



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Mémoire de Fin d'Etude en Vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie Chimique

THÈME

**L'effet de pH sur l'électrodéposition d'un
dépôt composite Nickel-Cobalt**

Présenter par

DEBCHI Fatma et MECHRI Djamila

Président : Mme : ALMI. Sana

Examineur : Mme : AIDI. Amel

Encadreur : Dr. H. BENTEMMAM

Promotion Juin 2012

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Notion générale sur la corrosion et les moyens de protection

I.1 Introduction.....	03
I.2 Définition.....	03
.3 Processus de corrosion	03
I.3.1 processus chimique.....	03
I.3.2 processus biochimique.....	04
I.3.3 Processus électrochimique.....	04
I.4. Différentes formes de corrosion humide.....	04
I.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme.....	05
I.4.2. Corrosion par piqûre.....	05
I.4.3. Corrosion galvanique.....	06
I.4.4. Corrosion sous contrainte	06
I.4.5. Corrosion caverneuse	07
I.4.6. Corrosion inter granulaire.....	07
I.5.Moyens de protection contre la corrosion.....	08
I .5.1 Protection électrochimique	08
I.5.1.1. Protection cathodique.....	08
I.5.1.2. Protection anodique.....	09
I.5.2.Ajout d'inhibiteurs de corrosion	09
I.5.3. Protection par isolation ou par recouvrement du matériau.....	09
I.5.3.1. Conversion de la surface.....	09

I.5.3.2.1 Classification des revêtements métalliques	10
.5.3.2.2. Technique d'élaboration des revêtements métalliques.....	11

Chapitre II : les dépôts électrolytiques

II.1. Introduction.....	14
II.2. Caractéristique physico-chimique du Nickel.....	14
II.3.Mécanisme de formation de dépôt composite.....	14
II.4 Facteurs d'un dépôt électrolytique	16
II.4.1 Nature de l'électrolyte.....	16
II.4.2 Agitation de l'électrolyte.....	16
II.4.3 Conductibilité de l'électrolyte.....	16
II.4.4 Le pH du bain.....	16
II.4.5 Température.....	16
II.4.6 Densité de courant.....	17
II.4.7 Concentration.....	17
II.4.8 Métal de base.....	17
II.5. Electrolytes de nickelage	17
II.5.1. Électrolyte au sulfate de nickel.....	18
II.5.2. Electrolyte au chlorure de nickel.....	18
II.5.3. Electrolyte au sulfamate de nickel.....	19
II.5.4. Electrolyse au fluoborate de nickel.....	20
II.6. Méthode coulométrique (dissolution anodique)	20
II.6.1 Loi de Faraday.....	20
II.7. Maintenance, contrôle et purification des électrolytes.....	21

II.7.1.l'alimentation en additifs	21
II.7.2.le PH optimal	21
II.7.3. L'agitation.....	22
II.7.4. Anodes.....	22
II.8.Infleunce des différents facteurs sur l'électrodéposition.....	22

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.1. Introduction.....	24
III.2.Propriétés des produits utilisent.....	24
III.3. Matériaux	25
III. 3.1. Composition du substrat en (%).....	25
III. 3.2 Caractéristique mécanique.....	25
III.3.3 Plaque de nickel.....	25
III.4 Préparation de surface.....	26
III.4.2. Dégraissage électrolytique.....	26
III.4.4. Rinçage.....	26
III.5. Bain électrolytique.....	26
III.6. Electrodeposition du Nickel-Cobalt.....	26
III.7. Caractérisation des revêtements	28
III.7.1. Mesure de l'adhérence de la couche.....	28
III.7.2. Mesure de l'épaisseur.....	28
III.7.3. Etude de la tenue à la corrosion.....	29

III.7.3.1. Méthode de la masse perdue.....	29
III.7.4. microscopie électronique à balayage (MEB)	29
III. 7.5. Diffraction par la rayon X.....	31

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1. Introduction.....	32
VI.2. Résultats d'électrodéposition.....	32
VI.3. Calcule de l'épaisseur.....	32
VI.2.1.La courbe : $e=f(\text{pH})$	33
VI.4. Méthode la masse perdue	33
VI.4.1. taux de corrosion.....	33
VI.4.2. résultats	34
VI.4.3. courbe : Taux de corrosion $=f(\text{pH})$	34
VI.4. Morphologie des couches électrodéposées	35
VI. 5. L'analyse par EDS.....	35
VI.4. Diffraction par Rayons	36

Conclusion générale

Index des Figures

Chapitre I : Notion générale sur la corrosion et les moyens de protection

FigI.1 : Corrosion uniforme

FigI.2 : Corrosion par piqure

Fig I.3 : Corrosion galvanique

Fig I.4: Corrosion sous contrainte

Fig I.6 : Corrosion intergranulaire

Chapitre II : Les dépôts électrolytiques

Fig II.1 : Interface métal- solution

Chapitre III : Matériaux et Méthodes expérimentales

Fig III.1 : Schéma du dispositif expérimental

Fig III.2 : Diapositif expérimental

Fig III.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

Fig III.4: Système de diffraction par rayon X.

Chapitre VI : Résultats et discussion

Fig.VI.1 : Variation de l'épaisseur en fonction de pH

Fig.VI.2 Variation du taux de corrosion en fonction de pH

Fig VI.3 : Morphologie d'un dépôt composite 40% Co + 60% Ni en pH= 3,5

Fig VI.5 : EDS de dépôt 40% Co + 60% Ni à pH= 3,5

Fig VI.6 : Diffractogramme des rayons x du dépôt Ni-Co à pH= 1,5

Fig VI.7 : Diffractogramme des rayons x du dépôt Ni-Co à pH= 2

Fig VI.8 : Diffractogramme des rayons x du dépôt Ni-Co à pH= 2,5

Fig VI.9 : Diffractogramme des rayons x du dépôt Ni-Co à pH= 3

Fig VI.10 :Diffractogramme des rayons x du dépôt Ni-Co à pH= 3,5

Fig VI.11 : Diffractogramme des rayons x du dépôt Ni-Co à pH= 4

Fig VI.12 : Diffractogramme des rayons x du dépôt Ni-Co à pH= 5

Index de tableaux

Chapitre II : Les dépôts électrolytiques

Tableau II.1 : Composition des électrolytes au sulfate de nickel

Tableau II.2 : Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes au chlorure de nickel.

Tableau II.3 : Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes au sulfamate de nickel

Tableau II.4 : Composition et caractéristiques de fonctionnement de l'électrolyte au fluoborate de nickel

Chapitre III : Matériaux et Méthodes expérimentales

Tableau III.1: propriétés des produits utilisés

Tableau III.2 : composition chimique du substrat

Tableau III. 3 : caractéristiques mécaniques du substrat

Tableau III.4 : concentration de chaque composant

Chapitre VI : Résultats et discussion

Tableau VI.1 : valeurs des différents paramètres après du composites nickel-cobalt

Tableau VI.2 : l'épaisseur des différents dépôts obtenus

Tableau VI.3.. Résultats des tests de masse perdue

Tableau VI.4. Résultats des diffractogrammes

Introduction générale

La corrosion est un fléau industriel qui jusqu'à nos jours pose de graves problèmes qui ne sont pas complètement résolus, et cause beaucoup de pertes.

L'acier est l'un des matériaux les plus caractéristiques mécaniques et physico-chimiques, mais qui malheureusement vu sa grande réactivité avec le milieu extérieur se détériore rapidement par attaque corrosive du milieu s'il n'est pas protégé. Son utilisation est surtout dictée par des raisons économiques.

Les méthodes utilisées pour la protection de l'acier contre la corrosion, il existe des méthodes électrochimiques telles que la protection cathodique ou anodique dans certains cas et les méthodes de protection par de revêtements. Ces derniers peuvent être organiques comme les revêtements de peintures et de résines, ou minéraux comme les revêtements métalliques. Il existe plusieurs procédés d'application des revêtements métallique ; le procédé électrochimique en engendre deux types, à savoir les dépôts chimiques et les dépôts par électrolyte.

Les revêtements composites électrodéposés connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières qui leur sont conférées par l'incorporation de particules solides.

Les dépôts nickel / particules solides sont utilisés par différents constructeurs comme Revêtements anti-usure ou comme dépôt résistant à l'oxydation à hautes températures. Les particules solides les plus utilisées sont : des oxydes, des carbures et des polymères référence.

Les revêtements électrodéposés de nickel- cobalt ont de part leur faible coût et la relative simplicité du procédé, de multiples applications industrielles.

Notre étude consiste à l'effet de pH sur l'électrodéposition d'un dépôt composite nickel-cobalt sur des substrats d'acier préalablement traité.

La caractérisation des dépôts obtenus a été étudié : l'adhérence par choc thermique, la tenue à la corrosion (technique de la masse perdue), l'épaisseur, la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB) et la rayon X

Ce travail est subdivisé en quatre chapitres ; le premier chapitre discute les notions de base de la corrosion et les moyens de protection. Les dépôts électrolytiques sont résumés dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente les différentes méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Les résultats obtenus ainsi que leur interprétation sont exposés au

quatrième chapitre. Les points importants et les perspectives de cette étude sont soulignés en conclusion.

I.1 Introduction

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : on constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte.

Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas la corrosion générale, de la corrosion par piqûres, ou encore de la corrosion inter granulaire. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre. C'est le cas de la corrosion sous contrainte, de la corrosion par effet de crevasse ou de la corrosion-érosion.

En réalité, il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosion possibles.

I.2 Définition

La corrosion est définie comme étant l'attaque des matériaux par des moyens non mécaniques, elle se définit aussi comme étant la dégradation du matériau ou de ses propriétés par interaction chimique avec son environnement. Une autre définition considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux à leurs états de minerais. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux, elle est dite humide, lorsqu'elle ait lieu dans les électrolytes liquides [1,2].

I.3 Processus de corrosion

Les phénomènes de la corrosion sont régis par des réactions hétérogènes ayant lieu à la surface de séparation métal-milieu ambiant. D'après leurs caractères physico-chimiques, les processus de corrosion peuvent être chimiques, biochimiques ou électrochimique [3].

I.3.1 Processus chimique

Un tel processus se fait principalement sans échange d'électrons. Mais le plus souvent, les réactions chimiques font intervenir des échanges d'électrons. De ce fait, il est très difficile de distinguer une corrosion chimique d'une corrosion électrochimique.

Cependant, les spécialistes considèrent certains cas de corrosion tels que l'attaque d'un métal par des solutions aqueuses est aussi considérée comme corrosion chimique [4].

I.3.2 Processus biochimique

Il est généralement spécifique les matériaux entrés tels que les canalisations. Il se résume dans l'attaque de telles structures par certains types de bactéries. Ces dernières utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour leurs transformations métaboliques où secrètent des produits chimiques, de nature agressive et qui attaquent les zones du voisinage [5]

I.3.3 Processus électrochimique

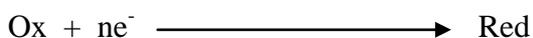
La corrosion d'un matériau métallique entraîne le passage partiel ou total de celui-ci sous forme d'ions. Deux réactions distinctes interviennent alors sur le métal qui constitue ainsi l'électrode avec des sites anodiques et des sites cathodiques [6].

Les équilibres électrochimiques à l'interface métal/solution où se produisent les transferts d'électrons sont :

la réaction anodique ou réaction d'oxydation :



Et la réaction cathodique ou réaction de réduction :



Ces réactions d'oxydoréduction engendrent un courant anodique d'intensité I_a correspondant à l'oxydation du métal et un courant cathodique, d'intensité I_c correspondant à la réduction de l'espèce en solution. à l'équilibre, ces deux intensités de courant sont égales en valeur absolue ($I_a = I_c$), il s'agit de la corrosion naturelle [3].

I.4. Différentes formes de corrosion humide

Au contact des solutions aqueuses, un métal peut être en état d'immunité, de passivité ou en état d'activité. C'est uniquement dans ce dernier cas la corrosion se manifeste sous l'une ou l'autre des formes suivantes [6] :

I.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme

C'est une forme de corrosion dans laquelle la perte de métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu. Elle peut se produire sur une surface « nue » et l'on parle alors de surface active ou de métal actif. Alors la dégradation peut être rapide. Fig I.1



Fig I.1 : Corrosion uniforme

I.4.2. Corrosion par piqûre

C'est une catégorie dangereuse et difficile à détecter. Elle s'initie généralement par piqûres superficielles, qui se propagent à l'intérieur de la masse où la dissolution devient très rapide, se que fragilise le matériau. Les revêtements cathodiques sont siège de ce type de corrosion. FigI.2.



Fig I.2: Corrosion par piqure

I.4.3. Corrosion galvanique

Elle se produit souvent sur une surface protégée par une couche superficielle d'oxyde (film passif). La vitesse de dégradation de matériau est alors faible voire négligeable mais non nulle.

La corrosion uniforme est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques Fig I.3.



Fig I.3 : Corrosion galvanique

I.4.4. Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

La corrosion sous contrainte est caractérisée par un temps d'incubation. Plus la contrainte est élevée, plus le temps d'incubation est court. Les fissures s'amorcent ensuite et se propagent alors d'une façon relativement rapide. Fig I.4

Les fissures sont initiées par des défauts de surface, elles peuvent être intergranulaires ou transgranulaires, simples ou branchées suivant l'environnement et la structure du métal. Leur propagation est perpendiculaire à la direction de la contrainte. La corrosion sous contrainte est influencée par certains facteurs métallurgiques [7].

- composition du métal
- orientation des grains
- composition et répartition des précipités

- dislocations, traitement thermique

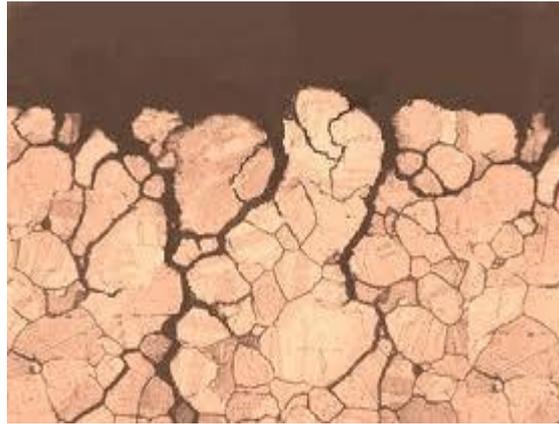


Fig I.4: Corrosion sous contrainte

I.4.5. Corrosion caverneuse

En général, la corrosion caverneuse résulte de l'hétérogénéité des propriétés physiques ou chimiques du milieu corrosif, ce qui conduit à la formation d'une couple et par conséquent à la formation d'une pile : le cas le plus fréquent de ce type est celui de la corrosion par aération différentielle. Fig I.5.



Fig I.5 : Corrosion caverneuse

I.4.6. Corrosion inter granulaire

Celle-ci prend naissance aux joints de grains qui sont généralement caractérisés par des compositions chimiques différentes. Dans ces zones, il peut y avoir un enrichissement ou un appauvrissement en éléments d'addition ; phénomène qui peut engendrer une corrosion par micro couplage galvanique. Les zones intercrystalines moins nobles, subissent l'attaque préférentielle.

Cette forme de corrosion dépend de la nature de la distribution des précipités intercrystalines, mais aussi de l'environnement capable de modifier considérablement la cinétique du processus [6].

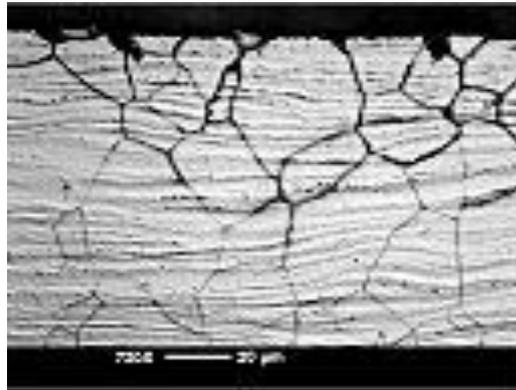


Fig I.6 : Corrosion intergranulaire

I.5. Moyens de protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion doit être envisagée depuis la phase de planification jusqu'à la réalisation des projets. Elle peut revêtir l'une des deux formes suivantes [8] :

Prévention par une forme adaptée des pièces ;

Prévention par choix judicieux des matériaux ;

Prévention par action sur le milieu.

Dans le cas où les mesures préventives ne sont pas suffisantes pour maximiser la durée de vie des matériaux, des mesures protectrices doivent être mises en place, elles peuvent être classées en trois catégories électrochimiques, inhibitrices et d'isolation ou de recouvrement du matériau.

I.5.1 Protection électrochimique : elle fait de deux manières, protection cathodique ou protection anodique

I.5.1.1. Protection cathodique

Le principe de la protection cathodique consiste en l'apport des électrons nécessaires à la structure métallique à protéger, pour supprimer ou réduire sa dissolution [2]. Cet apport se fait par deux méthodes, soit par un courant imposé à partir d'une source extérieure de courant continu, soit par couplage galvanique (anode sacrificielle) avec un

métal moins noble qui se corrode à la place de la structure à protéger. Dans les deux cas, le potentiel du métal à préserver est déplacé vers les valeurs négatives, ce qui permet de diminuer ou d'éviter les réactions anodiques de dissolution.

I.5.1.2. Protection anodique

Ce type de protection est réservé aux matériaux possédant un domaine de passivation anodique sur leurs courbes intensité-potentiel. Le principe consiste à maintenir le métal dans ce domaine anodique par application d'un potentiel correspondant. Dans ce cas, le courant de corrosion est fortement réduit [2]. Il est généralement assuré par une source extérieure de courant.

I.5.2. Ajout d'inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui ajouté par petites quantités, diminue de façon significative la vitesse de corrosion [9]. Il existe trois types d'inhibiteurs suivant leurs modes d'action sur les réactions électrochimiques: les inhibiteurs anodiques qui agissent sur les réactions anodiques, les inhibiteurs cathodiques agissent sur les réactions cathodiques et enfin les inhibiteurs mixtes qui modifient les vitesses des deux réactions partielles ; anodique et cathodique [1]. Les inhibiteurs sont surtout caractérisés par leurs souplesses d'utilisation (avant ou en cours de fonctionnement) et par leurs pouvoirs d'action élevée. Ils s'adsorbent et forment un film mince, ou un film de précipitation massif ou un film passif sur le métal.

I.5.3. Protection par isolation ou par recouvrement du matériau

Elle se pratique soit par conversion de la surface, soit par application d'un revêtement extérieur.

I.5.3.1. Conversion de la surface

Les différentes couches de conversion sont suivant le procédé de fabrication la passivation, l'anodisation, la phosphatation et la chromatisation [1].

a) **La passivation** : après traitement de l'acier dans une solution d'acide nitrique concertée, les propriétés de la surface sont modifiées de telle façon qu'elle ne réagit plus avec des solutions moins concentrées c'est la phénomène de passivation [10].

autrement dit, la passivation est la formation d'un film d'oxyde métallique en surface qui constitue un écran séparant le métal de son milieu.

b) L'anodisation : procédé pratique surtout sur l'aluminium, le titane et leurs alliages, il consiste à renforcer la couche d'oxyde naturelle déjà existante, par une oxydation anodique [1]. Il se forme à la surface du substrat une couche d'oxyde épaisse et parfaitement adhérente par le passage d'un courant électrique entre la structure à protéger qui est placée en anode et une cathode qui est généralement en nickel ou en plomb. La solution d'électrolyse est une solution d'acide sulfurique, chronique ou oxalique [11].

c) La phosphatation : elle concerne principalement l'acier, le zinc, l'aluminium, le cadmium et leurs alliages [11]. Ce procédé consiste en l'immersion du métal à protéger dans une solution aqueuse d'acide d'un phosphate primaire, le produit de l'attaque corrosive sur le métal précipite à la surface de ce dernier en formant une couche de phosphate. L'épaisseur de la couche formée est suivant les cas, mince lors de son utilisation comme couche d'accrochage pour les peintures, et épaisse lors de son utilisation comme couche protectrice contre la corrosion [1]. Ce type de traitement est aussi appliqué pour éviter le grippage et l'usure des pièces mécaniques qui subissent des frottements [12].

d) La chromatisation : s'applique principalement au zinc et à l'aluminium. le procédé consiste en l'immersion du métal à protéger dans une solution acide de chromate ou de bichromate, une couche d'oxyde de chromate se forme à la surface. ce traitement est complémentaire à la phosphatation ou à l'anodisation pour renforcer leurs effets [1].

I.5.3.2 Protection par revêtements

L'un des procédés les plus anciens pour la protection et le prolongement de la durée de vie d'un métal est l'élaboration de revêtements protecteurs, qui peuvent être métalliques ou ne pas tenir compte. Les premiers sont de deux types : organiques, engendrant les revêtements en bitume, polymériques, les peintures et les vernis, et non organiques tel que l'émail, le ciment et les céramiques réfractaires. Les dépôts métalliques sont aussi divers que variés allant du simple étamage jusqu'aux les dépôts des métaux précieux d'argent ou de d'or.

Le choix du métal à déposer, la technique d'élaboration et les paramètres opératoires caractéristiques des surfaces pour accroître leur résistance vis-à-vis de la

corrosion et de l'usure, ainsi que leur comportement aux frottements. Des revêtements sont aussi élaborés dans le but d'obtenir un meilleur aspect extérieur.

I.5.3.2.1 Classification des revêtements métalliques

Selon leurs comportements à la corrosion par rapport au substrat, il existe deux types de revêtements métalliques ; anodique et cathodique. Un revêtement est dit cathodique lorsque le substrat est moins noble, dans le cas contraire, il est dit anodique [1].

Un revêtement cathodique ne prévient la corrosion que s'il ne contient pas de défauts de surface. Dans le cas contraire, il y a formation de pile galvanique avec combinaison d'une grande surface cathodique et une surface anodique beaucoup plus petite (surface défectueuses ou mise à nu), ce qui provoque une attaque locale au niveau des défauts. La vitesse de corrosion par piqûre dans ce cas serait beaucoup plus élevée que si le substrat n'était pas revêtu [12]. Pour cela, il faut que la couche de revêtement soit uniforme est exemple de tout défaut de surface. Dans certains cas, les pores des revêtements cathodique sont remplis avec de la laque organique, ou bien avec un second métal diffusé à haute température [13].

Un revêtement anodique est un revêtement sacrificiel, préférentiellement attaqué lors de la corrosion d'une structure ; la porosité de la surface dans ce cas n'est pas importante. Cependant plus le revêtement est épais, plus la durée de la protection est longue [13]. Le choix d'un métal à déposer dont la vitesse de corrosion est assez faible dans le cas des revêtements anodiques est un critère important.

I.5.3.2.2. Technique d'élaboration des revêtements métalliques

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

a- Dépôt au pistolet : les dépôts au piston se font sur différents substrats métalliques. Le principe de ces dépôts est la projection à grande vitesse du métal protecteur après son passage à travers une source de chaleur qui le transforme d'une forme solide poudreuse ou en fils en une forme fondue. les dépôts obtenus ont un aspect granuleux et poreux mais ne sont ni du point de vu dimension du substrat ni du point de vu épaisseur [13].

b- Dépôt par immersion : les métaux à déposer sont caractérisés par une faible température de fusion, ce sont principalement le zinc, l'aluminium, l'étain, le plomb et leurs alliages. le substrat est plongé dans un bain du métal ou de sels métalliques fondus. ce procédé simple, donne des couches de bonne adhérence et de faible porosité [14]. la structure du dépôt est assez complexe vu les phénomènes de diffusion entre le substrat et le revêtement [15].

c- Dépôt chimique en phase vapeur : dans ce procédé, un mélange de gaz contenant un composé volatil du métal à déposer et un réducteur sont introduits dans une enceinte réactionnelle où le composé volatil se réduit à la surface de substrat [15]. cette technique permet la déposition des matériaux réfractaires, des carbures, des borures, des siliciures, des nitrures et des oxydes avec des épaisseurs importantes [15].

d- Dépôt physique en phase vapeur : les dépôts physiques en phase vapeur constituent un ensemble de procédés qui conduisent à la formation de dépôt à de très faibles pressions en trois étapes : la vaporisation du métal à déposer, le transport sous forme vaporisée jusqu'à la surface à revêtir et enfin la condensation et la croissance du dépôt [15].

e- L'électrodéposition : ce procédé consiste en l'immersion de la structure à protéger dans une solution contenant le métal à déposer et de faire passer un courant entre cette structure et une autre électrode [2]. le substrat conducteur d'électricité ou rendu superficiellement conducteur, est branché comme cathode dans la cellule d'électrolyse.

f- Dépôt chimique : l'élaboration des revêtements par technique chimique, est un procédé de plus attractif dans l'industrie, il a lieu, sans apport extérieur de courant, dans une solution aqueuse contenant le sel du métal à déposer [16]. les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques sont fournis selon deux processus ; la méthode dite par déplacement où la surface du substrat est ionisée par passage du métal dans la solution sous forme ionique, puis est recouverte par le métal à déposer qui passe de la solution sous forme ionique à la surface sous forme métallique. le processus s'arrête dès que la surface à traiter est entièrement recouverte, ce qui donne de faibles épaisseurs. le deuxième processus repose sur l'apport des électrons par un composé réducteur. la réaction continue jusqu'à consommation complète de l'agent réducteur dans le bain ; dans ce cas il y a deux types de dépôts ceux non catalytiques où le métal se dépose même sur les parois des cuves de traitement ; le revêtement est de forme spongieuse et d'épaisseurs faibles. les bains sont de courte durée de vie [1]. Le second type est catalytique, il ne se fait que sur des surfaces catalytiques et le métal à déposer est lui-même catalytique ; généralement le huitième

groupe du tableau périodique. dans le cas des dépôts chimiques, les revêtements obtenus sont uniformes quelle que soit la complexité du substrat et de bonne reproductibilité, de plus ils peuvent être réalisés sur des surfaces isolantes après activation [17]. La limite de ces dépôts réside dans le nombre restreint des métaux à déposer et dans la faible vitesse de réduction par rapport aux dépôts électrolytiques.

II.1. Introduction

Les techniques qui consistent à obtenir par voie électrolytique, sur une surface conductrice, un ou plusieurs revêtements métalliques, composés d'un ou plusieurs métaux, relèvent du galvano technique. Ces opérations ont pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont la résistance à la corrosion aspect (mat, semi brillant, brillant,.....), propriétés optiques, soudabilité, conductibilité, résistance de contact dureté, résistance à l'usure, à l'abrasion, au frottement, rugosité, tenue au vide..... etc.

Le dépôt électrolytique s'élabore lorsque la pièce, en contact avec un électrolyte approprié, est suffisamment polarisée négativement, 'anode polarisée positivement étant soluble ou insoluble.

II.2. Caractéristiques physico-chimique du nickel

Le nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace, il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux comme : le fer, le cuivre, le chrome, le cobalt,....etc.

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré +2. Au degré d'oxydation +4, le nickel donne de manière générale des composés verts, le degré d'hydratation différent (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau).

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

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



II.3. Mécanisme de formation de dépôt composite

Le dépôt électrolytique est engendré par deux mécanismes difficilement dissociables et encore mal connus : d'une part l'apport de l'ion hydraté, du sein de la solution jusqu'à l'électrode ; et d'autre part, le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin.

L'interface métal-solution par laquelle l'ion métallique passe à l'état cristallin est constituée généralement par ce qui est appelé la couche de « HELMHOLTZ », elle-même constituée par trois sous couches. Fig(II.1).

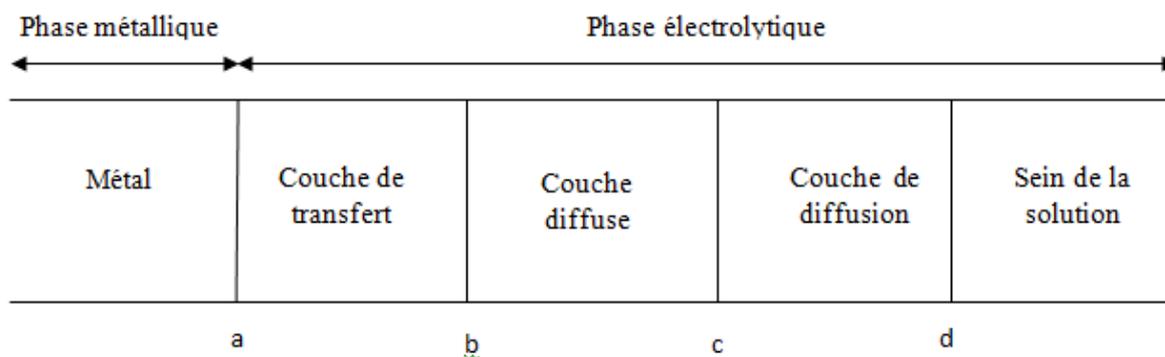


Fig II.1 : Interface métal- solution

- **Couche de transfert** : c'est la zone relative à la surface de l'électrode, et spécifique aux échanges électrochimiques ; c'est aussi une couche d'adsorption.
- **Couche diffuse** : c'est la portion de la solution électrolytique dans laquelle, à courant nul, il existe en tous points une densité de charge et des gradients de potentiel électrique et de potentiel chimique.
- **Couche de diffusion** : c'est la partie de la solution électrolytique dans laquelle, en présence de courant, la composition est différente de celle de la couche diffuse. En plus, les gradients des potentiels électriques et chimiques sont légèrement plus faibles que la couche intermédiaire, et la densité de charge est pratiquement négligeable ou nulle.

Dans la solution, le transport de matière se fait généralement dans la solution par trois modes : migration, convection et diffusion [18].

Le déplacement par migration a lieu, lorsque les ions de la solution sont soumis aux effets d'un champ électrique établi entre deux électrodes.

La convection résulte d'un mouvement d'agitation de la solution ou des différences de densité de courant et de température.

Lorsque les modifications de concentration apparaissent au niveau de l'électrode en raison du passage du courant, le transport est dit sous contrôle diffusif. Dans ce cas,

lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, il en résulte une limitation de l'intensité.

II.4. Facteurs d'un dépôt électrolytique

II.4.1 Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [19].

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus avec les sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, le nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits.

Les dépôts de fer obtenus à partir d'une solution chlorhydrique sont plus grossiers que ceux obtenus à partir d'une solution sulfurique.

II.4.2 Agitation de l'électrolyte

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

II.4.3 Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [19].

II.4.4 Le pH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition de substances tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [1].

II.4.5 Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croissent aussi, cela accélère le processus de microcristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la

mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance de petits cristaux [6].

II.4.6 Densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [22].

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

II.4.7 Concentration

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent. [21]

II.4.8 Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effets épi tactiques). Les propriétés de la couche dépendent pour beaucoup de celle de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie.[21]

II.5. Electrolytes de nickelage

Les dépôts de nickel s'effectuent généralement à partir de solutions de sels de sulfate, de chlorure, de sulfamate et de nickel [18]. le nickel est présente dans l'électrolyte sous forme ionique et se teneur détermine les densités de courant maximales admissibles. sa concentration se maintient par dissolution anodique et par addition des sels de nickel. le sulfate de nickel est le sel le plus utilisé. le chlorure de nickel fournit des ions chlore qui assurent une bonne dissolution de l'anode et augmente la conductivité de l'électrolyte ; entre autres l'acides borique, qui joue le rôle de tampon, et limite le dégagement

d'hydrogène à la cathode. il contribue aussi à l'amélioration de la brillance et ductilité des dépôts [19].

II.5.1. Électrolyte au sulfate de nickel

Cet électrolyte est connu sous l'appellation du bain de WATTS, il a servi et sert encore de base à la plu part des industriels. le dépôt que fournit cette composition est mat, très claire et peut être rendu brillant ou semi-brillant par addition d'un brillanteur approprié.

Les hautes températures de travail permettent surtout d'accroître les densités de courant maximales, la conductivité de l'électrolyte, la limite de solubilité des constituants et le pouvoir de répartition des revêtements [19].

Tableau II.1 Composition des électrolytes au sulfate de nickel

Constituants	Gamme de teneurs	Teneur moyenne [g/l]
Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 à 400	260
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 à 80	40
Ou équivalent en NaCl	10 à 40	
Acide borique H_3BO_3	15 à 60	40
pH	3 à 5	4

II.5.2. Electrolyte au chlorure de nickel

L'amélioration de la conductivité, du pouvoir de répartition et des rendements apportés par les ions chlorures sont caractéristiques de ce type d'électrolyte. si les dépôts réalisés avec de tel électrolyte sont avantageux du fait du gain de vitesse de dépôt et de sa meilleure répartition, en revanche, le surcoute et l'agressivité de l'électrolyte rajoutés à la relative fragilité des dépôts seront des éléments à prendre en considération [18].

Tableau II.2 Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes au chlorure de nickel.

Constituants et paramètres du bain	Chlorure / Sulfate	Chlorure	Chlorure/Acétate
Chlorure de nickel NiCl ₂ ,	200	300	135
Sulfate de nickel 6H ₂ O..... [g/l]	80 à 100	
Acétate de nickel Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ , 4H ₂ O.[g/l]		105
Acide borique H ₃ BO ₃ [g/l]	40	30
pH	3 à 3.5	2.0	4.5 à 4.9
Température (°C)	60	60	30 à 50
Densité de courant [A/dm ²]	2 à 10	2.5 à	2 à 10

II.5.3. Electrolyte au sulfamate de nickel

Les bains au sulfamate se développent assez lentement surtout à cause de leur prix assez élevé. les avantages de ces bains sont assez nombreux, particulièrement leur grande vitesse de déposition et leur pouvoir couvrant [19].

Tableau II.3 Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes au sulfamate de nickel

Constituants et paramètres du bain	Sans chlorure	Au chlorure
Sulfamate de nickel Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ , 4H ₂ O [g/l]	450	270 à 330
Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O	15
Acide borique H ₃ BO ₃ [g/l]	30	30 à 45
pH	3à5	3.5à4.2
Température (°C)	40 à 60	25 à 70
Densité de courant [A/dm ²]	15 à 32	2 à 15
Agitation	Indispensable	

II.5.4. Electrolyse au fluoborate de nickel

Le pouvoir tampon du fluoborate de nickel est intrinsèquement très élevé (pH=3), à quoi s'ajoute une bonne dissolution anodique. mais à cause de son cout et du caractère très corrosif de l'électrolyte son développement est resté limité [20].

Tableau II.4 Composition et caractéristiques de fonctionnement de l'électrolyte au fluoborate de nickel

Constituants et paramètres du bain	Teneur
Fluoborate de nickel Ni(BF ₄) ₂ [g/l] (soit nickel Ni ⁺⁺) [g/l]	300 à 450 75 à 115
Chlorure de nickel éventuellement NiCl ₂ , 6H ₂ O [g/l]	5 à 15
Acide borique H ₃ B ₃ O ₃ [g/l]	22 à 40
Acide fluoborique HBF ₄ [g/l]	5 à 40
pH	2,0 à 3,5
Température °C	40 à 80
Densité de courant cathodique (A/dm ²)	3 à 11 40 au maximum

II.6 Méthode coulométrique (dissolution anodique)

II.6.1 Loi de Faraday

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

la loi de Faraday :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t$$

Avec m= ρ.s.e

ρ (g/cm³) : masse volumique,

S (cm²) : surface du substrat,

e (cm) : épaisseur du revêtement,

F : constante de Faraday (96500 C/mole),

n: valence du métal,

I (A) : courant d'électrolyse.

t (s) : temps d'électrolyse,

M : masse molaire.

Alors, l'épaisseur (e) du dépôt donnée par la formule suivante [23] :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{s} \cdot t$$

M, n, ρ sont des paramètres qui dépendent du matériau.

II.7. Maintenance contrôle et purification des électrolytes

Les éléments de chauffage devront être sensibles aux composants de l'électrolyte et éviter toute surchauffe, particulièrement avec les sulfamates et les et les incrustations de sels sur les éléments électriques. le soin apporté aux diverses phases de nettoyage et de préparation est essentiel vis-du bain.

II.7.1.L'alimentation en additifs :

L'alimentation peut commodément se réaliser par pompes couseuses asservies au compteur d'ampère-heure.

II.7.2.Le PH optimal :

Il se fixe selon le type d'électrolytes et les additifs utilisées, il sera de préférence contrôlé électrochimiquement, une fois par jour au moins le réajustement sera effectué avec l'acide ad&quat (sulfurique, chlorhydrique, ou sulfamique) ou avec le carbonate de nickel.

Le fonctionnement habituel des bains de nickelage tend à élever le pH en raison d'un rendement anodique légèrement supérieur (1à 3%) au rendement cathodique.

La cellule de Hull permet de contrôle le non contamination de l'électrolyte et le bon équilibre des additifs.

Les mesures de la tension superficielle, des tensions internes de dépôt ou de sa

dureté contrôleront respectivement le mouillant, le réparateur de contraintes ou un agent durcisseur.

II.7.3. L'agitation

Elle favorise l'utilisation des densités de courant plus hautes et donne la vitesse d'épuration de l'électrolyte.

II.7.4. Anodes

Les anodes de nickel assurent la distribution du courant vis-à-vis des cathodes et la régénération du courant des cathodes et régénération de l'électrolyte selon la réaction électrochimique suivante $\text{Ni} \longrightarrow \text{Ni}^{++} + 2\text{e}^-$ et donc une dissolution de 1,99g de nickel par Ah pour 100% de rendement anodique.

Cette valeur est quasiment atteinte (97à100%) pourvu que le pH soit inférieur 4,5 et que des dépolarisants anodiques soient présents : Cl^- ou Br^- parfois (5 à 16g/l) ou oxygène et soufre incorporés à l'anode.

Les anodes de nickel se présentent en différentes qualités et sous plusieurs formes.

Pour des raisons de pureté et de diminution des résidus dans les cas anodiques, le nickel brut a été remplacé par du nickel affiné électrolytiquement ($\geq 99,9\%$).

Ce nickel électrolytiquement, peu actif, doit être utilisé dans les conditions précédentes, avec généralement, une densité de courant anodique inférieur ou égale à $2\text{A}/\text{dm}^2$. sa dissolution est très hétérogène ; particulièrement avec les carrés de nickel électrolytique, dans les paniers anodiques en titane, ou il se dégrade en éponge métallique. néanmoins, il fonctionne de façon accrue, du fait de son moindre cout.

II.8. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

La variation des facteurs d'électrolyse influe sur la qualité du dépôt relatif [19]. Il est établi que la structure métallique du revêtement dépend de la densité de courant appliquée. une augmentation de cette densité croit généralement le nombre d'ions déchargés par unité de surface ce qui permet d'agir sur la vitesse d'électrodéposition et par

la suite sur la finesse des grains. cette vitesse ainsi que les autres vitesses de réaction misent en jeu, sont aussi sensibles aux élévations de température.

Les caractéristiques du dépôt dépendent aussi de l'agitation et de la composition de l'électrolyte. le premier facteur favorise les échanges entre la cathode et le sein de la solution ; il permet, au niveau des électrodes, de courant ; son action de ce point de vue est similaire de celle de la température. en outre lors de l'électrolyse, l'agitation provoque le départ des bulles de gaz qui se forme éventuellement sur le dépôt encore d'élaboration et qui sont une source de piqure. dans certains cas l'agitation favorisé la maison suspension de particules solide qui sédimentent ensuite sur la pièce en créant de surface rugueuses [19].

Pour le seconde facteur, il est claire que la structure de dépôt varie en partie avec la concentration des espèces électroactif, la nature de la concentration des anions, la présence des cations est indifférents, etc. si une faible concentration augmente la polarisation, donc favorise une structure fine, il peut se produire une mauvaise répartition des lignes de courant se qui entraîne un développement anarchique de l'édifice cristallin. l'idéal est d'avoir peu d'ions électroactif libre en solution est disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissocié, servant de réservoir d'ion métallique a déposer [18].

L'ajoute des éléments d'additions tels que les adjuvants organiques, les brillanters, les agents nivelant, les mouillants... etc. , a aussi pour effet d'améliorer radicalement ou particulièrement certains propriétés chimique, physique et mécaniques des dépôts électrolytique.

III.1. Introduction

L'élaboration d'un revêtement métallique quelle que soit la nature d'un substrat est une manière qui protège ce substrat dans le milieu extérieur contre les agressions qui risquent de le détériorer.

L'objectif visé par la présente étude se résume dans l'élaboration des revêtements d'un composite nickel-cobalt sur des substrats d'acier par l'emploi de technique électrolytique

Avant l'opération de nickelage, les échantillons sont soigneusement préparés pour permettre un bon recouvrement et une meilleure adhérence du revêtement. L'élaboration de ces dépôts a été suivie par une caractérisation métallographique et vis-à-vis de la corrosion. L'effluence de la pH et la densité de courant a été étudiée.

III.2. Propriétés des produits utilisés

Les propriétés des produits utilisés pour la préparation des différents bains de traitements sont résumées dans le tableau III.1

Tableau III.1: propriétés des produits utilisés

Produits	Formules	Masses moléculaires (g/mol)	Purité(%)
Sulfate de Nickel hydraté	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	262,85	98,5
Sulfate de Cobalt hydraté	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	281,09	99,5
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	53,49	99,8
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	99,5
Acide borique	H_3BO_3	51,81	99,5
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	98
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	100
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	99,78
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105,99	99,5

III. 3. Matériaux

Nous avons utilisé les plaques rectangulaires de type d'acier, comme substrat, acier doux (0,19%C) ou P265 N.B

III.3.1. Composition du substrat en (%)

Tableau III.2 composition chimique du substrat

Nuance d'acier		C Max	S	Mn Max	P Max	S Max	Al total	N Min	Nb Max	Ti max
Désignation symbolique	Désignation numérique									
P265NB	1,0423	0,19	0,25	0,40	0,025	0,015	0,02	0,009	0,050	0,03

III.3.2 Caractéristique mécanique

Les caractéristiques mécaniques sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau III. 3 caractéristiques mécaniques du substrat

ACIER		Limité d'écoulement R_{eH} min (N/mm ²)	Résistance à la traction R_m (N/mm ²)	Allongement après rupture pour une épaisseur de produit (en nm)		Temperature normalisation (à titre indicatif C°)
Désignation symbolique	Désignation numérique			$L_0= 80$ mmMin%	($L_0=5,65$) mmMin %	
P265NB	1,0423	265	410-500	24	32	890-930

III.3.3 Plaque de nickel

Comme anodes, nous avons utilisé deux plaques de nickel rectangulaire d'une part et d'autre de la cathode, 99,7% environ de pureté

III.4 Préparation de la surface

La préparation des surfaces des pièces à revêtir est une étape importante qui d'amélioré la qualité du revêtement (adhérence, recouvrement et uniformité).

III.4.1. Polissage mécanique

Le polissage mécanique des substrats est réalisé par un papier abrasif. Une polisseuse rotative, munie d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée. (p120-p1000)

III.4.2. Dégraissage électrolytique

Un circuit de tension statique a été monté les opérations de dégraissage. L'électrode à nettoyer (la plaquette d'acier) est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate sodium (Na_2CO_3), qui joue le rôle de tensioactif, il abaisse la tension interfaciale de la pièce, assure son mouillage et facilite le découlement des salissures.

- hydroxyde de sodium (NaOH) 30g/l
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3) 10g/l

III.4.3. Décapage chimique

Le décapage chimique des échantillons a été réalisé dans l'acide chlorhydrique bouillant en 10% (en volume). Les plaquettes d'acier ont été totalement immergées dans la solution acide pendant 3min, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon.

III.4.4. Rinçage

Une fois, les échantillons sont décapés, on les a rincé immédiatement avec l'eau distillée, l'octane puis avec la solution de notre bain.

III.5. Bain électrolytique

Le bain électrolytique est une mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées. Le tableau III.4 : concentration de chaque composant

composition	Concentration (mol/l)
NiCl ₂ , 6H ₂ O	0,06
CoSO ₄ , 5H ₂ O	0,04
NH ₄ Cl	0,4
H ₃ BO ₃	0,3
NaCl	0,1

III.6. Électrodéposition du nickel-cobalt

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, fig(III.1). La plaquette rectangulaire d'acier (substrat) est prise comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre à un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodéposition.

L'électrodéposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre de $2\text{A}/\text{dm}^2$, une température d'environ de 50°C et un pH qui varie dans l'intervalle (1,5 à 5). Pour déterminer le pH de solution nous avons ajouté à chaque fois des gouttes de HCl pour augmenter le pH et NaOH pour le diminuer.

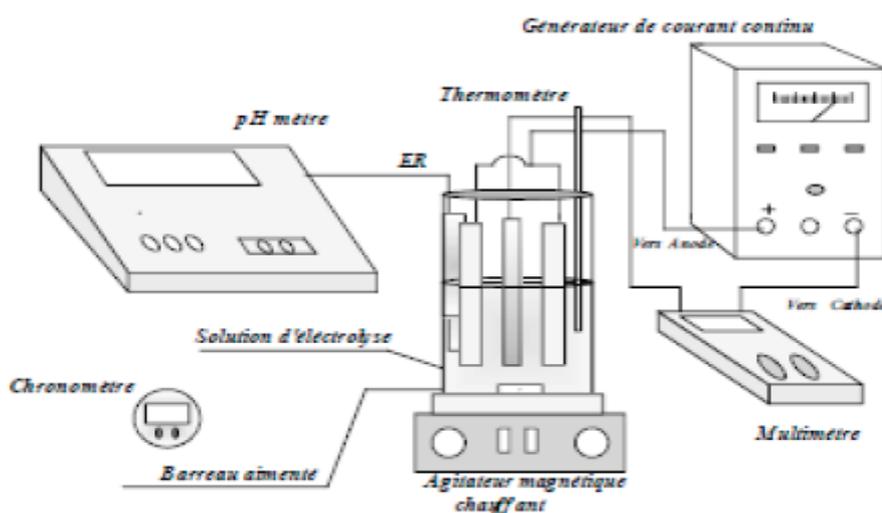


Fig III.1 : Schéma du dispositif expérimental



Fig III.2 : diapositif expérimental

III.7. 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.

III.7.1. Mesure de l'adhérence de la couche :

Les tests d'adhérence ont été réalisés par des chocs thermiques. L'échantillon est maintenu à une température de 300°C pendant une heure puis subit une trempe dans de l'eau à la température ambiante. L'apparition de cloques est un signe de mauvaise adhérence.

III.7.2. Mesure de l'épaisseur :

la mesure de l'épaisseur des couches a été effectuée par la méthode pondérale selon l'équation suivante : $e = m / (S \cdot \rho)$

Ou

e (cm) : épaisseur du dépôt

ρ (cm) : masse volumique de dépôt ($d_{\text{dépôt}} = 8,9 \text{ g/cm}^3$)

S (cm) : la surface du substrat.

m dépôt = $Dm = m_f - m_i$

m_f (g) : la masse de l'échantillon après revêtement.

m_i (g) : la masse de l'échantillon avant revêtement.

III.7.3. Etude de la tenue à la corrosion

L'amélioration de la résistance des dépôts électrodéposés et des couches codéposées à la corrosion électrochimique en milieu agressif est l'un des objectifs les plus importants en galvanoplastie.

III.7.3.1. Méthode de la masse perdue

Cette méthode de caractérisation consiste à plonger dans chaque bêcher content une solution d'NaCl (0,6), un échantillon de chaque bain pendant une durée de 21 jours, à la température ambiante. la partie nue de chaque échantillon est enrobée d'une couche de vernis pour ne pas être attaquée par le milieu agressif.

Après cette période d'immersion, les échantillons sont rincés avec l'eau distillée, séchés puis pesés afin de déterminer la masse perdue et la vitesse de corrosion pour chaque revêtement.

III.7.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les propriétés et la structure du nickel déposé et de la couche Ni-AlO₃ codéposée dépendent de l'électrolyte, des conditions d'électrolyse, et des agents addition qui modifient le processus de cristallisation et enfin de la granulométrie des particules déposées.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer ces particules incorporées dans la matrice métallique et définit donc la morphologie de la surface ainsi revêtue.

Cette microscopie est basée sur l'observation des électrons secondaires, émis par suite de l'excitation de la surface de l'échantillon par un faisceau des électrons incidents. la zone concernée est limitée à quelques nanomètres. l'intensité de l'émission est fonction des accidents de la surface, du potentiel local et du numéro atomique.

Le faisceau incident balaye la surface de l'échantillon étudié, le signal module la brillance d'un tube cathodique fonctionnant en balayage synchrone, il y a formation d'une image reflétée de la surface observée.



Fig III.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

III. 7.5. Diffraction par la rayon X

La diffractométrie par rayon X est une méthode d'analyse qui ne peut être appliquée que sur de la matière cristalline (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) et non sur de la matière amorphe (liquides, polymères, verres). Les diffractogrammes obtenus par rayons X nous permettent de reconnaître les plans réticulaires et par conséquent la structure du revêtement ainsi que le réseau cristallin des grains du revêtement.

En effet, les rayons X permettent même de reconnaître des matériaux qui ont la même composition chimique brute, mais qui sont de forme de cristallisation différente.



Fig III.4: Système de diffraction par rayon X.

VI.1. Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus après les essais expérimentaux sont présentés sous forme de tableaux et de graphes et puis discutés.

VI.2. Résultats d'électrodéposition

L'électrodéposition du nickel-cobalt à partir de notre bain a donné les résultats suivants :

Tableau VI.1. valeurs des différents paramètres après du composites nickel-cobalt

	pH	m_0 (g)	m_f (g)	m_{exp} (g)	H dépôt (cm)	S (dm ²)	J_0 (A/dm ²)
1	1,5	2,24	2,25	0,010	1,5	2,145	2
2	2	2,25	2,29	0,040	1,5	2,277	2
3	2,5	2,19	2,23	0,040	1,5	2,260	2
4	3	2,241	2,282	0,045	1,5	2,296	2
5	3,5	2,146	2,190	0,044	1,5	2,245	2
6	4	1,9383	1,9833	0,045	1,5	2,130	2
7	5	2,1198	2,1642	0,044	1,5	2,21	2

avec : m_0 : masse de substrat avant la déposition

m_f : masse de substrat après la déposition

m_{exp} : masse de dépôt

$h_{dépôt}$: hauteur de dépôt

J_0 : densité de courant

VI.3. Calcul de l'épaisseur

Les valeurs de différentes épaisseurs calculées à partir de la relation suivante : $e = \Delta m / \rho S$, sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau VI.2 : l'épaisseur des différents dépôts obtenus

Echantillon	pH	Epaisseur (μm)
1	1,5	05,23
2	2	19,73
3	2,5	19,88
4	3	22,02
5	3,5	22,33
6	4	23,73
7	5	22,57

VI.2.1. La courbe : $e=f(\text{pH})$

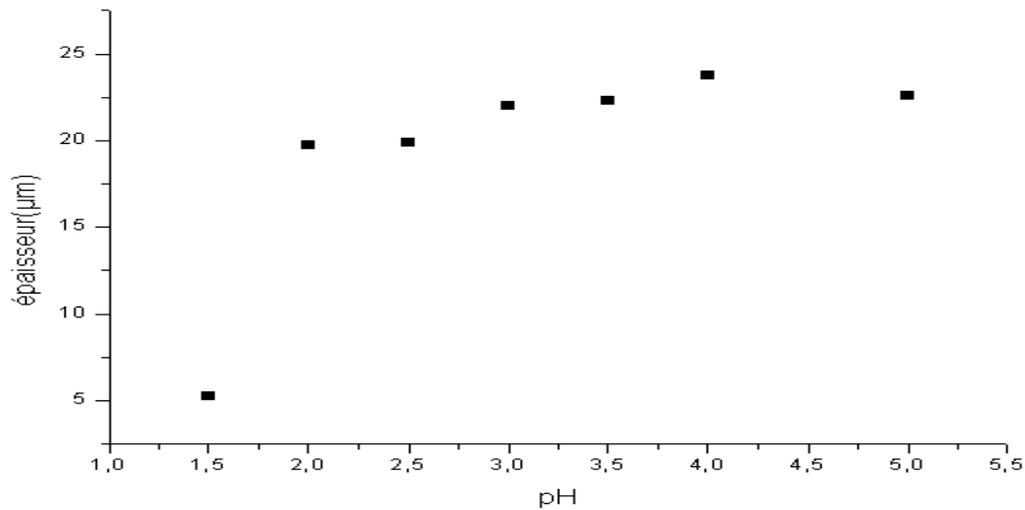


fig.VI.1 : variation de l'épaisseur en fonction de pH

On constate que l'épaisseur du dépôt augmente avec l'augmentation de pH de la solution jusqu'à pH=4, puis, on constate une diminution de l'épaisseur après la valeur du pH = 4.

VI.4. Méthode de la masse perdue

Le test de corrosion par la méthode de la masse perdue, examiné dans un milieu agressive (35 g/l de NaCl) et à une température ambiante pendant une durée de 07 jours a donné les résultats suivants :

VI.4.1. Taux de corrosion

Consommation de matière

$$K=(m_0-m_f)/S=\Delta m/S \text{ en (g/cm}^2\text{)}$$

Alors, la vitesse de corrosion

$$V=K/t \text{ exprimée en (g/cm}^2\text{.j)}$$

VI.4.2. Résultats

Tableau VI.3.. Résultats des tests de masse perdue

Echantillon	pH	h(cm)	S(cm ²)	m _o (g)	m _f (g)	Δm(g)	Taux de corrosion (g .cm ⁻² .j ⁻¹)
1	1,5	1,5	2,140	2,3800	2,3100	0,0700	0,01000
2	2	1,5	2,140	1,9700	1,9650	0,0050	0,00070
3	2,5	1,5	2,290	2,3008	2,9960	0,0048	0,00061
4	3	1,5	2,296	2,2822	2,2801	0,0021	0,00031
5	3,5	1,5	2,115	2,0161	2,0146	0,0015	0,00021
6	4	1,5	2,132	2,1753	2,1741	0,0012	0,00017
7	5	1,5	2,145	1,8440	2,1813	0,0031	0,00044

VI.4.3. Courbe : Taux de corrosion =f(pH)

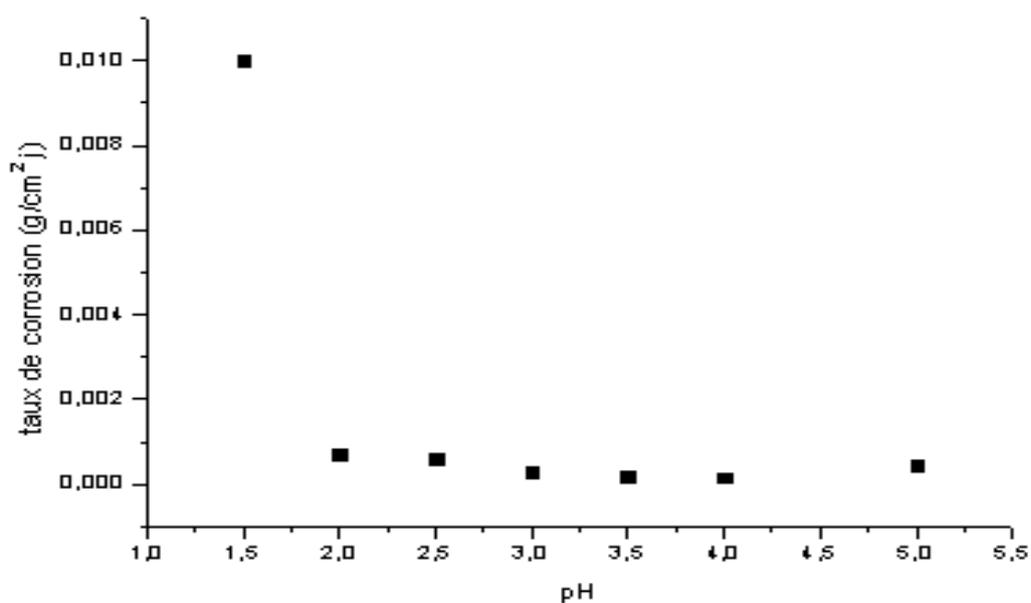


fig.VI.2 Variation du taux de corrosion en fonction de pH

Le test de corrosion, on constate que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de pH de la solution de l'électrolyse. Une légère augmentation du taux de corrosion est observée à partir de pH = 5. Ceci, nous amène à dire que les différents dépôts élaborés résistent mieux à la corrosion dans le milieu agressive dans l'intervalle de pH [3-4].

VI.4. Morphologie des couches électrodéposées

L'examen de la morphologie des dépôts composites Ni-Co électrodéposés a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

L'observation d'échantillon a donné le résultat suivant :

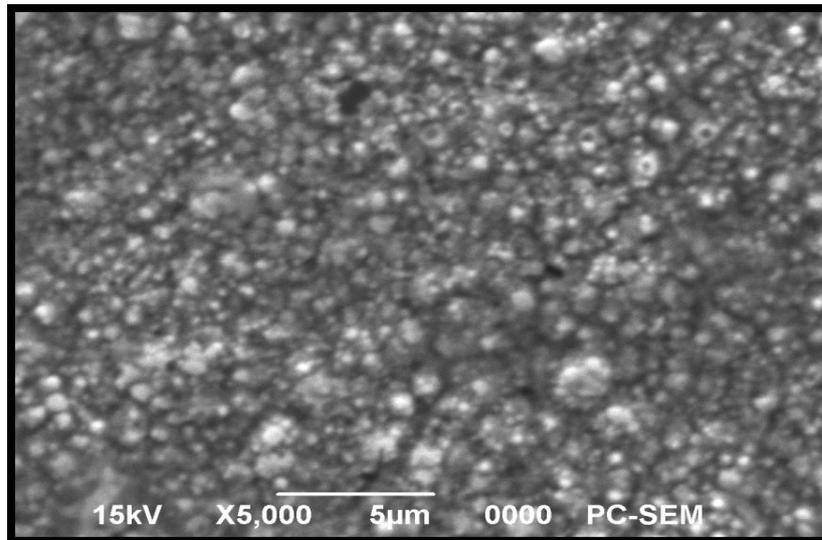


Fig VI.3 : Morphologie d'un dépôt composite 40% Co + 60% Ni à pH= 3,5

La figure précédente montre que les dépôts élaborés dans notre laboratoire et dans les conditions opératoires choisis sont homogènes, compacts et ne présentent pas de dendrites.

VI. 5. L'analyse par EDS

L'analyse par EDS de dépôt a conduit à un résultat suivant :

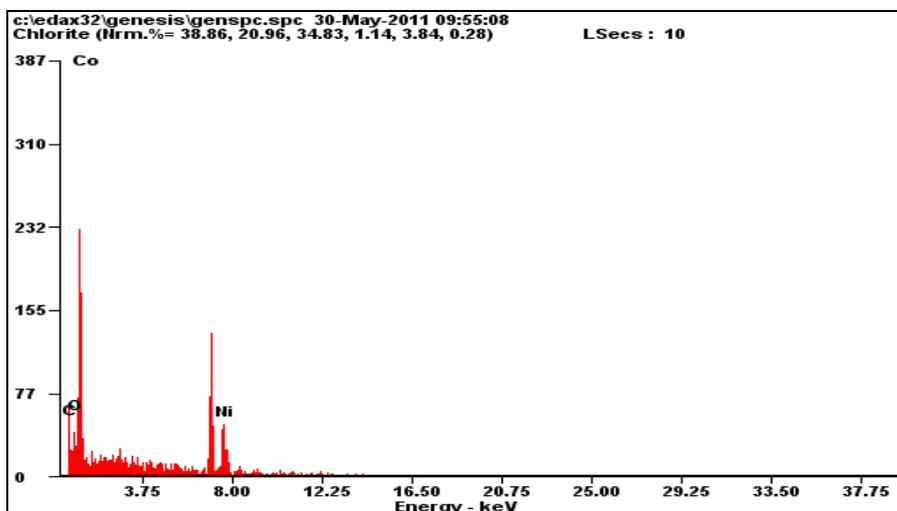


Fig VI.5 : EDS de dépôt 40% Co + 60% Ni en pH= 3,5

La caractérisation par microanalyse (EDS) de dépôt Ni-Co à pH =3,5 montre que lorsque le bain d'électrolyse contient 60% Ni et 40% Co. Le pourcentage massique est donné comme suite 64,64% Nickel et 30,76% Cobalt. Ces valeurs élémentaires confirment le dépôt composite Ni/Co.

VI.4. Diffraction par Rayons X

Les diffractogrammes de chaque pH de solution sont comme suite :

pH= 1,5

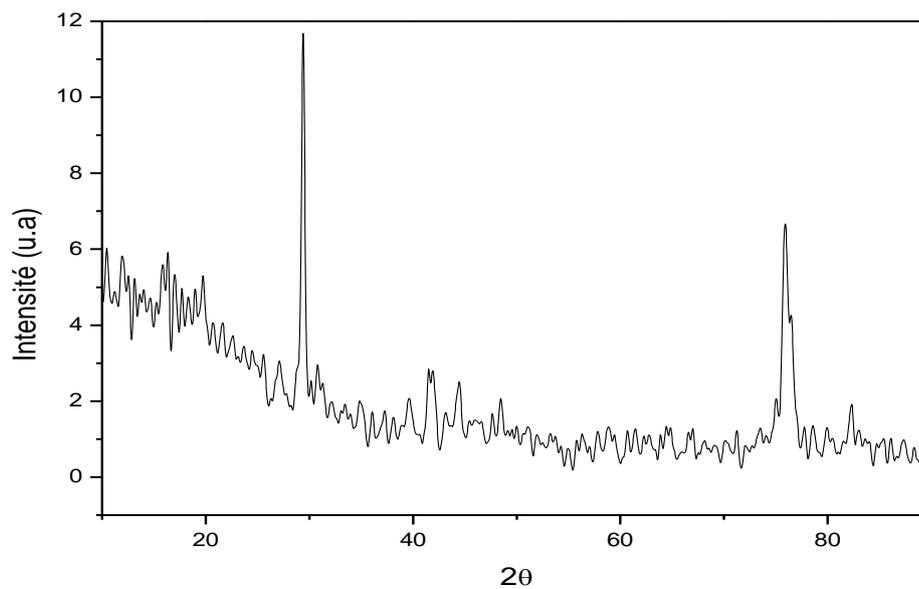


Fig VI.6 : Diffractogramme des rayons X du dépôt Ni-Co à pH= 1,5

pH=2

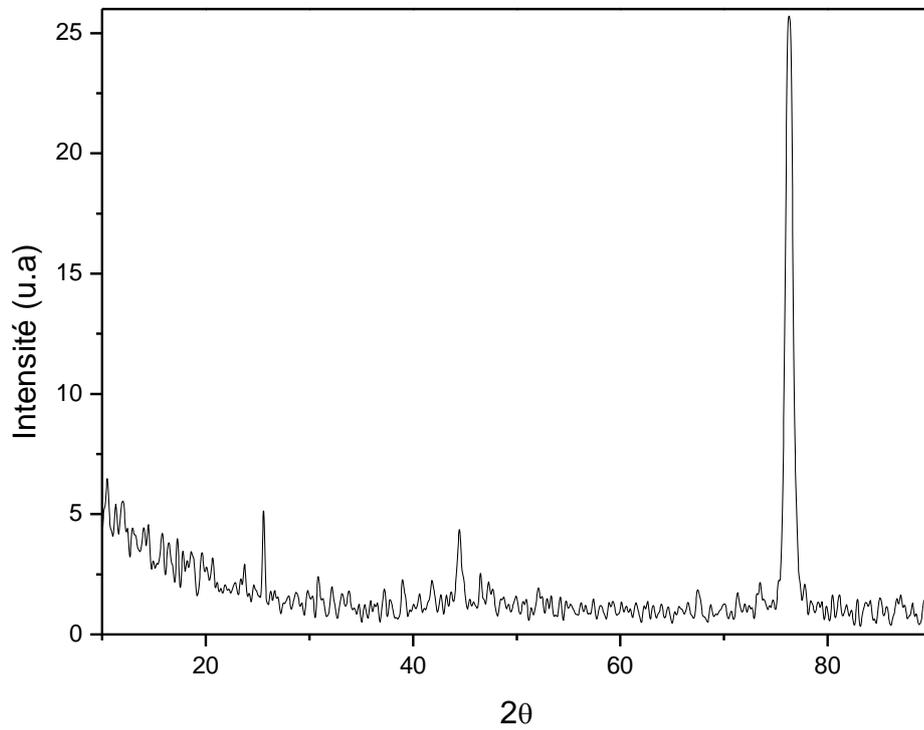


Fig VI.7 : Diffractogramme des rayons X du dépôt Ni-Co à pH= 2

pH= 2,5

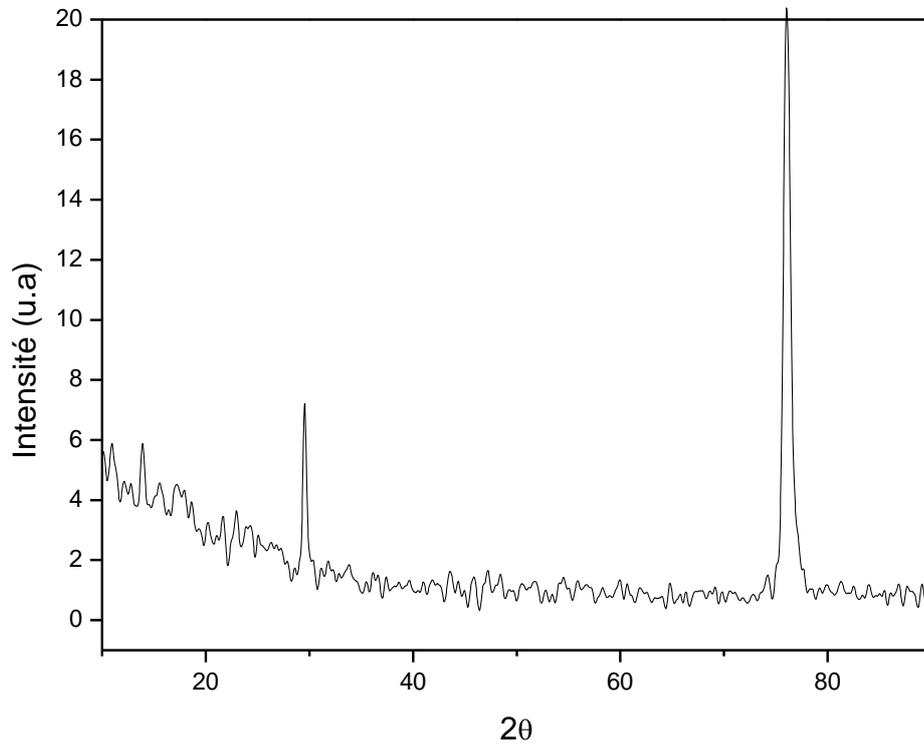


Fig VI.8 : Diffractogramme des rayons X du dépôt Ni-Co à pH= 2,5

pH=3

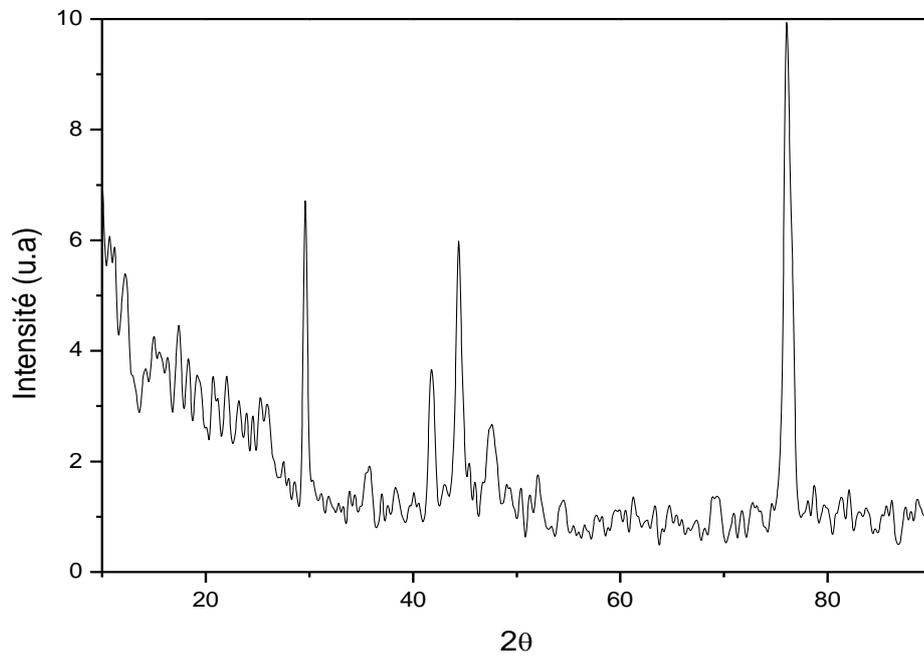


Fig VI.9 Diffractogramme des rayons X du dépôt Ni-Co à pH= 3

pH= 3,5

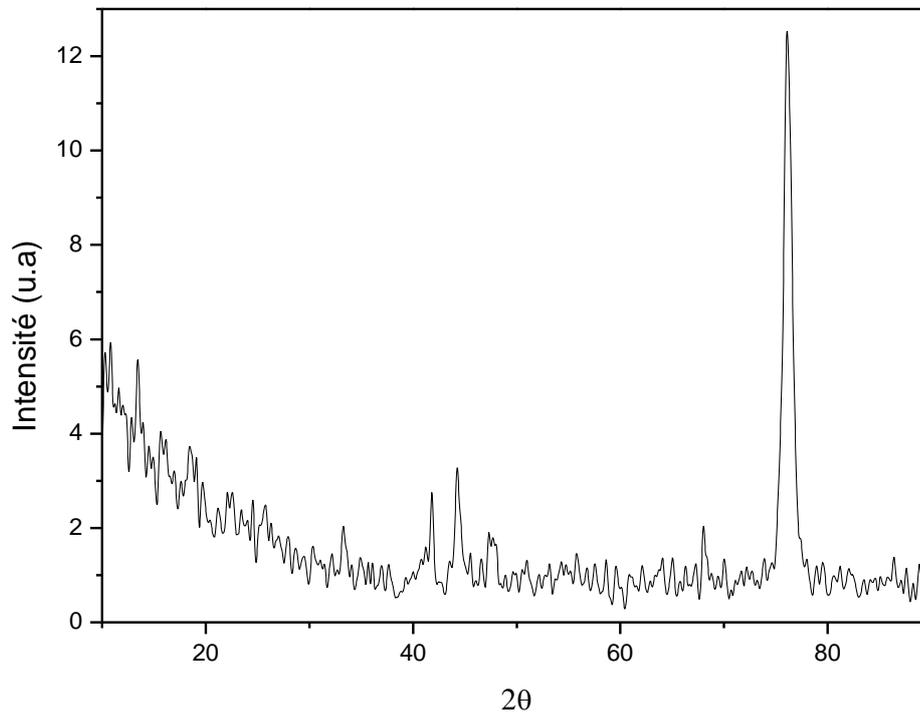


Fig VI.10 : Diffractogramme des rayons X du dépôt Ni-Co à pH= 3,5

PH = 4

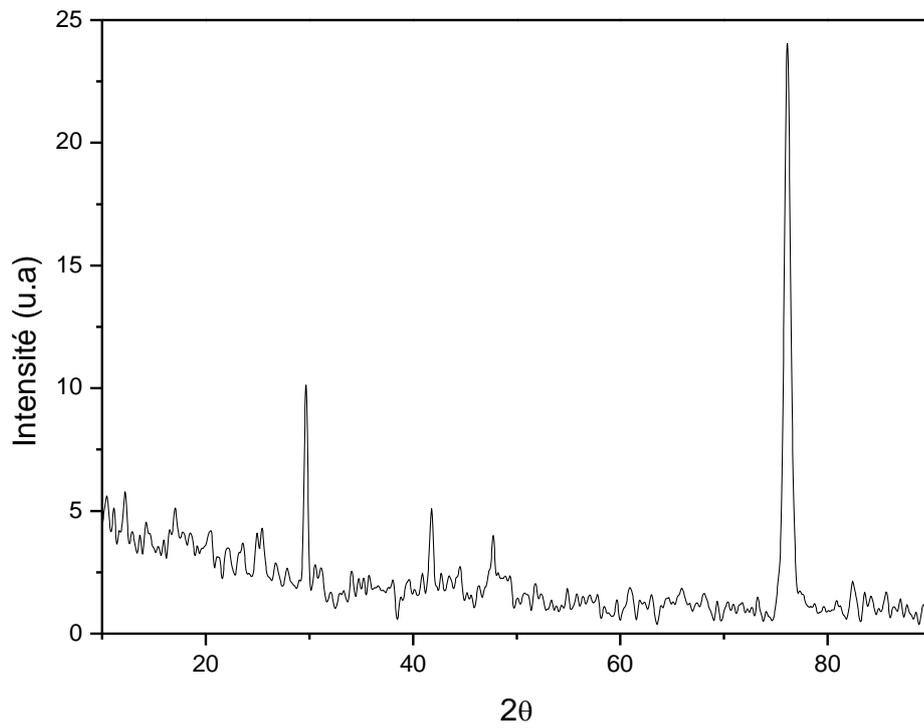


Fig VI.11 : Diffractogramme des rayons X du dépôt Ni-Co à pH= 4

pH = 5

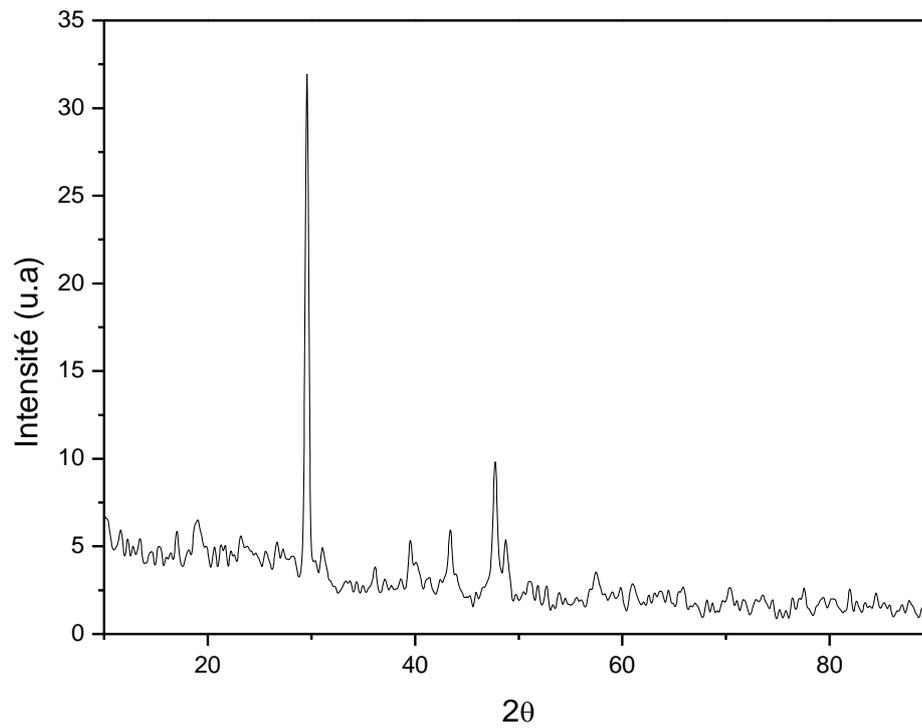


Fig VI.12 : Diffractogramme des rayons X du dépôt Ni-Co à pH= 5

Interprétation :

Tableau VI.4. Résultats des diffractogrammes

N° de tache	2θ	(H K L)	$d = n\lambda/2\sin\theta$	Pic
1	29,54	(111)	3,0008	Co
2	41,59	(1 0 0)	2,1768	Ni
3	44,58	(0 0 2)	2,0333	Ni
4	47,56	(1 0 1)	1,9087	Ni
5	75,92	(1 1 0)	1,2522	Ni

Les diffractogrammes précédents montrent que : la structure des différents dépôts est bien cristalline et hexagonal. La cristallisation est parfaite et les pics sont bien résolus.

On remarque que, l'orientation préférentielle du pic de cobalt (111) est obtenue pour les valeurs de $\text{pH} = 1,5$ et 5 . Pour une valeur de $\text{pH} = 3,5$, on observe une nette diminution de l'intensité du pic de cobalt. Quant aux pics de nickel, on constate que l'orientation préférentielle du pic Ni (110) est obtenue à $\text{pH} = 2,5 : 3 ; 3,5;4$. Ce pic est totalement disparu à $\text{pH} = 5$.

Conclusion générale

L'électrodéposition d'un dépôt composite (Nickel – cobalt) dépend d'un grand nombre de paramètres tels que le pH du bain, la densité de courant, la température, le temps d'électrolyse, ... etc.

L'optimisation de ces conditions nous a conduit à travailler à une densité de courant de l'ordre de $j_0 = 2 \text{ A/dm}^2$, une durée de 60 minutes, un pH acide varie de 1,5 à 5 et une température environ de 50 °C

Les revêtements de Nickel- Cobalt sont obtenus par voie électrolytique sur des substrats d'acier doux préalablement traités.

On peut constater que le test de choc thermique nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

En varie les valeurs du pH de 1,5 à 4, on remarque que, l'épaisseur des différentes couches composites électrodéposées augmente. Après la valeur du pH = 4, on constate une diminution de l'épaisseur des différents dépôts.

Les essais de corrosion réalisés pour les revêtements élaborés, par la technique de la masse perdue ont montré que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de pH du bain à partir aussi de pH = 1,5 jusqu'à pH=4 puis augmente.

La morphologie des dépôts Nickel-Cobalt, examinée par microscope électronique à balayage possède une structure métallique homogène et compacte.

Une analyse par EDS réalisé sur un dépôt 60 % Ni- 40 % Co à pH = 3,5 confirme la présence de nickel et du cobalt à un pourcentage élémentaire différent. Ceci nous amène à dire que nous avons obtenus un dépôt composite Ni/Co.

Les diffractogrammes précédents montrent que : la structure des différents dépôts est bien cristalline et hexagonal. La cristallisation est parfaite et les pics sont bien résolus.

On remarque que, l'orientation préférentielle du pic de cobalt (111) est obtenue pour les valeurs de pH = 1,5 et 5. Pour une valeur de pH = 3,5. Quant aux pics de nickel, on constate que l'orientation préférentielle du pic Ni (110) est obtenue à pH = 2,5 ; 3 ; 3,5;4.

Référence bibliographique

- [1] D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux traité de matériaux », Ed Press Polytechnique et universitaire Romandes, Paris, 1993 p 488-499.
- [2] G. Fontana Corrosion Engineering McGraw-Hill 3ed Edition, USA, 1985 p305-306.
- [3] H.H. UHLIG, « Corrosion et protection ». Ed DUNOD. Paris 1970.
- [4] A. BERNARD, J. MICHEL, J.PHILEBERT, « Processus et facteurs de corrosion des métaux et alliages », Métallurgie générale, Ed Masson & Cie Paris 1969 ;
- [5] C. FUVELLE, « Introduction à la corrosion (formes et prévention) ». Ed CETIM, 1989 ;
- [6] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965.
- [7] D. William, Jr. Callister, Science et génie des matériaux, Module Editeur,2001,p505-520
- [8] DIETER LANDOLT, « traité des matériaux : corrosion et chimie de surfaces des métaux »
- [9] H. Uhlig. Corrosion et protection Ed Dunod, Paris, 1990, p213,Ed CETIM p II 295-322
- [10] R. Evans, An introduction to Metallic corrosion Edward Arnold 3rd Edition, London, 1981. p 174-176
- [11] J.C. Catone Couche de conversion et films anodiques les revêtements Protecteurs dans l'Industrie CAST INSA Lyon, 1977, p IV 13-35
- [12] P. Deruel la corrosion manuel des traitements de surfaces Ed CETIM p II 295-322
- [13] H. Uhlig. corrosion et protection Ed Dunod, Paris,1990, p 20-206
- [14] L. Lacourcelle Rapport Co-traitant en traitements de surface. Information à l'usage du donneur d'ordre CETIM p 13-35,1994
- [15] A. Merati Thèse de Doctorat, I.N.S.A Lyon, 1994 p 12-41
- [16] B. Sutter, La corrosion manuel des traitements de surfaces Ed CETIM 139, 1994
- [17] M. Naimi Thèse de Magister, EMP, Juillet 2000
- [18] L. Lacourcelle Dépôt chimique. Technique de l'ingénieur. Paris 1995.M5.p 1565

- [19] L. Lacourcelle Dépôt chimique. Les revêtements protecteurs dans l'industrie. CAST INSA. Lyon.1977.pIII.1, III.42
- [20] A.R.G. BROWN, E. INESON, Experimental Survey of low-load hardness testing instruments, Journal o Iron and Steel Institute, volume 169,(1951),pp376-388
- [21]. S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Felix Alcan, Paris, 1936.
- [22]. REZGUI Imane, thèse de magister, université de Batna,*08 Décembre 2010*.
- [23]. Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, Cuivrage M 1605 Technique de l'Ingénieur, 2000.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de pH sur l'électrodéposition d'un dépôt composite nickel-cobalt, sur des substrats d'acier préalablement traités.

Les différentes couches électrodéposées sont caractérisées par différentes techniques d'analyse à savoir : la quantité de l'adhérence, la tenue à la corrosion dans l'eau de mer, la morphologie par microscopie électronique à balayage et le rayon X

Ces tests montrent que : les revêtements préparés ont une très bonne adhérence, résistent mieux à la corrosion et possèdent une morphologie homogène et compacte.