerciement*

*Dédicace*

*Sommaire*

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

*Introduction générale*

*Chapitre I : Généralité sur la corrosion et électrodéposition*

### *Partie I Généralité sur la corrosion*

<i>I.1. Introduction</i> .....	<b>3</b>
<i>I.2. Définition</i> .....	<b>3</b>
<i>I.2.1. Nature électrochimique de la corrosion</i> .....	<b>4</b>
<i>I.2.2. Potentiel d'une électrode</i> .....	<b>6</b>
<i>I.2.2.1. potentiel d'équilibre</i> .....	<b>6</b>
<i>I.2.2.2. Potentiel de corrosion</i> .....	<b>7</b>
<i>I.3. Processus de la corrosion</i> .....	<b>8</b>
<i>I.3.1. Corrosion chimique</i> .....	<b>8</b>
<i>I.3.2. Corrosion électrochimique</i> .....	<b>8</b>
<i>I.3.3. Corrosion bactérienne</i> .....	<b>8</b>
<i>I.4. Corrosion électrochimique</i> .....	<b>8</b>
<i>I.4.1. Nature électrochimiques de la corrosion</i> .....	<b>8</b>
<i>I.5. Morphologie de Corrosion</i> .....	<b>10</b>
<i>I.5.1. Corrosion uniforme</i> .....	<b>10</b>
<i>I.5.2. Corrosion localisée</i> .....	<b>10</b>
<i>I.5.2.1. Corrosion par piqure</i> .....	<b>10</b>
<i>I.5.2.2. Corrosion intergranulaire</i> .....	<b>10</b>
<i>I.5.2.3. Corrosion par crevasse</i> .....	<b>10</b>
<i>I.5.2.4. Corrosion galvanique</i> .....	<b>11</b>
<i>I.5.3. Corrosion et dissolution sélective</i> .....	<b>11</b>
<i>I.5.3.1. Corrosion par frottement</i> .....	<b>11</b>
<i>I.5.3.2. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion</i> .....	<b>11</b>
<i>I.5.3.3. Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau</i> .....	<b>11</b>
<i>I.5.4. Paramètres influant sur la corrosion par les eaux contenant des chlorures</i> .....	<b>12</b>



<b>I.6. Protection contre la corrosion</b> .....	<b>12</b>
I.6.1. Protection par revêtements .....	12
I.6.1.1. Revêtements métalliques .....	13
I.6.1.2. Revêtements inorganique .....	13
I.6.1.3. Revêtements organique .....	13
I.6.2. Traitements de surface .....	13
I.6.3. Protection par inhibiteurs de corrosion .....	14
I.6.4. Contrôle et suivi de la Corrosion .....	14

### ***Partie II Electrodeposition***

<b>I.7. Introduction</b> .....	<b>16</b>
<b>I.8. Cinétique d'électrodeposition</b> .....	<b>16</b>
I.8.1. Le principe de l'électrodeposition .....	17
I.8.2. Facteurs d'un dépôt électrolytique .....	17
I.8.2.1. La température .....	17
I.8.2.2. Agitation de l'électrolyse .....	18
I.8.2.3. PH du bain .....	18
I.8.2.4. La densité de courant .....	18
I.8.2.5. Conductibilité de l'électrolyte .....	18
I.8.2.6. Nature de l'électrolyte .....	19
I.8.2.7. Concentration de l'électrolyte .....	19
I.8.2.8. Métal de base .....	19
<b>I.9. Loi de Faraday</b> .....	<b>19</b>
I.9.1. Relation de Nernst (potentiel de Nernst) .....	20

### ***Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales d'analyses***

<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>22</b>
<b>II.2. Dispositifs expérimentaux d'élaboration des dépôts</b> .....	<b>22</b>
II.2.1. Produits chimique .....	22
II.2.2. Les Matériels utilisés .....	22
II.2.3. Matériaux utilisés .....	22
II.2.3.1. Substrat .....	22
II.2.3.2. Anodes utilisées .....	23
II.2.4. Modes opératoires et conditions expérimentales .....	23
II.2.4.1. Préparation des échantillons .....	23

---

A. Polissage .....	23
B. Dégraissage électrolytique .....	23
C. Décapage chimique .....	24
D. Rinçage .....	24
II.2.4.2. Bains d'électrodéposition .....	24
II.2.5. Dispositif d'électrodéposition .....	25
<b>II.3. Techniques de caractérisation .....</b>	<b>26</b>
II.3.1. Adhérence de la couche déposée .....	26
II.3.2. Techniques d'analyse de surface .....	26
II.3.2.1. Diffractions des rayons X .....	26
II.3.2.2. Microscopie électronique à balayage .....	27
II.3.3. Mesure de la micro-dureté.....	29
II.3.4. Etude de la corrosion .....	29
II.3.4.1. Méthode de la polarisation potentiodynamique .....	30
II.3.4.2 Méthode de la masse perdue .....	30
<b>II.4. Conclusion .....</b>	<b>31</b>

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>32</b>
<b>III.2. Caractérisation des dépôts élaborés.....</b>	<b>32</b>
III.2.1. Test d'adhérence .....	32
III.2.2. Morphologie des dépôts électrodéposés .....	32
III.2.3. Analyse par EDS .....	34
III.2.4. Analyses par diffraction des rayons X.....	36
III.2.5. Méthode de la micro-dureté .....	37
III.2.6. Test de corrosion.....	38
III.2.6.1. Méthode de la masse perdue .....	38
III.2.7. Taille des grains .....	39

### **III.3. Conclusion**

#### **Conclusion générale**

#### **Références bibliographiques**

#### **Résumé**

# *Introduction générale*

## **Introduction générale**

La corrosion est l'attaque destructive d'un matériau par réaction avec son environnement [1].

La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites: production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériels médicaux, composants micro-électroniques, etc. Dans les pays industrialisés, le coût de corrosion représente trois à quatre pour cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel [2].

La protection contre la corrosion consiste en plusieurs actions, à savoir : le choix judicieux des matériaux, la forme adaptée des pièces, l'ajout d'inhibiteurs aux installations, l'utilisation de revêtements, la protection électrochimique, etc. [3].

Les revêtements composites électrodéposés constituent donc, un des procédés de protection, le plus répandu contre la corrosion grâce aux propriétés particulières qui leur sont conférées par l'incorporation de particules solides. Ils sont préparés par co-déposition électrolytiques.

Ce procédé d'élaboration consiste à mettre les particules en suspension dans un électrolyte et à les déplacer par convection forcée vers la cathode où elles sont incorporées dans la matrice métallique en cours de croissance [4]. Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée car elle présente certains avantages. Elle est plus économique de point de vue matériaux et équipement. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces de formes géométriques complexes. C'est aussi une technique adaptable à l'industrie. L'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [5].

Notre travail consiste donc à élaborer des dépôts composites Ni-Co-SiC électrodéposés sur des substrats en acier, préalablement traités, où les particules solides (SiC) sont de diamètre de quelques micromètres, et qui sont dispersées dans la matrice métallique (Ni-Co).

Des tests successifs ont été effectués pour caractériser les revêtements codéposés tels que, la qualité d'adhérence, la tenue à la corrosion dans le milieu agressif (NaCl 3,5%) par la méthode de la masse perdue, la microdureté, la diffraction par rayons X, la microscopie électronique à balayage suivie d'une microanalyse (EDS).

Le manuscrit présenté est donc subdivisé en trois chapitres précédés d'une introduction générale. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique où le candidat a présenté une étude détaillée sur les différents types de corrosion des métaux et alliages en milieux aqueux, le contrôle et suivi de la corrosion, ainsi que les moyens de protection contre la corrosion. Tant dis que, la deuxième partie décrit le procédé de l'électrodéposition ainsi que les différents paramètres influençant le processus du dépôt.

Lors du deuxième chapitre, le candidat a détaillé les différents dispositifs expérimentaux pour les différents traitements et préparations des substrats puis l'élaboration des différents dépôts de nickel, nickel-cobalt et Ni-Co-SiC ainsi que les différents techniques de caractérisation employés pour mieux évaluer les propriétés des différents revêtements composites élaborés.

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation et à la discussion des différents résultats obtenus.

Ce travail est parachevé par une conclusion générale qui rappelle les différents points décrits dans le mémoire et les principaux résultats obtenus.

*Chapitre I*  
*Partie I*  
*Généralité sur la corrosion*

## **I.1. Introduction**

Corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale de l'acier. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimique et /ou physique entre le matériau et son environnement. Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses : bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance à haute température, forte conductivité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre. Les machines, les appareils de précision, les moyens de transport, les centrales électriques et autres constructions, sont en métal.

Les composants électroniques contiennent également de nombreux éléments métalliques qui assurent les connexions. Or, la durabilité des objets métalliques dépend principalement de leur résistance à la corrosion et à l'usure. Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si l'on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique [6].

## **I.2. Définition**

La corrosion désigne l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. La corrosion représente donc tout processus de dégradation des matériaux métalliques, ou de leurs propriétés, par suite d'une réaction avec le milieu environnant. En effet, les métaux ou leurs alliages ne sont en général pas stables thermodynamiquement dans leur environnement (eau de mer par exemple) et tendent plus ou moins à retourner à l'état d'oxydes ou d'autres composés, métaux précieux mis à part. Il s'agit donc d'un phénomène naturel [7].

La corrosion d'un métal correspond à une oxydation de ce dernier qui le transforme en ions. Les ions ainsi formés peuvent se retrouver en solide ionique (cas de la corrosion sèche) ou en solution (cas de la corrosion en milieu humide ou aqueux) [8].

Les propriétés physiques et chimiques de ces produits sont importantes, car elles influent ensuite la vitesse de la corrosion [9].

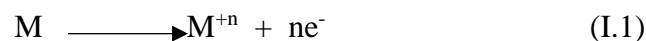
D'une façon générale, les différents phénomènes de corrosion métallique humide qui se traduisent par une grande diversité de forme d'attaque, sont tous d'origine électrochimique. Cela signifie que la corrosion est le résultat d'un ensemble de réaction électrochimique (c'est-à-dire mettant en jeu des électrons, aussi bien que des espèces chimique neutres : atomes et molécules, ou chargées : ions) se déroulant à l'interface d'une phase métallique et d'une phase aqueuse [10].

On définit la corrosion électrochimique lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéité détermine la formation d'une pile ; un courant électrique circule entre anodes et cathode et les zones qui constituent les anodes sont attaquées. Il est important de noter que le produit final de corrosion se développe en général à une certaine distance de la zone corrodée, dans la région où se rencontrent les produits élémentaires de corrosion anodique et cathodiques [11].

### I.2.1. Nature électrochimique de la corrosion

En milieux aqueux, la corrosion est un phénomène électrochimique qui met en présence un alliage métallique et un électrolyte, c'est-à-dire un milieu liquide capable de conduire l'électricité. Elle se traduit par le passage d'ions métalliques en solution. La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux d'un métal M de valence n qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées [12] :

- **Réaction anodique d'oxydation:** qui correspond à la dissolution du métal dans la solution ou électrolyte avec libération d'électrons:



- **Réaction cathodique de réduction:** d'un oxydant dissous dans la solution s'écrit de manière générale:



Lorsqu'un métal M (par exemple Fer) est mis en contact avec un milieu aqueux figure (I.1).



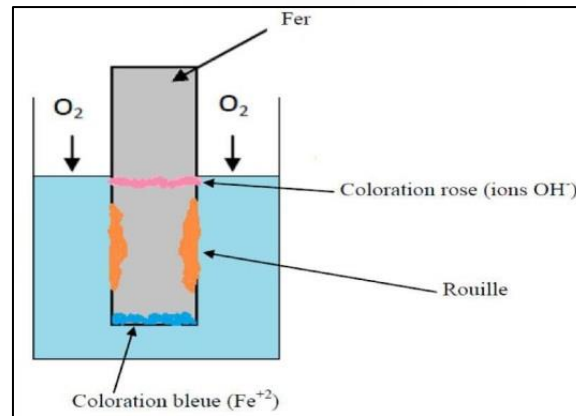
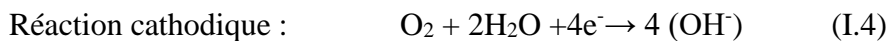
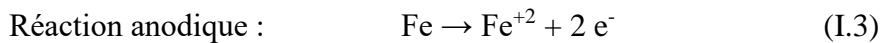


Figure (I.1) Corrosion du fer en milieux aqueux.

Les réactions pour une solution neutre ou alcaline s'écrivent [13] :



Les produits de ces deux réactions réagissent alors ensemble pour donner de l'hydroxyde ferreux, soit :



L'hydroxyde ferreux précipite mais, puisqu'il est instable, il s'oxyde en hydroxyde ferrique, communément appelée rouille; ainsi :



En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont [14]:

- Les protons solvatés.
- L'oxygène dissous.

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

- Des cations métalliques oxydants: par exemple  $\text{Fe}^{+3}$
- Des anions oxydants: par exemple  $\text{NO}^{-2}$ ,  $\text{OCl}^{-}$ .
- Des gaz oxydants: par exemple  $\text{O}_3$  et  $\text{Cl}_2$ .

Le passage des ions  $\text{M}^{+n}$  en solution est limité dans le temps car pour quitter le métal, ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui se trouvent déjà en solution et l'attraction des électrons en excès qui charge négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode [11].

## I.2.2. Potentiel d'une électrode

### I.2.2.1. potentiel d'équilibre

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal [11]. La thermodynamique permet de le calculer en utilisant la Relation de Nernst (I.7):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{\text{ox}}]}{[a_{\text{red}}]} \quad (\text{I.7})$$

- $E_0$  : potentiel standard du métal.
- $R$  : constante des gaz parfaits.
- $T$  : température.
- $F$  : Constante de Faraday ( $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
- $n$  : nombre des électrons échangés.
- $a_{\text{ox}}$ : activité de l'espèce oxydant.
- $a_{\text{red}}$ : activité de l'espèce réactant.

Les potentiels standards de quelques métaux par rapport à l'électrode d'hydrogène sont donnés dans le tableau (I.1).

Métal	Réaction	$E_0$ (V)
Or	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{+++} + 3 e^-$	+ 1,50
Platine	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{++} + 2 e^-$	+ 1,19
Argent	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$	+ 0,78
Mercure	$2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++} + 2 e^-$	+ 0,79
Cuivre	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2 e^-$	+ 0,34
Hydrogène	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2 e^-$	0
Plomb	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2 e^-$	- 0,13
Étain	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{++} + 2 e^-$	- 0,14
Nickel	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{++} + 2 e^-$	- 0,25
Cadmium	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{++} + 2 e^-$	- 0,40
Fer	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + 2 e^-$	- 0,44
Chrome	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+++} + 3 e^-$	- 0,74
Zinc	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + 2 e^-$	- 0,76
Titane	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{++} + 2 e^-$	- 1,63
Aluminium	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{+++} + 3 e^-$	- 1,66
Magnésium	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + 2 e^-$	- 2,37

Tableau (I.1) Potentiel standard d'électrode  $E_0$  par rapport à l'électrode d'hydrogène pour quelques métaux à 25 °C [7].

- Les métaux situés en bas de liste (extrémité active) sont les plus réactifs et donc les moins résistants à la corrosion (sous réserve des phénomènes de passivation).
- Les métaux situés en haut de la liste (extrémité noble) sont les plus résistants à la corrosion.

### I.2.2.2. Potentiel de corrosion

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration et de température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible, puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps. Cependant, le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et du réactif. C'est une grandeur complexe, mais qui donne des renseignements très utiles sur le fonctionnement des piles qui interviennent dans les phénomènes de corrosion [11].

### **I.3. Processus de corrosion**

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [15].

#### **I.3.1. Corrosion chimique**

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux (c'est le cas de l'oxygène qui a été le plus étudié), apparaît un phénomène de la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [16].

#### **I.3.2. Corrosion électrochimique**

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de micro-anodes et de micro-cathodes qui constituent des micro-piles. Un courant électrique circule entre les électrodes. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction [15].

#### **I.3.3. Corrosion bactérienne**

La corrosion bactérienne est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes [15] sans modification du phénomène électrochimique de base. La plupart des cas de bio-corrosion se produisent sous les biofilms et peuvent prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués [17].

### **I.4. Corrosion électrochimique**

#### **I.4.1. Nature électrochimiques de la corrosion**

Elle repose sur la connexion de deux phases conductrices, l'une électrochimique appelée électrode et l'autre ionique appelée électrolyte [18]. D'après cette définition, toute réaction de corrosion qui provoque une oxydation du métal est de type électrochimique.

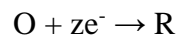
Bien que les formes de corrosion citées ci-dessous soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique. Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se

produisent à l'interface métal-solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O)



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [19].

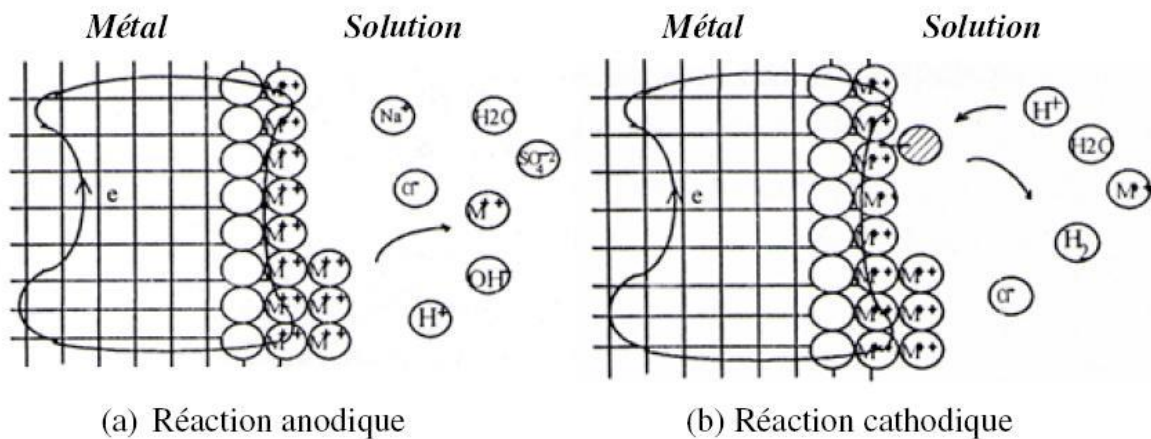


Figure (I.2) Réactions électrochimiques à l'interface métal-solution [20].

La réaction de corrosion électrochimique combine simultanément une ou des réactions d'oxydation et une ou des réactions de réduction, c'est réaction de pile. Toute pile comporte :

- Un électrolyte : milieu aqueux conducteur ionique.
- Une anode : métal siège de la réaction d'oxydation (perte d'électrons).
- Une cathode : siège d'une réaction de réduction (gain d'électrons) d'une espèce présente

dans l'électrolyte. Un circuit électrique extérieur : fil électrique reliant anode et cathode. Il y a une double conduction : électronique et ionique, il y a transfert d'électrons de l'anode à la cathode à l'origine d'un courant électrique qui, par définition, circule en sens inverse, et il y a absence d'accumulation de charges grâce à la simulation des semi-réactions [21].

## **I.5. Morphologie de Corrosion**

### **I.5.1. Corrosion uniforme**

Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée, appelée aussi corrosion généralisée. Elle survient dans le cas d'un environnement homogène (la température, de pression ou de concentration sont ont les mêmes valeurs sur le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).

### **I.5.2. Corrosion localisée**

#### **I.5.2.1. Corrosion par piqure**

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

#### **I.5.2.2. Corrosion intergranulaire**

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales: appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques [22].

#### **I.5.2.3. Corrosion par crevasse**

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène [22]. La corrosion caverneuse la plus typique se produit sur les matériaux qui sont passive préalablement, ou des matériaux qui peuvent facilement être passivés (acier inoxydable, aluminium, alliages d'acier non allié ou faiblement allié dans des milieux plus ou moins alcaline, etc.), lorsque ces matériaux sont

exposés à des espèces agressifs (par exemple chlorures) qui peuvent conduire à une rupture locale de la couche d'oxyde de surface [23].

#### **I.5.2.4. Corrosion galvanique**

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases où la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique [17].

#### **I.5.3. Corrosion et dissolution sélective**

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [22].

##### **I.5.3.1. Corrosion par frottement**

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

##### **I.5.3.2. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

##### **I.5.3.3. Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau**

La présence dans l'eau de sels dissous constitués de chlorures comme NaCl, MgCl, CaCl<sub>2</sub> peut conduire pour les métaux aux phénomènes de corrosion localisée sous forme de piqures, crevasses, fissuration sous contrainte par attaque de leur film passif. Ce phénomène de corrosion peut également se rencontrer à l'extérieur des équipements et pipelines en aciers inoxydable calorifugés : la pénétration d'eau chargée en chlorure à l'interface d'acier inoxydable-calorifugé peut conduire à des percements [17].

#### **I.5.4. Paramètres influant sur la corrosion par les eaux contenant des chlorures**

Les principaux paramètres qui affectent ces corrosions localisées des aciers inoxydables sont [17]:

- La concentration en ion chlorure, l'acidité et la température de l'eau ;
- Les conditions hydrodynamiques de faible vitesse de circulation sont aggravantes car

elles favorisent la fixation des ions chlorures sur la couche passive, à l'opposé de fortes vitesses sont bénéfiques;

- La présence de l'oxygène dissous dans l'eau favorise ces corrosions localisées.
- La

composition métallurgique est un paramètre permettant d'améliorer la résistance des aciers inoxydables car la teneur élevée en chrome, molybdène et azote, en renforçant la couche de passivation et améliore la résistance à la corrosion par piqure et crevasses.

#### **I.6. Protection contre la corrosion**

Lorsque le contrôle et la maîtrise des paramètres opératoires ou bien la conception des équipements ne suffisent pas à prévenir efficacement la corrosion, d'autres modes de protection sont envisagés, comme l'emploi de revêtements, l'utilisation d'inhibiteurs ou l'application d'une protection électrochimique. Ces modes de protection peuvent être utilisés seuls ou en combinaison. Le choix d'une solution de protection anticorrosion peut être une méthode de protection avant la mise en service (par l'application d'un revêtement ou application d'une protection cathodique) ou en service (par application d'une protection cathodique ou par injection d'inhibiteurs), en fonction des conditions et des coûts d'exploitation. Les revêtements peuvent également contribuer à d'autres fonctions comme, la résistance à l'érosion ou à l'abrasion, ou même à l'isolation thermique.

##### **I.6.1. Protection par revêtements**

Un revêtement joue un rôle de barrière physique qui isole le métal du milieu corrosif et prévient, en théorie, le passage des agents promoteurs de la corrosion (eau, ions, agents chimiques...). Le choix des matériaux constitutifs des revêtements et la qualité de l'application jouent un rôle essentiel dans la réussite de ce type de protection. Au-delà des formulations de revêtements et peintures traditionnelles, mettant en jeu les mécanismes de



protection anticorrosion précités, des travaux récents ont fait émerger la classe des revêtements intelligents [24].

#### **I.6.1.1. Revêtements métalliques**

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome [25].

#### **I.6.1.2. Revêtements inorganique**

Parmi les revêtements inorganiques; on distingue deux types:

- les couches de conversion,
- les couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches étrangères au substrat sont, en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, tels que : les procédés PVD et CVD ou l'émaillage. La composition des couches est alors indépendante de celle de substrat [26].

#### **I.6.1.3. Revêtements organique**

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métalliques et le milieu. On classe les revêtements organiques pour la protection des métaux contre la corrosion en trois familles:

- les revêtements en bitume
- les revêtements polymériques,
- les peintures et vernis [26].

### **I.6.2. Traitements de surface**

Les traitements de surface permettent d'obtenir une couche de conversion par réaction du métal avec un tel milieu choisi. Cette modification chimique de la surface permet un accroissement de la résistance à la corrosion [27].

### I.6.3. Protection par inhibiteurs de corrosion

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine. Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration.

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu. La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être: une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage). L'efficacité inhibitrice se caractérise par le ralentissement de la corrosion dû à la présence de l'inhibiteur. Il dépend de la concentration de l'inhibiteur et généralement exprimé par :

$$E_{\%} = 100 \times \frac{v-v_i}{v} \quad (I.8)$$

Où :

$E_{\%}$  : l'efficacité de l'inhibiteur en pourcentage ;

$v$  : la vitesse de corrosion en l'absence d'inhibiteur ;

$v_i$  : la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur [27].

### I.6.4. Contrôle et suivi de la Corrosion

Dans l'industrie, l'utilisation d'outils de contrôle de la corrosion et application de stratégies d'inspection s'avèrent nécessaire pour assurer l'intégrité et la fiabilité des équipements. Pour éviter des défaillances catastrophiques, optimiser les activités d'inspection et limiter les coûts de réparation, des efforts importants ont toujours été consentis pour développer des outils de suivi de la corrosion [17].

Comme elle est en interaction totale avec les conditions du processus, l'évaluation de la corrosion est à considérer comme une donnée d'entrée de la gestion globale des équipements industriels et des installations. Ainsi, la surveillance en ligne de la corrosion, c'est-à-dire l'enregistrement permanent et en temps réel, évite, en premier lieu, l'arrêt inopiné

des installations et, en seconde lieu, peut permettre de fusionner ou corrélérer les données recueillies avec les variables de processus permettent de prendre des décisions dans des délais plus courts.

Cette évolution des exigences concernant les mesures de la corrosion peut être satisfaite dans une large mesure grâce aux progrès intervenus dans l'automatisation et les technologies informatiques, mais aussi grâce aux améliorations des outils de surveillance de la corrosion eux-mêmes. La première partie sera consacrée aux techniques électrochimiques qui mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires qui permettent d'accéder aux courbes potentiel-temps, potentiodynamique, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié.

De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires ou non-stationnaires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie [17, 24]. Dans une seconde partie, la méthode de la masse perdue sera étudiée. Cette méthode basée sur la technique de calcul analytique de la vitesse de corrosion, et permet de suivre la perte de masse pour la corrosion uniforme.

*Chapitre I*  
*Partie II*  
*Electrodéposition*

## I.7. Introduction

Généralement, il est nécessaire avant de traiter ou d'observer une « surface » de préparer celle-ci. La nature de la préparation dépend de l'objet à atteindre.

Il nous faut cependant distinguer deux cas : le premier cas est la préparation de la surface dont le but de l'obtenir le plus « propre » possible afin d'analyser ses propriétés intrinsèques (cristallographie de surface, état électronique de surface, etc...). Il est alors nécessaire d'éliminer toutes les impuretés et polluants qui pourront fausser les mesures ultérieures. Le second cas consiste à préparer la surface dont le but de la recouvrir ultérieurement. L'idéal d'une bonne préparation est alors de permettre un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir et le revêtement exécuté [41].

Dans cette partie, nous présenterons les étapes de préparation du surface (polissage, dégraissage, décapage,...etc.), une généralité sur le procédé d'électrodéposition et en plus spécifiquement le procédé l'électrodéposition des revêtements composite du Nickal-Cobelt et du carbure de silicium (Ni-Co /SiC).

## I.8. Cinétique d'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe (figure (II.1)), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ...

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [28].

L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres d'électrodéposition [29]. Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface [30-31] dont:

- la résistance à la corrosion;
- l'aspect (mat, semi-brillant, brillant...);
- la dureté.

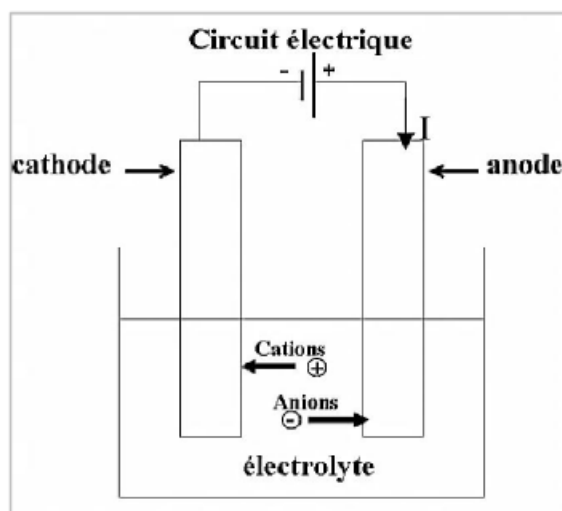


Figure (I.3) Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [28].

### I.8.1. Principe de l'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition est basé sur une électrolyse, il s'agit de réactions redox qui ne sont pas entretenues, mais qui sont déclenchées par une source de courant externe. La cathode et le bain d'électrolyse constituent la plupart du temps, les éléments critiques de la cellule, le bain contient alors le sel métallique approprié.

Le métal qui doit se précipiter est présent sous forme des ions, souvent sous forme d'un complexe. En effet, des complexes métalliques manifestent une solubilité et une stabilité supérieure à celles des sulfates, des chlorures ou d'autres sels. Tout l'art d'obtenir un bain approprié réside dans le fait d'ajouter des additifs qui sont très souvent de nature organique, et qui ne sont présents qu'en faibles concentrations.

Néanmoins, ces additifs confèrent en définitif à la couche déposée des propriétés déterminées importantes [40].

### I.8.2. Facteurs d'un dépôt électrolytique

#### I.8.2.1. Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi, cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [31].

### **I.8.2.2. Agitation de l'électrolyse**

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [32].

### **I.8.2.3. pH du bain**

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [33-34].

### **I.8.2.4. Densité de courant**

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [35].

Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger.

### **I.8.2.5. Conductibilité de l'électrolyte**

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite, dans ce cas, l'énergie consommée est plus faible [36].

### I.8.2.6. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [37]. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ ) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits.

### I.8.2.7. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [33].

### I.8.2.8. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [33].

## I.9. Loi de faraday

Cette méthode consiste en une dissolution électrolytique localisée du revêtement métallique avec mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la dissolution (norme NFA91-111). La masse du revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{1}{F} * \frac{M}{n} * It \quad (\text{II-1})$$

Avec  $m = \rho \cdot s \cdot e$  ;  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) masse volumique

$s$  ( $\text{cm}^2$ ) surface du dépôt,

$e$  (cm) épaisseur du revêtement,



F : constante de Faraday (96500 C/mole)

n: valence du métal.

I (A) : courant d'électrolyse.

t (s) : temps d'électrolyse.

M : masse molaire

Alors, l'épaisseur (e) du dépôt est donnée par la formule suivante [38] :

$$e = \frac{1}{F} * \frac{M}{n\rho} * \frac{I}{s} * t \quad (\text{II-2})$$

M, n,  $\rho$  sont des paramètres qui dépendent du matériau.

### I.9.1. Relation de Nernst

L'échelle des potentiels représentés sur la figure (II.2) reporte les potentiels d'équilibre dans les conditions standard (1 atm. 25 °C, activité 1 mol/l). Mais en réalité, dans une expérience d'électrodéposition, les conditions de travail sont différentes des conditions standard. On définit alors un autre potentiel à l'aide de l'équation de Nernst et s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle permet de relier le potentiel thermodynamique (ou d'équilibre) E d'un couple redox en solution à son potentiel standard E0 en fonction des concentrations de ses espèces en solution et de la température [39]:

$$E = E0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)} \quad (\text{II-3})$$

Potentiel standard pris dans la condition standard (donné par les tables).

F : Constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>).

n : nombre d'électron mis en jeu.

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>).

T : température (K).

a (ox) et a(red) : activité de l'oxydant et du réducteur respectivement.

Lorsqu'on applique à une électrode un potentiel inférieur à son potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction de réduction et la polarisation est dite cathodique. Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre, on parle alors, à une réaction d'oxydation et la polarisation est anodique. La courbe donnant le courant (I) en fonction du

potentiel ( $E$ ) est appelée courbe de polarisation figre (II.2). Le supplément de tension  $\eta$  s'appelle surtension.

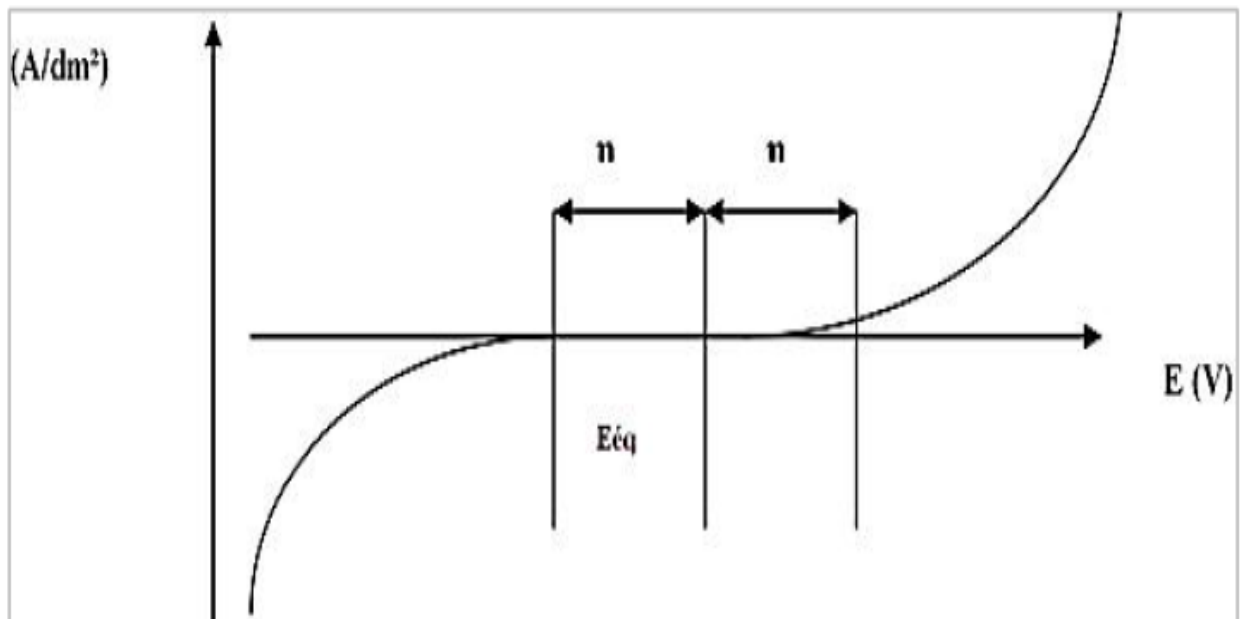


Figure (I.4) Courbe de polarisation [39].

## ***Chapitre II***

*Méthodes et techniques expérimentales d'analyses*

## II.1 Introduction

Dans ce chapitre on va présenter le dispositif expérimental, la procédure expérimentale (Préparation des surfaces des échantillons, Bains d'électrodéposition, conditions opératoires, etc.) aussi que les différentes techniques de caractérisation (Adhérence de la couche déposée, Techniques d'analyse de surface et Etude les tests de la corrosion de notre échantillons) utilisées pour étudier les différents revêtements ainsi élaborés.

## II.2 Dispositifs expérimentaux d'élaboration des dépôts

### II.2.1. Produits chimique

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits chimiques suivants :

- Sulfate de Nickel ( $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ )
- Sulfate de Cobalt ( $\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ )
- Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ )
- Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )
- Carbure de silicium ( $\text{SiC}$ )
- Acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )

### II.2.2. Les Matériels utilisés

Générateur de courants continu : Model GPS-18500.

PH-mètre : Model 903.

Agitateur mécanique avec barreau aimanté : DAIHAN LABTECH CO., LTD.

Balance électronique : Sartorius1219MP.

### II.2.3. Matériaux utilisés

#### II.2.3.1. Substrat

Comme substrat, nous avons utilisé des plaques rectangulaires de type d'acier, acier BS2(P245NB) (0.19% C). Le tableau suivant donne la composition chimique du substrat utilisé (en pourcentage massique).

Tableau (II.1) Compositions chimique du substrat.

Nuance d'acier		C <sub>Max</sub>	Si <sub>Max</sub>	Mn <sub>Min</sub>	P <sub>Max</sub>	S <sub>Min</sub>	Al <sub>total</sub>	N <sub>Min</sub>	Nb <sub>Max</sub>	Ti <sub>Max</sub>
Désignation symbolique	Désignation numérique									
P265NB	1,0423	0,19	0,25	0,40	0,025	0,015	0,02	0,009	0,05	0,03

### II.2.3.2. Anodes utilisées

Afin de garantir l'enrichissement des bains électrolytiques par les ions de nickel, et pour l'homogénéité des dépôts, nous avons utilisé des plaques rectangulaires de nickel pur (99%).

### II.2.4. Modes opératoires et conditions expérimentales

Avant toute déposition, les substrats ont subi un traitement de surface. La solution est soumise à l'agitation pendant 48h pour assurer une bonne dispersion des particules. Les conditions d'élaboration sont déterminées en fonction des propriétés recherchées.

#### II.2.4.1. Préparation des échantillons

Les revêtements Ni-Co/SiC ont été élaborés sur des substrats d'acier ayant subi au préalable une préparation de surface spécifique visant à garantir un état de surface reproductible et favorable à une bonne adhésion du revêtement. La préparation consiste en un polissage, dégraissage dans un bain alcalin à température ambiante pendant 3 min, puis d'un décapage dans une solution acide pendant 2 min, ces opérations sont toujours suivies de rinçage avec l'eau distillée puis avec de l'acétone.

#### A. Polissage

Les substrats ont été polis à l'aide d'un papier abrasif de différentes granulométries varie de 120 à 1200, lavées à l'eau distillée puis conservés dans l'acétone pour éviter toute contamination.

#### B. Dégraissage électrolytique

Le substrat à nettoyer (plaque rectangulaire d'acier) est pris comme cathode dans un électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (tableau II.2).

Cette opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 3 A/dm<sup>2</sup> et à une température ambiante.

Tableau (II.2) Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires.

Compositions (g/l)	NaOH	11.5
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	53
Conditions	Densité du courant (A/dm <sup>2</sup> )	3
	Temps (min)	3 min
	Température (°C)	48

### C. Décapage chimique

Le décapage chimique a été réalisé par l'immersion des substrats dans une solution d'acide chlorhydrique (10 % en volume). Afin de garantir l'élimination des couches des oxydes et les traces des huiles sur les substrats, en décapants ces derniers pendant 2 min, Le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon.

### D. Rinçage

Une fois dégraissés et décapés, les échantillons sont suivis d'un rinçage avec l'eau distillé puis par l'acétone pour éviter le reste des toute traces de contamination des substrats.

#### II.2.4.2. Bains d'électrodéposition

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

Les revêtements du nickel pur sont électrodéposés à partir du bain choisi, dans des conditions proprement fixés. Pour la co-déposition du Ni-Co, on va maintenir les mêmes conditions du bain de sulfate de nickel avec le changement de la concentration du sulfate de cobalt. Pour incorporer du carbure de silicium (SiC), nous avons ajouté des quantités du carbure de silicium au bain donnant le dépôt composite Ni-Co possédant les meilleures propriétés (tableau II.3).

Tableau (II.3) Compositions chimique des bains d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention des dépôts de nickel pur et de l'alliage Ni-Co/SiC.

Compositions (g/l)	NiSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O	21
	CoSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O	5,10,15,20
	NH <sub>4</sub> Cl	21
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20
	NaCl	6
	SiC	5,10,15,20
	Conditions	densité du courant (A/dm <sup>2</sup> )
pH		4
temps (min)		60 min
température (°C)		48

### II.2.5. Dispositif d'électrodéposition

Le dispositif expérimental utilisé pour le revêtement électrolytique est composé de trois parties essentielles (Figure II.1) à savoir :

- ✓ Une source de courant (générateur de courant continu).
- ✓ Une cellule d'électrolyse, un bécher de 200 ml de volume qui contient trois électrodes, deux d'entre elles constituent les anodes qui sont en nickel pur dans notre cas, et la troisième constitue la cathode qui est l'acier.
- ✓ Un ensemble d'appareils de mesure (agitateur magnétique, pH mètre et thermomètre).

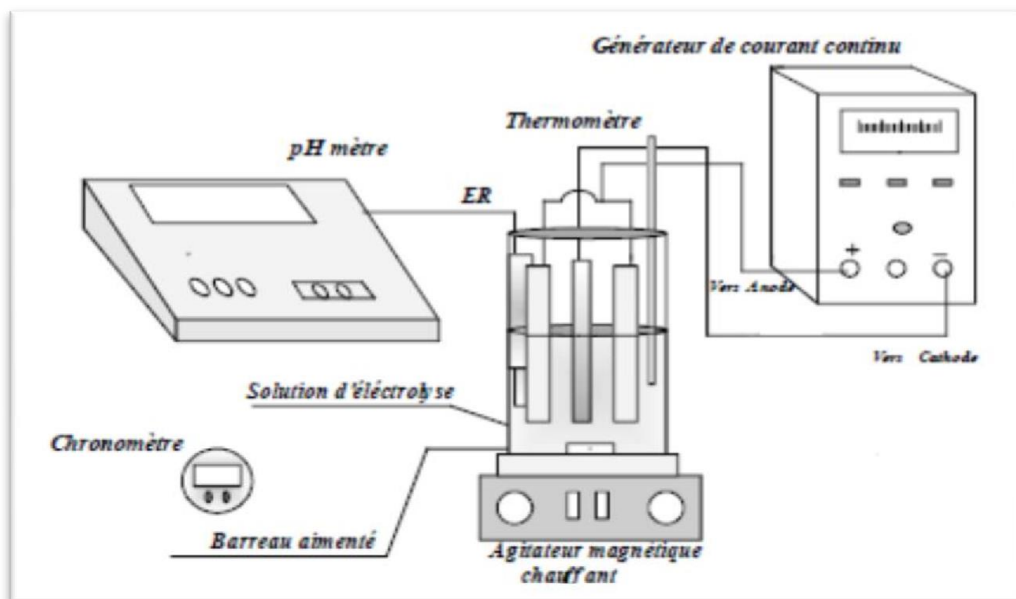


Figure. (II.1) Schéma du dispositif du montage d'électrodéposition.

### II.3. Techniques de caractérisation

Les différents dépôts obtenus par électrodéposition sont caractérisés par différentes techniques telles que : la qualité d'adhérence, la microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'observer la morphologie des différents revêtements élaborés, la diffraction des rayons X (DRX) pour identifier la structure cristallographique des phases obtenues.

#### II.3.1. Adhérence de la couche déposée

La mesure de l'adhérence des couches électrodéposées dans ce travail, a été effectuée par la méthode du choc thermique qui est décrit par le nom ASTM.B571.

Cet essai consiste à placer les échantillons ainsi revêtus dans un four pendant une heure à une température qui dépend du métal de base (cas d'acier à 250 °C). En suite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillement et de fissures [42].

#### II.3.2. Techniques d'analyse de surface

##### II.3.2.1. Diffractions des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques [9].

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.2). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [44] :

$$2 d (hkl) \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec :

$d (hkl)$ : distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice  $(hkl)$ ,

$\theta$ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié,

$n$ : ordre de la réflexion,

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.



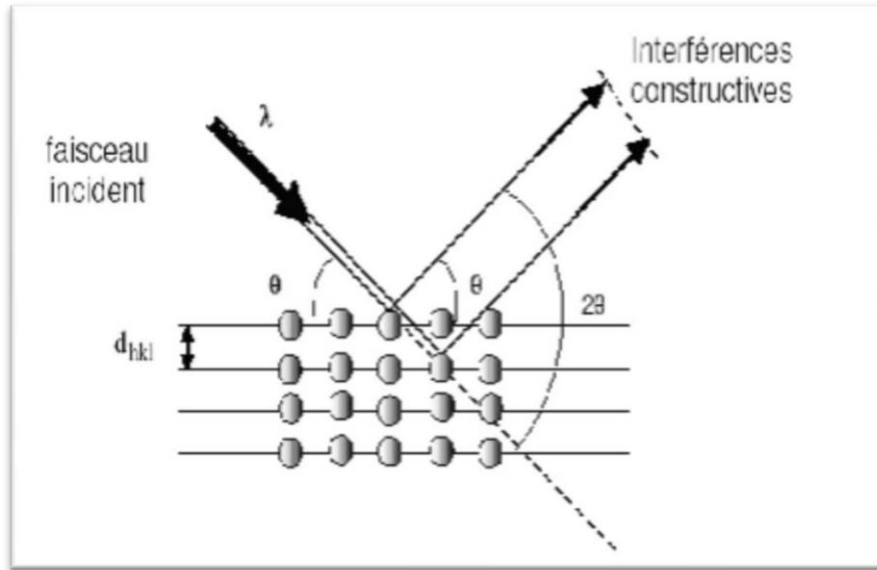


Figure. (II.2) Famille de plans cristallins en condition de Bragg [44].

L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé sur un Bruker diffractomètre Si (D8 modèle Advance).

Ce diffractomètre est caractérisé par : les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ -rayonnement, ayant une longueur d'onde de  $1,541838 \text{ \AA}$  avec une tension d'accélération de  $V = 40 \text{ kV}$  et un courant de  $I = 40 \text{ mA}$ .

Le schéma de l'appareillage est présenté dans la figure II.3.

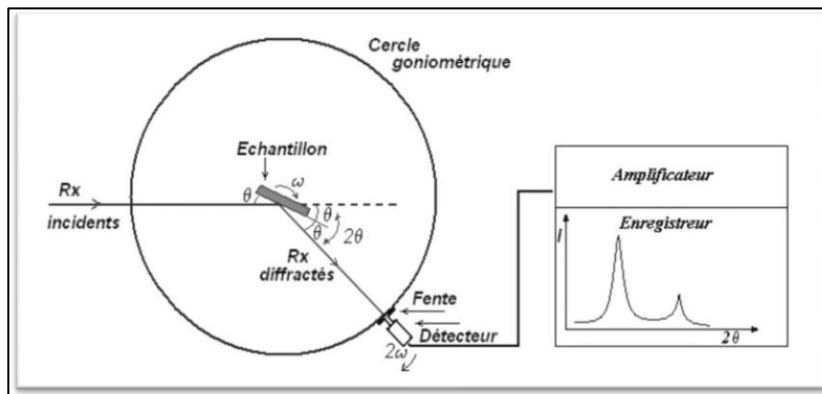


Figure. (II.3) Principe d'une diffraction à deux cercles [44].

### II.3.2.2. Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon.

Le MEB se compose de trois principaux éléments figure (II.4).

- d'une colonne optique à électrons.
- d'un circuit à vide
- d'une partie électronique.

La colonne est remarquablement courte, étant donné qu'il n'y a que trois lentilles pour focaliser les électrons en une sonde fine sur l'échantillon, et qu'il n'y a pas d'autres lentilles sous ce dernier. En revanche, la chambre de l'échantillon est plus grande, du fait que le MEB n'impose aucune limite au format de l'échantillon, si ce n'est celui de la chambre. La partie électronique contient les circuits de balayage et d'affichage. De surcroît, les blocs d'alimentation des lentilles et de haute tension sont sensiblement moins encombrants.

L'interaction du faisceau d'électrons et le volume micrométrique de l'échantillon, donne naissance d'autres électrons d'énergies différentes, tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons X... etc. La collecte des électrons secondaires à l'aide d'un détecteur permet de former une image donnant la topographie du dépôt obtenu [45].

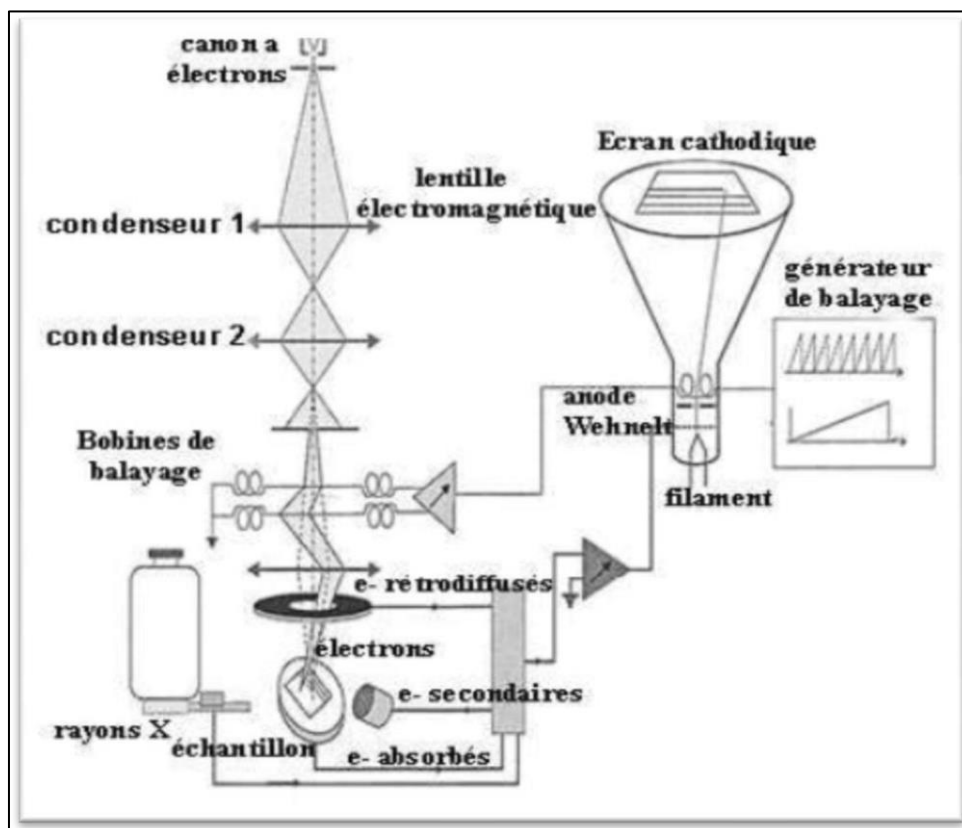


Figure. (II.4) Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [45].

Dans notre travail, nous avons utilisé l'appareil de type «JEOL-DAC microscope électronique à balayage ».

### II.3.3. Mesure de micro-dureté

La dureté de Vickers est le rapport entre la charge appliquée et la surface projetée de l'empreinte Fig. (II.5) :

$$HV = F/S$$

Avec F est la charge appliquée en kgf, et S la surface de l'empreinte en mm<sup>2</sup>. La valeur S s'obtient à partir de la mesure de diagonale d en mm.

Alors :  $S = d^2 / 2\cos 22^\circ$  et  $HV = 1.8544F / d^2$

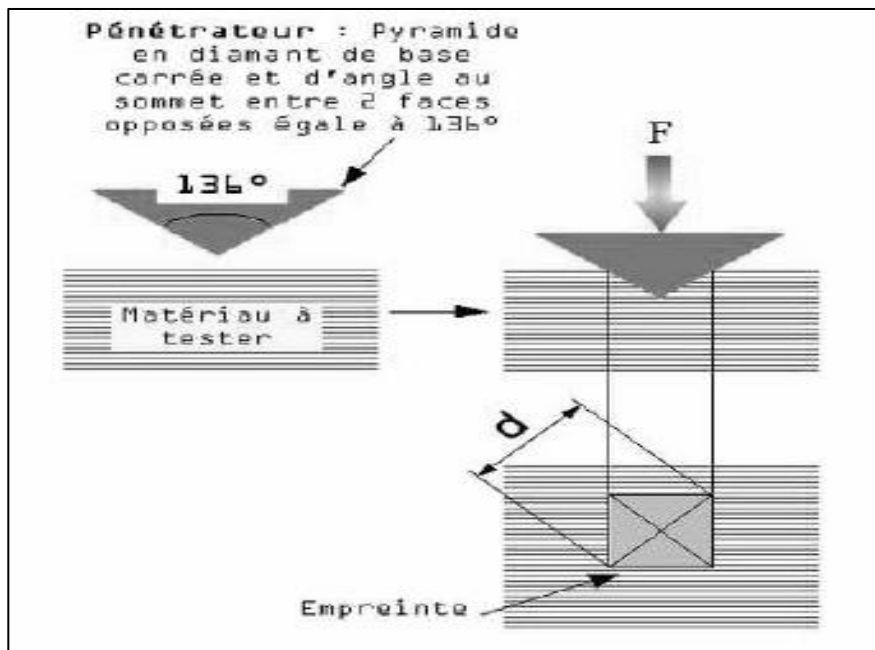


Figure. (II.5) Principe de mesure de dureté Vickers

### II.3.4. Etude de la corrosion

L'amélioration de la résistance des dépôts électrodéposés et des couches co-déposées à la corrosion électrochimique en milieu agressif NaCl (3,5%) est l'un des objectifs les plus importants.

Afin de confirmer notre étude, les tests de corrosion ont été effectués en utilisant deux méthodes à savoir: la méthode de polarisation potentiodynamique et celle de la masse perdue.

### II.3.4.1. Méthode de la polarisation potentiodynamique

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes :

- une électrode de travail (où la surface de dépôt immergé est mesurée),
- une électrode auxiliaire (contre électrode) en platine,
- une électrode de référence au calomel saturée (SCE).

Cette cellule est présentée dans la figure (II.5), est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un Potentiostat/Galvanostat PGP Model 201. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel voltmaster4.

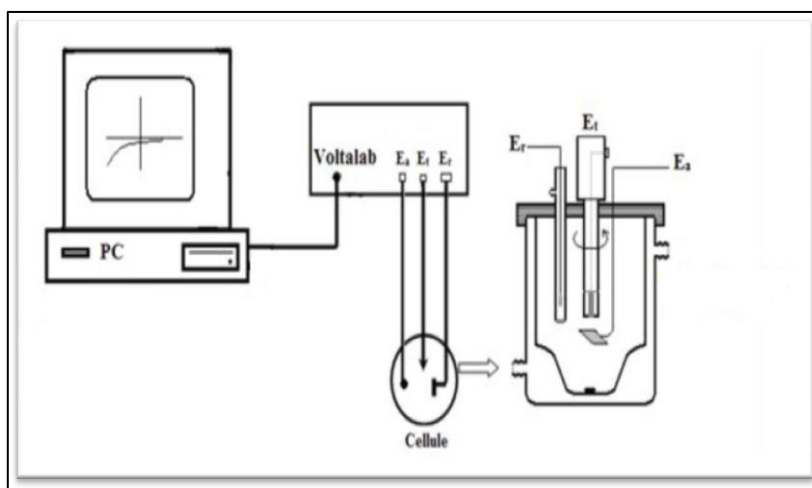


Fig. (II.5) Montage expérimental des tests électrochimique : Potentiostat/Galvanostat « Voltalab » piloté par logiciel PGZ301 et cellule thermostatée à double enveloppe.

### II.3.4.2. Méthode de la masse perdue

Ce test de caractérisation consiste donc à plonger dans chaque bécquet contenant le milieu agressif (NaCl 3,5%) un échantillon de chaque bain pendant une durée de 20 jours, à la température ambiante. La partie nue de chaque échantillon est protégée par une couche de vernis pour ne pas être attaquée par le milieu agressif. Après la période d'immersion, les échantillons sont rincés avec de l'eau distillée, séchés puis pesés afin de déterminer la masse perdue et la vitesse de corrosion pour chaque dépôt.

Le taux de corrosion est déterminé à partir de la formule suivante :  $Taux = \Delta m / S.t$ , exprimé en  $mg.dm^{-2}.j^{-1}$

Avec :  $\Delta m = m_0 - m_f$

$m_0$  : masse de l'échantillon avant le test en (g)

$m_f$  : masse de l'échantillon après le test en (g)

S : surface du dépôt exposé au milieu agressif ( $cm^2$ )

t : temps d'immersion en (jours)

#### II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les étapes de préparation des surfaces des échantillons

Pour faciliter le processus de électrodéposition et pour obtenir une microstructure adéquate de et compacte, les étapes expérimentales pour l'élaboration électrolytique des dépôts métalliques Ni pur et Ni-Co/SiC .

Les revêtements sont évalués par plusieurs techniques analytiques (morphologique, structurale, optique) pour obtenir des revêtements répondant aux conditions idéales pour atteindre l'objectif de cette étude.

## ***Chapitre III***

### ***Résultats et discussions***

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus en menant notre étude expérimentale. Cette étude a pour but de caractériser les revêtements réalisés par électrodéposition en utilisant plusieurs techniques de caractérisation à savoir : le choc thermique, la diffraction des rayons X, la microdureté, la tenue à la corrosion par la méthode de la masse perdue, la microscopie électronique à balayage suivie de la microanalyse EDS des différents dépôts composites Ni-Co/SiC électrodéposé afin d'aboutir à une interprétation des différents résultats obtenus.

### III.2. Caractérisation des dépôts élaborés

#### III.2.1. Test d'adhérence

Le test du choc thermique réalisé pour les différentes couches électrodéposées nous permet de conclure que ces couches ont une très bonne adhérence. Cette meilleure performance d'adhésion est indispensable pour tout genre de dépôt.

#### III.2.2. Morphologie des dépôts électrodéposés

La morphologie des différents dépôts électrodéposés, obtenus à partir du bain de sulfate de nickel pour une densité de courant  $J = 3 \text{ A/dm}^2$ , une durée de 60 minutes, a été examinée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. L'observation des différents échantillons a montré que toute la surface du substrat est recouverte par le dépôt composite Ni-Co-SiC qui est très compact et homogène. L'étude par MEB a permis de mettre en évidence qu'à faible concentration de particules de carbure de silicium, la formation des grands amas séparés par des fissures. L'apparition des pores sur les dépôts Ni-Co-SiC due aux bulles d'hydrogène emprisonné dans le dépôt. Le taux des pores élevé est obtenu pour des dépôts dont la concentration de SiC est faible figure (III.1. a,b).

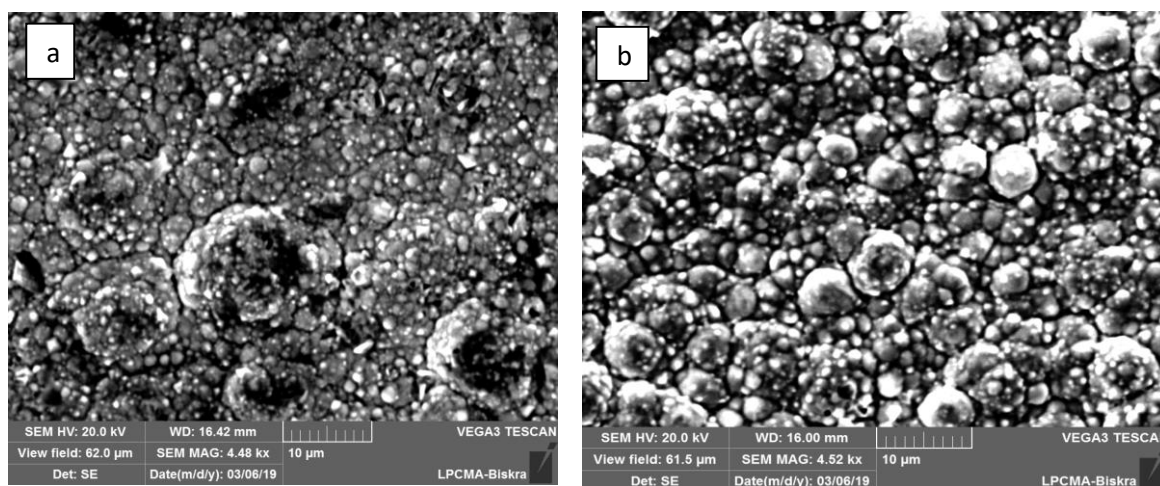


Figure. (III.1) Morphologie des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC par MEB :  
(a) 5g/l, (b) 10g/l de (SiC).

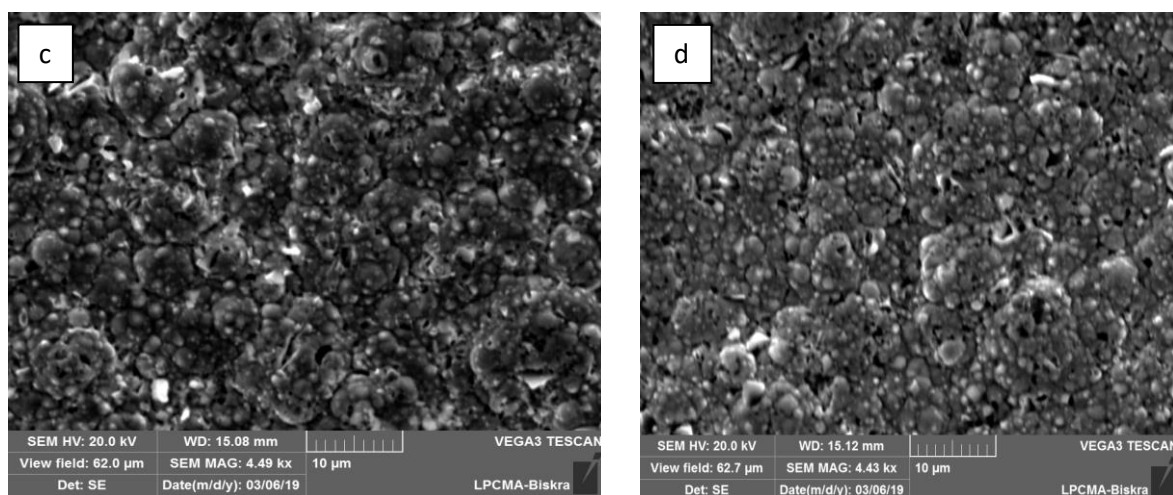


Figure. (III.2) Morphologie des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC par MEB :  
(c) 15g/l, (d) 20g/l de (SiC).

La granulation des dépôts est fine, grâce aux nanoparticules incorporées qui assurent plusieurs sites de nucléation et ralentissent le processus de croissance des cristaux.

En ce qui concerne la taille des grains de nickel et cobalt, on observe une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la concentration de SiC; même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, cette tendance de diminution peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du SiC (Fig. (III.1-2) c-d).



### III.2.3. Analyse par EDS

La microanalyse (EDS) est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt (Figure III.3).

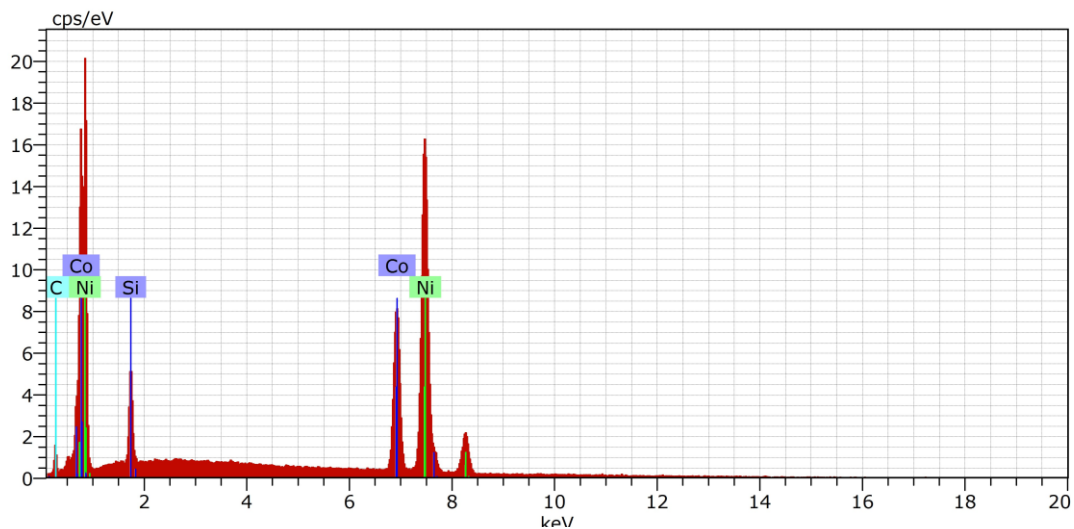


Figure. (III.3) Spectre d'EDS des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC: (a) 5g/l de SiC.

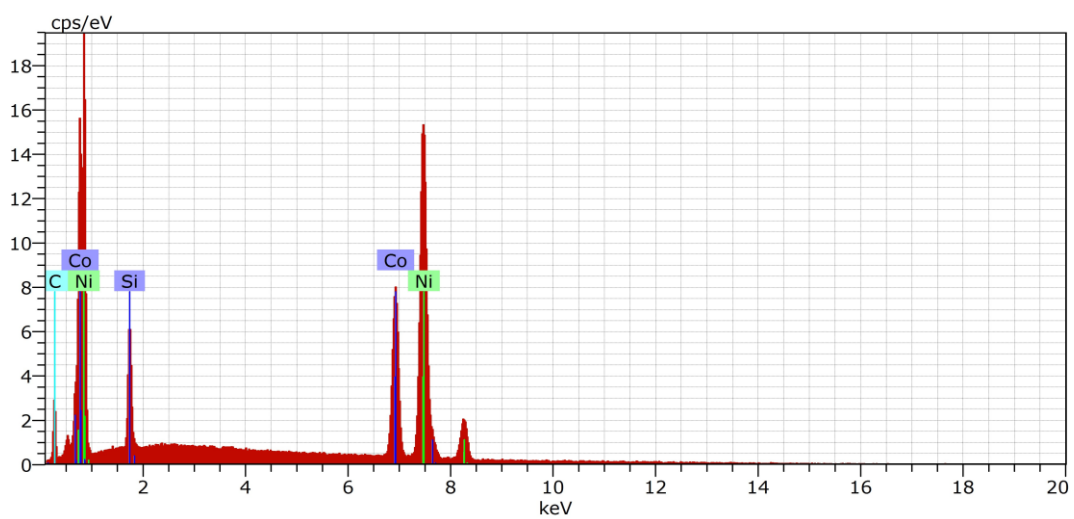


Figure. (III.4) Spectre d'EDS des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC: (b) 10g/l de SiC.

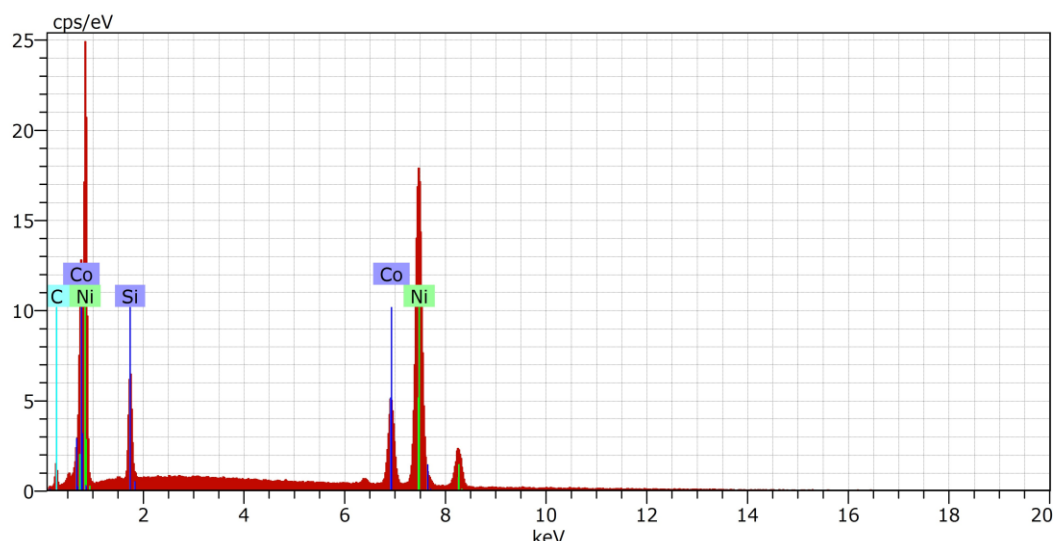


Figure. (III.5) Spectre d'EDS des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC: (c) 15g/l, de SiC.

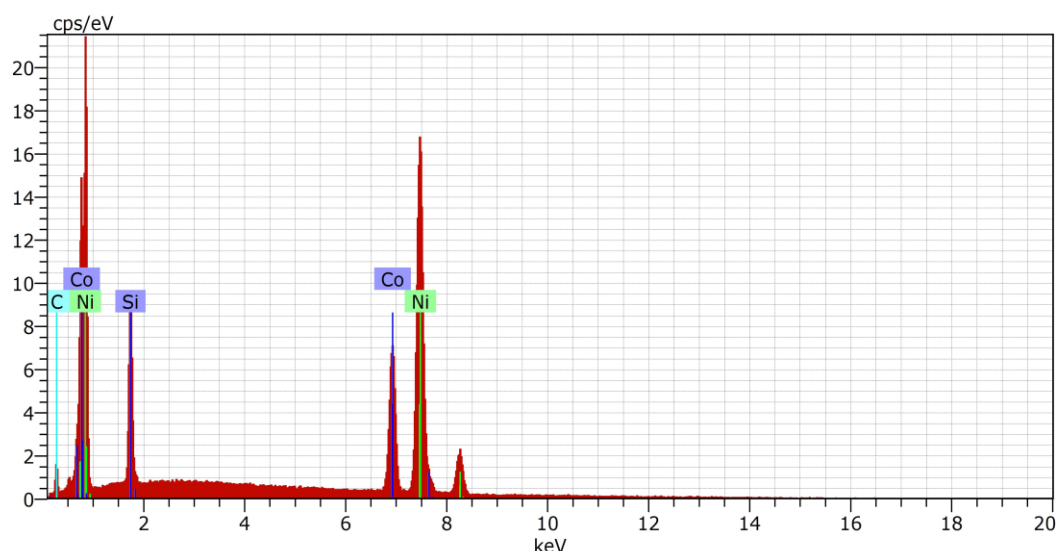


Figure. (III.6) Spectre d'EDS des revêtements d'alliage Ni-Co-SiC: (d) 20g/l de SiC.

La microanalyse réalisée par (EDS) des différents dépôts élaborés confirme d'une part que le nickel et le cobalt constitue la matrice métallique, alors que les particules solides (SiC) sont incorporées dans la matrice d'où l'obtention de dépôts composites renforcés. D'autre part, le taux de particules incorporées augmente au fur et à mesure que la concentration en particules solides augmente. Cette évolution du taux de particules est bien vérifiée par l'accroissement du pourcentage atomique et élémentaire.

### III.2.4. Analyses par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X des différents dépôts conduit aux résultats suivants: Dans tous les diffractogrammes, la structure est bien cristalline. La cristallisation est parfaite et tous les pics sont très bien résolus. L'analyse des diffractogrammes des substrats de Ni-Co-SiC montre que les pics à  $2\theta = 28-29^\circ$ ,  $44-45^\circ$ ,  $51-52^\circ$  et  $75-7^\circ$  correspondent aux plans ci-après: (1 1 1), (2 0 0) et (2 2 0) respectivement.

Le pic le plus intense est celui indiqué à  $44-45^\circ$  correspondent au plan (1 1 1). Pour la concentration de 5, 10,15 et 20 g/l en SiC, on observe la phase SiC à  $2\theta : 28-29^\circ$  correspondent aux plan (1 1 1).

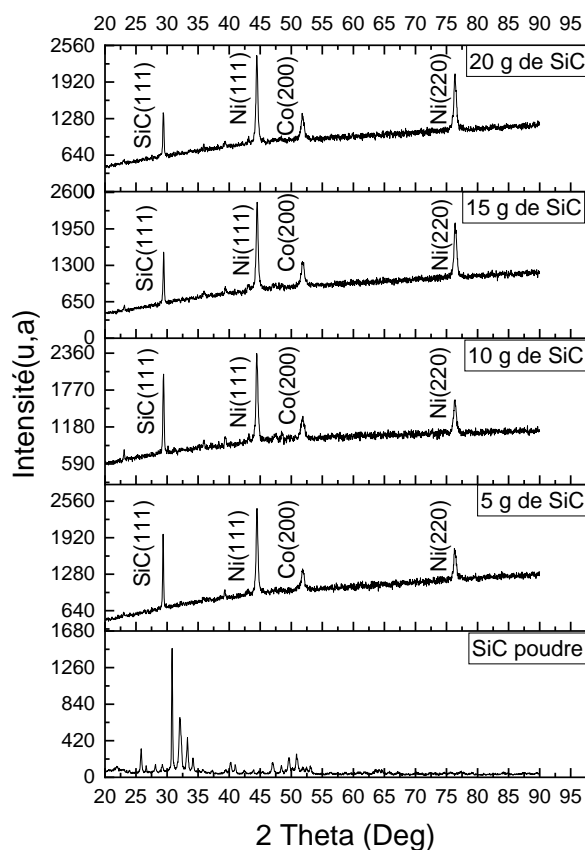


Figure. (III.7) Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni-Co  
En fonction de la Concentration en SiC.

### III.2.5. Microdureté

Les mesures de contrôle des propriétés mécaniques des couches composites nickel-cobalt électrodéposées, en présence des particules de SiC, sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau (III.1) Microdureté pour différentes concentrations de SiC.

Echantillon	Dureté (HV)
Dépôt de Ni-Co	327
Dépôt de Ni-Co+5g/l de SiC	343
Dépôt de Ni-Co+10g/l de SiC	351
Dépôt de Ni-Co+15g/l de SiC	357
Dépôt de Ni-Co+20g/l de SiC	368

Le tableau (III.1) regroupe les valeurs de la micro-dureté en dureté de Vickers (HV) des différents dépôts électrodéposés.

Ces résultats montrent que, les revêtements préparés à partir du bain choisi possèdent une bonne dureté, et l'addition de particules solides (SiC) dans la matrice nickel-cobalt augmente cette propriété de la microdureté qui atteint une valeur maximale pour une concentration de SiC de 20 g/l figure (III.8). Cette augmentation est due essentiellement à l'augmentation de la concentration de particules solides (SiC) incorporées dans la matrice métallique, autrement dit, à l'hétérogénéité du dépôt et par conséquent, améliore les propriétés mécaniques des dépôts.

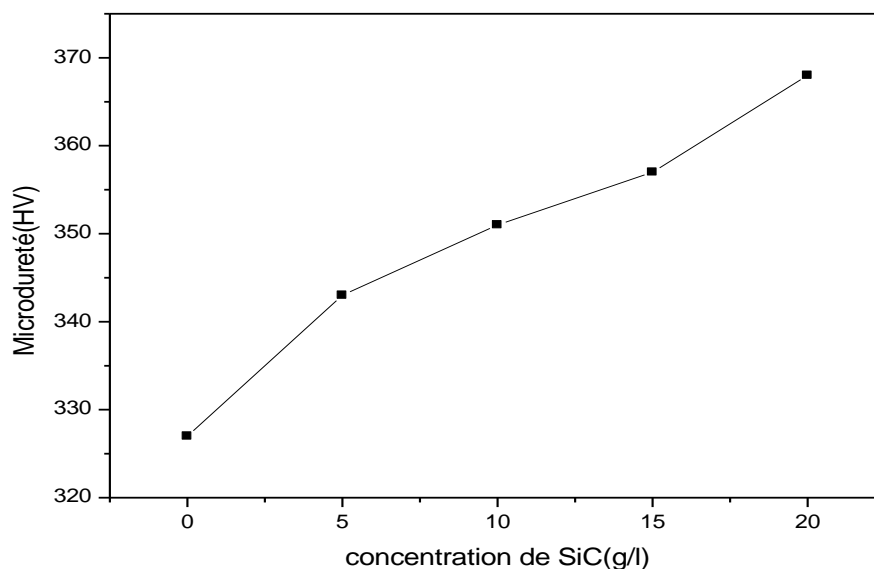


Figure. (III.8) Variation de la micro dureté des dépôts composites électro déposés en fonction de la concentration de particules solides SiC.

### III.2.6. Test de corrosion

#### III.2.6.1 Méthode de la masse perdue

Selon la nature des dépôts électrodéposés du nickel-cobalt sur des substrats d'acier (revêtement cathodique), la forme de corrosion rencontrée dans notre cas est la corrosion par piqûres ; elle résulte en des attaques locales du film passif dues à la présence des pores sur les dépôts élaborés. Les résultats du test de corrosion dans un milieu agressif (NaCl 3,5 %) pour les différents dépôts obtenus sont récapitulés dans le tableau (III.2) ci-dessous.

Tableau (III.2) Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 20 jours.

Echantillon	S(cm <sup>2</sup> )	m <sub>0</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	Δm(g)	Taux de corrosion (mg.dm <sup>-2</sup> . j <sup>-1</sup> )
Ni+5g/l Co+5g/l SiC	<b>2.68</b>	<b>5.2256</b>	<b>4.3348</b>	<b>0.8908</b>	<b>1.6619</b>
Ni+5g/l Co+5g/l SiC	<b>2.32</b>	<b>3.9224</b>	<b>3.2291</b>	<b>0.6927</b>	<b>1.494</b>
Ni+5g/l Co+10g/l SiC	<b>2.63</b>	<b>4.9927</b>	<b>4.7896</b>	<b>0.2031</b>	<b>0.386</b>
Ni+5g/l Co+15g/l SiC	<b>2.39</b>	<b>5.3251</b>	<b>4.1559</b>	<b>0.1692</b>	<b>0.353</b>
Ni+5g/l Co+20g/l SiC	<b>2.69</b>	<b>5.3266</b>	<b>5.1747</b>	<b>0.1519</b>	<b>0.282</b>

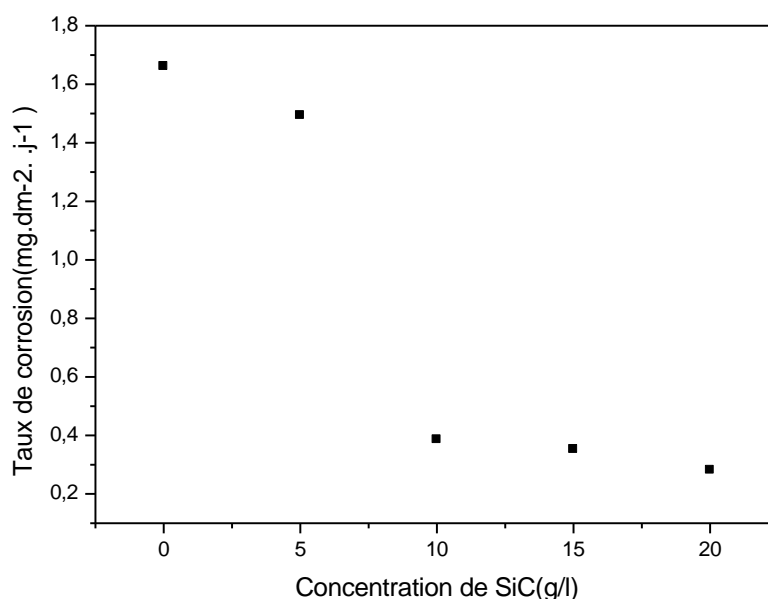


Figure. (III.9) Variation de taux de corrosion en fonction de la concentration de particules solides SiC.

Une diminution de la perte de masse et du taux de corrosion après avoir couvert le substrat (acier doux) par un revêtement de Ni-Co. Après l'ajout des particules solides (SiC) dans le bain électrolytique pour les concentrations suivantes (5, 10, 15 et 20 g/l), on constate une diminution prononcée du taux de corrosion qui est due à la présence du carbure de silicium dans le dépôt Ni-Co, qui occupe les pores présents dans les dépôts, réduisant ainsi la possibilité d'intrusion des ions chlorurés dans la matrice, qui favorisent les attaques par piqûres. La figure (III.9) montre la diminution du taux de corrosion en fonction de la concentration des particules solides (SiC) ajouté. Le meilleur résultat est obtenu pour une concentration de 20 g/l de SiC.

### III.2.7. Taille des grains

La taille des grains a été déterminée à partir de la largeur de la mi-hauteur du pic à l'aide de l'équation de Scherrer modifiée par Warren et Biscoe [45] :

$$\tau = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où  $\theta$  est la position du pic dans le diffractogramme des rayons X,  $\beta$  est relatif à l'intégrante élargissement du pic (en radians) qui été approchée à la largeur à mi-hauteur (LMH),  $\lambda$  est la longueur d'onde (en Å) et  $\tau$  est la taille des grains.

Tableau (III.3) Valeurs de la taille de grain des différentes couches électrodéposés.

Echantillons	2 $\theta$ (°)	cos $\theta$	FWHM (°)	$\beta$ (rad)	$\tau$ (Å°)	$\tau$ (nm)
Ni+5g/l Co+5g/l SiC	44.4441	0.9257	0.2062	0.0035	446.971	44.6471
Ni+5g/l Co+5g/l SiC	44.4168	0.9258	0.2066	0.0036	434.508	43.4508
Ni+5g/l Co+5g/l SiC	44.4770	0.9256	0.2362	0.0041	381.609	38.1609
Ni+5g/l Co+5g/l SiC	44.4327	0.9992	0.2657	0.0046	315.070	31.5070

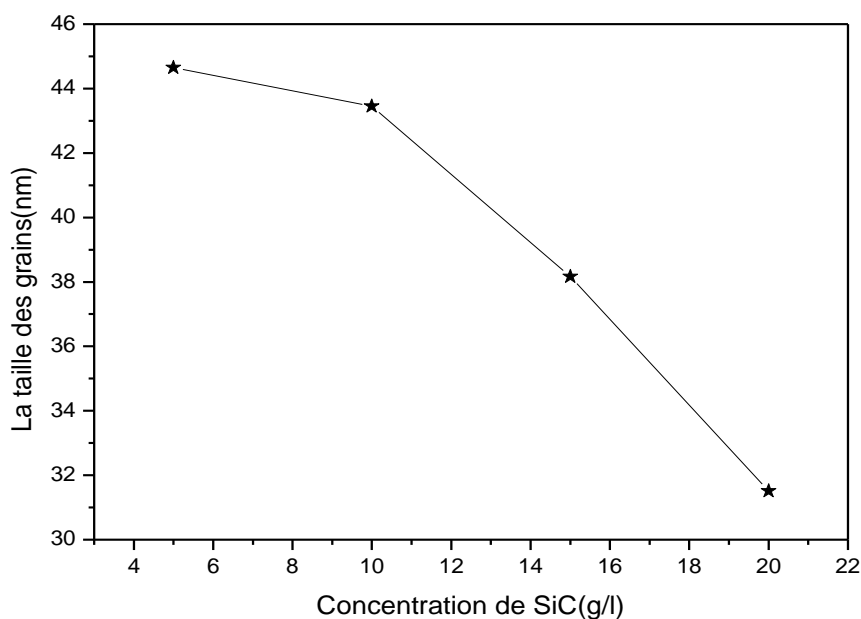


Figure. (III.10) Taille des grains des dépôts Ni-Co en fonction de la concentration en SiC.

La figure (III.10) montre que la taille des grains diminue en augmentant la concentration des particules solides des carbures de silicium, cela s'explique par le fait que

l'augmentation de la concentration favorise la déposition des fines particules et par conséquent, on obtient un dépôt très compact qui possède une bonne dureté et résiste mieux à la corrosion.

### **III.3. Conclusion**

La caractérisation des différents revêtements par plusieurs techniques a montré que les dépôts élaborés ont une parfaite adhérence, présentent une bonne dureté, une meilleure tenue à la corrosion dans le milieu agressif (NaCl 3.5 %) et que toute la surface du substrat est bien recouverte par une couche homogène et compacte de Ni-Co-SiC, cela est dû essentiellement à l'incorporation des particules solides (SiC) dans la matrice métallique.



## **Conclusion générale**

L'objectif principal de notre travail était l'élaboration et la caractérisation des dépôts composites Ni-Co-SiC électrodéposés sur des substrats d'acier BS2 préalablement traité afin d'améliorer les propriétés électrochimiques et mécaniques. Ce type de matériaux possède un intérêt technologique qui trouve une large application dans le secteur industriel.

Après la réalisation des différents dépôts Ni-Co-SiC pour différentes concentrations des particules solides (SiC). Plusieurs techniques de caractérisations ont été effectuées sur les différents dépôts élaborés. Les résultats obtenus nous amènent à tirer les conclusions suivantes :

➤ **Test d'adhérence**

Tous les dépôts élaborés sont de bonne qualité et possèdent une très bonne adhérence au substrat.

➤ **Morphologie**

L'observation par microscopie électronique à balayage montre que toute la surface du substrat est bien recouverte par le dépôt composite Ni-Co-SiC qui est très compact et homogène. L'augmentation de la concentration des particules dures (SiC) favorise la déposition des fines particules, et par conséquent améliore les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion dans les milieux agressifs.

➤ **diffraction des rayons X**

la structure est bien cristalline. La cristallisation est parfaite et tous les pics sont très bien résolus.

➤ **Analyse par EDS**

La microanalyse réalisée par (EDS) confirme d'une part que le nickel et le cobalt constituent la matrice métallique, alors que les particules solides (SiC) sont incorporées dans la matrice d'où l'obtention de dépôts composites renforcés. D'autre part, le taux de particules incorporées augmente en fonction de la concentration en particules solides. Cette évolution du taux de particules est bien vérifiée par l'accroissement du pourcentage atomique et élémentaire.

➤ **Microdureté**

Le test de la microdureté montre que les dépôts Ni-Co-SiC possèdent une bonne dureté et l'addition des particules solides (SiC) dans le bain électrolytique améliore cette propriété par le fait de l'hétérogénéité des dépôts ainsi que pour le dépôt de faible taille de grains obtenu pour une concentration de SiC de 20 g/l.

➤ **Test de corrosion**

Les essais de corrosion pour les différents dépôts électrodéposés réalisés par la technique de la masse perdue dans le milieu agressif (0,6M NaCl) et à température ambiante pendant une durée de 20 jours, ont montré que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de particules solides (SiC) dans le bain électrolytique et par conséquent de l'incorporation de ces dernières dans la matrice métallique, car ces particules solides agissent en effet comme barrière de diffusion entre le milieu corrosif et le substrat. Ces couches résistent donc très bien aux phénomènes de corrosion et possèdent une bonne tenue à la corrosion dans le milieu agressif considéré.

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] Roberge, R. Pierre, “*Handbook of Corrosion Engineering*”, McGraw-Hill, New York, (2000).
- [2] O. Rahim, A. Ben Chenna, T. Zaiz, K. Chaouch et T. Lanez, « *Evaluation de l'efficacité inhibitrice de trois dérivés ferrocéniques vis-à-vis de la corrosion de l'acier xc70 par la spectroscopie d'impédance électrochimique* », *Rev. sci. fond. app. vol. 3 N°. 2* (2011).
- [3] E. Nouicer, *Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface*, Thèse de doctorat, 2009.
- [4] H. MARMI, « *Élaboration et Caractérisation des Dépôts Composites Ni – Co par Voie Electrolytique* », *Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra*, (2008).
- [5] B. BADREDDINE, « *Dépôt Par Electrodeposition Et Caractérisation De Matériaux Destines A La Fabrication De Cellules Photovoltaïques A Base De Couches Mincees* », *Mémoire de Magister, université Ferhat Abbas-Setif*.
- [6] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, V. 12, 1997.*
- [7] V. Hasannaemi, T. Shahrabi, S. Sanjabi: *Fabrication of NiTi layer via electrodeposition of nickel and titanium, Surface and Coatings Technology, Vol. 210, 2012, p. 10–14, DOI:10.1016/j.surfcoat.2012.07.054*
- [8] D. Eroglu, A. Vilinska, P. Somasundaran, A. C. West: *Use of dispersants to enhance incorporation rate of nano-particles into electrodeposited films, Electrochimica Acta, Vol.113, 2013, p. 628–634, DOI:10.1016/j.electacta.2013.09.113*
- [9] A. G. McCormack, M. J. Pomeroy, V. J. Cunnane: *Microstructural development and surface characterization of electrodeposited nickel-yttria composite coatings, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 150, 2003, p. 356–361, DOI:10.1149/1.1566961*
- [10] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin: *Inhibition and nickel electro crystallization, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 9, 1979, p. 233–242, DOI:10.1007/BF00616093*
- [11] F. Y. Hou, W. Wang, H. T. Guo: *Effect of the dispersibility of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles in Ni-ZrO<sub>2</sub> electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of*

- nanocomposite coatings, Applied Surface Science, Vol. 252, 2006, p. 3812–3817, DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.05.076*
- [12] C. T. Chen, Y. C. Song, G. P. Yu, J. H. Huang: *Microstructure and hardness of hollow cathode discharge ion-plated titanium nitride film, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 7, 1998, p. 324–328, DOI:10.1361/105994998770347756*
- [13] L. P. Wang, J. Y. Zhang, Y. Gao, Q. J. Xue, L. T. Hu, T. Xu: *Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystallite Ni coatings in alkaline solution, Scripta Materialia, Vol. 55, 2006, p. 657–660, DOI:10.1016/j.scriptamat.2006.04.009*
- [14] R. Mishra, R. Balasubramaniam: *Effect of nanocrystallite grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel, Corrosion Science, Vol. 46, 2004, p. 3019–3029, DOI:10.1016/j.corsci.2004.04.007*
- [15] G. DAUFIN, J. Talbot. « *Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, La Corrosion Des Métaux Et Alliages* », 51 (507), pp.375-398, (1971).
- [16] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, « *Métallurgie Générale* », 2<sup>ème</sup> Edition, Masson, Paris, (1991).
- [17] R. François, « *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés* », IFP Publications, Editions Technip, (2009).
- [18] F. L. Laque, *Marine Corrosion, Causes and Prevention*, John Willey, New York, 1975.
- [19] N. Le Bozec, « *Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle* », Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, (2000).
- [20] J. BRIANT, « *Phénomènes d'interface, agents de surface : principe et modes d'action* », Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des moteurs; Editions Tech; 3<sup>ème</sup> trimestre 1989.
- [21] C. Vargel, « *Corrosion de l'aluminium* », DUNOD, (1999).
- [22] B. Grosgeat, P. Colon, *La Corrosion, Support de Cours (Version PDF)*, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.

- [23] *Perez, Nestor. Electrochemistry and corrosion science. Vol. 412. Boston: Kluwer academic publishers, 2004.*
- [24] *Baroux, Bernard. La corrosion des métaux: Passivité et corrosion localisée. Dunod, 2014.*
- [25] *J. Catonné, L. Lacourcelle, « Les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe -Applications – Choix », CAST LYON, (1977).*
- [26] *D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, V. 12, (1997).*
- [27] *F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans liquides de refroidissement, Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine, 2011.*
- [28] *A. Godon « Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique », thèse Doctorat de l'Université de La Rochelle, 03 décembre 2010.*
- [29] *NF A91-111. 11. 76, Revêtements Métalliques, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales.*
- [30] *R. Roberle , M. Rscanlon, R. C. Camarata and P. C. Searson, Processing and Hardness Of Electrodeposited Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposition, Appl. Phys. 66 (1), 2 January 1995.*
- [31] *S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.*
- [32] *L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1591.*
- [33] *D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.*
- [34] *P. Piessen, Chromatation, techniques de l'ingénieur 4-1989, pp M 1555.*
- [35] *R. H. Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.*
- [36] *Y. Badé, Revêtements métalliques par voie électrolytique nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000.*
- [37] *L. Andropov, électrochimie théorique, Moscou, 1965.*
- [38] *R. Levy, M. Saurat, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1680.*
- [39] *C. Rochaix, Electrochimie, "Thermodynamique-cinétique", Nathan.*
- [40] *Rahal Foudil, mémoire magister (2009) , Université de M'sila*

- [41] S. Audisio, U. Gillet, A. Galarie, H. Mazille, *Traitement de surface et protection contre la corrosion, Ecole d'été, Aussois, 1987.*
- [42] NF A91-111. 11. 76, *Revêtements Métalliques, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales.*
- [43] E. GUETTAF TEMAM, « *Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et des ses Composite Ni/Mo Elaboré par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion* », *Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).*
- [44] S. Hariéch « *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique (CBD)* », *Thèse de magister, université Constantine, (2009).*
- [45] Z. FEKIH, « *Electrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux* », *Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaïd-Tlemcen, (2013).*

## ملخص :

التموضع الكهروكيميائي هو طريقه إنشاء طبقة جديده على ركائز مختارة. هذه العملية تحدث عن طريق الاختزال الكهروكيميائي (الإرجاع الكهروكيميائي) لأيونات المعادن الموجودة في المحلول. أجرينا في هذا العمل دراسة تجريبية لطلاء مركب من Ni,Co/SiC. قمنا بتحضير هذه الطلاءات بطريقة الترسيب الكهربائي على ركائز فولاذية تحتوي على (0.19% C). ثم استخدمنا العديد من التقنيات لدراسة خصائص هذه الطلاءات منها : جودة الالتصاق, مورفولوجيا الطبقة بواسطة المجهر الماسح الإلكتروني, قياس الصلادة, حيود الأشعة السينية وإختبار التآكل في محلول ملحي NaCl (3.5%). هذه الدراسة اسفرت على أن إلتصاق الطلاء بالركائز كان جيد للغاية, مقاومة ممتازة للتآكل في الوسط العدائي و صلادة معتبرة, حيث أن وجود حبيبات SiC في المحلول الإلكتروني زاد من النتائج الايجابية وعمل على سد الفراغات الموجودة على سطح الركائز حيث قلل بنسبة كبيرة من التآكل .

**كلمات مفتاحية :** طلاء كهربائي, النيكل, كوبلت, التآكل, الصلادة, كربيد السليكون.

## Résumé:

L'électrodéposition est une méthode de création d'une nouvelle couche sur des substrats sélectionnée, ce processus se produit par réduction électrochimique des ions métalliques présents dans la solution. Dans ce travail, nous avons réalisé une étude expérimentale d'un revêtement composite électrodéposé de Ni-Co/ SiC sur des substrats en acier contenant (0,19% C).

Ensuite, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation pour étudier les propriétés de ces revêtements à savoir : la qualité d'adhérence, la morphologie des couches par microscopie électronique à balayage, la mesure de la micro-dureté, la diffraction des rayons X et le test de corrosion dans une solution agressive NaCl (3.5%).

Notre étude nous amène à une très bonne adhérence, une meilleure tenue à la corrosion dans le milieu agressif, une bonne dureté. Cela est dû principalement à l'effet de l'addition des particules solides SiC dans le bain électrolytique. L'incorporation des particules SiC améliore d'une manière significative les propriétés du dépôt.

**Mots clés:** Electrodéposition, Nickel, cobalt, Corrosion, Micro-dureté, Carbure de Silicium.



## **Summary:**

Electroplating is a method of creating a new layer on selected substrates, this process occurs by electrochemical reduction of the metal ions present in the solution. In this work, we performed an experimental study of an electrodeposited composite coating of Ni-Co / SiC on steel substrates containing (0.19% C).

Then, we used several characterization techniques to study the properties of these coatings, namely: the quality of adhesion, the morphology of the layers by scanning electron microscopy, the measurement of micro-hardness, the X-ray diffraction and the corrosion test in an aggressive NaCl solution (3.5%).

Our study leads us to very good adhesion, better corrosion resistance in aggressive environments, and good hardness. This is mainly due to the effect of adding the solid SiC particles to the electrolytic bath. The incorporation of SiC particles significantly improves the properties of the deposit.

**Keywords:** Electroplating, Nickel, Cobalt, Corrosion, Micro-hardness, Silicon Carbide.