



Université Mohamed Khider de Biskra

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : science de la matière

Filière : chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Henanou Soumiya

Le :

Etude de la variation de pH du bain de Nickelage chimique à base d'hypophosphite de sodium sur les propriétés des dépôts chimique

Jury :

Mr. Omari Mahmoud

Pr. Université de Biskra

Président

Mme. Ferhati Samiha

M.A.A Université de Biskra

Rapporteur

Mme. Chadli Ilham

M.C.B Université de Biskra

Examineur

Année universitaire : 2022/2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciement

*JE remercie ALLAH qui m'a donnée la force pour Pouvoir
terminer ce mémoire.*

*JE remercie sincèrement toutes les personnes qui m'ont Aidé à
la réalisation de ce mémoire*

Plus particulièrement :

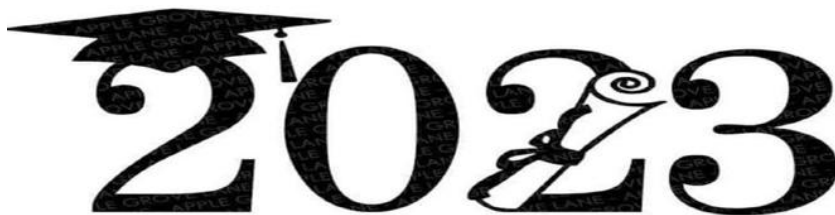
*Ma promotrice l'encadreur **FARHATI SAMIHA** pour avoir suivi et
Dirigé mon travail, j'ai apprécié sa patience
Son encouragement et ces conseils.*

*Et de notre, pour cela nous l'assurons de notre sincère
Gratitude profond respect.*

*Nous avons également une dette de reconnaissance envers tous
les professeurs qui nous ont suivis durant Notre cycle d'étude.*

*Il nous est aussi très agréable de remercier **Pr. Omari Mahmoud,**
Professeur à l'université de Biskra, qui nous fait l'honneur de présider le jury
de mémoire.*

*Nos remerciements les plus élogieux à **Mme Chadli Ilham,** professeur à
l'Université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et
d'examiner notre travail.*



Dédicace

Pour m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour ça bien vaillance, car sans lui je n'aurai rien pu faire et grâce à lui je suis devenu celle qui je suis aujourd'hui et j'ai eu tous ce que j'ai, alors je dois avant tout merci ALLAH

Je dédie ce travail à : Ma chère mère et à mon cher père que dieu les sauve pour moi qui est resté debout et fatigué de mon éducation au cours de ce travail de près ou de loin et aux membres de ma famille mes frères ,A tous mes les amis sans exception

A mes chers professeurs et à tous les camarades de classe

Enfin ,je demande à dieu de rendre cette œuvre utile pour tout le monde

Liste des Figures

| | |
|--|----|
| FIG .I. 1 : photo de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion | 3 |
| FIG .I. 2: Exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement..... | 4 |
| FIG .I. 3: Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne , action des bactéries | 5 |
| FIG .I. 4 : corrosion uniforme | 6 |
| FIG .I. 5 : corrosion par piqure..... | 6 |
| FIG .I. 6 : corrosion galvanique | 7 |
| FIG .I. 7 : corrosion sous contrainte | 7 |
| FIG .I. 8 : corrosion caverneuse | 8 |
| FIG . I. 9 : corrosion inter granulaire..... | 8 |
| FIG . II. 1 : Le principe de dépôts auto-catalytique | 14 |
| FIG . II. 2 : Equilibre établi au potentiel mixte | 15 |
| FIG .II . 3 : Répartition des épaisseurs de dépôt dans le cas d'un revêtement chimique et d'un revêtement électrolytique | 23 |
| FIG . II. 4 : diagramme d'équilibre métastable Ni-P | 24 |
| FIG . II. 5 : influence de la teneur en phosphore du dépôt sur la dureté | 27 |
| FIG . III.1 : Etapes de préparation de surface du substrat | 32 |
| FIG .III .2: Nickelage chimique en fonction du PH..... | 33 |
| FIG . III.3 : Nickelage chimique.(auto-catalytique)..... | 33 |
| FIG . III.4 : Schéma de montage de microscope optique (OM)..... | 34 |
| FIG . III.5 : Dispositif utilisé pour la mesure de la micro dureté..... | 35 |
| FIG . III.6: Famille de plans cristallins en condition de Bragge | 36 |
| FIG . III.7 : Système de diffraction par rayon X..... | 36 |
| FIG . III.8 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage | 37 |
| FIG . III.9 : Microscope électronique à balayage (MEB) (laboratoire de recherche LPCMA, université de Biskra) | 37 |
| FIG . III.10 : Différent variation du potentiel de corrosion. | 38 |
| FIG .III.11 : schéma de potentiostat..... | 39 |
| FIG . III.12: potentiostat | 39 |

| | |
|--|----|
| FIG . IV. 1 : Coupe métallographique d'un dépôt de Ni-P, obtenus à 80°C et 60minutes (grossissement200X)..... | 40 |
| FIG . IV. 2 : variation de l'épaisseur en fonction de PH..... | 41 |
| FIG . IV. 3 : Examen d'analyse superficielles EDS d'un dépôt Ni-P(80C°, 60 minutes) ,PH= 4±0.5 | 42 |
| FIG . IV. 4 : Examen d'analyse superficielles EDS d'un dépôt Ni-P(80C°, 60 minutes) ,PH= 5±0.5 | 42 |
| FIG . IV. 5 : Examen d'analyse superficielles EDS d'un dépôt Ni-P(80C°, 60 minutes) ,PH= 6±0.5 | 42 |
| FIG . IV. 6 : Evolution de la micro dureté des dépôts de nickel chimique | 43 |
| FIG . IV. 7: Examens au MEB des dépôts chimique a différents pH : (a) pH = 4±0.5 (haut de P%), (b) pH = 5±0.5 (moyen de P%) (c) pH = 6±0.5 (bas de P%) | 44 |
| FIG . IV. 8 : Digramme de diffraction des rayons X d'un dépôt Ni-P (80°C ; 60min),PH= 4±0.5 | 45 |
| FIG . IV. 9 : Digramme de diffraction des rayons X d'un dépôt Ni-P (80°C ; 60min),PH= 5±0.5 | 45 |
| FIG . IV. 10 : Digramme de diffraction des rayons X d'un dépôt Ni-P (80°C ; 60min),PH= 6±0.5 | 46 |
| FIG . IV. 11 : Exemple de courbes intensité-potentiel illustrant le comportement des trois types des dépôts de nickel élaborés à différents PH | 47 |
| FIG . IV. 12 : Exemple de courbes E = f(t) illustrant le comportement des trois dépôts de nickel élaborés à différents pH | 48 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| TABLEAU.II. 1 : caractéristiques du nickel pur..... | 23 |
| TABLEAU .III. 1 : propriétés des produits utilisés | 29 |
| TABLEAU .III. 2 : composition chimique du substrat | 30 |
| TABLEAU .IV. 1 : valeurs des épaisseurs et des micro duretés en fonction de PH..... | 44 |

Liste des Figures

Liste des tableaux

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
|----------------------------|---|

PARTIE I : Etude bibliographique

Chapitre I : Générale sur la corrosion et les méthodes de protection

| | |
|---|---|
| I.1. Introduction..... | 3 |
| I.2. Définition de la corrosion | 3 |
| I.3. Les modes de corrosion..... | 4 |
| I.3.1. corrosion chimique..... | 4 |
| I.3.2. corrosion électrochimique..... | 4 |
| I.3.3. corrosion biochimique..... | 5 |
| I.4. Différentes formes de corrosion..... | 5 |
| I.4.1. La corrosion généralisée ou uniforme..... | 5 |
| I.4.2. Corrosion par piqûre | 6 |
| I.4.3. Corrosion galvanique | 6 |
| I.4.4. Corrosion sous contrainte..... | 7 |
| I.4.5. Corrosion caverneuse | 7 |
| I.4.6. Corrosion inter granulaire | 8 |
| I.5. Les facteurs de la corrosion | 8 |
| I.6. Méthode de protection contre la corrosion..... | 9 |
| I.6.1. Mesures préventives..... | 9 |
| I.6.1.1. choix des matériaux..... | 9 |
| I.6.1.2. Amélioration de la conception | 9 |

| | |
|--|----|
| I.6.2. Protection électrochimique | 10 |
| a. Protection cathodique | 11 |
| b. Protection anodique | 11 |
| I.6.3. Protection par l'ajout d'inhibiteurs | 11 |
| I.6.4. Protection par revêtements | 11 |
| I.7. Technique d'élaboration des dépôt chimique..... | 12 |

Chapitre II : dépôts auto-catalytique

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction..... | 14 |
| II.2. Principe d'élaboration des dépôt auto-catalytique..... | 14 |
| II.3. Formulation de la réaction des dépôt auto-catalytique | 15 |
| II.4. Principe de Nickelage chimique | 16 |
| II.4.1. Les procédés par déplacement | 17 |
| II.4.2. Procédés par contact | 17 |
| II.4.3. Procédés par réduction chimique | 17 |
| a. Nickelage chimique en milieu hypophosphite..... | 18 |
| II.5. Influence des paramètres expérimentaux sur les bains chimiques..... | 20 |
| II.5.1. Effet de pH..... | 20 |
| II.5.2. Influence de la température..... | 21 |
| II.5.3. Effet de la concentration en phosphore du bain | 21 |
| II.5.4. Influence de la concentration de l'hypophosphite | 21 |
| II.5.5. Influence des complexant | 22 |
| II.6. Caractéristique des Dépôts..... | 22 |
| II.6.1. Caractéristique physique..... | 22 |
| a. Épaisseur..... | 22 |
| b. Structure et microstructure | 23 |
| c. Stabilité thermique..... | 25 |
| d. Aspect..... | 25 |
| e. Susceptibilité magnétique..... | 25 |
| f. Résistivité électrique | 26 |
| II.6.2. Caractéristiques mécaniques..... | 26 |

| | |
|--|----|
| a. Dureté | 26 |
| b. Adhérence..... | 27 |
| c. Ductilité..... | 27 |
| d. Resistance à l'usure | 28 |
| e. Résistance à la corrosion | 28 |
| II.7. Avantages et Application industrielles | 28 |

PARTIE II : Partie expérimental

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 29 |
| III.2. Dispositifs expérimentaux d'élaboration des dépôt | 29 |
| III.2.1 Produits chimique..... | 29 |
| III.3. Matériaux..... | 30 |
| III. 3.1. Composition du substrat en (%) | 30 |
| III.4. Préparation des échantillons | 30 |
| III.4.1. Dégraissage | 31 |
| III.4.2. Décapage | 31 |
| III.4.3. Polissage..... | 31 |
| III.4.4. Elaboration des dépôt de nickel chimique..... | 32 |

| | |
|---|----|
| III.5. Caractérisation des revêtements | 33 |
| III.5.1. L'adhérence | 33 |
| III.5.2. Mesure d'épaisseur | 33 |
| III.5.3. Mesure de microdureté | 35 |
| III.5.4. Diffraction des rayons X (DRX)..... | 35 |
| III.5.5. Microscopie électronique à balayage(MEB) | 37 |
| III.6. Caractérisation vis- à -vis de la corrosion | 38 |
| III.6.1. Suivre du potentiel d'abandon en fonction du temps | 38 |
| III.6.2. Dispositif expérimental..... | 39 |
| a) Potentiostat | 39 |

Chapitre IV : Résultats et discussion

| | |
|---|----|
| IV.1. Caractérisation métallographique des revêtements nickel- phosphore | 40 |
| IV.1.1. Adhérence et Epaisseur | 40 |
| ➤ examen EDS... | 42 |
| IV.1.2. Microdureté | 43 |
| IV.2. Caractérisation microstructurale et morphologie des revêtements nickel- phosphore | 44 |
| IV.2.1. Morphologie des dépôts chimique (examen au MEB)..... | 44 |
| IV.2.2. Analyse DRX | 45 |
| IV.3. Caractérisation VIS-à vis de la corrosion | 47 |
| CONCLUSION GENERALE | 49 |

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

RESUME



Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est l'un des problèmes les plus graves auxquels le monde est confronté aujourd'hui car la corrosion est causée par l'action chimique ou électrochimique de l'environnement.

L'étude des problèmes de corrosion et des technologies de traitement de surface est très importante, notamment d'un point de vue économique. C'est pourquoi la civilisation industrielle doit veiller à ce que les métaux qu'elle utilise ne soient pas attaqués par le milieu environnant par des méthodes de protection électrochimique (protection anodique ou cathodique), par exemple en ajoutant des inhibiteurs adaptés ou le métal lui-même. Soit par application d'un revêtement (métallique ou non métallique).

Le nickelage chimique auto-catalytique a fait l'objet de nombreuses recherches et est maintenant très courant dans l'industrie, ce procédé fait partie des revêtements métalliques .

En fait, les revêtements chimiques à base de nickel (en particulier Ni-P) ont des propriétés magnétiques exceptionnelles , une excellente résistance à la corrosion , et une dureté élevée. De plus , dans la pratique, on peut obtenir des dépôts homogènes en épaisseur, même sur des pièces de forme géométrique compliqué. La nature et la qualité de ces dépôts dépendent naturellement des conditions opératoires ; composition du bainect.

Dans ce présent travail les revêtements de Nickel chimique ont été réalisés dans une solution contenant l'hypophosphite de sodium comme réducteur ; substance très répandue industriellement et qui permet l'incorporation du phosphore dans le dépôt en améliorant certaines propriétés.

Notre étude est située dans ce contexte, il s'agit d'élaborer par voie chimique sur des substrats en acier trois types des dépôts de nickel, en variant le pH des bains, puis d'étudier l'influence de ce dernier sur leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et électrochimique.

Le présent travail comporte quatre chapitres. Dans le premier chapitre une revue bibliographique sur le phénomène de corrosion et ses différents types ainsi que les différents modes de protection. Le deuxième chapitre résume les formulations et les caractéristiques des dépôts chimiques de nickel. La procédure d'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation constituent l'objet du troisième chapitre. Le chapitre quatre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus.

L'ensemble de ce travail est finalisé par une conclusion générale.



Partie I

Etude bibliographique

Chapitre I
Généralité sur la corrosion
et Les méthodes de
Protection



1.1. Introduction

Ce phénomène de corrosion est observé et étudié depuis les années 1830, Il vient du latin corodere qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut indiquer le degré de dégradation du milieu dans lequel elle se trouve. Les progrès technologiques entraînent une utilisation accrue des matériaux, ce qui entraîne et entraîne également une augmentation constante des pertes par usure Trouver les causes et rechercher des solutions [1]. Dans la plupart des cas, la première manifestation tangible de la corrosion est le système visuel : le phénomène s'observe soit par sa localisation, soit par une modification de l'aspect extérieur du corps qu'il affecte. Aussi, les différentes formes de corrosion que nous rencontrons ont souvent un nom. Rappelez-vous comment cela s'est produit. C'est le cas de la corrosion générale, de la corrosion par piqûres et même de la corrosion inter granulaire. D'autres formes de corrosion ont des noms associés aux mécanismes appliqués. Il s'agit d'un état de corrosion sous contrainte et de corrosion cavernueuse par impact ou de corrosion. Il est maintenant nécessaire d'identifier des méthodes préventives et thérapeutiques pour protéger les structures métalliques.

Dans ce chapitre, nous présenterons donc quelques bonnes manières que l'on peut observer pour protéger les structures métalliques qui entrent en contact avec des environnements agressifs, ou dont la collecte entraînerait la détérioration de leurs minéraux.

1.2. Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme le phénomène des métaux réagissant ou attaquant les matériaux par des moyens inappropriés Mécaniquement, il dégrade les propriétés bénéfiques du métal permettant cette Retour à l'équilibre des sulfures, oxydes, carbonates, etc. il est également défini comme une modification de ou à partir du matériau propriétés par interaction chimique avec son environnement [2].



Fig I.1 : photo de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

1.3. Les modes de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [3].

1.3.1. Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une partie solide (métal) et une partie liquide ou gazeuse (électrolyte), le plus souvent l'oxydation d'un métal par un gaz. Lorsque la température augmente, ce processus se produit essentiellement sans échange d'électrons. Cependant, de nombreuses réactions chimiques impliquent souvent l'échange d'électrons. La corrosion chimique et la corrosion électrochimique sont difficiles à distinguer. Cependant, certains cas de corrosion ont été qualifiés d'attaques par des experts. Les solutions aqueuses de certains métaux sont également chimiquement corrosives et sont utilisées dans les hauts fourneaux, les chaudières et les générateurs de gaz[4].



Fig I.2 : Exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

1.3.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, également connue sous le nom de corrosion humide, est l'une des méthodes de corrosion les plus importantes et les plus courantes. Il se produit principalement lorsque le métal est oxydé sous forme d'ions ou d'oxydes lorsqu'il existe une inhomogénéité dans le métal ou dans la réaction. La présence de cette asymétrie crée un empilement de cellules, de sorte que la corrosion se développe dans la zone de l'anode (borne négative de la cellule) de cette cellule. Le métal peut contenir des impuretés. Gradients de concentration des impuretés précipitées et des ions d'impureté électrolysés ou des gaz dissous. Sinon, on parle de corrosion humide, c'est aussi la corrosion électrochimique. La grande majorité des problèmes de corrosion sont liés à la présence d'eau dans les connexions métalliques.

Cela est particulièrement vrai pour les milieux naturels tels que l'eau douce, l'eau de mer ou le sol. Il en va de même pour la plupart des milieux liquides. et les gaz qui provoquent la condensation des liquides aqueux (uniquement si l'eau est acide ou contient de l'oxygène dissous) [5].

1.3.3. Corrosion biochimique

Ce type de corrosion regroupe tous les phénomènes de corrosion dans les quels la bactérie joue un rôle important directement ou par son métabolisme, soit en accélérant un processus déjà en place, soit en créant des conditions favorables à son implantation (par exemple, par certains types de bactéries productrices de H_2SO_4) [5].

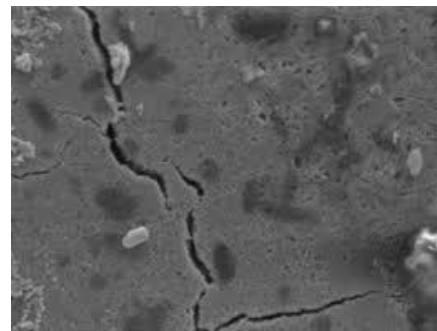


Fig I.3:Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne , action des bactéries sulfato-réductrices.

1.4. Différents formes de la corrosion

La caractérisation des matériaux suivants leurs aspects détermine les formes de corrosion. Les formes les plus courantes de la corrosion sont indiquées ci -après :

1.4.1 La corrosion uniforme

La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface du matériau qui joue le rôle a la fois d'anode et de cathode et on l'appelle corrosion uniforme, soit corrosion localisée dans le cas ou la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement.



Fig I.4 : Corrosion uniforme

1.4.2. La corrosion par piqûres

C'est une forme de corrosion localisée dans laquelle se produisent des pertes de métal sous forme d'ouvertures de faible section par rapport à la surface totale exposée. Attaque Elles se limitent à des perforations très localisées qui peuvent progresser très rapidement en profondeur. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, des bromures et des hypochlorites.

La présence de sulfures et de H_2S exacerbe les problèmes de corrosion en les diminuant. Normalise systématiquement la résistance de l'acier. L'acier inoxydable est particulièrement sensible à la corrosion, mais autrement. Minéraux tels que le fer passif. la corrosion par piqûres provoquée par certains anions, En particulier les chlorures, sur des minéraux protégés par une fine couche d'oxyde. Il pénètre dans des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur. Matériau d'une petite ouverture de surface.



Fig I.5: Corrosion par piqure

1.4.3. La corrosion galvanique

Il se produit sur des surfaces protégées par une couche d'oxyde de surface (négatif). alors le taux de dégradation du matériau est faible ou égal à négligeable mais non nul.

Il est relativement facile de mesurer une usure uniforme en mesurant la perte de masse ou d'épaisseur et la progression peut être contrôlée régulièrement sur des structures en service [6].



Fig I.6: Corrosion galvanique.

1.4.4. Corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la fissuration par corrosion sous contrainte est le résultat d'une combinaison de contraintes mécaniques (résiduelles ou appliquées) et de l'environnement agressif affectant l'article. Ce type de corrosion est considéré comme particulièrement sévère et dangereux, il se caractérise par l'apparition de fissures entre ou à travers les particules avec une direction générale de propagation perpendiculaire à la contrainte maximale.



Fig I.7: Corrosion sous contrainte

1.4.5. La corrosion par crevasse (ou caverneuse)

Ce type de corrosion est causé par la différence de disponibilité d'oxygène entre eux, de sorte que deux parties de la structure forment un pieu [7]. En général, l'érosion caverneuse est causée par des propriétés physiques ou chimiques hétérogènes du milieu corrosif, qui conduisent à la formation de couples et Formation de tas : ce type est le plus souvent observé dans les combinaisons à ventilation différentielle.



Fig I.8: Corrosion caverneuse.

1.4.6. La corrosion inter granulaire

Il s'agit également d'une attaque localisée, par contre plus sélective, généralement causée par le traitement thermique subi par le métal, se développant aux intersections des particules métalliques. Il est invisible à l'œil nu, mais il affecte grandement la mécanique de résistance des métaux. En fait, les composants se croisent, des régions de turbulence à chaque port à un réseau plus régulier que les grains. Ils reconnaissent le nombre de ces défauts structuraux (lacunes, dislocations), favorisant la décantation des métaux de phase ou des composés minéraux (tels que les carburateurs), et la séparation des impuretés en solution solide. Considérés comme plus réactifs chimiquement, ils ne sont pas de bonnes cibles lorsqu'ils sont exposés à des environnements corrosifs.

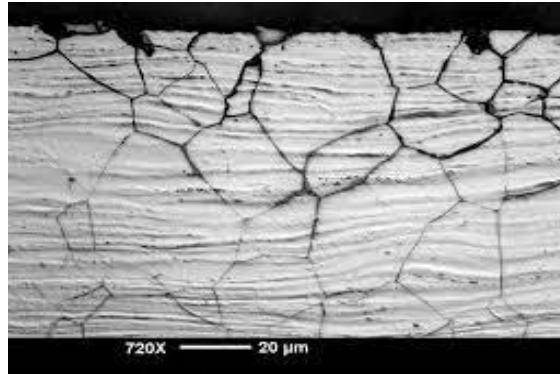


Fig I.9 : Corrosion inter granulaire.

1.5. les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

Facteurs du milieu corrosif : concentration , teneur en oxygène ,PH ,addition d'inhibiteurs ,température ,pression .

Facteurs métallurgiques : composition chimique , procédé d'élaboration , impuretés traitements thermiques , traitements mécaniques , addition protectrices.

Facteurs définissant les conditions d'emploi : état de surface , forme des pièces , sollicitation mécanique , emploi d'inhibiteurs , procédés d'assemblage.

Facteurs dépendant du temps : vieillissement , tension mécanique , température , modification des revêtements protecteurs[8].

1.6. méthode de protection contre la corrosion

Le contrôle de la corrosion est un ensemble de mesures préventives prises dans le temps qui permettent d'éviter de nombreux problèmes pour assurer une durée de vie précise de quelque chose, notamment pour les industries telles que le nucléaire, la chimie ou l'aérospatiale, où le risque d'accidents est particulièrement élevé pour l'homme et l'environnement grave conséquences[9].

1.6.1. Mesures Préventives

1.6.1.1. Prévention par un choix des matériaux

Il est possible de lutter contre le risque de corrosion par une sélection judicieuse des matériaux. La sélection des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- Les domaines d'utilisation et leurs spécificités.
- La nature et le niveau des contraintes mécaniques et thermiques auxquelles les équipements auxiliaires peuvent être soumis.
- Prix et disponibilité des matériaux et propriétés sélectionnés [12].

1.6.1.2. Amélioration de la conception

a) Protection par la géométrie des pièces

Les concepteurs peuvent réduire le risque de corrosion en façonnant la forme. Il s'adapte aux conditions d'utilisation, ce qui affecte considérablement la durée de conservation. Des formes plus simples offrent une meilleure protection. Ils peuvent être entretenus sous une forme plus simple, et nous discuterons ici de certaines solutions standard couramment utilisées pour réduire les risques, en fonction du type d'usure impliqué[13].

➤ Elimination des zones humides

En général, la corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité. Cependant, en assurant un drainage plus ou moins parfait, on évite l'accumulation d'humidité et donc le risque de corrosion [10]. et ainsi les concepteurs font en sorte d'évacuer l'humidité ou du moins d'empêcher qu'elle ne s'accumule là où elle est parfois inaccessible. Cet aspect est particulièrement important dans le génie civil et la construction, où certains éléments des structures métalliques sont exposés après avoir été consommés

pendant un certain temps. De même, dans l'industrie chimique, il faut veiller à décharger complètement tout type de conteneur lorsqu'il n'est pas utilisé.

➤ ***Ecoulement des fluides***

Les canalisations utilisées pour le transport des hydrocarbures permettent l'utilisation de revêtements internes pour protéger les canalisations de toute forme de corrosion interne. Parce que cette peinture est le seul médium utilisable à cet effet, il est important de la conserver le plus longtemps possible. Cependant, lors d'un changement soudain, une corrosion se produit qui enlève ce revêtement, laissant la surface intérieure du tuyau à nu. Ce phénomène est évité [14].

➤ ***Contraintes***

Corrosivité La sous-pression résulte de l'effet de la répartition des contraintes. Cela dépend entre autres de la géométrie. Les machines sont souvent fournies Dans certaines parties, un traitement thermique approprié rend cela possible réduire, quel que soit le format.

➤ ***Élimination de la corrosion galvanique***

Le contact électrique entre des métaux différents conduit à la formation d'une cellule galvanique qui accélère la corrosion des métaux moins nobles. Ce type de corrosion peut être évité en choisissant des matériaux appropriés ou en séparant différents matériaux avec des isolants. Dans les grandes installations, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement divers métaux. Dans certains cas, ce problème peut être résolu en utilisant des pièces sacrificielles bon marché et facilement remplaçables [1].

1.6.2. Protection électrochimique

Parmi les moyens de lutte contre la corrosion, la protection L'électrochimie doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée Réactions redox qui se produisent lors d'un phénomène corrosion.

Cela se fait de deux manières, protection cathodique ou anode de protection :

a. Protection cathodique

Le principe de la protection cathodique est de réduire la conduction de la tension vers le métal afin de réduire considérablement la vitesse de la réaction anodique, réduisant ainsi la corrosion [10].

Deux méthodes peuvent être utilisées pour assurer cette protection cathodique : Par conséquent, un courant efficace de la source est passé. Le courant continu externe, par couplage galvanique (fusion de l'anode) corrode le métal le moins noble plutôt que la structure à protéger. Dans les deux cas, les métaux potentiellement conservés ont été remplacés par des valeurs négatives, minimisant ou évitant ainsi les réactions de dissolution anodique.

b. Protection anodique

Ce type de protection concerne les matériaux appartenant à un groupe Passivation anodique sur les courbes de tension et de courant, Le principe est la conservation métal dans le champ anodique en appliquant un potentiel correspondant, le danser La crise d'érosion est une réponse immunitaire [6]. Assurance générale confirmée par un alimentation externe.

1.6.3. Protection par l'ajout d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui, ajoutés à de faibles concentrations de centres de corrosion, ralentissent ou arrêtent le processus de corrosion des métaux associés à cet environnement, et se répartissent en trois contre-indications selon leur mode d'action sur les réactions électrochimiques : les inhibiteurs anodiques agissent sur réactions Sur l'anode, l'inhibiteur cathodique agit sur la réaction cathodique, et agit finalement sur l'inhibiteur mixte, modifiant la vitesse de certaines réactions. anode et cathode [11].

1.6.4. Protection par revêtements

Le développement de revêtements de protection est l'un des plus anciens processus de protection et de longévité à l'ère des minéraux et de ce que peuvent être les métaux .Les premiers sont de deux types : bitume organique et généré, revêtements polymères, peintures et vernis, et inorganiques tels que les émaux. , Ciment et céramique réfractaire. Les gisements de minéraux varient également, allant de simples bidons à des gisements de métaux précieux tels que l'argent ou l'or.

Sélection des métaux à déposer, technologie de production et propriétés de surface des paramètres pour améliorer leur résistance à l'usure et à l'usure ainsi que les propriétés tribologiques. Des revêtements sont également développés pour une meilleure apparence [6].

1.7. Technique d'élaboration de dépôt chimique

Les techniques les plus usuelles dans l'élaboration des revêtements métalliques se résument dans ce qui :

a- Dépôt au pistolet

Le dépôt de piston est effectué sur une variété de substrats métalliques. Le principe de tels dépôts est la projection à grande vitesse du métal après avoir traversé une source de chaleur, le convertissant d'une forme solide de poudre ou de fil en une forme fondue. Le sédiment résultant a un aspect granulaire et poreux, mais pas du point de vue de la taille du substrat, du point de vue de l'épaisseur [15].

b- Dépôt par immersion

Il est considéré comme l'une des méthodes de conservation les plus anciennes et consiste à immerger le métal à peindre dans un bain fondu de métal de peinture. C'est le procédé classique de revêtement de l'acier avec du zinc (galvanisation). D'autres métaux à faible point de fusion peuvent également être déposés par ce processus, tels que l'étain, le plomb ou l'aluminium. L'épaisseur du sédiment obtenu est généralement fonction du temps d'immersion, et la température favorise la formation d'une zone de diffusion dans la façade et le substrat de peinture, assurant ainsi une bonne adhérence [17].

c- Dépôt chimique en phase vapeur

Dans ce procédé, un mélange gazeux contenant des composés volatils du métal à déposer et un agent réducteur est introduit dans une chambre de réaction où les composés volatils sont réduits à la surface du substrat [20]. Cette technique permet le dépôt de matériaux réfractaires, carbures, borures, siliciures, nitrures et oxydes avec une épaisseur importante [20].

d- Dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur est un ensemble de procédés qui forment un dépôt à très basse pression en trois étapes : évaporation du métal à déposer, transport sous forme vaporisée jusqu'à la surface à revêtir, et enfin condensation et croissance du dépôt [20].

e- Dépôt électrolytiques

Il s'agit de dépôts métalliques réalisés à partir de solutions contenant les ions métalliques à déposer ainsi que des complexant, des tampons ou des additifs organiques visant à améliorer la qualité du revêtement réalisé (brillance, dureté, adhérence...). La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la partie à revêtir constitue la cathode et l'anode peut être le jonc métallique à déposer (anode soluble) ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, une régénération périodique de la solution est nécessaire. Il s'agit d'une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt, etc.). En outre, cette méthode convient à la peinture de petites pièces en vrac ainsi qu'au dépôt continu et à grande vitesse sur des plaques. . Les principaux inconvénients de cette méthode sont l'importance de la finition de la surface des pièces à peindre et la nécessité d'utiliser parfois des couches de duvet [16].

f- Dépôt auto-catalytiques :(chimique)

L'un des procédés les plus attractifs dans l'industrie est la mise au point de revêtements par des techniques chimiques, qui s'effectuent sans sources d'énergie extérieures dans des solutions aqueuses contenant les sels métalliques à déposer [18]. Les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques sont fournis par deux processus; la méthode dite de déplacement, dans laquelle la surface du substrat est ionisée en faisant passer le métal sous forme ionique à travers la solution, puis est transférée sous forme ionique de la solution sous forme métallique sur la surface à déposer Metal overlay. Le processus s'arrête une fois que la surface à traiter est entièrement recouverte, ce qui se traduit par une épaisseur moindre. Le deuxième processus est basé sur les électrons donnés par les composés réducteurs. la réaction se poursuit jusqu'à ce que l'agent réducteur du bain soit complètement consommé; Dans ce cas, il existe deux types de dépôts: dépôts non catalytiques, même des minéraux sont déposés sur les parois de la cuve de traitement; La peinture est spongieuse et fine. Les salles de bains sont courtes[11]. La seconde est la catalyse, qui n'est réalisée que sur des surfaces catalytiques, et le métal à déposer est lui-même un catalyseur; généralement le groupe 8 du tableau périodique. Dans le cas de la précipitation

chimique, les revêtements obtenus sont homogènes et reproductibles, quelle que soit la complexité du substrat, et peuvent être réalisés sur des surfaces isolantes activées [19]. La limitation de ces gisements réside dans le petit nombre de minéraux à déposer et le faible taux de réduction par rapport aux dépôts d'électrolytes.

Chapitre II

Dépôt auto catalytique du Nickel



II.1. Introduction

Le nickelage auto catalytique sur des substrats conducteurs ou des isolants techniques est utilisé dans une grande variété d'industries.

Les différents processus de sédimentation sont relativement complexes et dépendent de nombreux facteurs tels que le pH, la température, la composition du bain de nickel et la nature du substrat.

Cette revue montre l'impact de ces paramètres sur la qualité des gisements de nickel.

II.2. Principe d'élaboration des dépôts auto-catalytique

Ces dépôts constituent la partie la plus importante du processus chimique. Comme le montre **la Figure (II.1)**, le principe du procédé consiste à déposer un film conducteur sur un substrat catalytique ou un substrat catalytique préfabriqué par immersion dans un bain chimique. Contrairement au dépôt par déplacement, les agents réducteurs et les cations métalliques sont dans la même solution et ne provoquent pas de réactions de dépôt spontanées [21]. La réduction des ions métalliques en solution est contrôlée et la réaction se produit uniquement sur le substrat métallique [21].

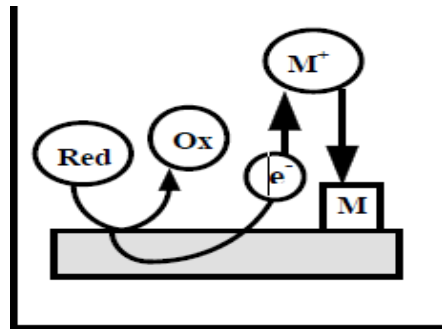


Fig II.1 : Le principe de dépôts auto-catalytique. [21]

L'ajout de complexant et de stabilisants dans le bain rend la réduction thermodynamiquement possible (le potentiel $U_{\text{Red/Ox}}$ doit être plus négatif que le potentiel d'équilibre du système $U_{\text{Me/Me}^{n+}}$. Ces deux potentiels redox sont représentés par le diagramme **Figure (II.2)**. L'immersion de la surface catalytique brise cette inertie et la réaction de réduction se produit sur la surface catalytique. Si le métal déposé est aussi auto catalytique, la réaction se maintient et le dépôt est dit auto catalytique [21]. peut produire des dépôts métalliques à la surface de matériaux catalytiques ou de matériaux catalysés sans fournir de source de courant externe et en utilisant un bain chimique approprié[21].

Les électrons sont fournis par une réaction chimique établie entre deux paires redox, dont l'une est le Me/Meⁿ⁺ paire et l'autre est l'agent réducteur [21]. L'épaisseur du film formé est alors contrôlée par le temps d'immersion du substrat dans le bain chimique tant que la concentration des réactifs en solution est suffisante et par la température du bain.

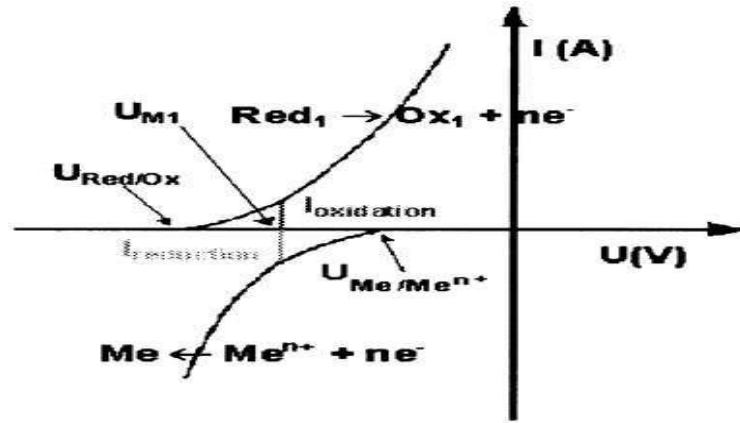
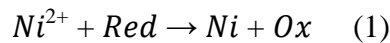


Fig II.2 : Equilibre établi au potentiel mixte. [21]

II.3. Formulation de la réaction des dépôts auto-catalytique

Lorsque le dépôt se produit sans application d'un courant électrique externe, le dépôt est appelé dépôt chimique. Dans ce cas, les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques sont apportés par une espèce chimique (réducteur) qui est introduite dans le bain réactionnel et s'oxyde facilement. Dans le cas du nickel chimique, la réaction globale mise en œuvre peut s'écrire [41] :



(Red) et (Ox) sont respectivement les formes réduite et oxydée du réducteur.

Cette réaction est en fait la somme de deux demi-réactions électrochimiques se produisant simultanément à la surface de la pièce à revêtir :

Réaction d'oxydation du réducteur :



Réaction de réduction du métal :



Les équilibres (2) et (3) sont caractérisés par des potentiels redox décrits par la loi de Nernst [4,5] :

$$E_M = E_{M^{n+}/M}^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \text{Log}[(M^{n+})_{\text{Libre}}] \quad (4)$$

$$E_{\text{Red}} = E_{\text{Red/Ox}}^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \text{Log} [[Ox] [Red]] \quad (5)$$

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



Le potentiel correspondant s'écrit :

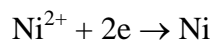
$$E_{H_2O} = -2.3 \frac{RT}{F} pH \quad (7)$$

La différence entre le potentiel d'oxydation et le potentiel de réduction $\Delta E = E_M - E_{\text{Red}}$ indique le choix optimal de l'agent réducteur et une bonne compatibilité avec le métal à déposer. Le potentiel de la surface de la pièce à traiter est appelé potentiel mixte, qui se situe entre les potentiels (E_M) et (E_{H_2O}) et (E_{Red}). Ce potentiel correspond à un équilibre réactionnel dans lequel la somme des courants de réduction est égale en valeur absolue au courant d'oxydation du réducteur. Le potentiel mixte contrôle la cinétique de la réaction de dépôt. Celle-ci dépend des paramètres de fonctionnement du bain chimique dont les plus importants sont : la concentration en ions métalliques, la concentration en agents réducteurs, le PH du bain, la température et la concentration des différents additifs.

II.4. Principes de Nickelage chimique

Le nickelage fait partie des dépôts métalliques réalisés à partir de solutions aqueuses ; ils peuvent être divisés en deux groupes :

- Dépôt électrolytique par l'intervention d'une source de courant externe et formation de dépôts obtenus grâce à la réduction des ions métalliques présents dans la solution à l'aide des électrons de l'anode [25].

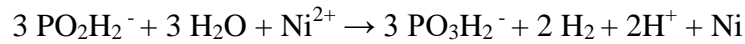


- Dépôt chimiques pour lesquels la réduction des ions métalliques est réalisée dans la solution même par réduction électrochimique ou chimique et sans apport de courant [25].

Il existe trois possibilités différentes pour réaliser les dépôts sans courant extérieur.

II.4.1. Le procédé par déplacement

Le principe de ce procédé repose sur l'échange d'électrons entre deux métaux M1 et M2 de potentiels électrochimiques différents. Le fer est moins noble que le nickel aux hauts potentiels. Lorsqu'un morceau de fer est immergé dans une solution de sel de nickel, des électrons sont émis par sa surface et les ions métalliques Ni^{2+} de la solution sont réduits en Ni métal, qui se fixe au fer. Cette réaction peut être exprimée sous la forme :



Lorsque le fer est entièrement recouvert de nickel, la réaction s'arrête car la différence de potentiel s'annule. Ces procédés ne produisent que des revêtements très fins, inférieurs à 1 micron d'épaisseur[28].

II.4.2. Le procédé par contact

Dans ce cas, en plus des deux métaux M1 et M2, le troisième métal M3 n'est pas noble et est donc plus électronégatif que les deux premiers métaux, dit métal de contact et agit comme donneur d'électrons. Par exemple, le zinc est hautement électronégatif, ce qui en fait un métal de contact idéal. Les dépôts résultants sont légèrement plus épais que dans le premier cas, mais le plus gros inconvénient de cette méthode est que des dépôts se forment également sur le métal de contact, et la réaction s'arrête lorsque le métal de contact est complètement recouvert[40].

II.4.3. Le procédé par réduction chimique

Pour ces dépôts, les électrons nécessaires à la réaction sont apportés par un agent réducteur mélangé à une solution saline du métal à déposer. Ce procédé est connu dans les pays anglo-saxons sous le nom de « the electroless process » (le procédé sans courant électrique). Il existe trois principaux types de réducteurs :

- * Hypophosphite de nickel,
- * Composés de bore,
- * Hydrazine ou sel d'hydrazine.

Le procédé de nickelage avec des composés de bore ou d'hydrazine sort du cadre de ce travail, nous ne mentionnons que le nickelage avec de l'hypophosphite.

La solution de placage auto catalytique au nickel est une solution aqueuse composée de :

- **Sels de Nickel** : Résumés en Tensioactifs, Chlorures, Sulfamates, Acétates... Ils constituent la source du métal à déposer.

- **Agents réducteurs** : notamment l'hypophosphite de sodium ou de potassium, le borohydrure, l'amine borane et l'hydrazine.

- **Ligands** : Agissent comme agents complexants et tampons, qui sont ajoutés au bain pour empêcher la précipitation de l'hydroxyde de nickel.

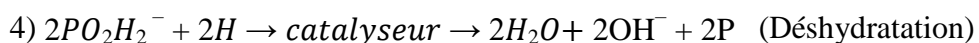
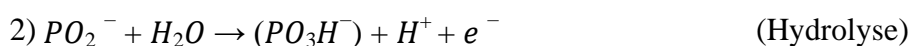
- **Stabilisants** : ajoutés au bain en très petites quantités (de l'ordre du ppm), répartis en quatre catégories : anions organiques dipolaires, composés organiques de thiourée, métaux lourds et anions oxydants.

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

- **Régulateur de PH** : Ajuste le pH de votre baignoire, qu'il soit acide ou alcalin. Dans certains dépôts, des particules solides non catalytiques sont ajoutées au bain pour améliorer les propriétés mécaniques. Dans le cas du nickel, il s'agit de carbure de PTFE (polytrifluoroéthylène) et de diamant.

a. Nickelage chimique à partir de hypophosphite

Les étapes qui conduisent à la formation du dépôt de nickel à base d'hypophosphite sont les suivantes [29] :



La réaction (1) représente la réduction de l'hypophosphite de sodium en métaphosphite de sodium par perte d'hydrogène. Ce phénomène nécessite la présence d'un catalyseur dont le rôle est joué par le nickel.

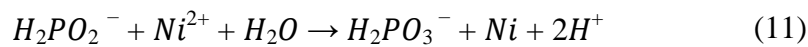
La réaction (2) correspond à la transformation du métaphosphite en phosphite par libération d'ions hydrogène.

La réaction (3) est la véritable réduction des ions Ni^{2+} par l'hydrogène atomique.

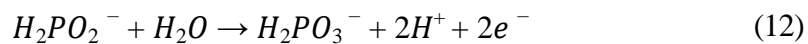
La réaction (4) est une réaction simultanée de déshydratation de l'hypophosphite et de formation de phosphore.

La réaction globale du nickelage chimique à base d'hypophosphite, admise depuis une dizaine d'années ($3H_2PO_2^- + Ni^{2+} + 3H_2O \rightarrow 3H_2PO_3^- + Ni + 2H^+ + 2H_2$) n'explique pas pourquoi la teneur en phosphore dans le dépôt est de l'ordre de 10% en masse. Une autre approche intéressante du procédé par réduction chimique résulte du fait que le réducteur appartient à un système rédox où les formes oxydée et réduite sont en équilibre dans la solution elle-même. Dans ce contexte, l'ensemble des processus réactionnels peut être formulé de la manière suivante.

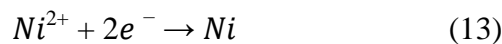
La présence de phosphates n'ayant semble-t-il jamais été mise en évidence, on peut admettre la réaction suivante :



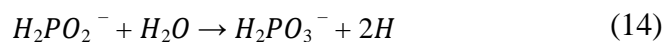
Consécutivement à la réaction d'oxydation de l'ion hypophosphite en ion ortho phosphite :



Et à la réaction de réduction des ions nickel :



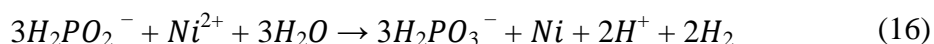
On peut voir qu'une mole de nickel nécessite une mole d'hypophosphite. Cependant, l'expérience a montré qu'il faut environ 3 moles d'hypophosphite pour consommer 1 mole de nickel à pH 4,4. Cela est dû à la présence de réactions secondaires, notamment :



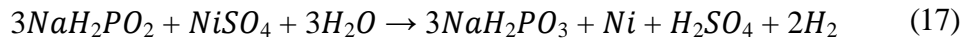
elle-même consécutive à la réaction d'oxydation (12) et à la réaction de réduction :



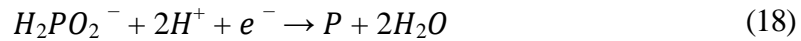
Pour répondre aux observations expérimentales, on constate qu'il faut additionner une fois la réaction (11) et deux fois la réaction (14). On obtient ainsi :



Les deux molécules d'hydrogène provenant de la recombinaison immédiate de l'hydrogène atomique. Soit sous forme moléculaire, la réaction (16) devient :



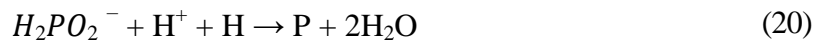
La formation du phosphore dans le dépôt est due à la réaction :



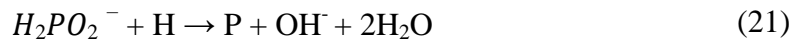
Le réducteur étant l'hydrogène naissant H, qui s'oxyde suivant :



On peut écrire en additionnant les réactions (18) et (19) :



Ou, ce qui revient au même que :



L'acidification produite (16 ou 17) favorise la formation du phosphore dans le dépôt.

II.5. Influence des paramètres expérimentaux sur les bains chimiques

L'influence des paramètres de production sur la composition des alliages Ni-P est détaillée ci-dessous, notamment la concentration des éléments présents, la valeur du pH et la température.

II.5.1. Effet de pH

En général, le potentiel de réduction est inversement proportionnel au pH. Lorsque le pH augmente, le potentiel de réduction diminue, ce qui entraîne une augmentation du potentiel mixte, d'où un taux de réduction élevé. Le dépôt auto catalytique de nickel se produit sur une large plage de pH. Elle varie selon le type de bain, la concentration de ses composants et additifs. dans une solution pH.

La valeur du pH a une influence majeure sur la quantité de phosphore présente dans le sédiment. Les dépôts de nickel auto catalytique apparaissent blancs et brillants dans un bain acide, alors qu'ils foncent (ou foncent) à pH = 10,5 et noirs à pH = 11. [30]

Les bains acides donnent aux dépôts un meilleur aspect et sont plus stables que les alcalins, mais sont plus chers et le pH est moins critique. [31]

II.5.2. Influence de la température

Le contrôle de la température est également important car ce paramètre joue un rôle important dans la productivité des sédiments, la teneur en phosphore et la possibilité de mélange qui augmente légèrement avec la température [38]. Il n'y a généralement pas de dépôts chimiques de nickel sous la température de 40°C, la vitesse de sédimentation augmente exponentiellement avec la température. Morue à partir de 90 ° C, le bain de nickel devient instable et il y a une chute, du nickel en solution, la température optimale est de 80 ° C [32].

II.5.3. Effet de la concentration en phosphore du bain

Ce paramètre est probablement le plus étudié. De nombreux auteurs ont démontré l'effet de l'augmentation de la concentration en acide phosphoreux sur la teneur en phosphore des alliages. Ces auteurs s'accordent à dire que le pourcentage de phosphore dans les alliages Ni-P augmente lorsque la quantité de précurseur de phosphore dans le bain augmente [33].

II.5.4. Influence de la concentration de l'hypophosphite

En maintenant la valeur du pH et la concentration des composants du bain constantes, il a été constaté que lorsque la concentration d'hypophosphite était faible, le taux de dépôt de nickel lui était lié de manière linéaire sur toute la plage de pH, et à des concentrations plus élevées, le taux diminuait. Dans l'hypophosphite En cas de forte concentration en sel, les dépôts de nickel sont blancs et brillants [34].

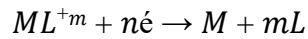
Selon la réaction moléculaire de dépôt auto-catalytique de nickel, trois molécules d'hypophosphite sont nécessaires pour déposer simultanément une molécule de métal, une molécule de phosphate et réduire 1,5 molécules d'hydrogène : la disponibilité de l'hypophosphite est obtenue en regardant la stoechiométrie de la réaction par :

$$\frac{\text{le nombre de moles du métal à déposer} + \frac{3}{2} \text{ nombre de mole de phosphore déposé}}{\text{nombre de moles dhypophosphite utilisé}}$$

Dans un bain acide 30 à 40 % de l'hypophosphite en utilisé pour réduction du nickel, ce taux augment de façon significative avec PH jusqu'à atteindre 50% .

II.5.5. Influence des complexant

L'ajout d'agents complexant aux bains chimiques de nickel réduit la concentration de cations libres dans la solution ; ainsi le potentiel correspondant diminue, ce qui offre une possibilité intéressante de contrôler la vitesse de dépôt et donc la stabilité du bain [39].



$$E_{eq} = E_{MLm/m}^0 + \frac{2.3RT}{nF} \text{Log } B_m + \frac{2.3RT}{nF} [M^{+n}]$$

Où

$E_{MLm/m}^0$: est le potentiel de réduction de la réaction.

n : Le nombre d'électron mise en jeu.

B_m : Constante de stabilité du complexe.

Le rôle des agents complexes dans le bain est d'empêcher le dépôt de métaux sous forme d'hydroxydes ou de sels essentiels, et d'avoir également un effet de stockage temporaire et de prolonger la durée de vie du bain. Dans les bains d'acide, les agents complexes les plus couramment utilisés sont:

- Hydrocarboxylate : glycolate, lactate, tartrate...
- Aminocarboxylate : comme la glycine,
- Composés aliphatiques : acétate, propionate....

Dans les bains alcalins, les facteurs de complication les plus courants sont les sels d'ammonium, d'ammoniac et de pyrophosphate.

La glycine et l'ammoniac ont également un effet tampon avec l'acide borique. Les citrates sont des agents complexes puissants et leur ajout réduit considérablement le taux de réduction.

II.6. Caractéristique des Dépôts chimique

II.6.1. Caractéristiques physique-chimique

a. Épaisseur

Une des caractéristiques principales de dépôts de nickel chimique est son aptitude à produire des couches d'épaisseur très uniforme (figure II- 3).

Cela est extrêmement important lorsqu'il s'agit de revêtir des pièces de formes complexes ou de dimensions critiques : vannes à boisseau sphérique, pièces filetées, [37].

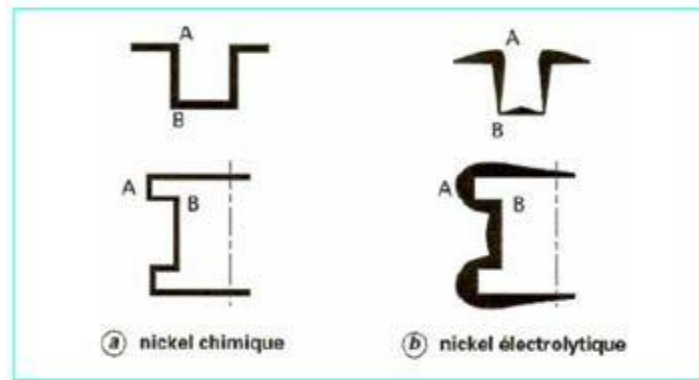


Fig II.3 : Répartition des épaisseurs de dépôt dans le cas d'un revêtement chimique et d'un revêtement électrolytique .

b. Structure et microstructure

Un revêtement Ni-P est un alliage dont les propriétés dépendent fortement de la quantité de phosphore, car c'est elle qui conditionne les propriétés mécaniques telles que : la dureté, la rigidité, la résistance à l'usure, le coefficient de frottement...etc. Les principales caractéristiques du nickel pur sont données dans le tableau II-1. [35]

Tableau II-1 : caractéristiques du nickel pur.

| | |
|-------------------------|---------------------------|
| Symbole chimique | Ni |
| Masse volumique | 8,89 g/cm ³ |
| Numéro atomique | 28 |
| Masse atomique | 58,7 |
| Point de fusion | 1452°C |
| Point d'ébullition | 2480°C |
| Limite d'élasticité | 105 MPa |
| Résistance à la rupture | 380 MPa |
| Allongement | 35% |
| Module d'élasticité | 210-214 N/mm ² |
| Système cristallin | CFC |

La composition la plus employée dans l'industrie est comprise entre 7 % et 10 % de phosphore. Les alliages de Ni-P élaborés chimiquement sont hors équilibre. Le phosphore co-déposé modifie le mécanisme de cristallisation : la sursaturation du réseau de nickel par le phosphore permet l'inhibition de la croissance des cristallites de nickel dont la taille diminue jusqu'à amorphisation complète de la solution solide. Les caractéristiques structurales de ces solutions solides sont étroitement liées à leur teneur en Phosphore.

Des auteurs [35] ; définissent trois domaines de composition correspondant à trois états structuraux différents :

- de 0 à 5 % at. P, le dépôt obtenu est cristallisé. Les analyses radio-cristallographiques et les observations par microscopie électronique montrent la présence de nickel cristallisé dans le système cubique à faces centrées.
- de 6 à 9 % at. P, la matrice Ni-P est micro-cristallisée. Les clichés de diffraction de rayons X, de même que les observations MET, montrent un affinement structural important.
- de 10 à 22 % at. P, la solution solide de nickel sursaturée en phosphore est amorphe.

Duncan a complété le diagramme d'équilibre Ni-P développé par Konstantinos au début des années 1900. On obtient après nickelage chimique un alliage formé de deux phases β et γ , comme le montre le diagramme de la figure II-4. La phase β est une solution solide cristalline du phosphore dans le nickel et contient au maximum 4,5% de phosphore. La phase γ est amorphe et se compose de 11 à 15% de phosphore.

L'alliage α -Ni₃P ne peut être obtenu qu'après traitement de recuit. A la sortie du bain, le revêtement Ni-P a une structure semi-amorphe voire amorphe et est constitué de couches alternativement riches ou pauvres en phosphore. La phase α est pratiquement du nickel pur, car sa teneur en phosphore ne dépasse pas 0,17% en poids.

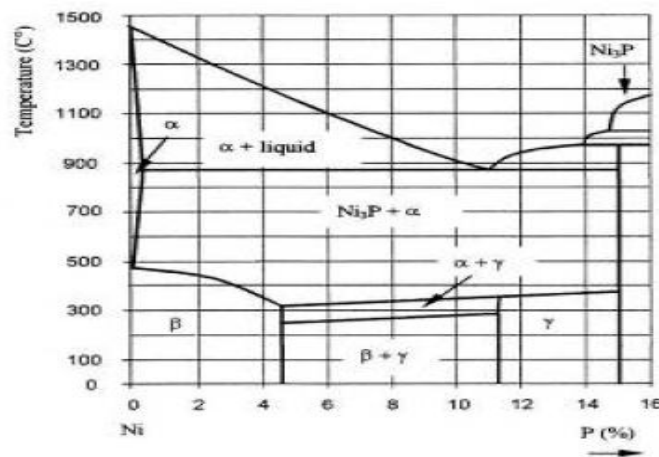
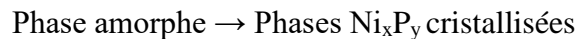


Fig II.4 : diagramme d'équilibre métastable Ni-P .

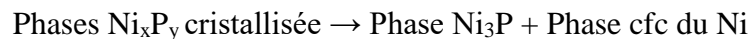
c. Stabilité thermique

De nombreux auteurs ont étudié par Analyse Thermique Différentielle le comportement en température de l'alliage Ni-P [35]. Ils ont décrit les processus de cristallisation en fonction de la structure de départ de l'alliage et ont distingué 3 cas :

- Lorsque la solution solide est cristallisée (% at. de P < 9), les thermogrammes font apparaître un pic exothermique à environ 400°C. La réaction proposée est :
Nickel sursaturé en phosphore → Phase cfc de Ni + Phase quadratique de Ni₃P
- Lorsque la solution solide est micro-cristallisée (9 < % at. de P < 17), deux réactions exothermiques se manifestent et ces auteurs les attribuent à la précipitation de phosphures de nickel Ni₃P en forte proportion pour la première, et pour la seconde, à la réaction totale du phosphore avec le nickel afin de former les phases stables Ni₃P et Ni.
- Lorsque la solution solide est amorphe (% at. P > 17), le processus de cristallisation est plus complexe et a lieu à plus basse température. Les réactions proposées décrivent la cristallisation de ce type de solution solide en deux étapes. La première est la suivante :



Les phosphures désignés ici Ni_xP_y représentent les divers phosphures (Ni₅P₂, Ni₇P₃,...), identifiables par diffraction des rayons X, qui sont d'autant plus riches en phosphore que la teneur en métalloïde des dépôts est élevée. Dans un deuxième temps, les phosphures de nickel Ni₅P₂ coalescent pour former les phases stables Ni_xP_y et Ni suivant la réaction :



d. Aspect

Selon le type du bain utilisé, le dépôt peut être mat, semi-brillant ou brillant, l'état de surface initial influe notablement sur le résultat final. Les défauts présents avant dépôt sont produits, ainsi, la rugosité initiale du substrat n'est pas généralement modifiée.

e. Susceptibilité magnétique

Les propriétés magnétiques du nickel chimique sont d'une exceptionnelle importance car elles sont à l'origine de la plus importante application des dépôts « haut phosphore ».

La susceptibilité magnétique d'un dépôt de nickel chimique varie de façon importante avec sa teneur en phosphore.

Le ferromagnétisme qui caractérise le nickel de haute pureté diminue considérablement lorsque sa teneur en phosphore croît. Au-delà de 11% de phosphore, le dépôt devient non magnétique. Cette caractéristique se maintient, même après traitement thermique de courte durée à 260 °C. Par contre, dès que commence la précipitation de phosphure de nickel, avec le changement de structure qui en découle, le ferromagnétisme augmente [37].

f. Résistivité électrique

La rétivité de nickel pur est de $7.8 \times 10^{-6} \mu\Omega \cdot \text{cm}$; par contre, la résistivité de nickel chimique peut être jusqu'à 10 fois supérieure ; cela provient de la perturbation (du fait de la codéposition du phosphore) du réseau cristallin régulier du nickel de haut pureté.

Les traitements thermiques font diminuer la valeur de la résistivité. Une teneur plus basse en phosphore donne également des résistivités plus faibles [37].

II.6.2. Caractéristiques mécaniques :

a. Dureté

➤ *Influence de la teneur en phosphore sur la dureté*

La dureté des alliages Ni-P varie en fonction de leur état de cristallisation et donc de leur teneur en métalloïde (figure II-5). Barnière ainsi que d'autres auteurs ont mesuré des valeurs de micro-dureté Vickers autour de 300 Hv pour des alliages cristallisés.

Cette valeur augmente jusqu'à 650 Hv lorsque les solutions solides sont micro-cristallisées et diminue ensuite pour se stabiliser autour de 400 Hv pour les alliages amorphes. La hausse de dureté observée est due à la diminution de la taille de grains provoquée par le co-dépôt du métalloïde. Ainsi l'augmentation du nombre de joints de grains, qui entraîne une augmentation du nombre d'obstacles au déplacement des dislocations, se traduit par l'accroissement de cette propriété mécanique. Poudroux [35] attribue la baisse de dureté observée lorsque les solutions solides deviennent amorphes à la fragilité de ce type de structure, mais aussi au fort confinement d'hydrogène dans ces dépôts qui se traduit par de fortes contraintes locales.

Ainsi, la dureté du nickel chimique, qui lui vaut son succès dans de nombreuses applications industrielles, varie fortement en fonction de la teneur en phosphore lorsque le revêtement n'a pas subi de traitement thermique. Trois familles de revêtements Ni-P existent donc selon cette teneur en phosphore [35] :

- les « bas-phosphore » (%P at. < 5),
- les « moyens-phosphore » (5 < %P at. < 9),
- les « hauts-phosphore » (%P at. > 9).

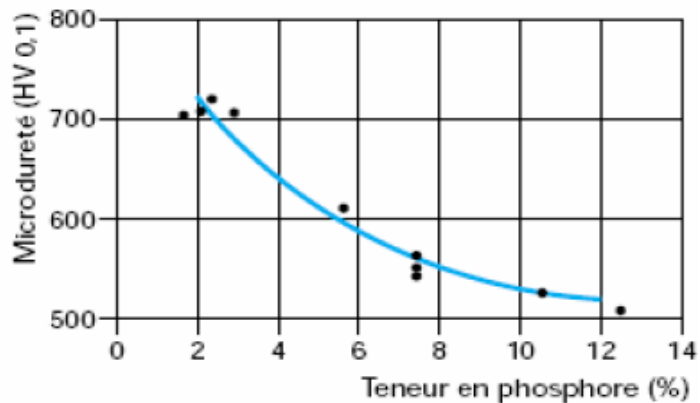


Fig II.5 : influence de la teneur en phosphore du dépôt sur la dureté .

b. Adhérence

Les dépôts de nickel chimique adhèrent correctement aux substrats, dès lors que les surfaces soient au préalable correctement préparées. Les résultats sont en tout point comparable à ceux obtenus avec les dépôts électrolytiques du même genre. Ils sont fonction également de la nature du substrat, de son état de surface... etc [36].

c. Ductilité

La ductilité est une propriété qui a été étudiée par Lacour celle [37]. A température ambiante, un dépôt contenant 7 à 10 % de phosphore, de 25µm d'épaisseur peut supporter une élongation maximale de 2,2% avant fissuration. Les traitements thermiques améliorent la ductilité, les meilleurs résultats sont obtenus après un traitement à 650°C pendant 2h.

d. Résistance à l'usure

Les dépôts de nickel chimique présentent une bonne résistance à l'usure et un pouvoir lubrifiant naturel. La résistance à l'usure peut être améliorée soit par traitement thermique soit par codéposition de particules. Le nickel chimique non traité thermiquement présente une bonne résistance à l'abrasion et à l'érosion. On peut améliorer la dureté et la résistance à l'usure à l'aide d'un traitement thermique.

e. Résistance à la corrosion

La résistance du nickel chimique à la corrosion constitue l'une des principales raisons de son succès mondial. Le nickel chimique a un comportement satisfaisant en présence des agents atmosphériques et une meilleure résistance que le nickel en présence des acides minéraux non oxydants et en solutions aqueuses diluées.

Les traitements de durcissement provoquent une structure à plusieurs phases et des fissurations; de ce fait, ils diminuent la résistance à la corrosion par rapport au même dépôt brut du bain. Les traitements réalisés au-dessus de 500 °C améliorent la tenue à la corrosion et cela d'autant plus que la température est élevée et maintenue longtemps. De bons résultats sont obtenus avec un traitement à 600 °C pendant 6 h [37].

II.7. Avantages et Application industrielles

Le nickel chimique peut concurrencer certains dépôts électrolytiques et trouve des champs d'application que lui seul peut couvrir. Du fait que ce type de dépôt soit utilisable à très hautes températures sans qu'une fissuration n'apparaisse, son emploi touche différents domaines industriels, à titre d'exemple, dans les centrales nucléaires. Il est surtout retrouvé dans les parties chaudes des échangeurs de chaleurs, et dans les vannes des circuits. Il est aussi rencontré dans certains circuits intégrés et dans les vannes magnétiques en fabrication électronique. En mécanique, il sert dans la réalisation des coulisseaux de tours, des arbres et des vannes. En chimie, il est principalement employé dans la protection des réservoirs, des autoclaves des vannes, des échangeurs...etc. Les aubes de turbomachines dans l'aéronautique sont généralement protégées contre la corrosion par ce type de dépôt. Ainsi, le nickelage chimique se retrouve dans pratiquement la majorité des industries [37].



Partie II

Partie expérimentale

Chapitre III

Matériaux et Les méthodes expérimentales



III.1 Introduction

Les revêtements métalliques de nickel chimique exigent des conditions opératoires bien précises. Leur caractérisation permet d'ajuster non seulement les paramètres expérimentaux à leurs valeurs optimales, mais aussi de contrôler certaines de leurs caractéristiques et de déterminer leurs comportements.

L'objectif de cette étude se résume en premier lieu dans la réalisation des revêtements de nickel chimique (auto-catalytique) dans le but d'optimiser les paramètres du bain de nickelage. Par la suite, la température et le temps ont été optimisés. Le phosphore incorporé dans ce type de dépôts provient du réducteur (hypophosphite de sodium) qui libère une partie du phosphore dans le revêtement. Les dépôts de nickel chimique (auto-catalytiques) ; selon le taux de phosphore ont été élaborés en variant le pH des bains.

Le présent travail consiste à étudier l'effet du pH du bain (taux du phosphore) sur les propriétés des dépôts élaborés .

III.2 Dispositifs expérimentaux d'élaboration des dépôts

III.2.1. Produits chimique

Les produits utilisés pour la préparation de différents bains de traitement sont résumés dans le tableau IV. 1.

Tableau IV. 1: Propriétés des produits utilisés.

| Produits | Formules |
|---------------------------|--|
| Sulfate de Nickel hydraté | $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Méta Silicate de sodium | Na_2SiO_3 |
| Phosphate Tri-sodique | $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Eaux oxygénée | H_2O_2 |
| Acide oxalique | $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Hydroxyde de sodium | NaOH |
| Acide chlorhydrique | HCl |
| Eaux distillée | H_2O |
| Carbonate de sodium | Na_2CO_3 |
| Hypophosphite de sodium | $(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ |
| Acétate de sodium | $(\text{C}_2\text{HNaO}_2)$ |
| Tri-citrate de sodium | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7)$ |
| Acétate de plomb | $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OO})_2)$ |
| Acide acétique | CH_3COOH |

III.3 Matériaux

III.3.1. Composition du substrat en (%)

Comme substrat, nous avons utilisé des plaques rectangulaires de dimensions $(5 \times 1 \times 0.5)$ Cm³ de type d'acier ordinaire A33. Le tableau suivant donne la composition chimique du substrat utilisé (en Pourcentage massique).

Tableau III. 2: Composition chimique du substrat.

| Eléments | Fe | C | Si | P | Mn | S | Ni | Cr | Mo | Cu |
|------------|----|-------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| % massique | 98 | 0,007 | 0,19 | 0,01 | 0,33 | 0,016 | 0,02 | 0,06 | 0,01 | 0,007 |

III.4 Préparation des échantillons

Avant toute déposition, les substrats ont subis un traitement de surface. En effet ; la qualité des revêtements et principalement l'adhérence et le recouvrement dépendent essentiellement du degré du nettoyage de la surface. Pour cela, cette opération a été menée chimiquement en trois étapes : La préparation consiste en un polissage, dégraissage dans un bain alcalin à température (polissage 20C° pendant 20min et Dégraissage 80 C°) puis d'un décapage dans une solution acide pendant 20 min à une température 35-45 C° ,Un rinçage à l'eau courante puis à l'eau distillée est effectué entre les différentes opérations pour éliminer toutes traces de solution, minimiser surtout la contamination des autres bains. A la fin, l'échantillon est séché avant d'être immergé dans la solution de nickelage

III.4.1. Dégraissage : le dégraissage a eu lieu à une température de 80 °C dans une solution alcaline. Dont la composition est la suivante :

- ✓ Soude caustique ($NaOH$) 30g/l
- ✓ Carbonate de sodium (Na_2CO_3) 10g/l
- ✓ Méta Silicate de Sodium (Na_3SiO_3) 10g/l
- ✓ Phosphate trisodique ($Na_3PO_4, 6H_2O$) 5g/l

Le phosphate trisodique ($Na_3PO_4, 6H_2O$) joue le rôle de complexant des impuretés métalliques.

Les trois autres composants du bain contribuent aux dégraissages suivant différents mode d'action. Le carbonate de sodium joue le rôle de tensioactif, il abaisse la tension interfaciale de la pièce, assure son mouillage et facilite le décollement des salissures. L'ensemble des graisses

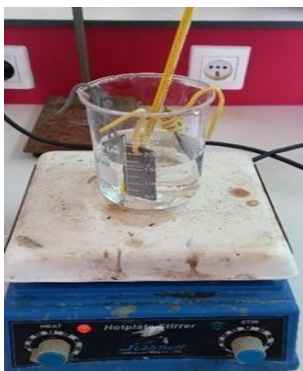
Saponifiables est décomposé à chaud par la soude, alors que les huiles et graisses non saponifiables sont émulsionnées par l'agent émulsifiant ; le méta silicate de sodium.

III.4.2. Décapage : cette étape a pour but l'activation et l'élimination des couches d'oxydes de la surface du substrat. Elle est réalisée dans une solution d'acide de chlorhydrique (37%, $d=1.1$) pendant 20 minutes et à une température variant entre 35 et 45 °C.

III.4.3. Polissage : il est destiné à faire disparaître les sillons laissés par les outils, il conduit généralement à des surface propres, lisses et d'aspect brillant. Dans le cas présent il été fait chimiquement par l'immersion dans la composition et les conditions suivantes :

| | |
|---|---------|
| ✓ Acide oxalique ($C_2H_2O_4, 2H_2O$) | 10g/l |
| ✓ Eaux oxygénée | 15ml/l |
| ✓ Eaux distillée | 714ml/l |
| ✓ Température | 20°C |
| ✓ Temps | 20 min |

L'ensemble des étapes de préparation de surface et illustré sur **la figure. III.1**



Dégraissage



Décapage



Polissage

Fig.III.1: Etapes de préparation de surface du substrat.

III.4.4. Elaboration des dépôts de nickel chimique

Le bain de nickelage chimique utilisé contient de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur ; sous agitation et dans un bain contenant la composition suivante :

- Sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$) 10 g /l
- Hypophosphite de sodium ($\text{Na}_2 \text{H}_2 \text{PO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) 10g /l
- Acétate de sodium ($\text{C}_2 \text{H}_3\text{NaO}_2$) 10 g/l
- Tri-citrate de sodium ($\text{C}_6 \text{H}_5 \text{Na}_3\text{O}_7$) 3.5 g/l
- Acétate de plomb ($\text{Pb} (\text{CH}_3\text{OO})_2$) 2.10^{-3} g/l

Dans le but d'étudier l'effet de pH du bain de nickelage sur la microstructure et le taux de phosphore dans les dépôts de nickel chimique, des expériences ont été menées à des pH de 4 ; 5 et 6 ± 0.5 . Dans ce cas la température et le temps de traitement ont été fixés respectivement à 80°C et 60 minutes. Ces conditions retenues suite aux essais préliminaires ; sont celles correspondantes aux meilleurs résultats.

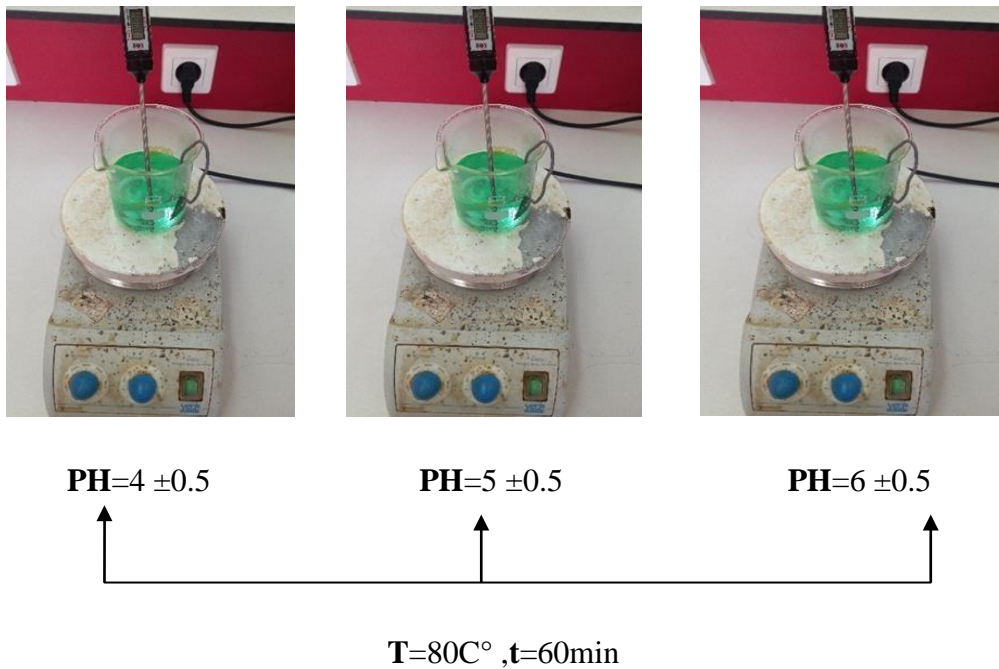


Fig III.2: Nickelage chimique en fonction du PH



Pièce non revêtue

Pièce revêtue

Fig III.3: Nickelage chimique.(auto-catalytique)

IV.1. Caractérisation des revêtements

Les propriétés essentiellement suivies lors de la caractérisation des dépôts élaborés sont l'épaisseur, l'adhérence, le rayon X, la morphologie par le microscope électronique à balayage (MEB) et la résistance vis-à-vis de la corrosion.

IV.1.1. L'adhérence

Un dépôt n'est bon et durable que si l'adhérence au substrat est meilleure. La réalisation d'un dépôt de bonne qualité est subordonnée avant tout à son adhérence. Nous avons effectué un test d'adhérence connu sous le nom 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). Ensuite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante est effectuée. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillage et de fissures [42].

IV.1.2. Mesure d'épaisseur

L'épaisseur des revêtements est une caractéristique essentielle lorsque le but recherché est la protection contre la corrosion. Très souvent, . Pour mesuré ce paramètre ; les échantillons sont découpés, enrobés dans une résine à froid, puis polis sur papier abrasif de différentes granulométries et finis sur la poudre d'alumine et la pâte de diamant. Une attaque au Nital (4 % acide nitrique + 96 % d'éthanol) permet de distinguer le substrat de son revêtement protecteur. Ces échantillons sont observés à la microscopie optique (OM).



Fig III.4: Schéma de montage de microscope optique (OM).

IV.1.3. Mesure de micro dureté

Les propriétés mécaniques telles que la dureté, la fragilité, la ductilité, la résistance à l'usure et les tensions internes constituent des caractéristiques très importantes pour la qualité d'un dépôt. Dans le présent cas ; le test a été limité à la mesure de la micro dureté. La méthode utilisée est celle de VICKERS qui est l'une des plus précises méthodes pour la détermination de la micro dureté des couches minces.

L'empreinte laissée dans la surface à essayer par une pyramide en diamant à base carrée sous une charge de 25kg, permet d'accéder à l'indice de micro dureté de VICKERS (Hv) qui est donné par l'expression :

$$H_v = \frac{2P \sin\left(\frac{X}{2}\right)}{d^2} = \frac{1,854.P}{d^2}$$

Avec :

X : l'angle au sommet de la pyramide ;

P : la charge en grammes ;

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



Fig III.5: Dispositif utilisé pour la mesure de la micro dureté.

IV.1.4. Diffraction par la rayon X

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (**Figure III.6**). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$n \lambda = 2 \cdot d \sin \theta_n$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : l'angle d'incidence des rayons X

n : l'ordre de diffraction.

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin[43].

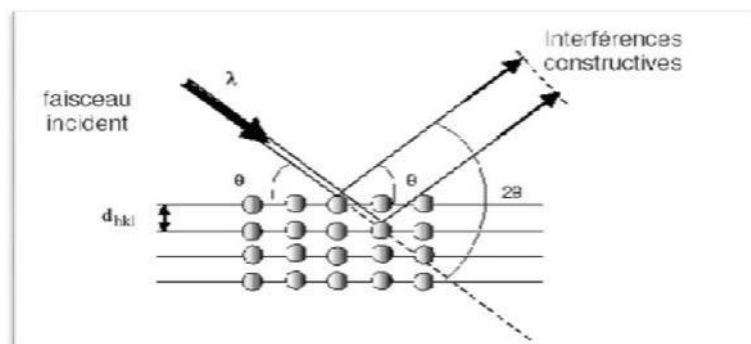


Fig III.6: Famille de plans cristallins en condition de Bragge

L'ensemble des diagrammes 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 $I= 40 \text{ mA}$ [44].



Fig III.7: Système de diffraction par rayon X

IV.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence des défauts. Cette technique nous permet aussi de déterminer l'épaisseur de nos couches en exploitant les images de la coupe perpendiculaire de la couche mince [45]. Son principe est basé sur l'interaction électron-matière où l'échantillon est bombardé par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). La présentation schématique du principe est illustrée sur **la figure (III.8)**.

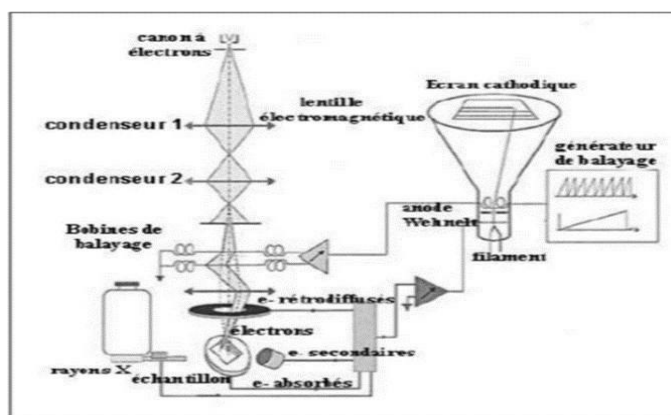


Fig III.8: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.



Fig III.9. Microscope électronique à balayage (MEB) (laboratoire de recherche LPCMA, université de Biskra)

IV.2. Caractérisation vis- à -vis de la corrosion

Ain de confirmer notre étude les tetes de corrosion on été effectués en utilisant déférente méthode.

IV.2.1. Suivie du potentiel d'abandon en fonction du temps

Avant de se stabilises et d'atteindre une valeur fixe, le potentiel de corrosion d'un matériau plongé dans une solution subit en fonction du temps, différentes variations relatives aux phénomènes interfaciaux qui peuvent avoir lieu. Ces variations peuvent être aussi dues à la fonction de composés insolubles ou au dégagement de gaz. La figure IV.7 donne les différentes variations possibles d'évolution des courbes $E=f(t)$.

La courbe (a) montre un potentiel qui augmente avec le temps jusqu'à stabilisation ceci traduit la formation d'une couche passive de composés insoluble qui protège le métal, c'est la passivation. La courbe (b) relative à une diminution de potentiel correspond à une attaque corrosive du matériau. La courbe (c) indique une passivation suivie d'une attaque et la courbe (d) une attaque suivie d'une passivation [46].

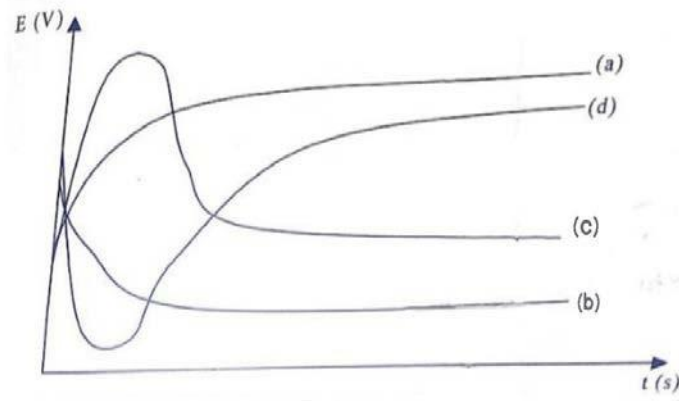


Fig III.10: Différent variation du potentiel de corrosion. [46]

IV.2.2. Dispositif expérimental

a) Potentiostat

Les essais relatifs au comportement vis-à-vis de la corrosion des trois types des dépôts de nickel chimique avant et après traitement thermique sont réalisés sur un dispositif constitué d'un potentiostat-galvanostat de marque AMEL 5000, piloté par un PC muni d'un logiciel Corrware-Corrview permettant de suivre les tracés du potentiel abandon ainsi que les tracés des courbes de polarisation $E = f(i)$. Ce dispositif est lié à une cellule électrochimique qui contient trois électrodes :

l'électrode de référence au calomel saturée (ECS), une contre électrode en platine et l'électrode de travail (l'échantillon revêtu). L'échantillon est fixé à l'aide d'un fil conducteur et la surface de travail est délimitée par une substance isolante. L'ensemble des essais de corrosion est effectué dans la solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3 % aérée.

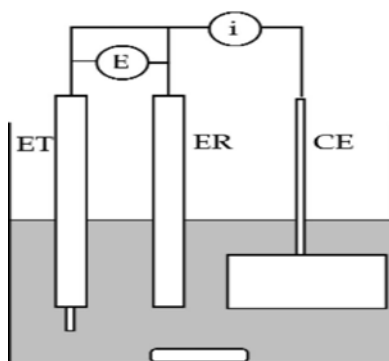


Fig III.11 : schéma de potentiostat



Fig III.12 : potentiostat

Chapitre Itf

Résultats et discussions



Au cours de la synthèse de dépôts Ni-P plusieurs paramètres d'élaboration sont à prendre en considération. Ces paramètres influent sensiblement sur le processus de la croissance de ces dépôts et ainsi sur ses propriétés physico-chimiques. La plupart des propriétés dépend de la structure des dépôts Ni-P, qui ont en fonction du taux de phosphore. Le PH est l'un des paramètres qui contrôle le taux de phosphore (P%), qui pourrait être incorporé dans les dépôts.

Dans cette partie d'étude ; on expose les résultats concernant l'influence de ce paramètre. Les différents résultats relatifs à cette étude sont exprimés en trois grands volets : métallographiques, microstructurales, puis électrochimiques.

IV.1. Caractérisation métallographique des revêtements nickel-phosphore

IV.1.1. Adhérence et Epaisseur

Les tests de choc thermique effectués sur l'ensemble des dépôts élaborés à différents PH ; on montre que les dépôts obtenus sont adhérents à leurs substrats .

Les examens métallographiques effectués au microscope optique confirment l'uniformité des épaisseurs des différents dépôts élaborés à différents PH.

La figure IV.1. montre des exemples de coupes métallographiques effectuées sur des dépôts élaborés.

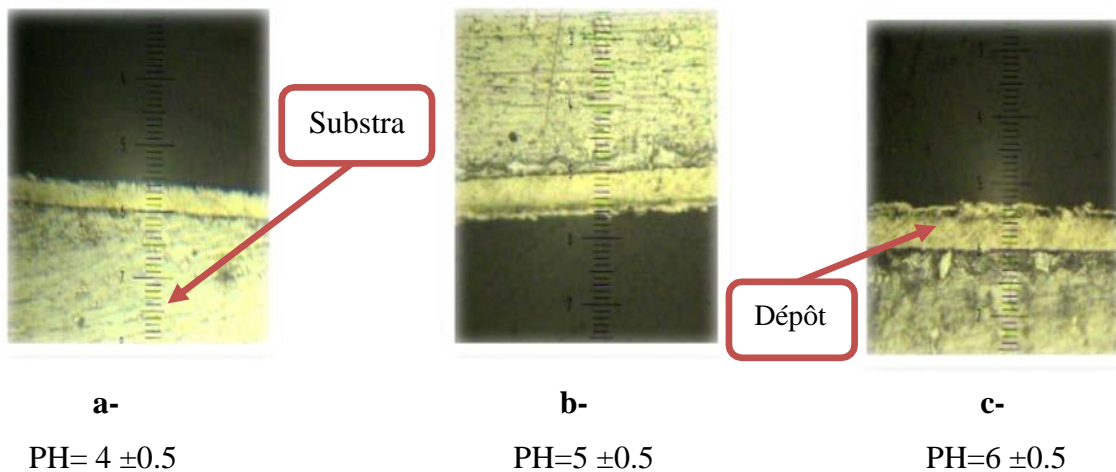


Fig. IV.1 : Coupe métallographique d'un dépôt de Ni-P, obtenus à 80°C et 60minutes (grossissement 200X).

Les Résultats liés aux changements d'épaisseur des revêtements chimiques du nickel montrent des épaisseurs croissantes en fonction du PH du bain .

Ces résultats sont résumés dans l'histogramme de la figure **IV.2** .

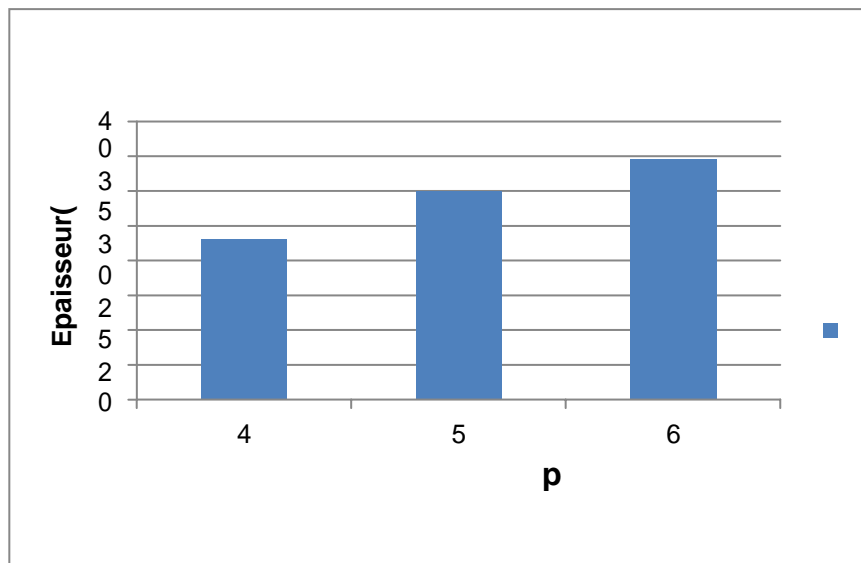


Fig .IV.2 : variation de l'épaisseur en fonction de PH

On observe que pour l'ensemble des épaisseurs l'augmentation du PH du bain fait croître l'épaisseur des dépôts . en fait, le maximum d'épaisseur obtenu à $\text{PH} = 6 \pm 0.5$ est atteint à la valeur de $34,5 \mu\text{m}$.

Les analyses EDS effectuées au microscope électronique à balayage (MEB), montre la présence du phosphore à des quantités importantes lorsque le PH diminue. Des exemples d'analyse sont donnés par les spectres de la figure **IV.3** ,**IV.4** ,**IV.5**.

La caractérisation par EDS de ces résultats montre l'incorporation du phosphore dans les dépôts varie de manière inverse avec l'épaisseur. La diminution de cette dernière, aux PH faibles peut être attribuée au grand dégagement d'hydrogène, autrement dit la réduction d'hydrogène est en principe favorisée quand le PH est faible. On remarque qu'au voisinage, de la neutralité, la concentration d'hydrogène est faible, et la réduction majoritaire dans ce cas correspond plutôt à celle de nickel.

D'après la littérature [35] et les pH considérés, les trois principales familles en fonction du pourcentage du phosphore dans les dépôts Ni-P ; ont été élaborées ($\%P < 5 =$ bas phosphore, $5 < \%P < 9 =$ moyen phosphore, $\%P > 9 =$ haut phosphore).

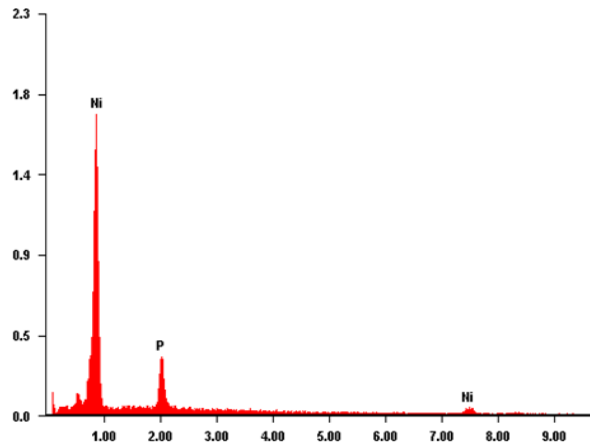


Fig. IV.3: Examen d'analyse superficielles EDS d'un dépôt Ni-P
(80C°, 60 minutes),PH= 4±0.5

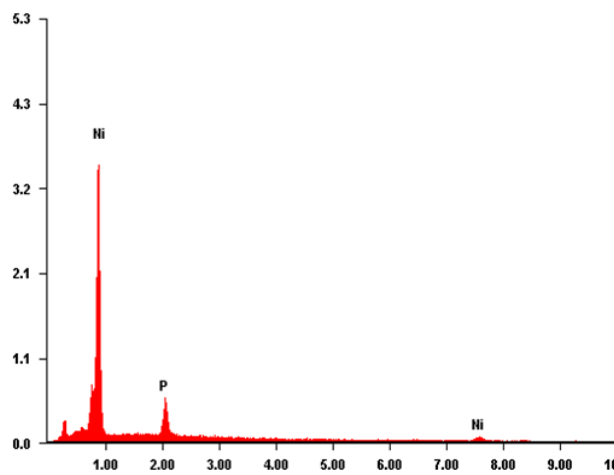


Fig. IV.4: Examen d'analyse superficielles EDS d'un dépôt Ni-P
(80C°, 60 minutes),PH=5±0.5

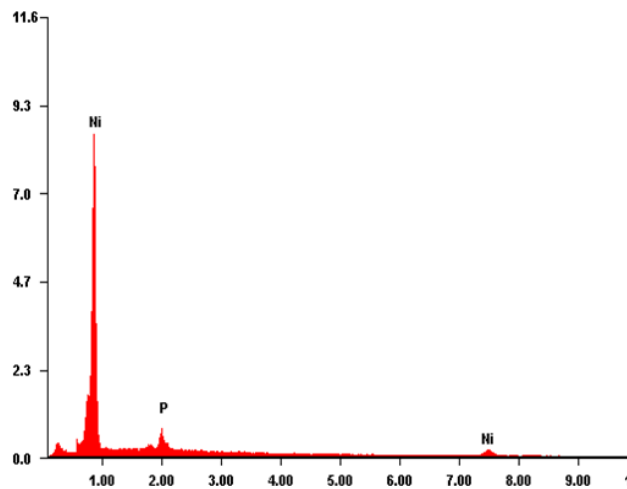


Fig. IV.5: Examen d'analyse superficielles EDS d'un dépôt Ni-P
(80C°, 60 minutes),PH=6±0.5

IV.1.2. Micro dureté

Pour les essais de la micro-dureté. ; les résultats enregistrés pour le différents revêtements de nickel sont résumés sur la courbe de **la figure IV.6.**

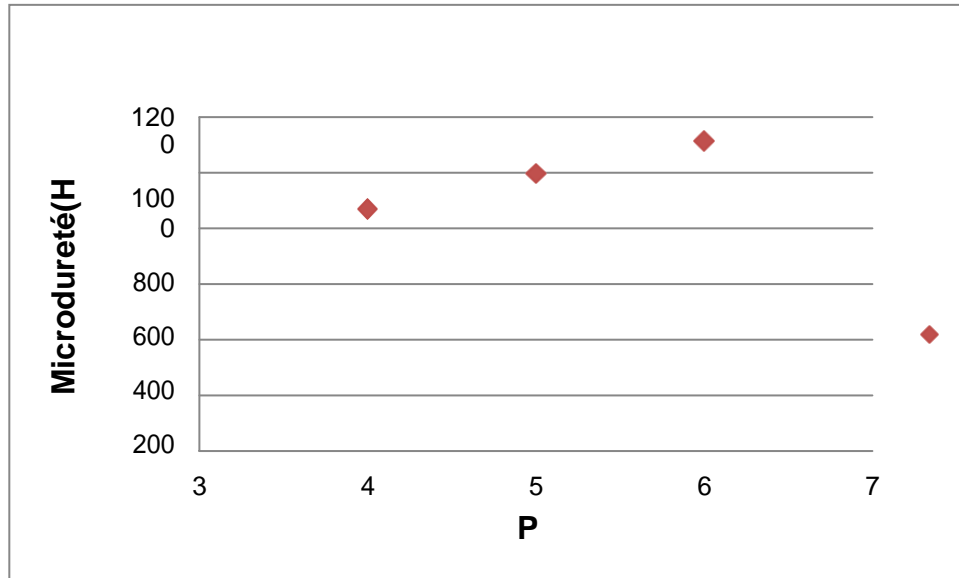


Fig IV. 6 : Evolution de la micro dureté des dépôts de nickel chimique.

Selon les résultats obtenus, les revêtements chimiques de nickel montrent une augmentation de la dureté en fonction de l'augmentation du PH du bain.

Les duretés enregistrées pour les trois dépôts sont comprises entre 869 et 1115 Hv. Cette augmentation de la dureté a été associée avec l'augmentation du PH .

Il est à constater que l'incorporation du phosphore dans le dépôt de nickel améliore la microdureté, ce pendant l'influence de l'épaisseur reste prépondérante, de ce fait la variation de la microdureté dans ce cas est similaire à celle de l'épaisseur ; en fonction de pH.

Tous les résultats obtenus à partir de l'épaisseur et de la microdureté sont résumés dans le tableau **IV.1.**

Tableau IV. 1 : valeurs des épaisseurs et des micro durestés en fonction de PH.

| pH ($\pm 0,5$) | Temps/ Température (min) / (C°) | Epaisseur (μm) | Micro duresté (H_v) |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 4 | 60 min / 80C° | 23 | 869 |
| 5 | 60 min / 80C° | 30 | 998 |
| 6 | 60 min / 80C° | 34,5 | 1115 |

IV.2. Caractérisation microstructurale et morphologie des revêtements nickel- phosphore

IV.2.1. Morphologie des dépôts chimique (examen au MEB)

L'examen de la morphologie des différents dépôts chimique , a été réalisé à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

L'observation des surfaces des différents dépôts sont présentés sur **les figures IV.7**

(a) pH = 4 ± 0.5 (haut de P%) ; (b) pH = 5 ± 0.5 (moyen de P%) ; (c) pH = 6 ± 0.5 (bas de P%)

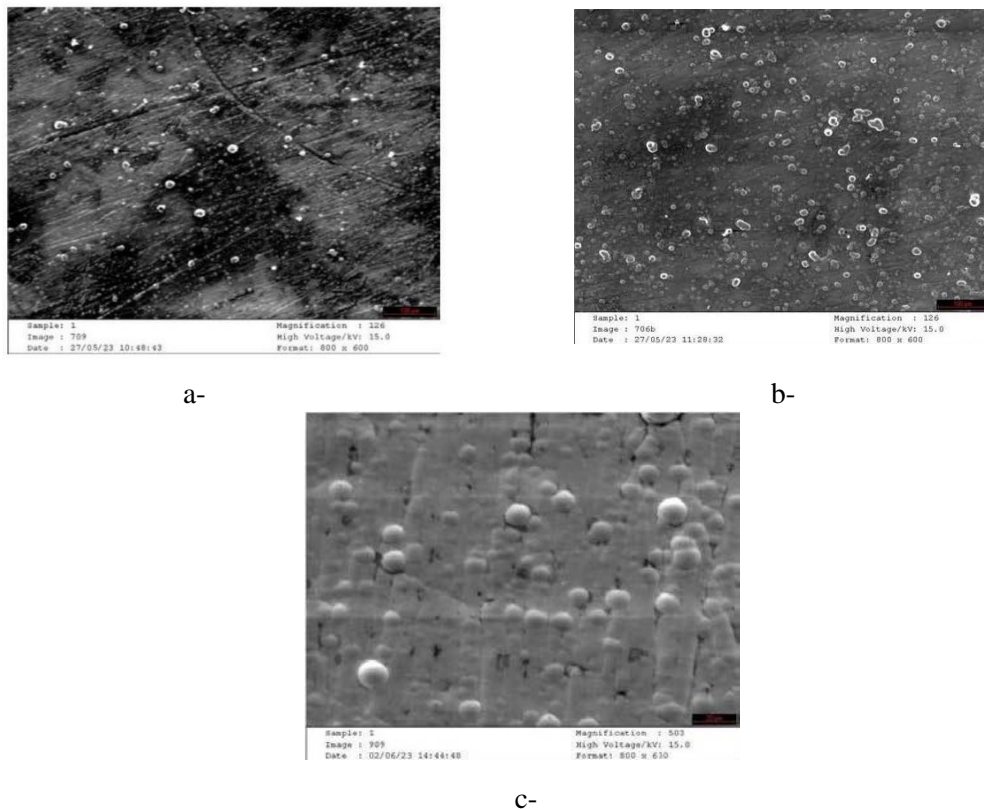


Fig. IV.7 : Examens au MEB des dépôts chimique a différents pH :

(a) pH = 4 ± 0.5 (haut de P%), (b) pH = 5 ± 0.5 (moyen de P%) (c) pH = 6 ± 0.5 (bas de P%)

Les examens au MEB montrent des aspects de surface différents, la variation de la morphologie de surface pour les trois dépôts est due à la variation de la teneur en phosphore dans chaque dépôt .

Pour les dépôts haut (a) et moyen (b) en phosphore, leurs surfaces présentent un aspect lisse et une structure plus fine avec des grains de tailles uniformes. En revanche, pour les dépôts à bas en phosphore (c), la surface marquée dans ce cas par la présence de grains sphériques a un aspect nodulaire.

IV.2.2. Analyse DRX (Diffraction par rayons X)

Les résultats enregistrés pour les analyses DRX des trois dépôts élaborés en fonction de la teneur en phosphore sont présenté sur les spectres de les **figures IV.8, IV.9, IV.10.**

Les trois diffractogramme des rayons X montrent des structures différentes en fonction de la variation du Ph du bain c'est-à-dire en fonction de la teneur en phosphore.

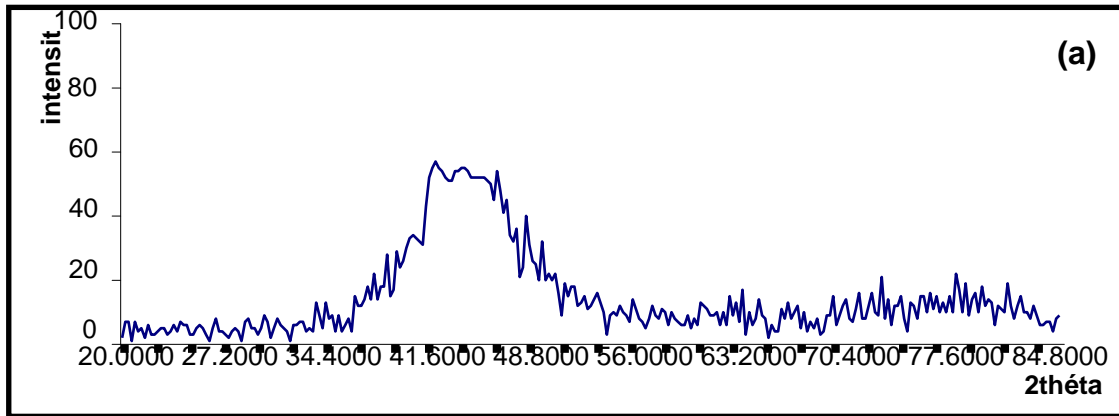


Fig .IV.8: Digramme de diffraction des rayons X d'un dépôt Ni-P (80°C ; 60min),PH= 4±0.5 Haut-phosphore.

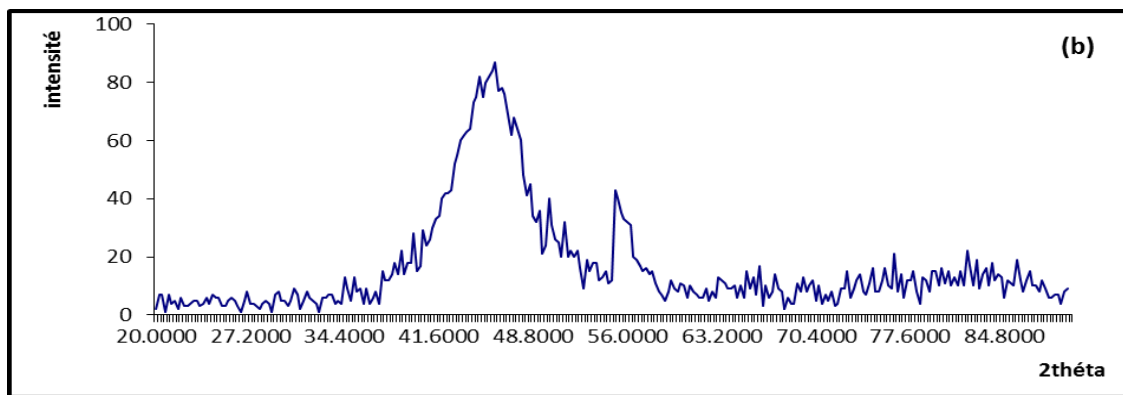


Fig .IV.9: Digramme de diffraction des rayons X d'un dépôt Ni-P (80°C ; 60min),PH=5±0.5 Moyen- phosphore.

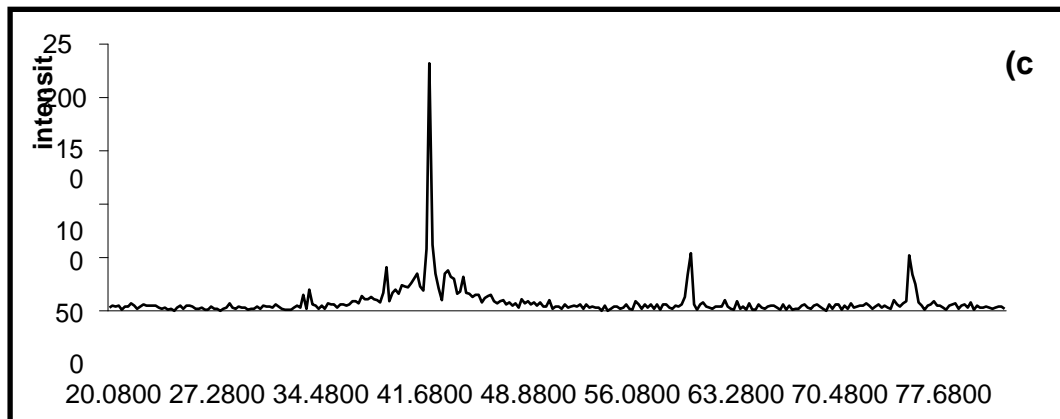


Fig .IV.10: Digramme de diffraction des rayons X d'un dépôt Ni-P (80°C ; 60min),PH=6±0.5 Bas- phosphore

Le spectre de diffraction de rayon X réalisé sur les dépôts « haut phosphore » (**Figure IV.8**) montre une structure amorphe, qui sur le cliché se caractérise par un seul pic très large, qui correspond à la diffraction du plan (111) de la phase cubique face centré (CFC) du nickel.

Sur le spectre de la **figure (IV.9)** réalisé pour les dépôts « moyen phosphore », on enregistre deux pics à un angle 2θ de 45.06° et 58.40° , qui correspondent aux plans (111) et (200) de la phase CFC du nickel. En revanche pour les dépôts « bas de phosphore » (**Figure IV.10**), un pic très intense est enregistré à $2\theta=45.04^\circ$ et qui correspond aux plans (111) du nickel (CFC), on estime à partir de cette raie un paramètre de maille cubique face centrée du nickel $a=0.356\text{nm}$. D'autres pics sont aussi observés mais moins intenses qui correspondent aux plans (200) et (220) de la phase CFC du nickel.

Selon ces résultats DRX et les analyses EDS, on peut remarquer que la pauvreté en phosphore dans le dépôt entraîne la formation d'une structure nanocristalline.

Par conséquent, une augmentation en teneur de phosphore dans les dépôts, entraîne le changement de la structure nanocristalline à la structure amorphe, et donc les propriétés ainsi que les performances du revêtement en question se trouvent alors modifiées.

Donc à partir de la variation de la teneur en phosphore dans les dépôts Ni-P, et d'après la littérature trois structures peuvent être distinguées ; pour les taux en phosphore bas (inférieur à 5% l) la structure est nanocristalline par contre la structure est amorphe pour les dépôts haut en de phosphore (supérieurs à 9%). Entre les deux valeurs des taux de phosphore, la structure des dépôts est microcristalline.

IV.3. Comportement Vis-à-vis de la corrosion

Avant chaque test de corrosion les dépôts ont été immergés dans une solution de NaCl 3%. Les techniques et les essais menés dans cette partie permettent d'estimer d'une manière globale la tenue à la corrosion, on se basant surtout sur les densités de courant de corrosion déterminées à partir de suivi des potentiels d'abandon en fonction du temps ($E = f(t)$) et les tracés des courbes de polarisation ($I = f(E)$) ; ces expériences ont été réalisées sur les trois dépôts élaborés en fonction du changement de pH et la teneur en phosphore.

Avant tout, il est important de présenter des résultats liés au comportement de l'acier. Cela les rend utiles comme référence pour évaluer la résistance à la corrosion des dépôts d'essai. D'un point de vue potentiel, l'équilibre de l'acier dans la solution de travail s'établit autour de (-615 mV) par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS), alors que la

densité de courant enregistrée dans la courbe $E = f(\log i)$ est de $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Il est à noter que le potentiel d'abondance des dépôts chimiques est compris entre le potentiel de l'acier (- 615 mV) et le potentiel du nickel pur (- 248 mV). Il est clair que l'application du dépôt auto-catalytique de nickel améliore le comportement de l'acier en augmentant son potentiel et en réduisant fortement la densité de courant de corrosion. Les courbes potentiel-temps et intensité-potentiel sont représentées sur les figures IV.11 et IV.12.

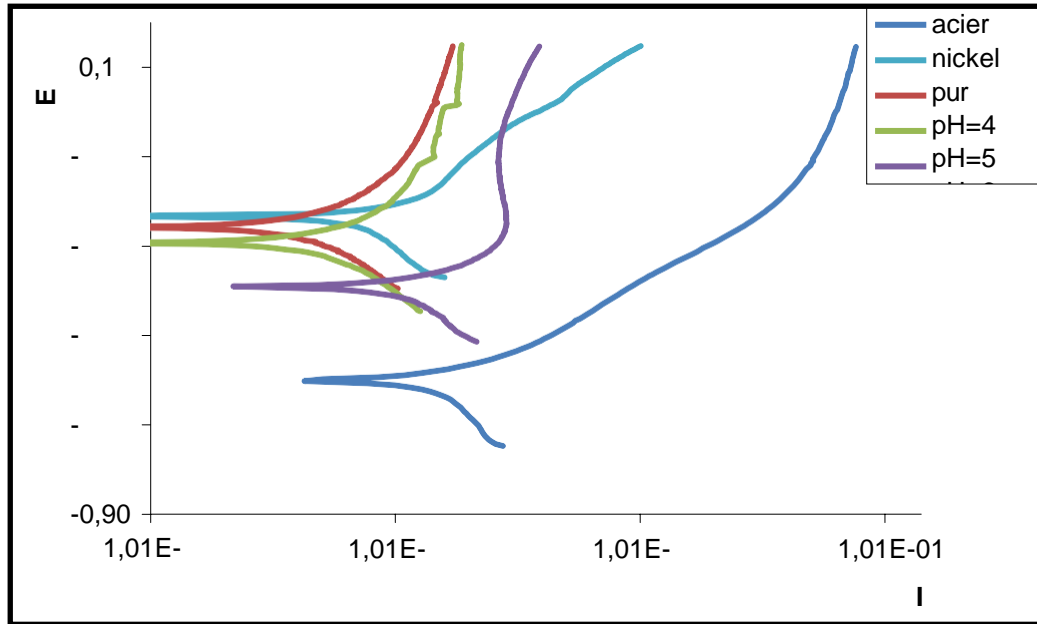


Fig .IV.11: Exemple de courbes intensité-potentiel illustrant le comportement des trois types des dépôts de nickel élaborés à différents pH.

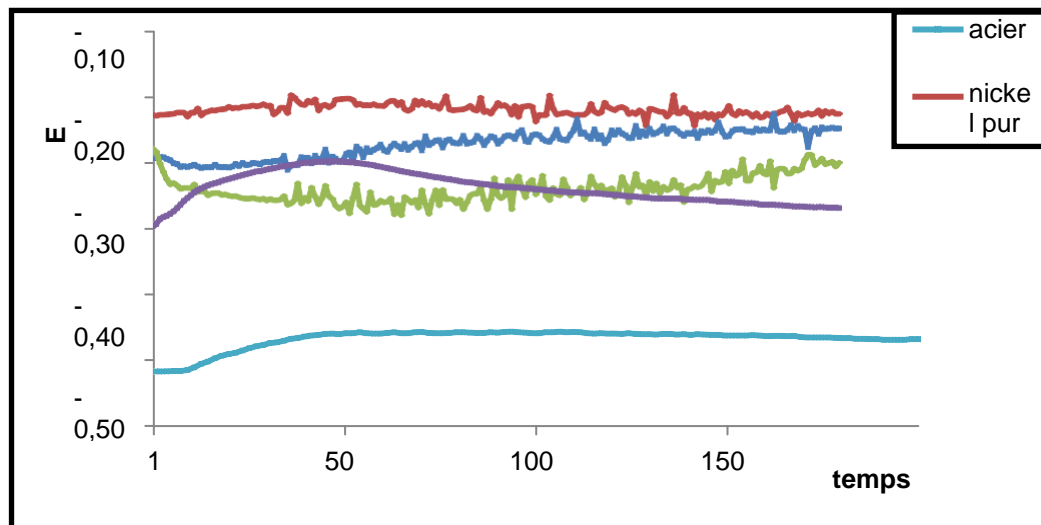


Fig .IV.12: Exemple de courbes $E = f(t)$ illustrant le comportement des trois dépôts de nickel élaborés à différents pH.

D'après les résultats observés, les tracés des courbes montrent que pour l'ensemble des dépôts de nickel élaborés présentent des densités de courant de corrosion de même ordre de grandeur ($\leq 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), Ceci est probablement dû à l'incorporation du phosphore dans les dépôts élaborés.

A l'exception les dépôts élaborés à Ph= 4 a haut - phosphore présentent des potentiels de corrosion proches de celui de nickel pur ($- 256\text{mV}/\text{ECS}$), avec des densités de courant de corrosion (i_{corr}) plus faibles ($0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) par rapport au autres dépôts (bas et moyen en phosphore) , cela peut être due à l'augmentation du taux de phosphore dans les revêtements Ni-P, qui améliore le comportement vis-à-vis la corrosion. C'est-à-dire , les structures amorphes présentent de meilleure résistance à la corrosion.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'ensemble des travaux menés et présentés dans ce travail a pour but de Protège l'acier des effets nocifs de la corrosion par la déposition chimique du Nickel sur des substrat en acier.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de Ph du bain de Nickel chimique sur les propriétés des dépôts obtenus par l'emploi d'hypophosphite de sodium comme réducteur.

Les paramètres prise en considération dans ce travail sont la température, le temps qui ont été fixé a 80 C° pour un temp de traitement de 60 min, De même par variation du pH (4, 5 et 6) trois types de dépôts ont été réalisés selon le taux de phosphore (bas, moyen et haut).

La synthèse de l'ensemble des résultats obtenus permet de dégager les constatations suivantes :

- Les dépôts élaborés sont adhérents et uniformes. On observet que pour l'ensemble des épaisseur l'augmentation du PH du bain fait croitre l'épaisseur des dépôts . en fait, le maximum d'épaisseur obtenu à $\text{PH} = 6 \pm 0.5$ est atteint à la valeur de 34,5 μm .
- L'observation au microscope électronique à balayage (MEB, EDS) montre la présence du phosphore à des quantités importantes lorsque le PH diminue. La caractérisation par EDS de ces résultats montre l'incorporation du phosphore dans les dépôts varie de manière inverse avec l'épaisseur .
- Les valeurs de la microdureté des dépôts de nickel chimique sont supérieures à celle de l'acier, montrent une augmentation de la dureté en fonction de l'augmentation du PH du bain .Il est a constater que l'incorporation du phosphore dans le dépôt de nickel améliore la microdureté, ce pendant l'influence de l'épaisseur reste prépondérante. elle marque son maximum de 1115 Hv à 80°C et pour une durées de 60minute.

- Les résultats DRX ont indiqué que les dépôts Ni-P peut remarquer que la pauvreté en phosphore dans le dépôt entraîne la formation d'une structure nanocristalline. Par conséquent, une augmentation en teneur de phosphore dans les dépôts, entraîne le changement de la structure nanocristalline à la structure amorphe , après la littérature trois structures peuvent être distinguées .
- On conclusion on peut observer que les PH améliore le comportement la corrosion cela peut être due à l'augmentation du taux de phosphore dans les revêtements Ni-P A l'exception les dépôts élaborés à PH= 4 ± 0.5 a haut - phosphore présentent des potentiels de corrosion proches de celui de nickel pur (-256mV/ ECS) C'est-à-dire ,les structures amorphes présentent de meilleure résistance à la corrosion.
- En perspective de ce travail, il serait intéressant de compléter les résultats obtenus dans cette étude par des essais d'usure et par des expériences relatives à une caractérisation magnétique, sachant que les dépôts de Nickel chimique présentent des propriétés spécifiques intéressantes dans ces domaines surtout après variation du taux de phosphore .

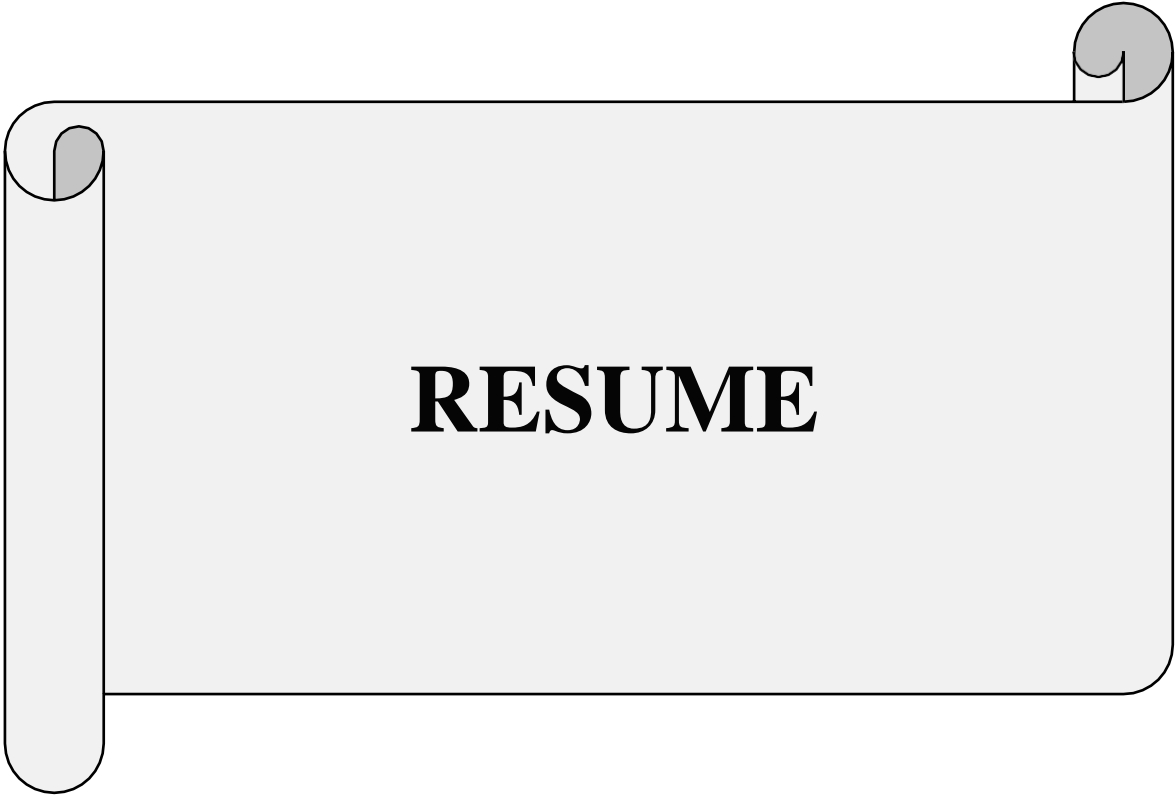
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] REZGUI Imane, thèse de magister, Université de Batna, 08 Décembre 2010.
- [2] D. Brasher et al, British Corrosion Journal, 3, N° 5, 1968.
- [3] 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).
- [4] A. BERNARD, J. MICHEL, J.PHILEBERT, « Processus et facteurs de corrosion des métaux et alliages », Métallurgie générale, Ed Masson & Cie Paris 1969 .
- [5] HAKIM bensabra, « Cours de Corrosion et Protection des Métaux », Université de JIJEL, 2016.
- [6] DEBCHI Fatma , MECHRI Djamila, Mémoire, Université Mohamed Khider Biskra, Juin 2012 .
- [7] T. lanez, cours électrochimique 3eme année génie de procédé (2009).
- [8] A.A. Bekhit, H.M.A. Ashour, Y.S. Abdel-Ghany, A. Baraka, Eur. J. Med. Chem. 43 P 456 (2008) .
- [9] B. Houda, mémoire magister, Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression, Université 20 Aout 1955 Skikda, 2014.
- [10] R. WINSTON REVIEU, « Hlig's Corrosion handbook », Third Edition, Canada, John Wiley & Sons, (2011).
- [11] D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux traité de matériaux », Ed Press Polytechnique et universitaire Romandes, Paris, 1993 p 488-499.
- [12] M. Jean Reby, Le Choix des Matériaux en Anticorrosion, Critères à Prendre en Compte, Conférence du CETIM, 1997.
- [13] Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, cours-05.pdf.
- [14] A. Nassiba, mémoire master en Physique des Matériaux sur : Effet de la concentration des nanoparticules de TiO₂ sur les propriétés, Université Med Khider Biskra, 2013/2014.

- [15] H. Uhlig. corrosion et protection Ed Dunod, Paris,1990, p 20-206.
- [16] J. Bernard, A.Michel, J. Philibert, J.Talbot, Métallurgie générale, 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.
- [17] Mekkaoui, Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique, Mémoire Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2012-2013.
- [18] B. Sutter, La corrosion manuel des traitements de surfaces Ed CETIM 139, 1994.
- [19] M . Naimi Thèse de Magister, EMP, Juillet 2000.
- [20] A. Merati Thèse de Doctorat, I.N.S.A Lyon, 1994 p 12-41.
- [21] F. Ghanem, Elaboration et Caractérisation de films de cuivre par la méthode de dépôt chimique dynamique, Thèse Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2003.
- [22] W.WERY, « h », Technique de l'ingénieur, article M1567.
- [23] R.TROZAITE, M.KURTINATIENE,« h », vol II, 1999.
- [24] M.JEAN REBY,« h », Critères à prendre en Compte, Conférence du CETIM,1997
- [25] E. Bernard, Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites Ni-P – Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite, Thèse Doctorat, Science et Génie des Matériaux, 2006 .
- [26] L. CADONA et P.CAVALOTTI, Electroless plating I .Electrochimica Metallorum , N°1, Milano1966, pp1-9.
- [27] L.LACOURCELLE, dépôt chimique, Les revêtements protecteur dans L'industrie .CAST INTSA. LYNON.1977.PIII.
- [28] <https://core.ac.uk/download/pdf/78383456.pdf>.
- [29] G.CAVALLOTI, SALVAGO, «Characteristic of electroless plating of nickel phosphorand their alloys», Politecnico Di Milano, 1990.

- [30] M.JEAN REBY,« *Évaluation des critères de sélection des revêtements* », Critères à prendre en Compte, Conférence du CETIM,1997.
- [31] A.LAROCHE, Métal déposé. «Contrôle des Revêtements Electrolytique et Chimiques».1989 Ed. CETIM.
- [32] J. DAS, D.T.CHIN, «Effect of Bath Stabilizes on Electroless Nickel Deposition on Ferros Substrates. Plating And Surface Finishing». USA. 1996. Vol. 83. N° 8.
- [33] A.LAROCHE, Métal déposé. «Contrôle des Revêtements Electrolytique et Chimiques».1989 Ed. CETIM.
- [34] L. CADONA et P.CAVALOTTI, Electroless plating I .Electrochimica Metallorum , N°1, Milano1966, pp1-9.
- [35] L.LACOURCELLE, dépôt chimique, Les revêtements protecteur dans L'industrie . CAST INTSA. LYNON.1977.
- [36] B.ETCHEVERRY, «Adhérence, Mécanique et Tribologie des Revêtements Composites Ni-P-Talc Multifonctionnels à Empreinte Ecologique Réduite». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse 2006.
- [37] A.ALPERINE, P.STEINMETZ, «Dépôt Chimique Auto catalytique des Métaux» Traitement de Surface et Protection Contre la Corrosion, édition physique ,Lyon 1987.
- [38] A. THOMAS, Microhardness measurement as a quality control technique for thin, hard coatings, Surface Engineering, volume 3, Issue 2, (1987), pp.117-122.
- [39] Lekbir Chahla et Yahia Assia, MÉMOIRE DE MASTER, université de Biskra, 2020/2021 .
- [40] ZAHANI NESRINE, MÉMOIRE DE MASTER, université de Biskra, 2018/2019.
- [41] NF A91-111. 11. 76, Revêtements Métalliques, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales.
- [42] Marmi Hayat "Élaboration et Caractérisation des dépôts composites Ni-Co par Voie Electrolytique "« Mémoire magister, université –M.Khider –Biskra ,23-06-2008.

- [43] S. Hariech. (2009). « Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique (CBD), Thèse magister, université Constantine.
- [44] Ca.Matei Ghimbeu « Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxides métalliques semi-conducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques », thèse docteur de l'université Paul Verlaine de Metz ,19 Novembre 2007.
- [45] E.GUETTAF .TEMAM . 2015. élaboration et caractérisation des revêtements de Nickel et de ses composites Ni /Mo élaborés par vois électrolytique en présente d'inhibiteur de corrosion, thèse doctorat Université Mohamed Khider-Biskra.



RESUME

RESUME

L'objectif de ces travaux est de développer des revêtements chimiques de nickel sur l'acier A33, et d'étudier l'effet du PH sur ses dépôts, dans le but d'améliorer ses propriétés physiques et chimiques et principalement la dureté et la résistance à la corrosion. Après élaboration des revêtements chimiques de nickel et variation de pH du bain , des analyses métallographiques et microstructurales ont été réalisées. Les échantillons ont subit une caractérisation électrochimique, afin de mesurer la résistance à la corrosion en milieu NaCl 30 g/ l aéré. Plusieurs méthodes de caractérisations ont été utilisées à savoir, la microscope optique (MO) et électronique à balayage (MEB) avec EDAX, et la diffraction des rayons X.

Mots clés : *Corrosion, Nickel, dépôt chimique, nickelage chimique .*

Abstract

The objective of this work is to develop chemical nickel coatings on A33 steel, and to study the effect of PH on its deposits, with the aim of improving its physical and chemical properties and mainly hardness and corrosion resistance. After development of the chemical nickel coatings and the application of a pH change treatment, metallographic and microstructural analyses were performed. The samples underwent electrochemical characterization to measure corrosion resistance in NaCl 30 g/l aerated environment. Several characterization methods were used, namely, optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM) with EDAX, and X-ray diffraction.

Key words: *corrosion, Nickel, chemical deposition, chemical nickel plating..*

المخلص

الهدف من هذا العمل هو تطوير طلاء النيكل الكيميائي على فولاذ A33، ودراسة تأثير الدرجة الحموضة على رواسبه، بهدف تحسين خواصه الفيزيائية و الكيميائية ومقاومة الصلابة والتآكل بشكل اساسي. بعد تطوير الطلاءات الكيميائية للنكل و تطبيق معالجة بتغير في الدرجة الحموضة، تم اجراء تحليلات معدنية ومجبريه خضعت العينات للتوصيف الكهروكيميائي لقياس مقاومة التآكل في البيئة NaCl 30 g/l الهوائية، تم استخدام العديد من طرق التوصيف، وهي المجهر الضوئي (OM) والمجهر الالكتروني الماسح (MEB) مع EDS وحيود الاشعة السينية.