



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 :

**Lekbir Chahla et Yahia Assia**

# L'effet des traitements thermiques sur les propriétés physico-chimiques des revêtements chimiques Ni-P

---

### Jury :

Mme. Khamouli Saida	M.A.A Université de Biskra	Président
Mme. Ferhati Samiha	M.A.A Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Ouakkaf Amira	M.A.A Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# *Remerciements*

En premier lieu, nous tenons à remercier **ALLAH**,

notre créateur, pour le courage et la patience qu'il nous a donné pour accomplir ce travail. Nous exprimons nos remerciements les plus sincères à notre directeur de mémoire **Mme Ferhati Samiha**, de nous avoir guidé intelligemment tout au long de notre travail et pour le temps qu'elle a consacré pour ce travail de mémoire. Merci pour son soutien permanent et la confiance qu'elle nous avons accordée. Et sa patience et aussi ces encouragements nous ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

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

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

Enfin, nous exprimons nos reconnaissances à toute personne qui a contribué au bon déroulement de notre projet.



## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

Ma mère **SAMIA** et mon père **Mohammed**

Mes sœurs **Daloula, Naima** et mon frère **Hocine**

*Toute ma famille : ma chère tante Boudiaf Ismahen, Djamila, ma chère tante Fatiha, djamal, Radia, oncle Bedad ,oncle Taher ,Abd allah,Rahoma ,Kamel, baba bouzid et ouma mina ,oncle Monir ,mon professeur khira .*

Tous qui donnent une contribution de réalisation de ce Mémoire.

A tous mes amis

*Lekbir Chahla*

# *Dédicace*

*Nous dédions ce travail :*

*Pour mon père*

*Pour ma mère*

*Qui se sont sacrifiés pour nous, à cause de votre  
présence ici aujourd'hui.*

*Tu seras toujours dans nos cœurs.*

*À mes frères et sœurs.*

*Pour toutes ma famille.*

*Pour mes amis.*

*Yahia Assia*

## Liste des Figures

<b>FIGURE I. 1 :</b> exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement .....	5
<b>FIGURE I. 2:</b> exemple de bacteries responsable de la corrosion bacterienne ; action des bacteries sulfato-reductrices .....	6
<b>FIGURE I. 3:</b> (a) corrosions localisees ; (b) corrosion uniforme d'un metal. ....	7
<b>FIGURE I. 4 :</b> corrosion galvanique. ....	8
<b>FIGURE I. 5 :</b> corrosion caverneuse .....	8
<b>FIGURE I. 6 :</b> representation image et schematique de la piqure de l'acier. ....	9
<b>FIGURE I. 7 :</b> corrosion inter- granulaire. ....	9
<b>FIGURE I. 8 :</b> corrosion selective. ....	10
<b>FIGURE I. 9 :</b> corrosion erosion. ....	10
<b>FIGURE I. 10 :</b> corrosion sous contrainte .....	10
<b>FIGURE I. 11 :</b> principe de la protection cathodique par anode sacrificielle.....	12
<b>FIGURE I. 12 :</b> principe de la protection cathodique par courant impose .....	12
<b>FIGURE IV. 1 :</b> etapes de preparation de surface du substrat. ....	38
<b>FIGURE IV. 2 :</b> nickelage chimique. ....	39
<b>FIGURE IV. 3 :</b> dispositif utilise pour les traitements thermiques (four). ....	40
<b>FIGURE IV. 4 :</b> schema de montage de microscope optique (OM). ....	41
<b>FIGURE IV. 5 :</b> dispositif utilise pour la mesure de la microdurete.....	42
<b>FIGURE IV. 6 :</b> schema de principe d'un microscope electronique a balayage .....	43
<b>FIGURE IV. 7 :</b> different variation du potentiel de corrosion.....	45
<b>FIGURE V. 1:</b> coupe metallographique d'un depot de Ni-P obtenu a 80°C : .....	46
<b>FIGURE V. 2 :</b> evolution de l'epaisseur des depots de nickel chimique. ....	47
<b>FIGURE V. 3 :</b> evolution de la microdurete des depots de nickel chimique. ....	48
<b>FIGURE V. 4 :</b> variation de la microdurete en fonction de la temperature des traitements thermiques. ....	49
<b>FIGURE V. 5 :</b> examens micrographiques au meb d'un depot Ni-P : (a 80 °C et 60 min). .....	51
<b>FIGURE V. 6 :</b> digramme de diffraction des rayons x d'un depot Ni-P (80°C ; 60min). ...	51
<b>FIGURE V. 7 :</b> observations micrographiques des depots Ni-P : avant (a) et apres (b) traitements thermiques. ....	53

<b>FIGURE V. 8 :</b> les diffractogrammes des depots Ni-P apres un traitement thermique a (B) 300°C et (C) 400 °C. ....	55
<b>FIGURE V. 9 :</b> courbe intensite-potentiel relatives aux revetements de nickel elabore a (80°C, 60 min). ....	56
<b>FIGURE V. 10 :</b> courbes $E = F(T)$ illustrant relatives aux revetements de nickel elabore a (80°C, 60 min). ....	56
<b>FIGURE V. 11:</b> courbe intensite-potentiel relatives aux revetements de Ni-P apres traitement thermique a 300°C. ....	58
<b>FIGURE V. 12 :</b> courbe intensite-potentiel relatives aux revetements de Ni-P apres traitement thermique a 400°C. ....	58

## Liste des tableaux

<b>TABLEAU I. 1</b> : influence de differents facteurs sur la corrosion des metaux .....	4
<b>TABLEAU IV. 1:</b> Propriétés des produits utilisés. 35	
<b>TABLEAU IV. 2:</b> composition chimique du substrat .....	36
<b>TABLEAU V. 1</b> : valeurs des épaisseurs et des microduretés en fonction de La température et du temps de traitement.....	48
<b>TABLEAU V. 2</b> : valeurs des microduretes en fonction de la temperature et du temps de traitement thermiques. ....	49
<b>TABLEAU V. 3</b> : valeurs des potentiels et des densites de courant de corrosion obtenus avec les depots ni-p traites a differentes temperatures.....	57

# SOMMAIRE

## Liste des Figures

## Liste des tableaux

# SOMMAIRE

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

## PARTIE I : Etude bibliographique

### Chapitre I : Corrosion et moyen de protection

I.1.Introduction .....	3
I.2. Définition de la corrosion .....	3
I.3. Facteurs de corrosion .....	3
I.4.Processus de corrosion .....	5
I.4.1.Processus chimique .....	5
I.4.2.Processus biochimique .....	5
I.4.3.Processus électrochimique .....	6
I.5.Les formes de corrosion .....	6
I.5.1.La corrosion généralisée ou uniforme .....	7
I.5.2.Corrosion localisée .....	7
a.La corrosion galvanique .....	7
b.La corrosion caverneuse .....	8
c.La corrosion par piqûres .....	8
d.La corrosion inter-granulaire (bimétallique) .....	9
e.La corrosion sélective .....	9
f.La corrosion-érosion .....	10
g.La corrosion sous contrainte .....	10
I.6. Moyens de protection contre la corrosion .....	11
I.6.1.Protection électrochimique .....	11
a.La protection cathodique .....	11

–Protection par anode sacrificielle .....	11
–Protection par courant imposé .....	12
b. Protection anodique .....	13
I.6.2. Inhibiteurs de corrosion .....	13
a) Inhibiteurs anodiques .....	13
b) Inhibiteurs cathodiques .....	13
c) Inhibiteurs mixtes .....	13
I.6.3. Protection par isolation ou par recouvrement du matériau .....	14
I.6.3.1. Conversion de la surface .....	14
I.6.3.2. Protection par revêtements .....	15
a) Classification des revêtements métalliques .....	15
b) Technique d'élaboration des revêtements métalliques .....	16

## REFERANCE

## **Chapitre II : Revêtements chimique du nickel Ni-P**

II.1. Introduction .....	19
II.2. Formulation de la réaction des dépôts chimiques .....	20
II.3. Principes du Nickelage chimique .....	21
II.3.1. Les procédés par déplacement .....	22
II.3.2. Procédés par contact .....	22
II.3.3. Procédés par réduction chimique .....	22
a. Nickelage chimique en milieu hypophosphite .....	23
II.4. Influence des paramètres expérimentaux sur les bains chimiques .....	25
II.4.1. Effet de pH .....	25
II.4.2. Influence de la température .....	26
II.4.3. Effet de la concentration en phosphore du bain .....	26
II.4.4. Influence de la concentration de l'hypophosphite .....	26
II.4.5. Influence des complexant .....	27
II.5. Caractéristique des Dépôts .....	28
II.5.1. Caractéristiques mécaniques .....	28

a. Dureté .....	28
b. Adhérence .....	28
II.5.2. Caractéristiques physiques .....	28
a. Aspect .....	28
b. Résistance à la corrosion .....	29

REFERANCE

### **Chapitre III : Les traitements thermiques**

III.1. Introduction .....	30
III.2. Principes, buts et rôle des traitements thermiques .....	30
III.3. Obtention des états structuraux par des traitements thermiques .....	31
III.4. Grandes classes des traitements thermiques .....	32
III.4.1. Les traitements de recuit .....	32
a) Cycle thermique .....	33
b) Buts de recuits .....	33
III.4.2. Les traitements de trempe .....	33
a) Cycle thermique .....	33
b) Buts de trempe .....	34
III.4.3. Les traitements d'amélioration (revenu) .....	34

REFERANCE

### **PARTIE II : Partie expérimental**

#### **Chapitre IV : Matériaux et méthodes expérimentales**

IV.1. Introduction .....	35
IV.2. Propriétés des produits utilisés .....	35
IV.3. Matériaux .....	36
IV.3.1. Substrat utilisé .....	36
IV.4. Procédures expérimentales .....	36
IV.4.1. Traitement de surface .....	36
IV.4.2. Elaboration et caractérisations des revêtements .....	38
IV. 4.2.1. Elaboration des dépôts de nickel chimique .....	38

IV. 4.2.2. Traitement thermique après nickelage chimique .....	39
IV.5. Caractérisation des revêtements .....	40
IV.5.1. Caractérisation métallographique .....	40
a) L'adhérence .....	40
b) Mesure d'épaisseur .....	40
c) Mesure de microdureté .....	41
d) Microscopie électronique à balayage(MEB) .....	42
e) Diffraction des rayons X (DRX) .....	43
IV.6. Caractérisation vis- à -vis de la corrosion .....	44
IV.6.1. Suivre du potentiel d'abandon en fonction du temps .....	44
IV.6.2. Dispositif expérimental .....	45
a) Potentiostat .....	45

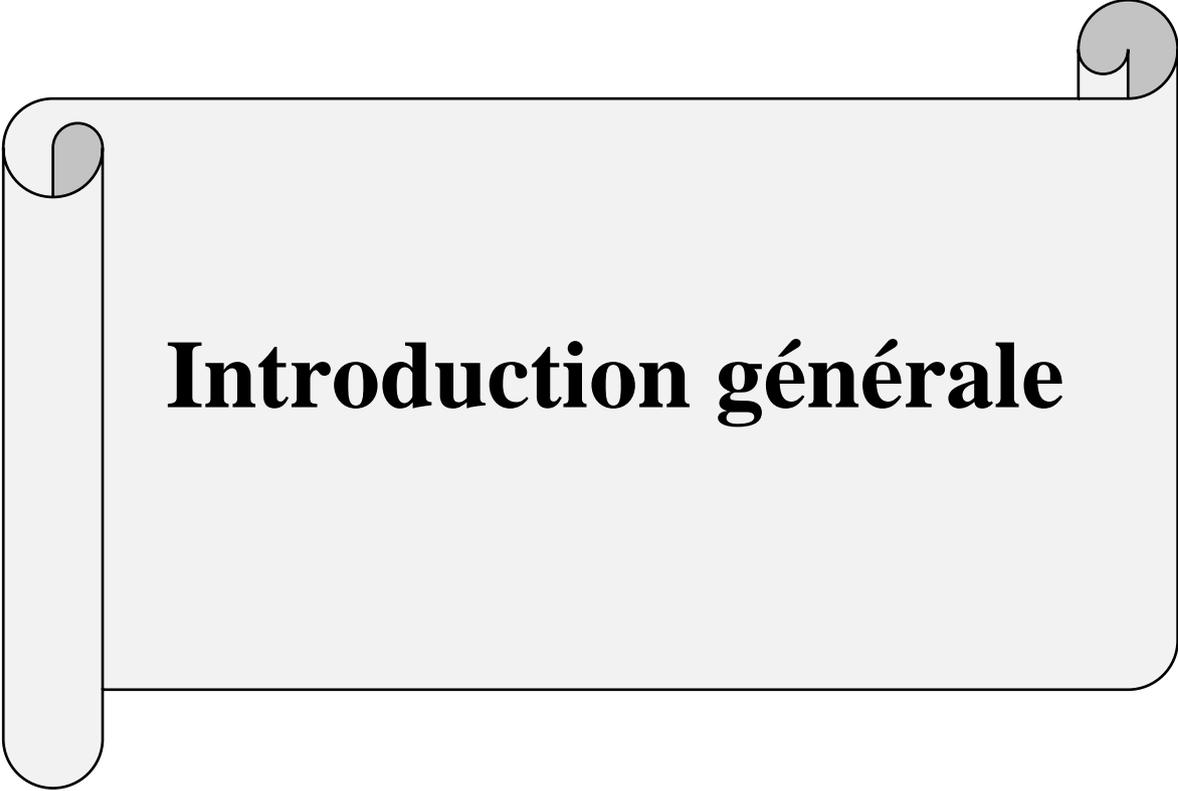
## REFERANCE

## Chapitre V : Résultats et discussion

V.1. Caractérisation métallographique des revêtements nickel- phosphore .....	46
V.1.1. Epaisseur et adhérence .....	46
V.1.2. Microdureté .....	47
V.2. Influence des traitements thermiques sur les dépôts Ni-P .....	49
V.3. caractérisation microstructurale et morphologie des revêtements Ni-P .....	50
V.3.1. Avant traitement thermique .....	50
➤ Morphologie et examen au MEB .....	50
➤ Analyse DRX .....	51
V.3.2. Après traitement thermique .....	52
➤ Morphologie et examen au MEB .....	52
➤ Analyse DRX .....	54
V.4. Comportement Vis-à-vis de la corrosion .....	55
V.4.1 Avant traitements thermiques .....	55
V.4.2. Après traitements thermiques .....	57
CONCLUSION GENERAL .....	60

ANNEXES

RESUME



# **Introduction générale**

## INTRODUCTION GENERALE

Le secteur des traitements de surface est depuis deux décennies en pleine mutation technologique en raison des contraintes environnementales, du développement de l'automatisation des procédés et de la mise au point de technologies nouvelles venant se substituer aux procédés traditionnels.

Les traitements de surface répondent à des besoins réels d'amélioration des performances des matériaux. Leur fonction étant d'améliorer la tenue des matériaux vis-à-vis des sollicitations externes, tout en préservant ses propriétés.

L'acier est l'un des matériaux les plus usuels dans la plupart des structures industrielles en raison de ses 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.

L'étude des problèmes de corrosion et des techniques de traitement de surface est donc d'une grande importance, en particulier du point de vue économique.

C'est pourquoi une civilisation industrielle doit veiller à ce que les métaux qu'elle utilise ne subissent pas d'agression en agissant soit sur le milieu ambiant, par l'addition d'inhibiteurs adéquats par exemple, soit sur le métal lui-même par méthode de protection électrochimique (protection anodique ou cathodique) ou par application de revêtement (métallique ou non).

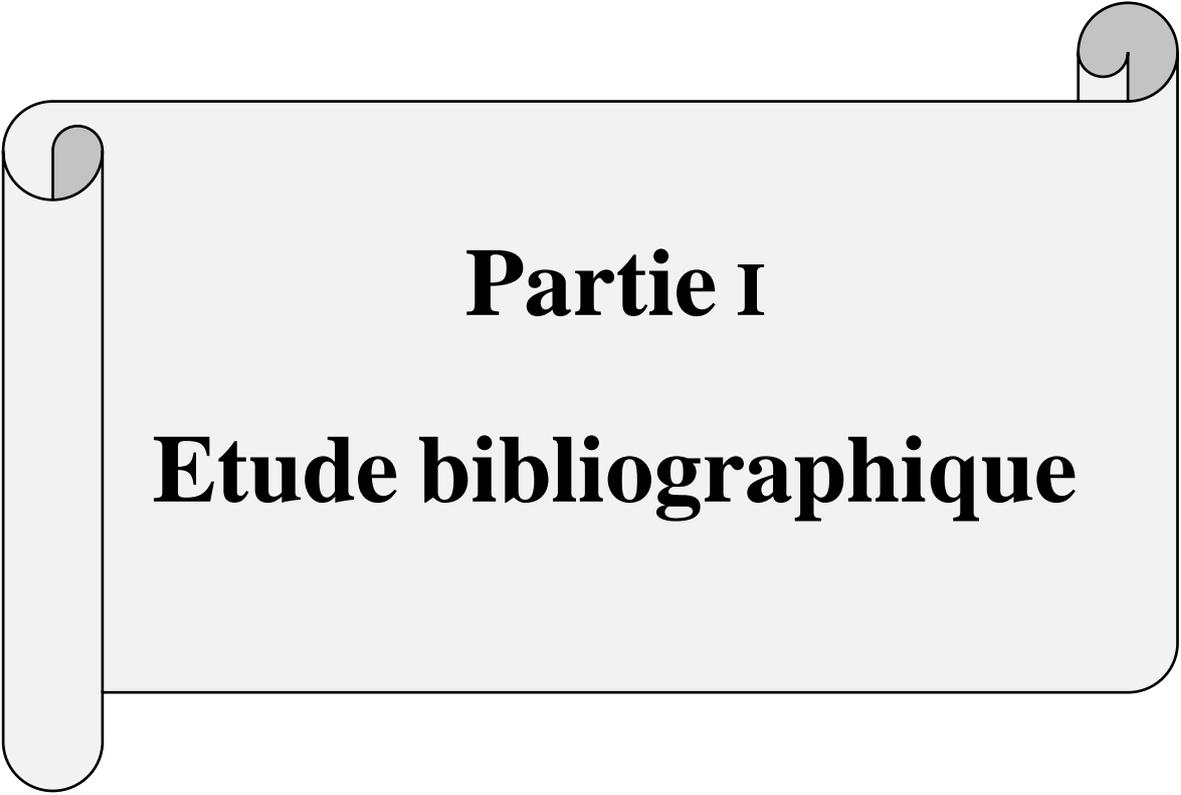
Le nickelage chimique a fait l'objet de nombreuses recherches et est actuellement très répandu dans l'industrie, ce procédé fait partie des revêtements métalliques. En effet, les revêtements à base de nickel chimique (notamment Ni-P) présentent des propriétés paramagnétiques, une excellente résistance à l'usure et à la corrosion et d'une dureté importante. De plus, d'un point de vue pratique, il est possible d'obtenir des épaisseurs de dépôt régulières indépendamment de la géométrie et de la complexité de la pièce.

Dans ce présent travail les dépôts 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. La possibilité d'attribuer aux dépôts de nickel chimique une gamme

étendue de propriétés grâce à des traitements thermiques, thermo-chimique et mécaniques est à l'origine d'un très large éventail d'utilisation de ces dépôts. L'objectif de cette étude est situé dans ce contexte, il s'agit d'élaborer par voie chimique sur des substrats en acier des dépôts de nickel, en variant le temps d'élaboration, puis d'étudier l'influence des traitements thermiques sur leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et électrochimiques.

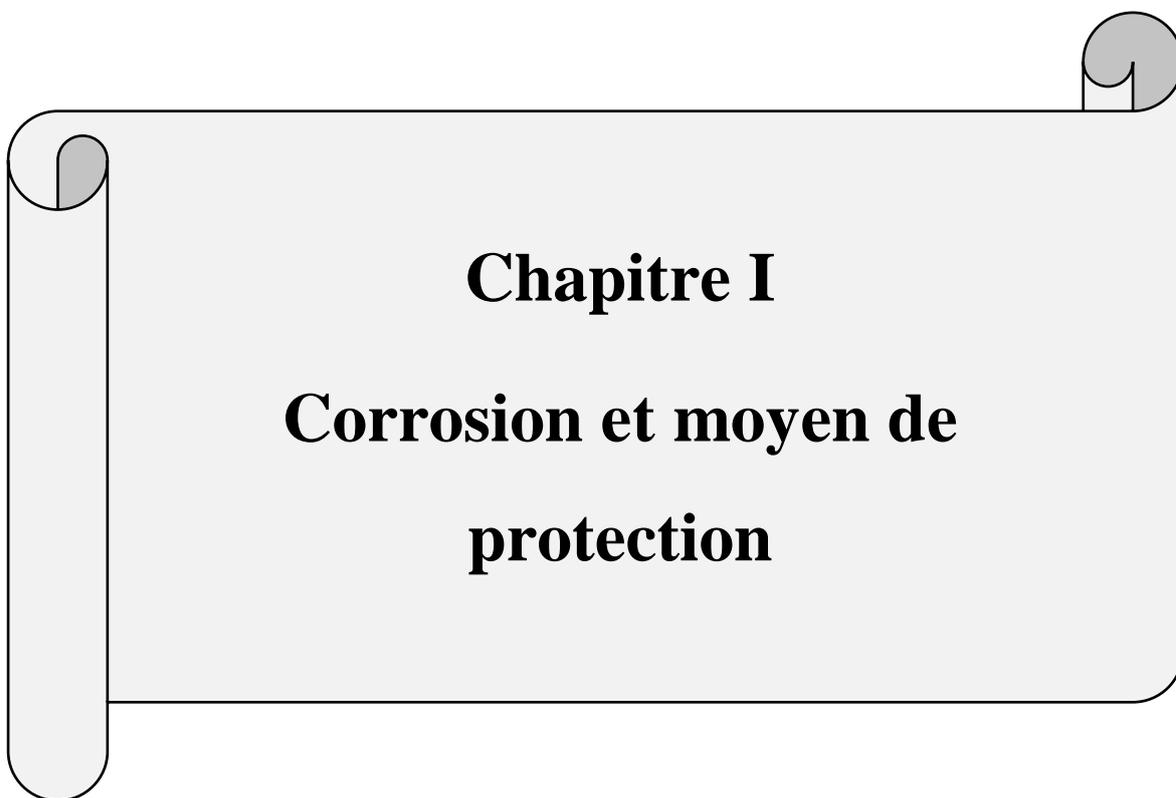
Le présent mémoire comporte cinq chapitres. Dans le premier chapitre une revue bibliographique est présentée relative aux phénomènes de corrosion et ses différents types ainsi que les différents modes de protection. Le deuxième chapitre résume les formulations et les caractéristiques des revêtements chimiques de nickel. Les notions théoriques relatives aux différents traitements thermiques sont données dans le troisième chapitre. La procédure d'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation constituent l'objet du quatrième chapitre. L'ensemble des résultats obtenus est discuté dans le chapitre cinq.

Les principaux résultats de ce travail et des perspectives seront présentés dans la conclusion générale.



# **Partie I**

## **Etude bibliographique**



# **Chapitre I**

## **Corrosion et moyen de protection**

### **I.1.Introduction :**

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état originel d'oxydes, de sulfures, de carbonates etc., plus stables dans le milieu environnant.

Elle se développe de ce fait, suivant différents processus, chacun d'eux caractérisant un type de corrosion : corrosion chimique, corrosion bactérienne et corrosion électrochimique. La corrosion des métaux et alliages peut alors se manifester sous différents aspects : généralisée, localisée, inter granulaire, par fissuration etc. [1]

### **I.2. Définition de la corrosion :**

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même. Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la Corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides. [2,3]

### **I.3. Facteurs de corrosion :**

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux. [4]

Ces quatre facteurs sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau I. 1** : Influence de différents facteurs sur la corrosion des métaux. [5]

<b>Critère de classement</b>	<b>Facteurs</b>
Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration du réactif.</li> <li>- Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz.               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dissous (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S,...).</li> </ul> </li> <li>- Acidité du milieu, salinité, résistivité.</li> <li>- Température, pression.</li> <li>- Présence de bactéries.</li> </ul>
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines.</li> <li>- Procédés d'élaboration.</li> <li>- Impuretés dans l'alliage, inclusions.</li> <li>- Traitements thermiques, mécaniques.</li> <li>- Additions protectrices.</li> </ul>
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface, défauts de fabrication.</li> <li>- Formes de pièces.</li> <li>- Sollicitations mécaniques.</li> <li>- Emploi d'inhibiteurs.</li> <li>- Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.)</li> <li>- Croûte d'oxydes superficiels.</li> <li>- Force électromotrice extérieure (électrolyse).</li> </ul>
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vieillissement.</li> <li>- Tensions mécaniques internes ou externes.</li> <li>- Températures-modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous.</li> <li>- Modification des revêtements protecteurs.</li> <li>- Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).</li> </ul>

#### **I.4.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. [6]

##### **I.4.1.Processus chimique :**

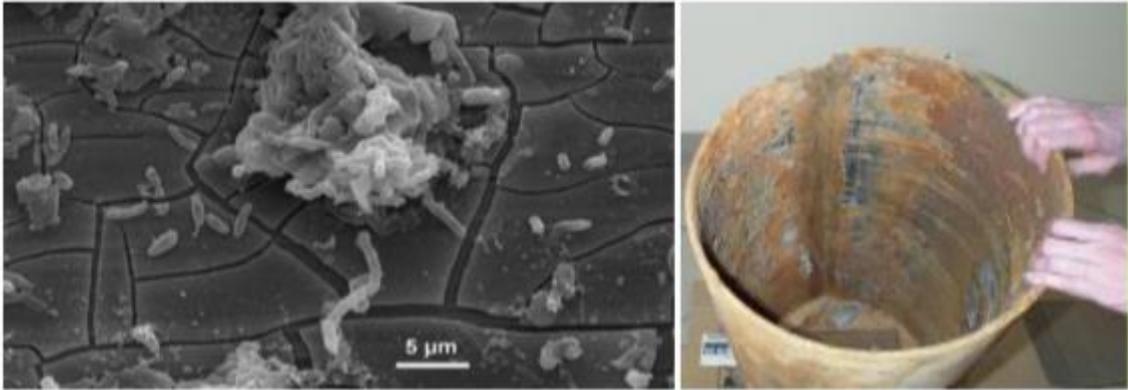
C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques. [7]



**Figure I. 1 :** Exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement. [7]

##### **I.4.2.Processus biochimique :**

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de  $H_2SO_4$  par certains types de bactéries). [8]

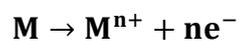


**Figure I. 2:** Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne ; action des bactéries sulfato-réductrices. [8]

#### I.4.3. 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. [9]

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. A l'équilibre, ces deux intensités de courant sont égales en valeur absolue ( $I_a = I_c$ ), il s'agit de la corrosion naturelle. [6]

#### I.5. Les formes de corrosion :

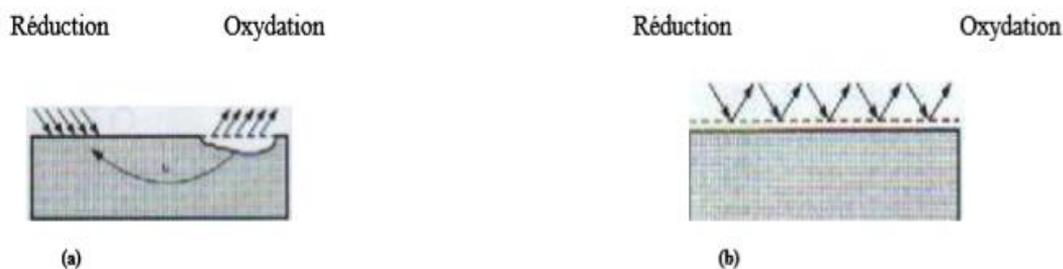
En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les différentes formes de corrosion sont réparties en deux grandes familles: la corrosion généralisée et la corrosion localisée. [10]

### I.5.1. La corrosion généralisée ou uniforme :

Elle entraîne la modification de toute la surface du métal d'une manière uniforme et avec la même vitesse d'attaque. Il s'agit du type de corrosion le moins dangereux parce qu'on peut calculer avec une bonne approximation la durée de vie de la pièce dans le temps. [11]

### I.5.2. Corrosion localisée :

Comme son nom l'indique, elle est localisée sur des sites bien précis du métal, la vitesse de corrosion étant plus grande sur les sites préférentiels de la surface. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité (existence de micro-piles) du matériau ou de l'environnement. Ce type de corrosion ne peut pas être mesuré par la perte de masse ou par la diminution de l'épaisseur. On doit réaliser des observations métallographiques et des mesures électrochimiques. [12]

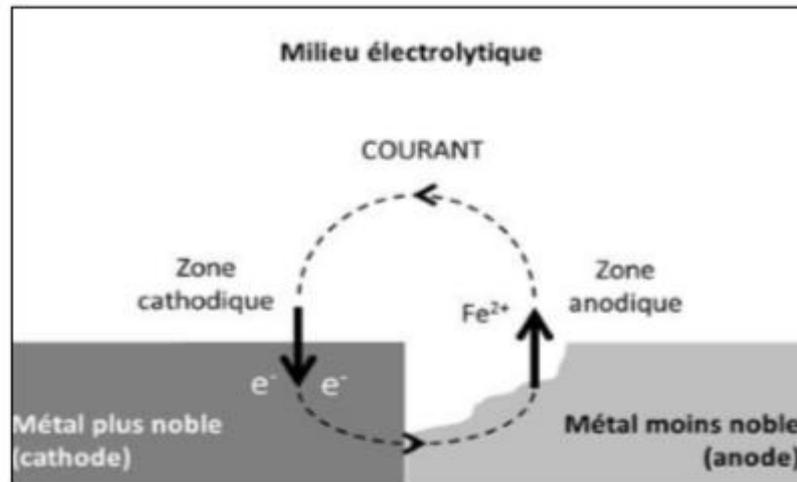


**Figure I. 3:** (a) Corrosions localisées ; (b) Corrosion uniforme d'un métal. [12]

Ce type de corrosion englobe à son tour les formes suivantes :

#### a. La corrosion galvanique :

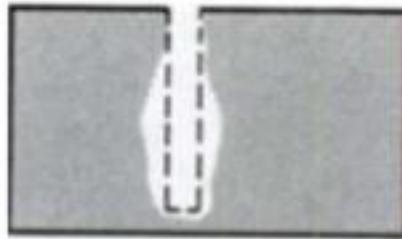
C'est en générale, lorsque deux métaux différents sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. La corrosion s'établit sur le métal le moins noble et s'arrête sur le métal le plus noble. Les sites anodiques et cathodiques sont distincts. Mais elle se manifeste aussi lorsque les deux parties d'un objet métallique d'un même métal ne sont plus au même potentiel à cause d'une hétérogénéité ou à cause d'un âge différent. [13]



**Figure I. 4 :** Corrosion galvanique. [13]

**b. La corrosion caverneuse :**

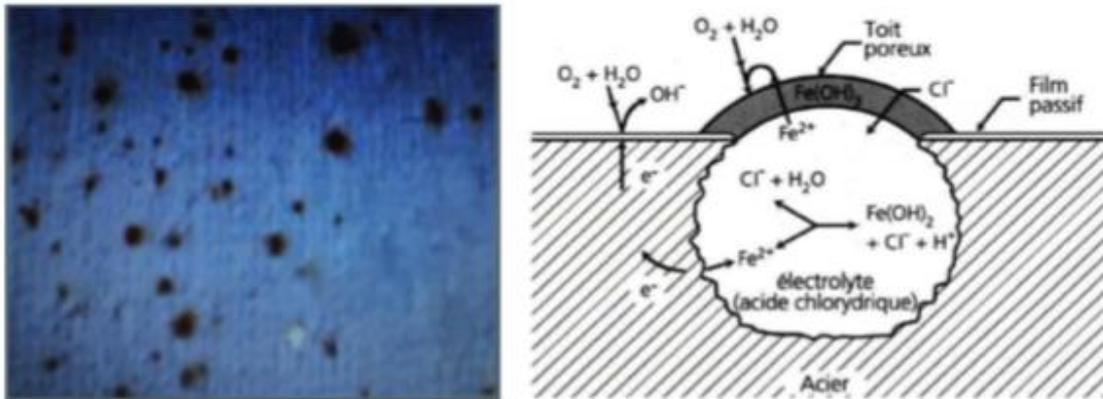
Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. [14]



**Figure I. 5 :** Corrosion caverneuse. [15]

**c. La corrosion par piqûres :**

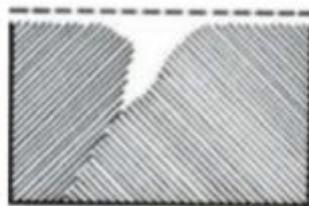
C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. [14]



**Figure I. 6 :** Représentation image et schématique de la piqûre de l'acier. [16]

**d. La corrosion inter-granulaire (bimétallique) :**

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Il peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint de grain, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants. [17]



**Figure I. 7 :** Corrosion inter- granulaire. [15]

**e. La corrosion sélective :**

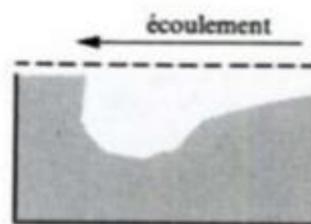
Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. [18]



**Figure I. 8 :** Corrosion sélective. [19]

**f. La corrosion-érosion :**

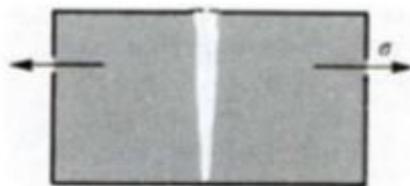
Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide. [18]



**Figure I. 9 :** Corrosion érosion. [15]

**g. La corrosion sous contrainte :**

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. [18]



**Figure I. 10 :** Corrosion sous contrainte. [15]

## I.6. Moyens de protection contre la corrosion :

Ils peuvent être classés en trois catégories électrochimiques, inhibitrices et d'isolation ou de recouvrement du matériau.

### I.6.1. Protection électrochimique :

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle.

On distingue deux méthodes de protection [20] :

- La protection cathodique.
- La protection anodique.

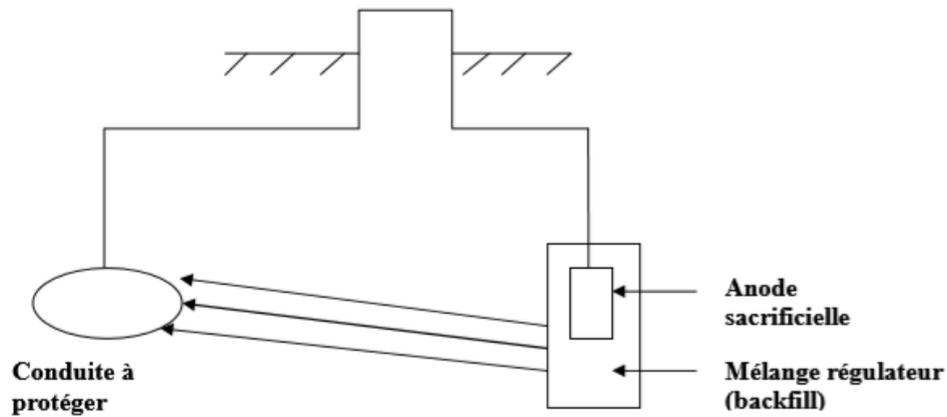
#### a. La protection cathodique :

Elle consiste à abaisser le potentiel (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ( $E \leq E_{prot}$ ). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service. Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

- La protection par anode sacrificielle.
- La protection par courant imposé.

#### – Protection par anode sacrificielle :

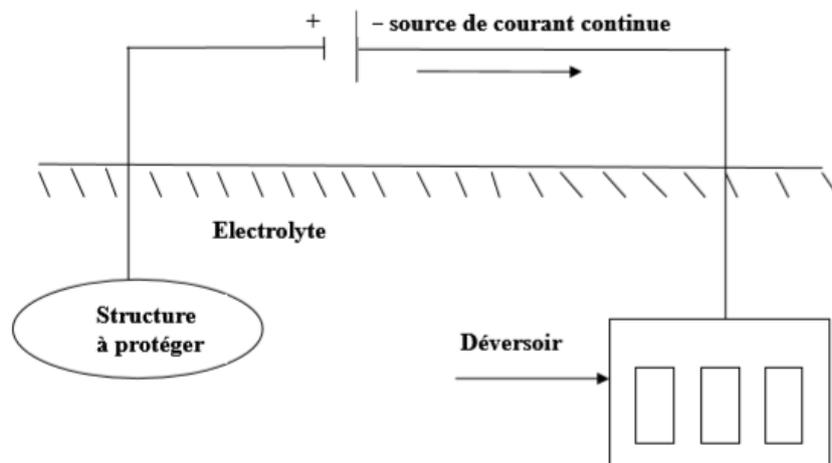
L'anode forme une pile électrochimique avec la structure à protéger qui joue alors un rôle de cathode, donc l'anode sacrificielle doit posséder un potentiel réversible inférieur à celui du métal que l'on veut préserver. La *f.e.m* nécessaire est obtenu à partir de la différence entre le potentiel moyen du couple de corrosion et le potentiel propre d'une anode (plus négatif) dite sacrificielle.



**Figure I. 11** : Principe de la protection cathodique par anode sacrificielle. [21]

– **Protection par courant imposé :**

Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire. Elle offre l'avantage de pouvoir régler la *f.e.m* ou le courant en fonction des besoins, ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces (implique l'utilisation d'un redresseur). [20]



**Figure I. 12** : Principe de la protection cathodique par courant imposé. [20]

**b. 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 [22]. Il est généralement assuré par une source extérieure de courant.

**I.6.2. Inhibiteurs de corrosion :**

Substances chimiques qui, introduites en très petites quantités dans l'électrolyte, diminuent considérablement la vitesse de la réaction de corrosion [23]. Ils sont dits :

- Anodiques quand ils forment sur les anodes des composés insolubles protecteurs,
- Cathodiques quand ils forment sur les cathodes des hydroxydes insolubles,
- Ils peuvent être de caractère mixte.

**a) Inhibiteurs anodiques :**

Ils ne modifient pas l'apparence du métal, mais un film mince s'y installe. Ils comportent des agents oxydants tels que les chromates et les nitrites, ou d'autres sels comme : les hydroxydes, les silicates, les borates, les phosphates, les carbonates et les benzoates. Ces types d'inhibiteurs nécessitent de l'oxygène. Lorsque leur teneur en oxygène est insuffisante, les inhibiteurs anodiques peuvent augmenter la corrosion. [6]

**b) Inhibiteurs cathodiques :**

Ils réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger. Les sels de magnésium, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent les taux de corrosion de l'acier et du fer. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque, ils sont donc moins efficaces que les inhibiteurs anodiques. [6]

**c) Inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques, ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion. [6]

**❖ Domaine d'application :**

Souvent, on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application.

En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieu neutre servent surtout à protéger les circuits d'eau de refroidissement.

Les inhibiteurs pour phase gazeuse sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. [18]

**I.6.3. 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.6.3.1. Conversion de la surface :**

Les différentes couches de conversion sont suivant le procédé de fabrication la passivation, la phosphatation et la chromatisation. [18]

**La passivation :** après traitement de l'acier dans une solution d'acide nitrique concentrée, les propriétés de la surface sont modifiées de telle façon qu'elle ne réagit plus avec des solutions moins concentrées, C'est le phénomène de passivation [18]. 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.

**L'anodisation :** procédé pratiqué surtout sur l'aluminite, le titane et leurs alliages, il consiste à renforcer la couche d'oxyde naturelle déjà existante, par une oxydation anodique [18]. 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, chromique ou oxalique. [24]

**La phosphatation** : elle concerne principalement l'acier, le zinc l'aluminium le cadmium et leurs alliages [25]. Ce procédé consiste en l'immersion du métal à protéger dans une solution aqueuse d'acide d'un phosphore 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 protectrice contre la corrosion [18]. ce type de traitement est aussi appliqué pour éviter le grippage et l'usure des pièces mécanique qui subissent des frottements. [26]

**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 solution acide de chromate se forme à la surface. Ce traitement complémentaire à la phosphatation ou à l'anodisation pour renforcer leurs effets. [25]

### **I.6.3.2. 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 dépôts des métaux précieux d'argent ou d'or. Le choix du métal à déposer, la technique d'élaboration et les paramètres opératoires sont fonction de l'objectif à atteindre qui est le plus souvent l'amélioration des 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.

#### **a) Classification des revêtements métalliques :**

Selon leurs comportements à la corrosion par rapport aux substrats, 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. [27]

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 piqûres dans ce cas serait beaucoup plus élevée que si le substrat n'était pas revêtu [28]. Pour cela, il faut que la couche de revêtement soit uniforme et exempte de tout défaut de surface. Dans certains cas, les pores des revêtements cathodiques sont remplis avec de la laque organique, ou bien avec un second métal diffusé à haute température. [29]

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. Ce pendant plus le revêtement est épais, plus la durée de la protection est longue [29]. 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.

#### **b) Technique d'élaboration des revêtements métalliques :**

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

**Dépôt au pistolet :** les dépôts au pistolet 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 limités ni du point de vue dimension du substrat ni du point de vue épaisseur. [26]

**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. Ce procédé simple, ce procédé simple, donne des couches de bonne adhérence et faible porosité [30]. La structure du dépôt est assez complexe vu les phénomènes de diffusion entre le substrat et le revêtement. [31]

**Dépôts chimique en phase vapeur:** dans ce procédé, un mélange de gaz contenant un composé volatil métallique à déposer et un réducteur sont introduits dans une enceinte réactionnelle où le composé volatil se réduit à la surface du substrat [26]. Cette technique permet la déposition des matériaux réfractaires, des carbures, des borures, des siliciures, des nitrures et des oxydes avec des épaisseurs importantes. [30]

**Dépôts 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.[30]

**L'électrodéposition :** ce procédé consiste en l'immersion de la structure à protéger dans une solution contenant le métal à déposer et faire passer un courant entre cette structure et une autre électrode [22]. Le substrat conducteur d'électricité ou rendu superficiellement conducteur, est branché comme cathode dans la cellule d'électrolyse. Le bain contient en plus des ions métalliques à réduire, des agents complexant, des agents tampons, des sels inertes et des additifs organiques. Le rendement électrolytique dépend des paramètres opératoires, à savoir la température, la concentration des différents composés dans le bain, le pH, l'agitation, la nature du métal à déposer et l'intensité du courant. Ces paramètres peuvent être ajustés pour produire, selon le besoin des dépôts ou des films minces.

L'électrodéposition permet d'élaborer une large gamme de revêtements métalliques avec, un bon contrôle de leur caractéristique, un grand pouvoir nivelant et la possibilité de traitement des pièces en vrac. Cependant, cette technique est par les dimensions du substrat ainsi que par la complexité de sa géométrie [30]. Dans certains cas ce procédé est coûteux du point de vue consommation d'énergie.

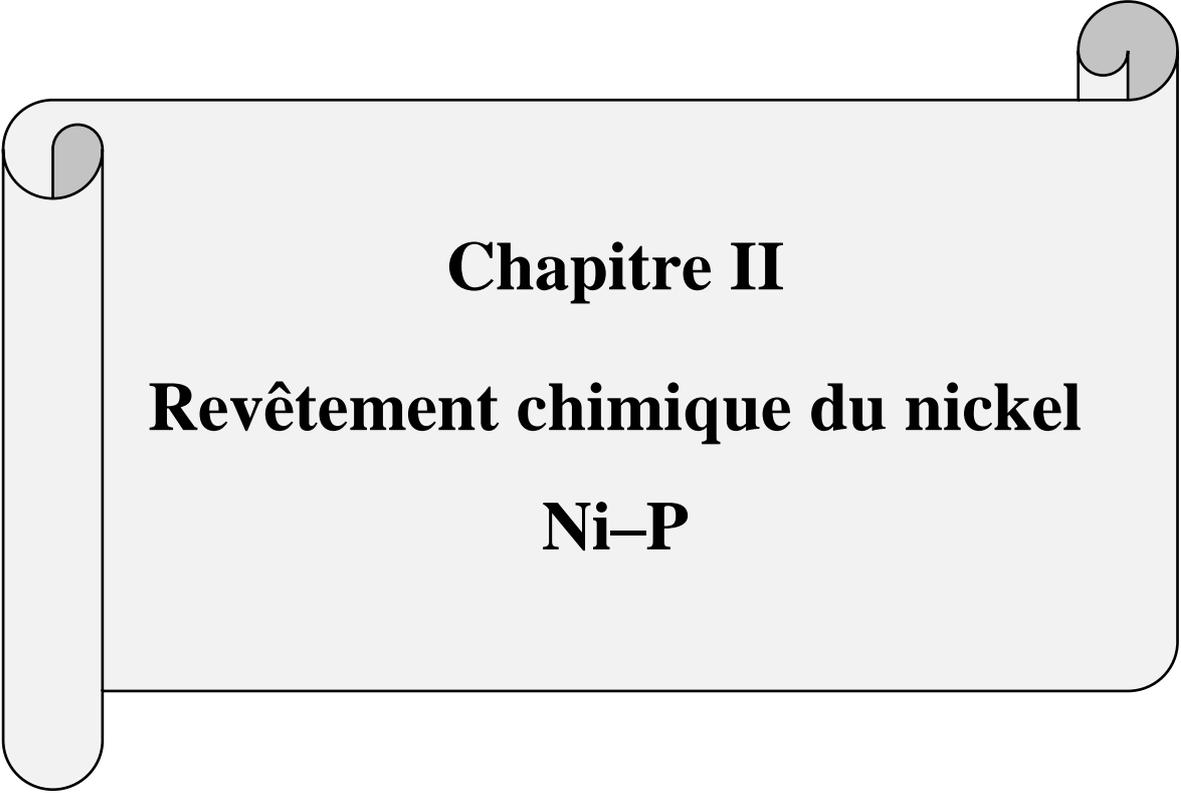
**Dépôts chimique :** l'élaboration des revêtements par technique chimique, est un procédé de plus en plus attractif dans l'industrie, il a lieu, sans apport extérieur de courant, dans une solution aqueuse contenant le sel du métal à déposer [32]. Les électrons nécessaires à la réduction des ions métallique sont fournis selon deux processus : la méthode dite par déplacement ou 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 passa 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 ou 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 [26]. 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 chimique, les revêtement 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[30]. 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.

## REFERANCE

- [1] A. BERNARD, J. MICHEL, J.PHILEBERT, « Processus et facteurs de corrosion des métaux et alliages », Métallurgie générale, Ed Masson & Cie Paris, 1969.
- [2] E. Bardal; corrosion and protection; Springer (2004).
- [3] B. Normad, B. Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique ; presses polytechniques. (2004).
- [4] TALIOUINE, Khaoula (2015). Effets des paramètres d'électrodéposition sur les dépôts de chrome, Université Kasdi Merbah Ouargla, Master.
- [5] CLINTON, Chinogurei (2018). Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium, Université Badji Mokhtar Annaba, Master.
- [6] H.H. UHLIG, « Corrosion et protection ». Ed DUNOD. Paris, 1970.
- [7] Dr. H. Bensabra. Cours de corrosion et protection des métaux. Université de Jijel 2016.
- [8] A.Jarrah « Développement de méthodes statiques et probabilistes en corrosion par piqures pour l'estimation de la profondeur maximale-application de l'Aluminium A5. Ecole nationale supérieure d'arts et matières. Thèse Doctorat. Paris Tech. 2009.
- [9] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965.
- [10] Jean-Jacques LAMOUREUX, précis de corrosion, édition beau chemin, 1994.
- [11] B. Grosgeat, P.Colon, Cours sur la corrosion, p. (5) (2010).
- [12] J. Bernard, métallurgie générale, 2<sup>e</sup> édition (Masson), 1997, pp 87, 584, 585, 606-608.
- [13] A.Marif. « Etude sur la méthode de maintenance par protection cathodique - Cas de la ligne de pipeline GZ1 40'' ». Mémoire Pour l'obtention du diplôme du master génie mécanique. Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen. 2014.
- [14] GASSARLLIL, Haifa; BOULEDROUA, Bisma (2016). Etude des phénomènes de corrosion liés à la détérioration des aciers pour tubes galvanisés, Université Arbi Tebessi Tebessa, Master.
- [15] DIETER, Landolt (1993). Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, 11 p.
- [16] ABDELHALIM, Kamel (2019). L'effet synergétique de la gomme arabique et les halogènes pour l'inhibition de l'acier API5LX70 en milieu HCl, Université Mohamed Khider Biskra, Master

- [17] M.Aliouat. M. Rouissat. « Etude de la corrosion bactérienne des aciers API – 5L grade B pour pipelines Utilisés dans le transport d’eau ». Mémoire en Science et Génie des Matériaux. Ecole national supérieure des mines et métallurgie Annaba. 2015.
- [18] D. Landolt, Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, 1ère Edition, CH-1015 Lausanne 1993.
- [19] SAADON, Souhila (2010). Synthèse et caractérisation d’inhibition bi fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas Sétif, Magister.
- [20] A. Campa, Protection des Surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les Mécaniciens, Tome 2, Paris, les Editions Foucher, 1971.
- [21] R.BENSIMON, les matériaux métalliques, tome III, la corrosion des matériaux métalliques, pages 49, 50.
- [22] N.BERNARD, P.NEDINE, R.CAROLINE, W.MARTINE, « Prévention et lutte contre la corrosion» une approche scientifique et technique,
- [23] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, MASSON, 1994.
- [24] B.GERARD, M.HENRI ; «corrosion des métaux et alliages»,2002.
- [25] H. UHLIG, «corrosion et protection», Ed Dunod, Paris, 1990.
- [26] R.TROZAITE, M.KURTINATIENE, «Surface and coating technology», vol II, 1999.
- [27] A. LAROCHE, Métal déposé.«Contrôle des Revêtements Electrolytique et Chimiques» 1989Ed. CETIM.
- [28] 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.
- [29] S.A. RECHIM, «Le Nickelage Chimique Kanigen». Paris. 1997. Vol.458.
- [30] M.JEAN REBY, «Le Choix des Matériaux en Anticorrosion», Critères à prendre en Compte, Conférence du CETIM,1997.
- [31] J.JOSSO, S.ALPERINE,«Dépôts chimiques autocatalytiques de nickel pur»; Techniques de l’ingénieur, volM5, M1566, édition technique, 1995.
- [32] W.WERY, «Nickelage Chimique», Technique de l’ingénieur, article M1567.



## **Chapitre II**

### **Revêtement chimique du nickel**

**Ni-P**

## II.1. Introduction :

Le nickelage chimique (revêtements chimique du nickel) a fait l'objet de nombreuses recherches ; il est actuellement très répandu dans l'industrie. En effet, les revêtements à base de nickel chimique (notamment nickel-phosphore) présentent des propriétés paramagnétiques, une excellente résistance à l'usure et à la corrosion et une dureté importante. [1,2]

De plus ; d'un point de vue pratique, il est possible d'obtenir des épaisseurs de dépôt régulières indépendamment de la géométrie et de la complexité de la pièce, contrairement aux dépôts électrolytiques. [3,4]

Un historique de l'évolution du procédé de nickelage chimique est repris dans l'article de La Courcelle [5] consacré aux traitements galvaniques.

Les premières contributions concernant la déposition de nickel par voie chimique datent de 1844, quand le français Wurtz obtient un dépôt de nickel à partir d'une solution aqueuse d'hypophosphite de nickel chauffée à 100°C.

Par la suite, des avancées dans la connaissance des principes du nickelage chimique furent obtenues par des chercheurs comme Auguste Roux qui, en 1916, déposa un brevet sur un procédé de dépôt métallique ou encore A. Brenner et G. Riddell qui découvrirent qu'en partant d'un dépôt électrolytique de nickel, l'ajout d'hypophosphite de soude accroît le rendement du courant électrique de 100%. Ils mettent ainsi en évidence le fait que le processus de dépôt peut être amorcé en modifiant la surface des métaux non catalytiques par des dépôts de métaux catalytiques, comme le palladium ou le rhodium. Bien que les essais de laboratoire aient donné des résultats satisfaisants, le procédé n'a pas connu de développement industriel du fait des quantités élevées de bains nécessaires.

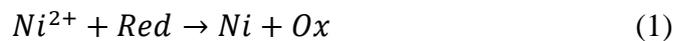
C'est seulement en 1952 que la société American Transportation Corporation est parvenue, en partant des résultats obtenus par Brenner, à faire du nickelage chimique un procédé industriel connu sous le nom de KANIGEN (Katalytique Nickel Generation). Un peu plus tard, en 1958, un autre procédé de dépôt chimique de nickel est mis au point par Dupont De Nemours aux USA et Bayer en Allemagne. Le dépôt consistant en un alliage nickel-bore est obtenu par réaction d'hydrure de bore avec un sel de nickel.

Nous allons exposer dans le paragraphe suivant les principes du nickelage chimique, en prenant comme point de départ les synthèses de La Courcelle [5] relatives aux dépôts chimiques, et de Colin [6] qui a étudié le procédé de nickelage chimique de manière approfondie.

Ainsi, il sera abordé les différents procédés relatifs à la déposition de revêtements Ni-P, puis dans un second temps, les propriétés mécaniques de ces revêtements en relation avec la teneur en phosphore.

## II.2. Formulation de la réaction des dépôts chimiques :

La déposition est dite chimique, lorsqu'elle est conduite sans application de courant extérieur. Les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques sont dans ce cas fournis par une espèce chimique (réducteur) introduite dans le bain réactionnel et susceptible de s'oxyder. S'agissant de nickel chimique, la réaction globale mise en œuvre peut s'écrire [7] :



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

Cette réaction est en fait la somme de deux demi-réactions électrochimiques ayant lieu simultanément à la surface de la pièce à recouvrir :

Réaction d'oxydation du réducteur :



Réaction de réduction du métal :

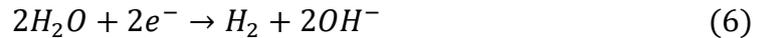


Les équilibres (2) et (3) sont caractérisés par des potentiels redox décrits par la loi de Nernst [8,9] :

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

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

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 celui de réduction  $\Delta E = E_M - E_{Red}$  indique le meilleur choix et la bonne adaptation du réducteur relatifs au métal à déposer. Le potentiel à la surface de la pièce à traiter est appelé potentiel mixte, il est situé entre le potentiel ( $E_M$ ) et ( $E_{H_2O}$ ) d'une part et ( $E_{Red}$ ) d'autre part. Ce potentiel correspond à un équilibre réactionnel, pour lequel, la somme des courants de réduction est égale en valeur absolue au courant d'oxydation du réducteur. Le potentiel mixte commande la cinétique de la réaction de dépôt. Il est fonction des paramètres opératoires des bains chimiques, les plus importants sont : la concentration d'ion métallique, la concentration du réducteur, le pH du bain, la température, et les concentrations des différents aditifs.

### II.3. Principes du Nickelage chimique :

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

1. Les dépôts électroniques pour lesquels intervient une source extérieure de courant et où la formation du dépôt est obtenue est grâce à la réduction des ions métalliques présents dans la solution, à l'aide d'électrons provenant d'une anode



2. Les dépôts chimiques pour lesquels la réduction des ions métalliques est réalisée dans la solution même par réduction électrochimique ou chimique et sans apport de Courant. Il existe trois possibilités différentes pour réaliser les dépôts sans courant extérieur.

### II.3.1. Les procédés par déplacement :

Le principe de ce procédé est basé sur l'échange d'électron entre deux métaux M1 et M2 possédant des potentiels électrochimiques différents, comme par exemple le fer qui est moins noble que le nickel.

Si l'on plonge un morceau de fer dans une solution acidifiée de sel nickel, sa surface libère des électrons qui réduisent les ions métalliques  $Ni^{2+}$  de la solution en  $Ni$  métal qui va se déposer sur le fer, suivant les deux réactions d'oxydo réduction :



Dès que le fer est entièrement recouvert de nickel, la réaction s'arrête d'elle-même puisque la différence de potentiel s'annule. Ces procédés ne donnent que des revêtements très minces, d'épaisseur inférieure au micron.

### II.3.2. Procédés par contact :

Dans ce cas, en plus de deux métaux M1 et M2, un troisième métal M3, moins noble, donc plus électrochimiquement actif que les deux premiers, appelé métal de contact, peut remplir le rôle de donneur d'électrons. Le zinc par exemple, qui est très électrochimiquement actif comme métal de contact. Bien que le dépôt obtenu soit légèrement plus épais que dans le premier cas, le grand inconvénient de cette méthode est qu'il se forme également un dépôt sur le métal contact, ce qui provoque l'arrêt de la réaction dès que ce dernier est entièrement recouvert.

### II.3.3. Procédés par réduction chimique :

Pour ces dépôts, les électrons nécessaires à la réaction sont fournis par un agent réducteur mélangé à une solution de sel du métal à déposer. Pour le nickel on distingue trois réducteurs principaux :

- L'hypophosphite de sodium
- Les composés du bore
- L'hydrazine ou les sels d'hydrazine.

Les bains de dépôt chimique du nickel sont des solutions aqueuses constituées de ce qui suit :

- ✓ **Les sels de nickel** : se résument dans les sulfates, les chlorures, les sulfamates les acétates... Ils constituent la source du métal à déposer.
- ✓ **Les agents réducteurs** : les plus connus sont l'hypophosphite de sodium ou de potassium, le borohydrure, les amineboranes, et l'hydrazine.
- ✓ **Les ligands** : jouant le rôle de complexant et d'agents tampon, ils sont rajoutés aux bains pour éviter la précipitation d'hydroxydes de nickel.
- ✓ **Les stabilisateurs** : sont rajoutés au bain à de très petites quantités ; (de l'ordre du ppm) et sont classés en quatre groupes : anions organiques dipolaires, composés thiourés organiques, les métaux lourds, et les oxydants.
- ✓ **Les exaltants** : sont des agents mouillants ou brillantiers qui peuvent avoir un effet diminuant les contraintes internes du dépôt, ce sont des alcools, gras et des sulfatamats aromatiques.
- ✓ **Les régulateurs de PH** : pour ajuster le PH du bain qu'il soit acide ou basique. Dans certains dépôts des particules solides non catalytiques sont rajoutées aux bains afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques. Dans le cas du nickel il s'agit du PTFE (polyterfluorure-éthylène) des carbures, et du diamant [9, 10, 11].

#### a. Nickelage chimique en milieu hypophosphite :

Les étapes qui conduisent à la formation du dépôt de nickel à base d'hypophosphite sont les suivantes [13] :

- 1)  $PO_2H_2^- \rightarrow PO_2 + 2H$  (Décomposition de l'hypophosphite)
- 2)  $PO_2^- + H_2O \rightarrow (PO_3H^-) + H^+ + e^-$  (Hydrolyse)
- 3)  $Ni^{2+} + 2H \rightarrow Ni + 2H^+$  (Réduction)
- 4)  $2PO_2H_2^- + 2H \rightarrow catalyseur \rightarrow 2H_2O + 2OH^- + 2P$  (Déshydratation)

La réaction (1) exprime que l'hypophosphite de soude se réduit en métaphosphite en perdant son hydrogène. Ce phénomène nécessite la présence d'un catalyseur dont le rôle est joué par le nickel.

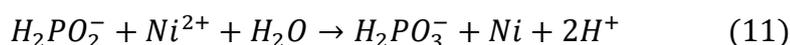
La réaction (2) correspond à la transformation du métaphosphite en phosphite avec libération d'un ion hydrogène.

La réaction (3) est la réaction de réduction proprement dite de l'ion  $Ni^{2+}$  par l'hydrogène atomique.

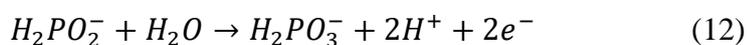
La réaction (4) est la réaction simultanée de déshydratation de l'hypophosphite avec formation de phosphore.

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 jamais été mise en évidence, on peut admettre la réaction suivante :



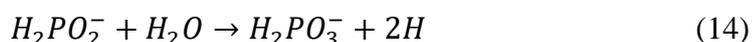
Consécutive à la réaction d'oxydation de l'ion hypophosphite en ion ortho phosphite :



Et à la réaction de réduction des ions nickel :



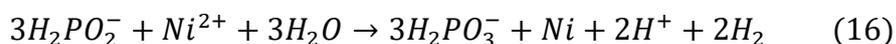
On constate ainsi qu'il faut une mole d'hypophosphite pour une mole de nickel. Or, l'expérience montre que la consommation à pH 4,4 est d'environ 3 moles d'hypophosphite pour une mole de nickel. Cela provient de l'existence de réactions secondaires dont :



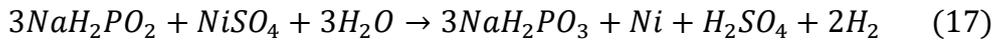
(14) elle-même consécutive à la réaction d'oxydation (12) et à la réaction de réduction :



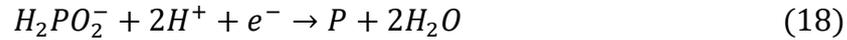
Pour répondre aux observations expérimentales, on constate qu'il faut additionner une fois la réaction (11) et deux fois la réaction (14). On obtient ainsi :



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



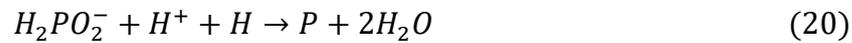
La formation du phosphore dans le dépôt est due à la réaction :



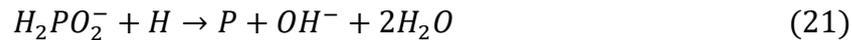
Le réducteur étant l'hydrogène naissant H, qui s'oxyde suivant :



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.4. Influence des paramètres expérimentaux sur les bains chimiques :

Les paramètres qui interviennent dans la procédure de dépôt chimique se résument dans les concentrations des différents constituants du bain, la température, le pH et les potentiels rédox.

### II.4.1. 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 l'augmentation du potentiel mixte, par conséquent une grande vitesse de réduction.

Les dépôts chimiques du nickel s'effectuent dans un large domaine de pH. Varie en fonction du type de bain, de la concentration de ses constituants, et des ajouts effectués. Dans des solutions à pH < 3, l'hypophosphite s'adsorbe à la surface du substrat mais la réaction d'oxydation n'a pas lieu, la vitesse de cette oxydation augmente avec le pH jusqu'à déposition du métal.

Le pH a une influence primordiale sur le taux de phosphore présent dans le dépôt. Les dépôts de nickel chimique ont un aspect blanc et brillant dans les bains acides, alors qu'ils deviennent sombres (ou ternes) à pH=10.5 et noir à pH=11. [9]

Les bains acides donnent des dépôts ayant un meilleur aspect sont beaucoup plus stables que ceux basiques mais sont coûteux et le pH est moins critique. [10]

#### **II.4.2. Influence de la température :**

La température a une grande influence sur la cinétique des dépôts chimique et à un moindre effet, sur le potentiel mixte qui augmente légèrement avec la température. Il n'existe pas généralement des dépôts chimiques de nickel en dessous d'une température de 40°C. La vitesse de dépôts augmente avec la température de façon exponentielle. A partir d'une température de 90°C, le bain de nickelage devient instable et il y a réduction du nickel dans la solution, la température optimale est 80°C. [11]

#### **II.4.3. Effet de la concentration en phosphore du bain :**

Ce paramètre est probablement le plus étudié. Un grand nombre d'auteurs ont mis en évidence l'effet d'une augmentation en acide phosphoreux sur la teneur en phosphore de l'alliage. Ces auteurs s'accordent à dire que le pourcentage de phosphore de l'alliage Ni-P augmente lorsque la quantité de précurseur phosphoreux du bain augmente. [10,16]

#### **II.4.4. Influence de la concentration de l'hypophosphite :**

En maintenant le pH et les concentrations des constituants du bain, il a été trouvé que lorsque la concentration de l'hypophosphite est faible la vitesse de dépôt du nickel en dépend linéairement sur toute la gamme de pH, à des concentrations élevées de cette vitesse diminue. [9,14]

Les dépôts de nickel sont blancs et brillants à des concentrations élevées de l'hypophosphite.

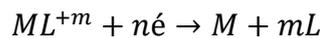
Selon la réaction moléculaire pour le dépôt chimique du nickel il faut trois molécules d'hypophosphite pour déposer simultanément une molécule du métal, une molécule de phosphate et pour réduire 1,5 molécule d'hydrogène : on définit l'efficacité de l'hypophosphite du point de vue stœchiométrique la réaction par :

$$\frac{\text{le nombre de moles du métal à déposer} + \left(\frac{3}{2}\right) \text{ nombre de mole de phosphore déposé}}{\text{nombre de moles d'hypophosphite utilisé}}$$

Dans un bain acide 30 à 40% de l'hypophosphite est utilisée la réduction du nickel, ce taux augmente de façon significative avec le pH jusqu'à atteindre 50%.

#### II.4.5. Influence des complexant :

L'addition de complexant dans les bains chimiques de nickel, réduit la concentration des cations libres dans la solution ; ainsi le potentiel correspondant se trouve diminué, ce qui offre une possibilité intéressante de contrôle de la vitesse du dépôt et donc de la stabilité du bain. [11]



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

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.

Les complexant ont pour rôle, dans le bain, d'éviter la précipitation du métal sous forme d'hydroxydes ou de sels basiques, ils ont aussi un effet tampon et font croître la durée de vie des bains.

Dans les bains acides, les complexant les plus utilisés sont :

- ✓ Des hydrocarboxylates : glycolates, lactates, tartrates ...
- ✓ Des aminocarboxylates : comme la glycine,
- ✓ Des composés aliphatique : acétate, propionate....

Dans les bains basiques les complexant les plus utilisés sont les sels d'ammonium, l'ammoniaque et les pyrophosphates.

La glycine et l'ammoniaque ont aussi un effet tampon avec l'acide borique. Les citrates sont des complexant forts, leur ajout dans diminue considérablement la vitesse de réduction.

## **II.5. Caractéristique des Dépôts :**

### **II.5.1. Caractéristiques mécaniques :**

#### **a. Dureté :**

Les dépôts bruts de bain sont des structures amorphes. La dureté d'un dépôt nickel-phosphore varie entre 480 et 550 HV en sortie du bain.

L'examen métallographique révèle la présence de couches alternativement sombres et claires qui correspondent à des concentrations plus ou moins élevées de phosphore. Grâce à des traitements thermiques appropriés, il est possible de faire apparaître des composés qui précipitent finement sous forme de phosphore de  $Ni_3P$  et qui augmentent la dureté.

Elle peut alors atteindre 1000 HV pour un dépôt nickel-phosphore, dont la teneur en phosphore est supérieure à 10%, la précipitation du phosphore en grains fins augmente progressivement avec la température pour se stabiliser vers 400°C ou tout le phosphore est combiné au nickel. La dureté dépend donc de la température, de la durée du traitement thermique et de la composition du dépôt. [17]

#### **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. [18]

### **II.5.2. Caractéristiques physiques :**

#### **a. Aspect :**

Selon le type de bain utilisé, le dépôt peut être mat, semi – brillant ou brillant, l'état de surface initial influe notablement sur le résultat final. [16]

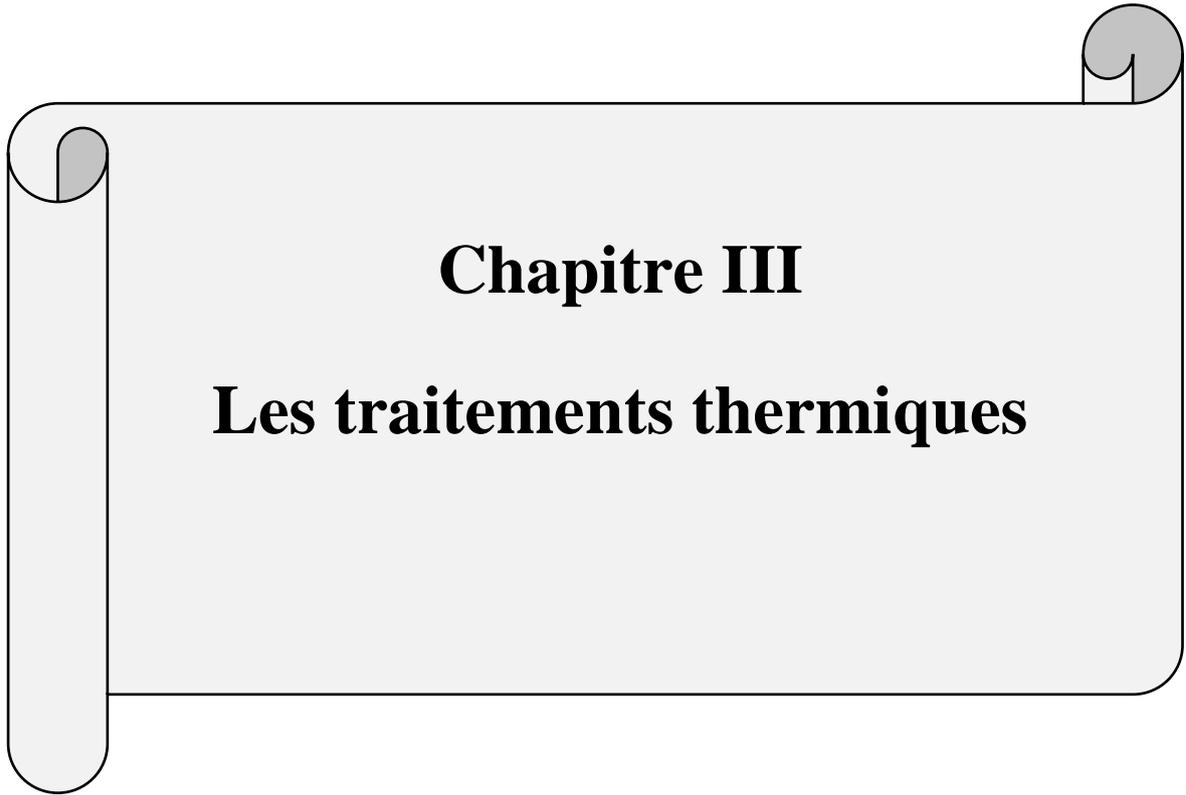
**b. Résistance à la corrosion :**

Le nickel chimique a un comportement satisfaisant en présence de deux des agents atmosphériques et une meilleure résistance que le nickel en présence des acides minéraux non oxydants et en solution aqueuses diluées. [19]

## REFERANCE

- [1] J.T. WINOWLIN JAPPES, B. RAMAMOORTHY, P. KESAVAN NAIR, A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni-P deposits, *Journal of Materials Processing Technology*, volume 169, Issue 2, November (2005).
- [2] YIN. YU CHANG, DA. YUNG WANG, Corrosion behaviour of electroless nickelcoated AISI 304 stainless steel enhanced by titanium ion implantation, *Surface and Coatings Technology*, In Press.
- [3] L. LACOURCELLE, Nickelage chimique, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques M1565*, juillet (1995).
- [4] P. JOSSO, S. ALPERINE, Dépôts chimiques autocatalytiques de nickel pur, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques M1566*, janvier (1990).
- [5] L. LACOURCELLE, Les dépôts chimiques, *Galvano Oragano*, volume 478, (1977).
- [6] R. COLIN, Le procédé industriel de nickelage chimique Kanigen, *Galvano Organo*, volume 740, (1976).
- [7] W.WERY, « *Nickiage chimique* », *Technique de l'ingénieur*, article M1567.
- [8] R.TROZAITE, M.KURTINATIENE,« *surface and coating technology* », vol II, 1999.
- [9] M.JEAN REBY,« *LeChoix des Matériaux en Anticorrision* », Critères à prendre en Compte, Conférence du CETIM,1997.
- [10] A.LAROCHE, Métal déposé. «Contrôle des Revêtements Electrolytique et Chimiques».1989 Ed. CETIM.
- [11] 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.
- [12] J.JOSSO, SALPERINE,«Dépôts chimiques autocatalytiques de nickle pur»; *Techniques de l'ingénieur*, vol M5, M1566, édition technique, 1995.
- [13] L.CADORNA, P.CAVALOTTI, «Electroless Plating I»,*Electrochimica Metallorum*, N°1, Milano, 1966.

- [14] G.CAVALLOTTI, SALVAGO, «Characteristic of electroless plating of nickel phosphorand their alloys», Politecnico Di Milano, 1990.
- [15] P.DAS J.CHIN, plating and surface finishing, vol. 83, N°8, 1996.
- [16] S.A. RECHIM, «Le Nickelage Chimique Kanigen». Paris. 1997. Vol.458.
- [17] L.LACOURCELLE, dépôt chimique, Les revêtements protecteur dans L'industrie .CAST INTSA. LYNON.1977.
- [18] B.ETCHEVERRY, «Adhérence, Mécanique et Tribologie des Revêtements Composites NiP-Talc Multifonctionnels à Empreinte Ecologique Réduite». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse 2006.
- [19] A.ALPERINE, P.STEINMETZ, «Dépôt Chimique Autocatalytique des Métaux» Traitement de Surface et Protection Contre la Corrosion, édition physique ; Lyon 1987.



## **Chapitre III**

### **Les traitements thermiques**

### **III.1. Introduction :**

La plupart des matériaux sont susceptibles de subir des traitements thermiques. C'est ainsi que l'on peut modifier les structures des matières plastiques, des verres, des céramiques, mais ce sont les matériaux métalliques, métaux et alliages, qui offrent les plus grandes possibilités de traitements thermiques : on peut même dire que c'est grâce à eux que l'on peut en tirer le plus grand profit. L'importance commerciale des traitements thermiques est considérable.

Les traitements thermiques recouvrent un ensemble d'opérations ayant pour but des transformations structurales effectuées sur les matériaux à l'état solide, sous l'influence de cycles de température convenablement choisis afin de leur conférer des propriétés particulières. [1]

### **III.2. Principes, buts et rôle des traitements thermiques :**

Les traitements thermiques sont des opérations de chauffage suivi de refroidissement qui ont pour but de donner à une pièce métallique les propriétés les plus convenables pour son emploi ou sa mise en œuvre.

Les modifications structurales obtenues par traitement thermique permettent d'améliorer dans une large mesure les caractéristiques mécaniques d'un alliage de composition déterminée. Ces améliorations contribuent très souvent à une diminution des coûts, car elles permettent l'emploi d'alliages bon marché quand on sait les traiter convenablement, ou la diminution du nombre de nuances à utiliser pour un type de fabrication donné, en choisissant un traitement bien adapté à chaque propriété recherchée.

Il faut préciser, dès à présent, que les traitements thermiques permettent une modification de toutes les propriétés des matériaux, car celles-ci sont toutes étroitement liées à leur structure micrographique : propriétés mécaniques, propriétés chimiques et de résistance à la corrosion, propriétés physiques diverses (électriques, magnétiques, etc.). On commence à bien comprendre les relations entre structure et propriétés, et comme on peut maîtriser les évolutions structurales par traitement thermique, il est souvent possible d'obtenir ainsi les propriétés voulues. [1]

Ce sont surtout les industries de pointe comme l'aéronautique et la nucléaire, et les industries de grande série comme l'industrie d'automobile qui ont poussés au développement

des performances des alliages et à la mise au point de traitements thermiques permettant d'atteindre ces performances.

### III.3. Obtention des états structuraux par des traitements thermiques :

Les traitements thermiques, ayant pour but des modifications de structure d'une part, et de la morphologie de cette structure d'autre part, sont donc fondés respectivement sur les possibilités d'évolution structurale des métaux et alliages et sur les mécanismes de ces évolutions.

L'existence de transformations à l'état solide dans les métaux et alliages peut être connue en consultant les diagrammes de phases (diagramme d'équilibre).

Il faut distinguer deux classes de transformations à l'état solide [2] :

- Les transformations qui correspondent à de véritables changements de phases avec modification des structures cristallines ou atomiques :
  - Transformation eutectoïde.
  - Transformation péritectoïde.
  - Précipitation dans une phase qui devient sursaturée à partir d'une certaine température.
- Les transformations qui correspondent à l'évolution progressive des phases de l'alliage ou de leur morphologie, sans changement de structure cristalline :
  - Homogénéisation d'une phase hétérogène.
  - Relaxation ou détente des contraintes résiduelles.
  - Diminution du taux de défauts par restauration et recristallisation.
  - Grossissement du grain.
  - Globulisation ou coalescence de certaines phases.

Les mécanismes de ces transformations, qui contrôlent leur évolution, sont souvent sensibles à la structure micrographique des phases : par exemple l'apparition d'une nouvelle phase dans une phase solide. La nouvelle phase qui apparaît étant fréquemment en relation cristallographique avec la phase initiale. [1]

### III.4. Grandes classes des traitements thermiques :

Les traitements thermiques des alliages consistent à mettre en application les nombreux changements structuraux qui peuvent découler des transformations de phase ainsi que des phénomènes de recristallisation et de précipitation. On peut les subdiviser en trois groupes :

- 1) Les recuits.
- 2) Les trempes.
- 3) Les traitements d'amélioration (revenus).

#### III.4.1. Les traitements de recuit :

Le recuit amène le métal en équilibre physico-chimique et mécanique s'il y a lieu, et tend à réaliser l'équilibre structural ; il a donc pour but de faire disparaître les états hors équilibre résultant de traitements antérieurs, thermique ou mécanique.

Suivant les effets à réaliser, on peut distinguer plusieurs types de recuits [2, 3] :

- **Le recuit de diffusion** : a pour but de diminuer l'hétérogénéité chimique résultant de ségrégations produites au cours de la solidification de l'acier. Comme la vitesse de diffusion est une fonction croissante de la température, ce type de recuit se fera à la température la plus élevée possible. Le résultat obtenu dépendra de la vitesse de diffusion des éléments, des différences de concentration et des distances de diffusion. Les hétérogénéités dues à la précipitation au cours du refroidissement de phases solides insolubles ne seront pas éliminées par un tel traitement.
- **Le recuit d'adoucissement** : a pour objet de conférer à l'acier la structure correspondant à la dureté minimale, par exemple des carbures globulaires dans une matrice de ferrite. On obtiendra ainsi les meilleures conditions pour le formage par pliage, laminage à froid et, dans le cas des aciers à plus de 0,5% de carbone, la meilleure usinabilité.
- **Le recuit de normalisation** : (ou perlitisation) a pour but de produire une structure à grains fins régulièrement répartis dans un acier perlitique. On élimine ainsi les hétérogénéités mécaniques et cristallographiques qui proviennent du laminage ou de l'hétérogénéité du grain caractérisant l'état brut de coulée.

- **Le recuit de détente :** est destiné à supprimer les contraintes produites par la solidification, le refroidissement, la déformation à froid ou des traitements thermiques spécifiques. Ce traitement s'effectue donc toujours à une température inférieure à 720°C. Le résultat est fonction de la température choisie qui peut être très variable et de la durée de maintien.

**a) Cycle thermique :**

Le cycle thermique d'un recuit comporte :

**Un chauffage :** jusqu'à une température de recuit.

**Un maintien isotherme :** à cette température, de durée variable, ou des oscillations autour de cette température.

**Un refroidissement :** généralement lent ; le refroidissement doit être moins rapide que le refroidissement critique de recuit ; on utilise un milieu assurant une vitesse de refroidissement plus faible (four, cendre,).

**b) Buts de recuits :**

Le but recherché d'une telle opération consiste à atteindre les améliorations suivantes :

- Adoucissement favorisant la mise en forme par déformation plastique ou par usinage.
- Préparation de l'alliage avant un autre traitement thermique.
- Stabilisation de l'alliage, surtout d'un point de vue dimensionnel, mais aussi pour améliorer sa résistance aux efforts mécaniques ou à la corrosion.

### **III.4.2. Les traitements de trempe :**

Le rôle d'une trempe est généralement, à l'inverse des recuits, de permettre d'obtenir des structures hors d'équilibre dans les conditions où on les rencontre, à l'échelle aussi bien cristalline que micrographique. [3]

**a) Cycle thermique :**

Le cycle thermique comporte trois phases successives :

- Chauffage à une température  $T_t$  (dite température de trempe).
- Maintien à cette température  $T_t$  de façon à réaliser plus ou moins complètement la mise en solution des constituants.

- Refroidissement par immersion dans un milieu convenable, suffisamment rapide pour éviter la transformation correspondante à la constitution prévue par le diagramme d'équilibre.

**b) Buts de trempe :**

Les trempes sont effectuées dans les buts suivants :

- conserver un élément en sursaturation pour augmenter la résistance mécanique ou préparer un durcissement ultérieur par revenu, ce qui est la base du traitement de durcissement par précipitation d'un grand nombre d'alliages.
- obtenir une phase hors d'équilibre aux propriétés plus favorables que la structure d'équilibre, soit par conservation de la phase initiale (austénite retenue par hypertrempe d'un acier inoxydable, par exemple), soit par transformation hors d'équilibre (martensite des aciers, par exemple) ; cette opération peut être entreprise aussi bien dans un but de durcissement (martensite des aciers au carbone) que de malléabilisation (austénite des aciers inoxydables).

**III.4.3. Les traitements d'amélioration (revenu) :**

Un revenu a pour rôle essentiel de faire évoluer une structure hors d'équilibre, obtenue par trempe, vers un état proche de l'équilibre. Le revenu s'effectue à température modérée inférieure à la température de trempe et à celle du recuit, pendant des durées limitées.

Le plus souvent, il ne permet donc pas d'atteindre l'état d'équilibre obtenu par recuit. La nature des phases obtenues et leur composition sont en général voisines de celles obtenues par recuit, mais la structure micrographique est considérablement plus fine.

Suivant l'évolution structurale qui en découle, les revenus ont les buts suivants [1,3] :

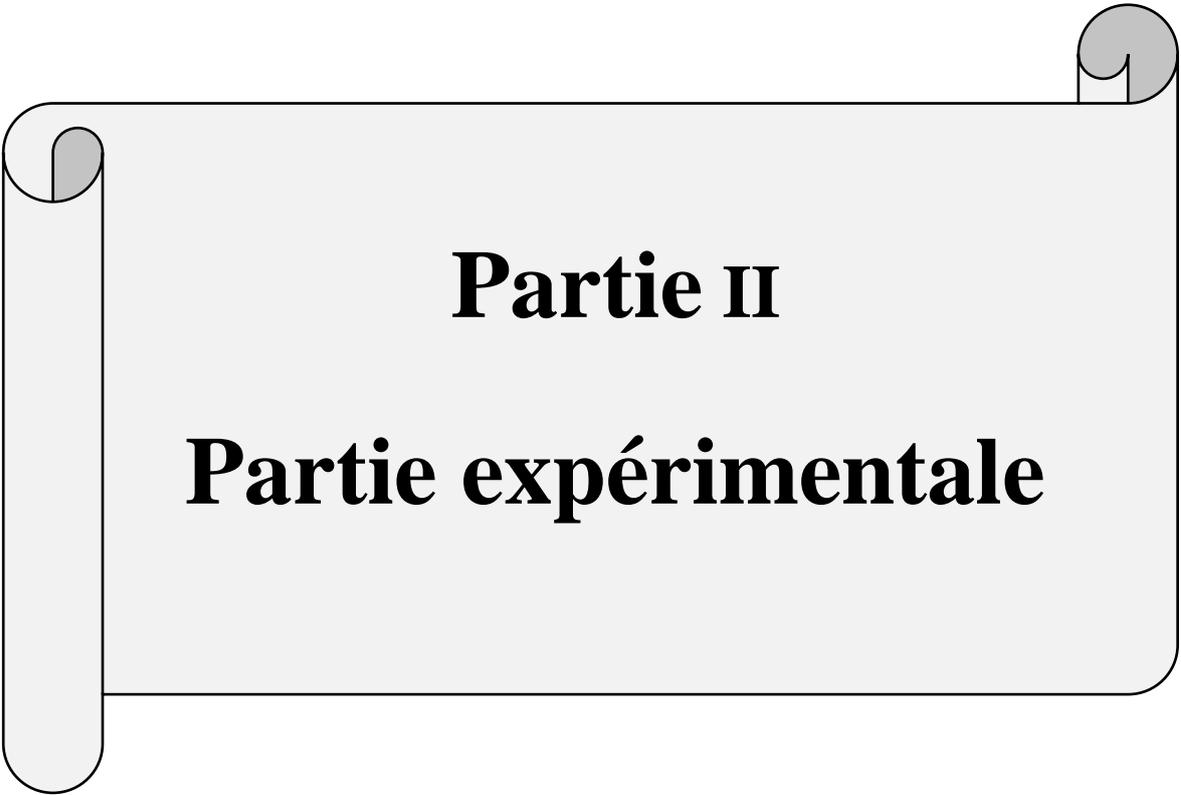
- Durcissement par précipitation dans une phase sursaturée (alliages d'aluminium, par exemple) ou par décomposition d'une phase métastable, obtenue par trempe (austénite des aciers, par exemple)
- Adoucissement d'une phase trop fragile obtenue par trempe (cas de la martensite des aciers au carbone) ;
- Relaxation des contraintes résiduelles après trempe, sans évolution structural.

## REFERANCE

[1] B.CHAMPIN, « Traitement Thermique ». Mars 1992. P 19.

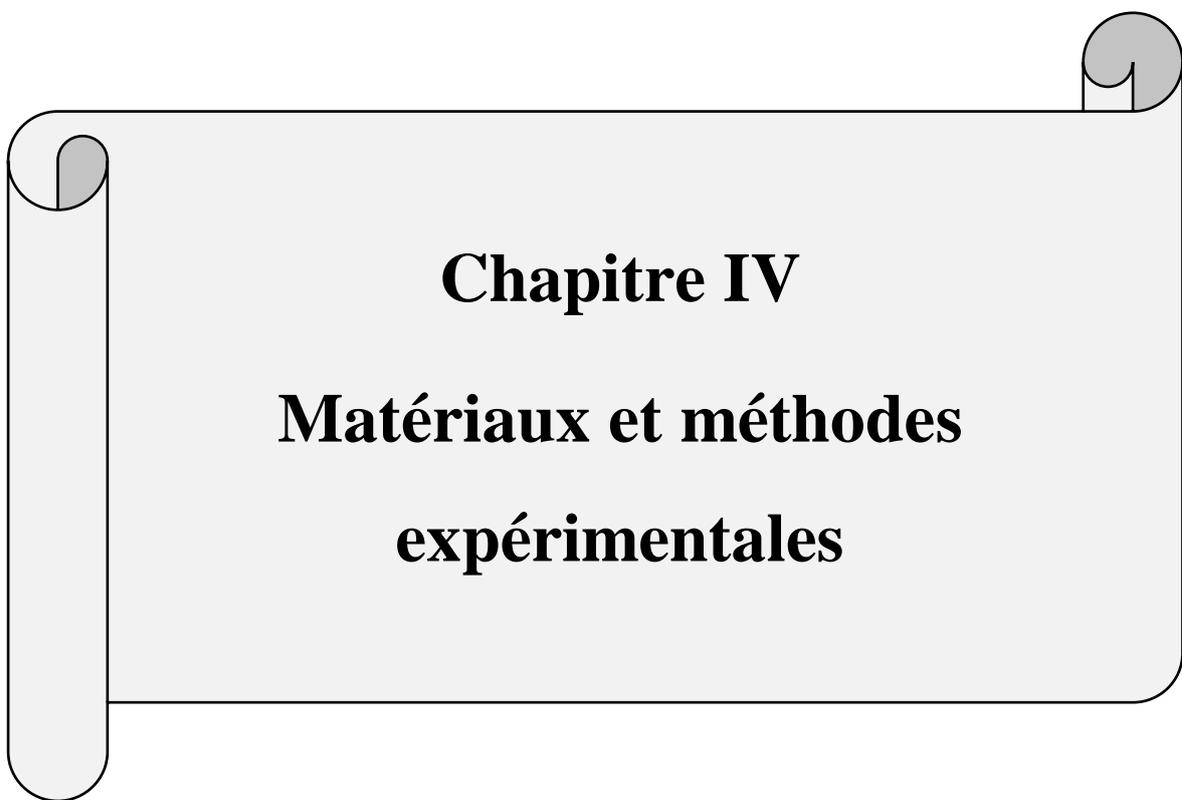
[2] R.TRICOT, « Matériaux et Techniques ». 1999. Vol 1-2. P 47.

[3] I.LAKHTINE, « Métallurgie et Traitements Thermiques des Métaux ». Edition Mir, Moscou 1996.



## **Partie II**

# **Partie expérimentale**



**Chapitre IV**  
**Matériaux et méthodes**  
**expérimentales**

### IV.1.Introduction :

L'élaboration d'un revêtement métallique quelle que soit sa nature sur un substrat est une manière de séparer ce substrat de son milieu extérieur et de le protéger contre les agressions qui risquent de le détériorer.

L'étude consiste à suivre le comportement des revêtements de nickel chimique sous l'effet des traitements thermiques, dont le but d'améliorer ces propriétés physico-chimiques.

Cette étude se résume dans la réalisation des revêtements de nickel chimique du type (Ni-P) dans le but d'optimiser les paramètres du bain de nickelage. Par la suite, la température et le temps ont été optimisés ; les pièces revêtues selon les conditions optimales (température, temps), ont été soumises à des traitements thermiques à des températures de (300 et 400 °C) pour un temps d'une heure.

### IV.2. Propriétés des produits utilisés :

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

**Tableau IV. 1:** Propriétés des produits utilisés.

Produits	Formule chimique	Poids moléculaire (g/mol)	Pureté (%)
La soude caustique	NaOH	40	98
Carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,99	99,5
Méta silicate de Sodium	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si	122,06	97
Phosphate Trisodique	Na <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P.6H <sub>2</sub> O	272,03	97
Acide chlorhydrique	HCl	58,44	100
Acide oxalique	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	126	98
Eaux oxygénée	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
Eaux distillée	H <sub>2</sub> O		

Sulfate de nickel	NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	262,85	98
Hypophosphite de sodium	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	105,99	99
Acétate de sodium	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	136,08	99,99
Tri-citrate de sodium	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	357,16	99
Acétate de plomb	Pb (CH <sub>3</sub> OO) <sub>2</sub>	379,33	-

### IV.3. Matériaux :

#### IV.3.1. Substrat utilisé :

Comme substrat, nous avons utilisé des plaques rectangulaires de dimensions (50×70×0.5) mm<sup>3</sup> de type d'acier ordinaire XC33. Sa composition chimique déterminée par analyse EDAX, est résumée dans le tableau IV .2.

**Tableau IV. 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

### IV.4. Procédures expérimentales :

#### IV.4.1. Traitement de surface :

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 : dégraissage ; décapage et polissage.

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.

- **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.

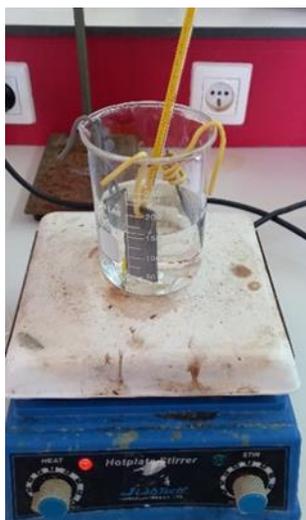
Les trois autres composants du bain contribuent aux dégraissages suivant différents mode d'action. Le carbonate de sodium joue le rôle de tensioactif, il abaisse la tension interfaciale de la pièce, assure son mouillage et facilite le décollement des salissures. L'ensemble des graisses

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.

- **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.
- **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 ( $C_2H_2O_4, 2H_2O$ )	25g/l
✓ Eaux oxygénée	35ml/l
✓ Eaux distillée	714ml/l
✓ Température	20°C
✓ Temps	20 min

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

**Décapage****Polissage****Figure IV. 1** : Etapes de préparation de surface du substrat.

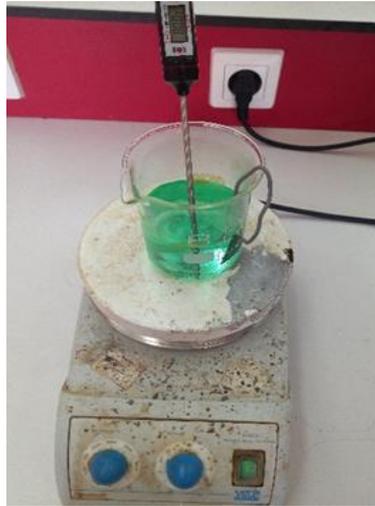
#### IV.4.2. Elaboration et caractérisations des revêtements :

##### IV. 4.2.1. Elaboration des dépôts de nickel chimique :

Le bain de nickelage chimique utilisé contient l'hypophosphite de sodium comme réducteur. L'ensemble des dépôts ont été élaborés dans un bain contenant la composition suivant :

✓ Sulfate de nickel ( $NiSO_4, 6H_2O$ )	20 g /l
✓ Hypophosphite de sodium ( $Na_2H_2PO_2, 6H_2O$ )	20g /l
✓ Acétate de sodium ( $C_2H_3NaO_2$ )	10 g/l
✓ Tri-citrate de sodium ( $C_6H_5Na_3O_7$ )	3.5 g/l
✓ Acétate de plomb ( $Pb(CH_3COO)_2$ )	$2.10^{-3}$ g/l

L'expérience a été menée dans l'intervalle de pH : 4-5 ajusté continuellement par l'ajout d'acide acétique. Le bain a été additionné de faibles quantités des sels de plomb ayant le rôle de stabilisateur. . La température d'élaboration des dépôts a été fixée à 80 °C. Par contre les durées de traitement ont été fixées à 30 et 60 minutes.

**Pièce non revêtue****Bain de nickelage chimique****Pièce revêtue****Figure IV. 2 : Nickelage chimique.**

#### **IV. 4.2.2. Traitement thermique après nickelage chimique :**

Dans le but d'améliorer les caractéristiques superficielles et le comportement vis-à-vis de la corrosion les dépôts de nickel chimique, les pièces revêtues ont subies des traitements thermiques de recuit pendant une heure à différentes températures (300 et 400 °C) puis on les refroidit dans le four. Les traitements thermiques ont été faits dans un four de type « ELTI » ST-CHAMOND-42402-France.



**Figure IV. 3 :** Dispositif utilisé pour les traitements thermiques (Four).

## **IV.5. Caractérisation des revêtements :**

### **IV.5.1. Caractérisation métallographique :**

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

#### **a) L'adhérence :**

Les tests d'adhérence ont été réalisés par des chocs thermiques. L'échantillon est maintenu à une température de 250°C pendant 1h puis subit une trempe dans de l'eau à la température ambiante. L'apparition de cloques est un signe de mauvaise adhérence.

#### **b) Mesure d'épaisseur :**

L'épaisseur des revêtements est une caractéristique essentielle lorsque le but recherché est la protection contre la corrosion. Très souvent, l'épaisseur du revêtement

détermine le coût de l'opération. Pour mesurer 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).



**Figure IV. 4 :** Schéma de montage de microscope optique (OM).

### c) Mesure de microdureté :

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 microdureté. La méthode utilisée est celle de VICKERS qui est l'une des plus précises méthodes pour la détermination de la microdureté 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 microdureté de VICKERS ( $H_v$ ) qui est donné par l'expression :

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

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



**Figure IV. 5 :** Dispositif utilisé pour la mesure de la microdureté.

#### **d) Microscopie électronique à balayage(MEB) :**

L'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB) nous a permis de suivre l'évolution de la microstructure des échantillons et permis aussi de définir la morphologie de la surface ainsi revêtue. Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque Philips et du type SEM 500, équipé d'un système d'analyse qui permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments présents dans la couche à analyser.

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point et ligne par ligne la surface de l'échantillon. Un microscope électronique à balayage (MEB) est constitué essentiellement (Fig. IV.6) [1] :

- D'une source d'électrons;
- D'une colonne maintenue sous vide secondaire ;
- D'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs ;
- D'un porte objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions ;

Les images obtenues en microscopie électronique à balayage sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés). Différents contrastes peuvent être observés, apportant des informations très variées sur l'échantillon, essentiellement sur son relief (contraste topographique résultant de l'émission des électrons secondaires), mais aussi sur la répartition des phases en présence (contraste de numéro atomique dit souvent contraste chimique à l'aide des électrons rétrodiffusés).

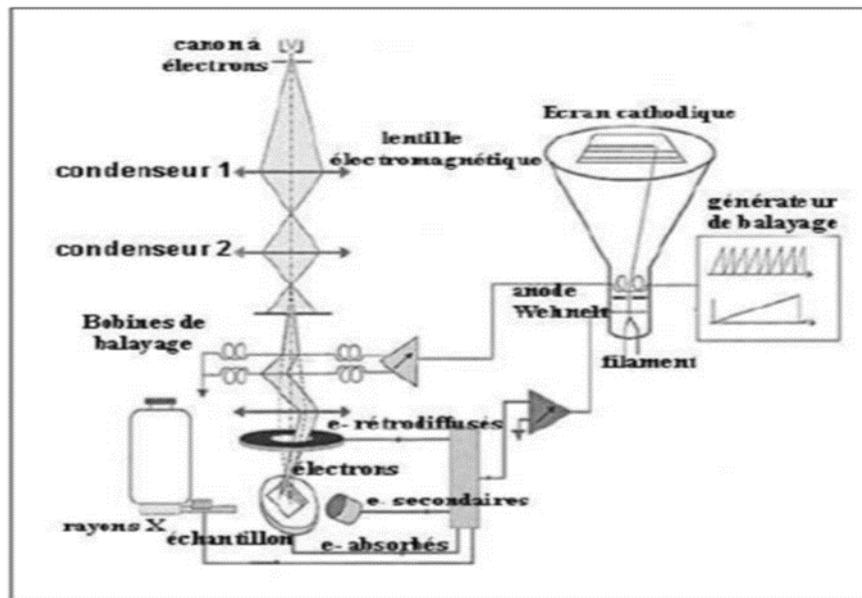


Figure IV. 6 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage. [1]

#### e) Diffraction des rayons X (DRX) :

- *Principe :*

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsqu'un faisceau de rayon X (l'onde électromagnétique) tombe sur un matériau. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

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

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

$d$  : distance de deux plans réticulaires.

$\theta$  : 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. [2]

- ***Exploitation des diffractogrammes.***

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude de diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales de l'échantillon telles que les structures cristallines des différentes phases, la présence des précipités ...etc.

## **IV.6. Caractérisation vis- à -vis de la corrosion :**

### **IV.6.1. Suivie du potentiel d'abandon en fonction du temps :**

Avant de se stabiliser 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 formation 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. [3]

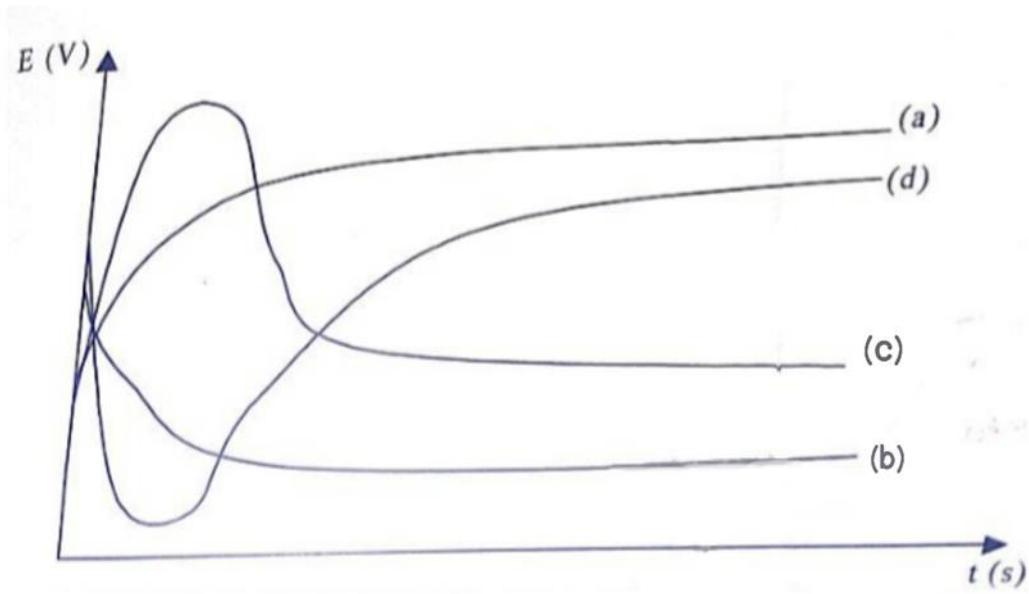


Figure IV. 7 : Différent variation du potentiel de corrosion. [3]

#### IV.6.2. Dispositif expérimental :

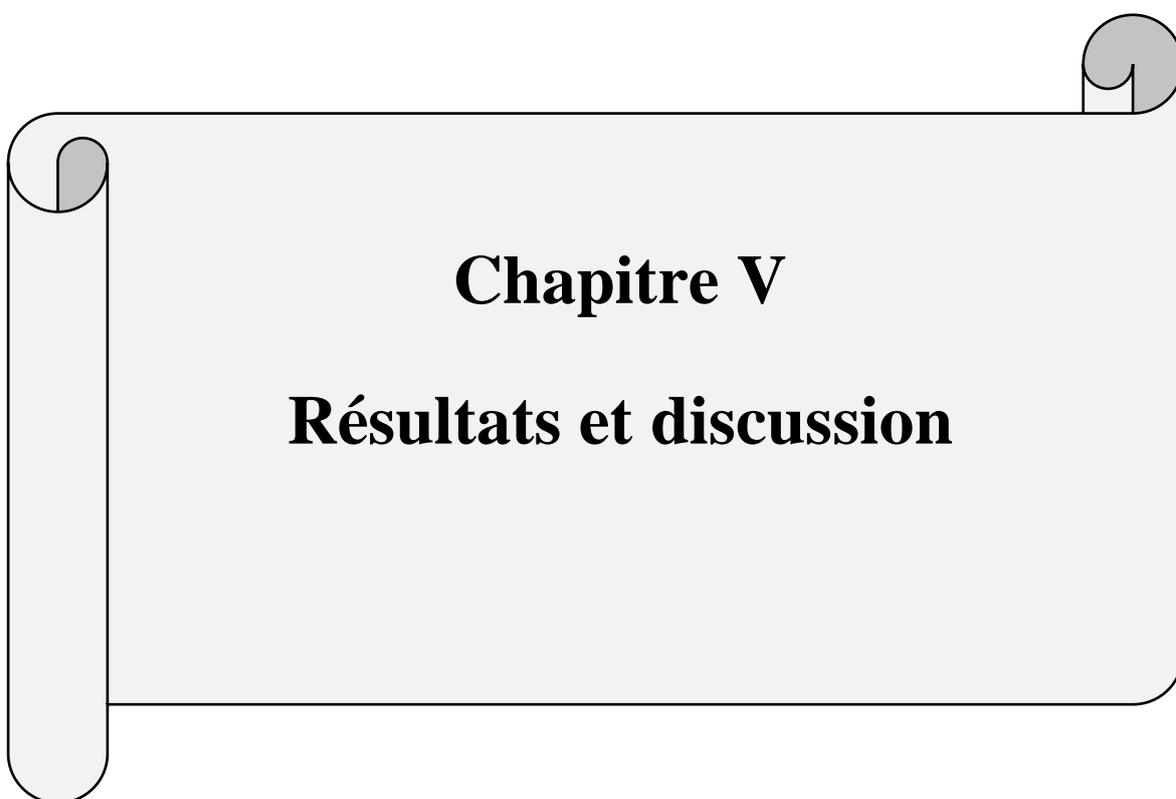
##### a) Potentiostat :

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.

## REFERANCE

- [1] Mafouana, R.R., Elaboration des matériaux à bande interdite photonique, 2006, Strasbourg 1.
- [2] Marmi Hayat "Élaboration et Caractérisation des dépôts composites Ni-Co par Voie Electrolytique "« Mémoire magister, université –M.Khider –Biskra ,23-06-2008.
- [3] 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



## **Chapitre V**

### **Résultats et discussion**

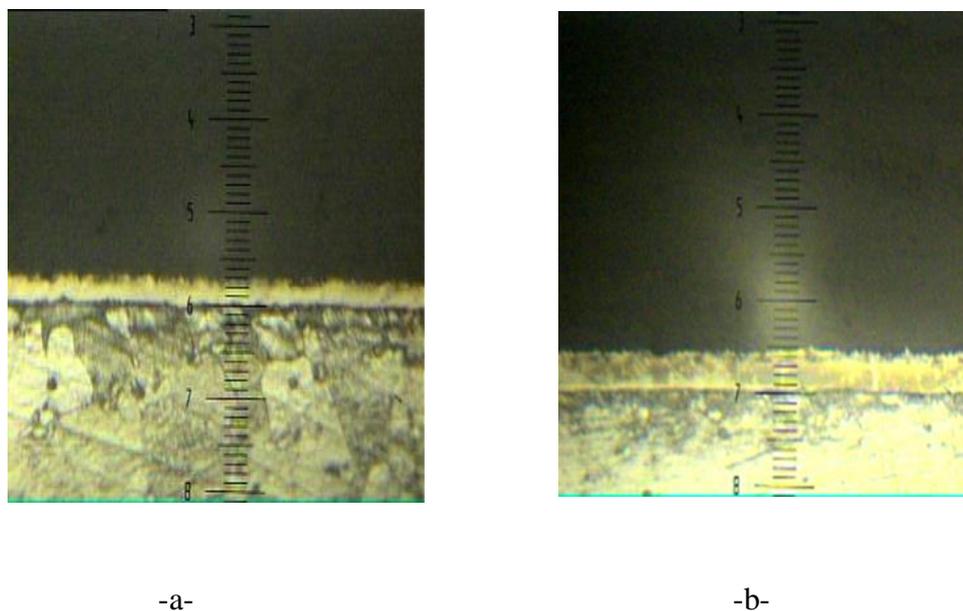
Dans cette partie d'étude, on expose en premier lieu les résultats concernant les dépôts chimiques de Ni-P élaborés seulement fonction de deux paramètres qui sont le temps de traitements et la température du bain, puis les résultats correspondant à l'effet des traitements thermiques sur la dureté ; morphologique et les propriétés électrochimiques des dépôts Ni-P.

Les différents résultats relatifs à cette étude sont exprimés en trois grands volets : métallographiques, microstructuraux, puis électrochimiques.

## V.1. Caractérisation métallographique des revêtements nickel- phosphore :

### V.1.1. Epaisseur et adhérence :

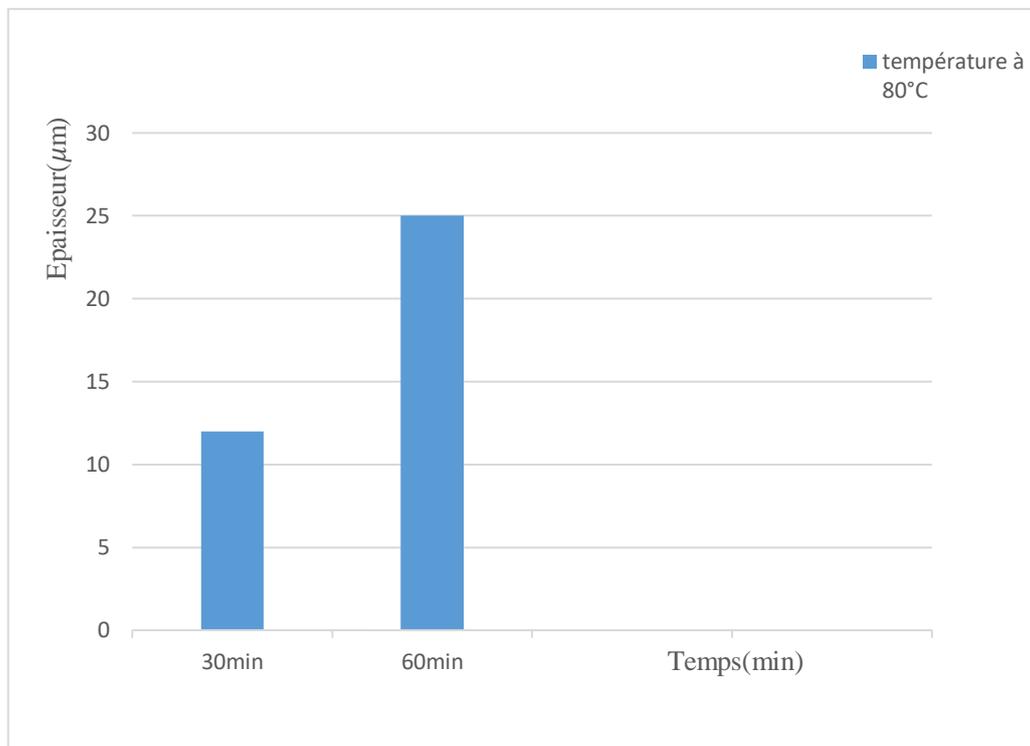
Les tests aux chocs thermiques, confirment que les dépôts élaborés dans ce cas ont une bonne adhérence à leurs substrats. Les coupes métallographiques effectuées sur l'ensemble des échantillons montrent une bonne uniformité des revêtements obtenus. Un exemple est illustré sur la figure V.1.



**Figure V. 1:** Coupe métallographique d'un dépôt de Ni-P obtenu à 80°C :

a) 30 min b) 60 min (Grossissement 200X).

Les résultats relatifs aux variations de l'épaisseur en fonction du temps et de la température de traitement sont résumés dans l'histogramme de la figure V.2. Il est à constater que l'épaisseur augmente avec le temps de traitement pour l'ensemble des dépôts réalisés.

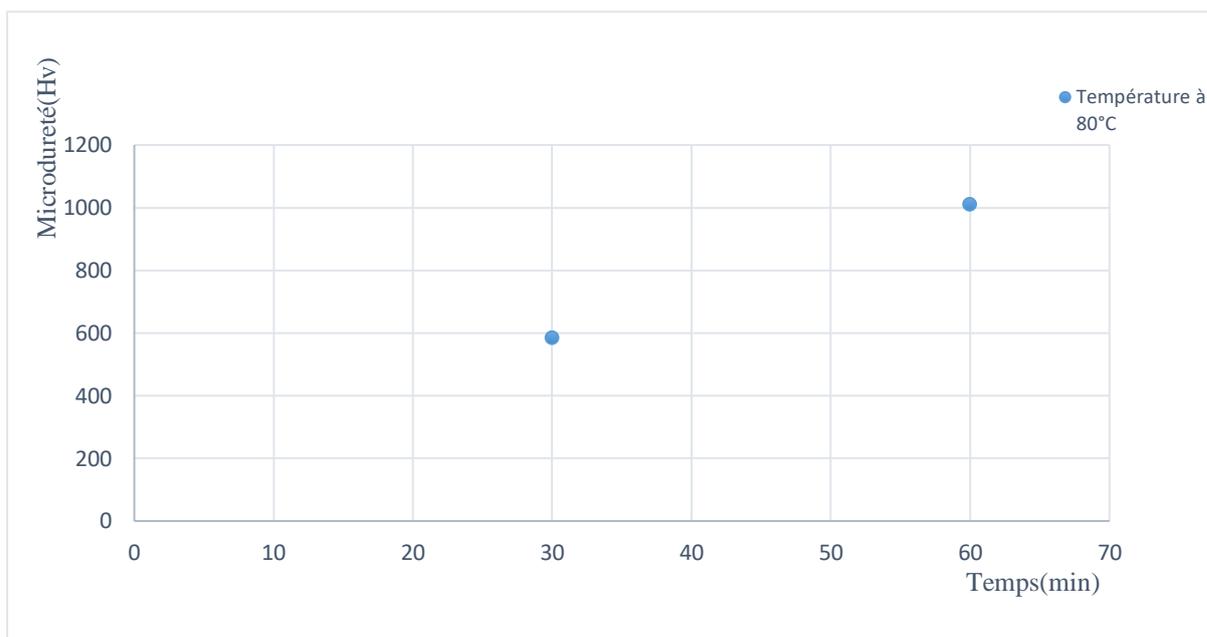


**Figure V. 2 :** Evolution de l'épaisseur des dépôts de nickel chimique.

Pour la même température, l'augmentation du temps de traitement fait croître la valeur de l'épaisseur du dépôt. Cet aspect fait ressortir l'effet de la température sur la cinétique de réduction. En effet, le maximum en épaisseur est atteint à 80°C à un temps de 60 minutes environs 25μm.

### V.1.2. Microdureté :

Les résultats relatifs aux valeurs des microduretés des revêtements de nickel sont résumés sur la courbe de la figure V.3.



**Figure V. 3 :** Evolution de la microdureté des dépôts de nickel chimique.

Les revêtements élaborés à 80°C présentent des microduretés qui croissent en fonction du temps de traitements. Autrement, plus l'épaisseur augmente plus la microdureté augmente.

Il est à noter que le maximum des microduretés est obtenu pour les dépôts élaborés à 80°C principalement pour un temps de traitement de 60 minutes.

L'ensemble des résultats obtenus en termes d'épaisseurs et de microduretés sont résumés dans le tableau V.1.

**Tableau V. 1 :** valeurs des épaisseurs et des microduretés en fonction de La température et du temps de traitement.

Température (°C)	Temps (min)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Microdureté ( $H_v$ )
80	30	12	585
	60	25	1010

## V.2. Influence des traitements thermiques sur les dépôts Ni-P :

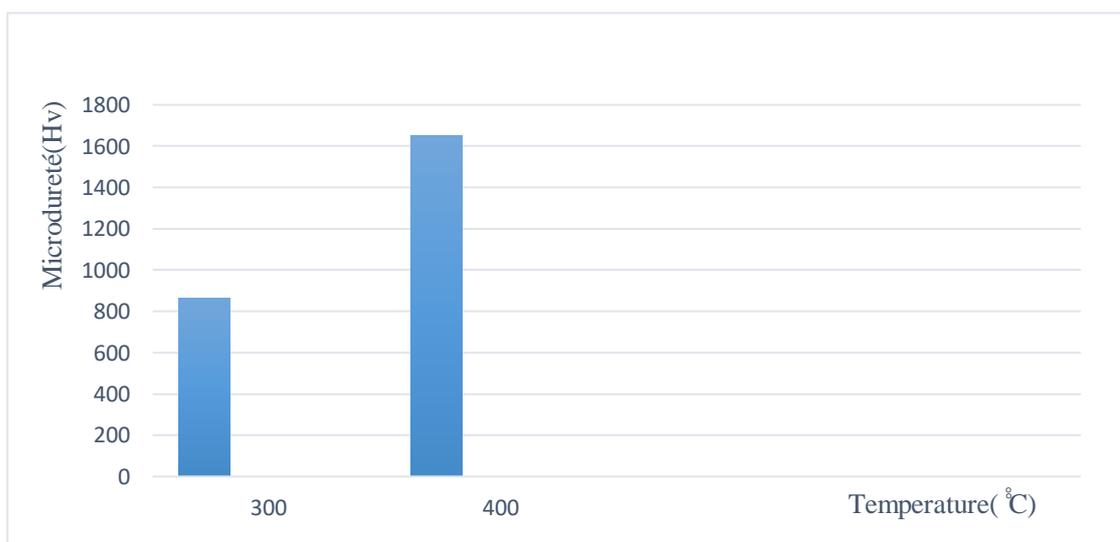
Sur les dépôts élaborés de Ni-P dans les conditions optimal (80 °C et 60 min), ils ont été procédé à des traitements thermiques de recuit pendant une heure aux températures de 300 et 400 °C dont le but d'améliorer ses propriétés métallographique et électrochimique.

L'ensemble des résultats obtenus en termes de microduretés sont résumés dans le tableau V.2.

**Tableau V. 2 :** valeurs des microduretés en fonction de La température et du temps de traitement thermiques.

Température (°C)	Temps (min)	Température T.T (°C)	Microdureté (H <sub>v</sub> )
80	60	300	865
		400	1652

Les résultats des microduretés des dépôts obtenus après traitements thermiques aux températures de 300 et 400 °C sont résumés sur la figure V.4.



**Figure V. 4 :** Variation de la microdureté en fonction de la température des traitements thermiques.

D'après les résultats obtenus les revêtements chimiques de nickel présentent une microdureté importante immédiatement après un traitement thermique. Une augmentation significative de la dureté de 865HV à 1652HV a été observée lorsque le traitement thermique a été modifié de 300 à 400 °C ; cette augmentation de la dureté était associée à un changement structurel du revêtement qui a été confirmé par des analyses DRX.

On observe que les dépôts traités à la température de 300 °C, la microdureté varie de peu. En revanche à la température de 400 °C, la microdureté atteint son maximum de 1652 Hv.

L'augmentation de la microdureté est attribuée aux fines cristallines du nickel et à une phase dure intermétallique Ni<sub>3</sub>P, qui précipite pendant la cristallisation des dépôts sous l'effet des traitements thermiques.

Sur la base des résultats expérimentaux, on peut conclure que les revêtements au nickel-phosphore autocatalytique traités thermiquement ont une microdureté plus élevée que les revêtements au nickel-phosphore autocatalytique non traités thermiquement.

### **V.3. Caractérisation microstructurale et morphologie des revêtements Ni-P :**

Dans le but d'étudier la microstructure et la morphologie des surfaces des dépôts de (Ni-P) à l'état brut, nous avons effectués des examens au MEB et des analyses DRX.

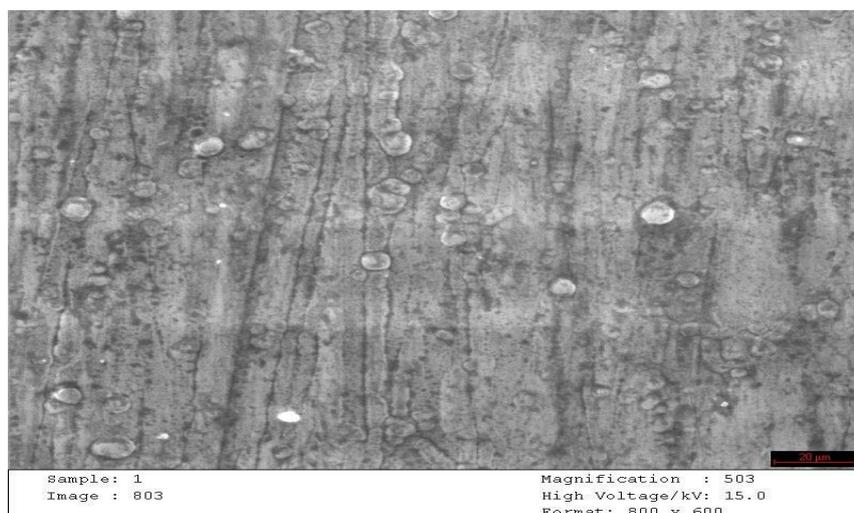
#### **V.3.1. Avant traitement thermique :**

##### **➤ Morphologie et examen au MEB :**

Les résultats obtenus après observation au MEB des dépôts de nickel, sont présentés sur la figure V.5.

Les examens superficiels au microscope électronique à balayage (MEB) confirment l'uniformité du recouvrement de la surface par le dépôt nickel-phosphore. La surface semble plus lisse et d'une structure plus fine, la présence d'une certaine microporosité reste

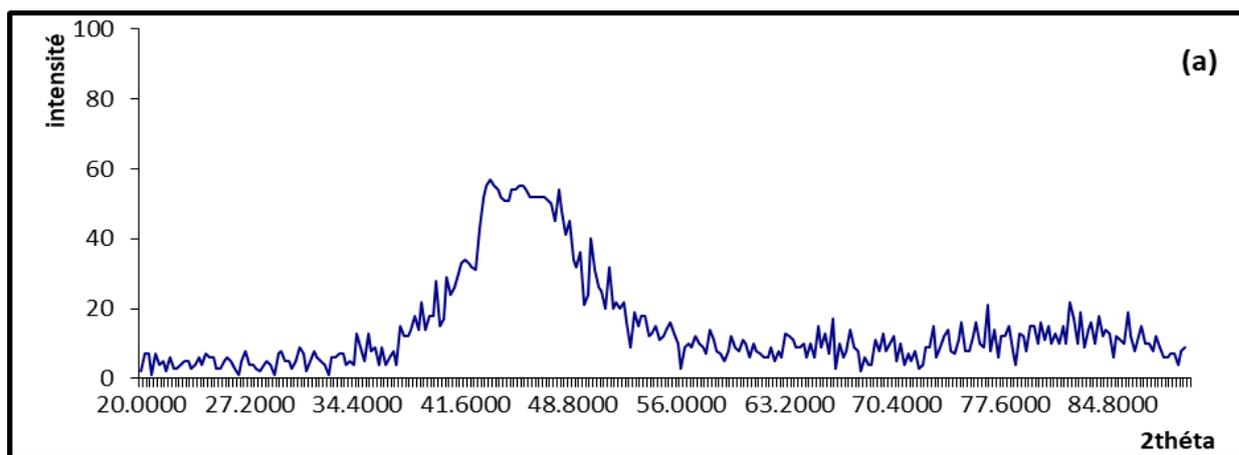
apparente bien que sa taille soit faible. Le meilleur aspect est obtenu pour la température de 80 °C et un temps de traitement de 60 min.



**Figure V. 5 :** Examens micrographiques au MEB d'un dépôt Ni-P : (à 80 °C et 60 min).

➤ **Analyse DRX :**

La figure V.6 présente le spectre de diffraction de rayon X d'un dépôts élaborés à 80 °C et un temps de traitement de 60 min. La longueur d'onde utilisée est la  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1.541 \text{ \AA}$ ).



**Figure V. 6 :** Diagramme de diffraction des rayons X d'un dépôt Ni-P (80°C ; 60min).

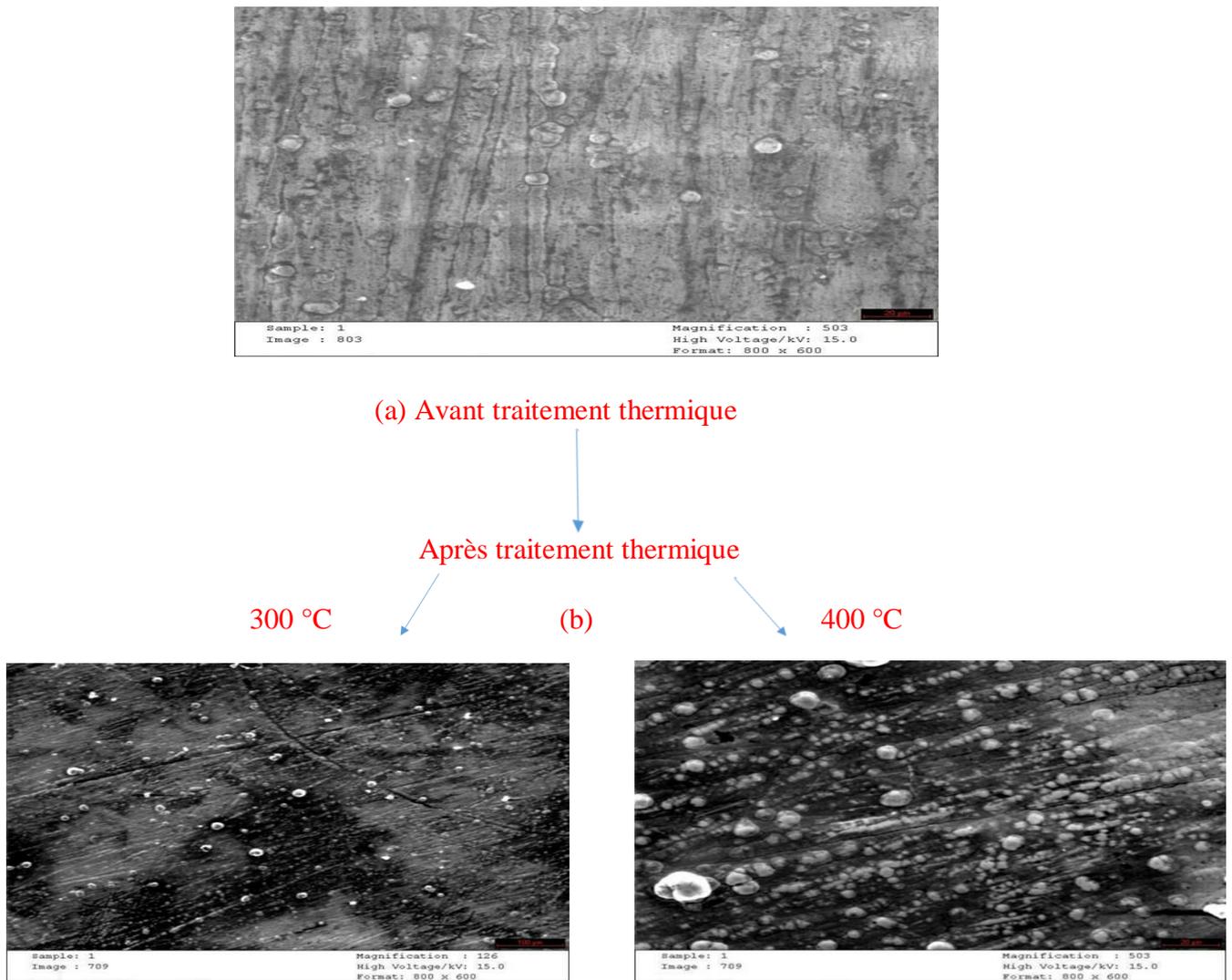
Le cliché de diffraction de rayon X réalisé sur les dépôts Ni-P élaborés dans les conditions optimal à 80°C et un temps de traitement de 60 min (FigureV.6) identifie une structure amorphe, qui sur le diffractogramme se caractérise par un seul pic très large, qui correspond à la diffraction du plan (111) de la phase cubique face centré (CFC) du nickel.

### **V.3.2. Après traitement thermique :**

De manière à étudier plus précisément l'effet des traitements thermiques sur les changements microstructuraux et la morphologie des surfaces des dépôts de Ni-P, nous avons effectué des observations au MEB et des analyses DRX sur des dépôts traités à (300°C et 400°C) après une heure de traitement.

#### **➤ Morphologie et examen au MEB :**

Les observations réalisées au MEB des dépôts de Ni-P traités à 300 °C et 400 °C pendant une heure sont présentées sur la figure V.7.



**Figure V. 7 :** Observations micrographiques des dépôts Ni-P : avant (a) et après (b) traitements thermiques.

Ces micrographies montrent que les traitements thermiques effectués à la température de 300 C° ont une influence minimale sur la morphologie des dépôts étudiés par rapport aux dépôts non traités. Cependant, il semble que le traitement thermique d'une heure à 400 °C ait un effet remarquable, les surfaces des dépôts présentent un grossissement des grains et une augmentation des quantités de nodules.

➤ **Analyse DRX :**

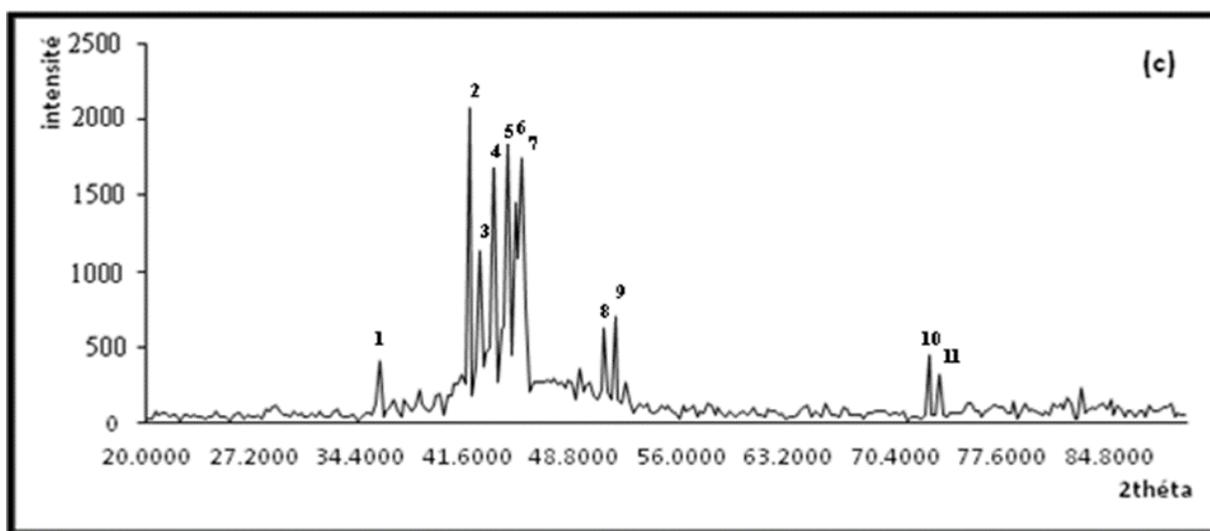
Les diffractogrammes relatifs aux dépôts Ni-P traités à 300 °C et 400 °C sont présentés aux figures (V.8). Les distances réticulaires  $d_{hkl}$  et l'indexation de chaque pic sont résumés en annexe.

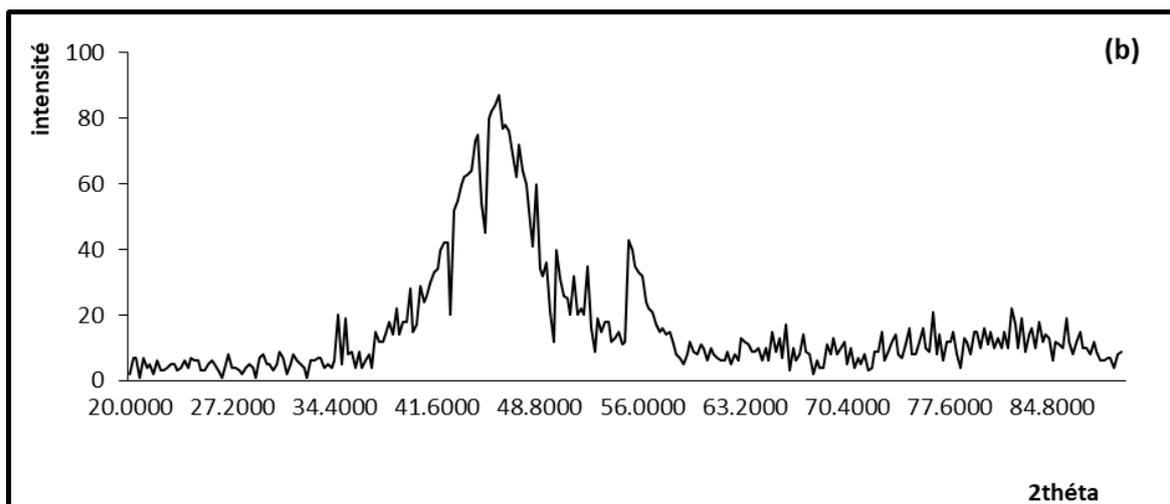
Pour l'ensemble des dépôts les diffractogrammes réalisés montrent qu'un traitement thermique à 300 °C, a une petite influence sur la microstructure des dépôts ; très peu de changements sont observés sur les diffractogrammes des dépôts.

Lors du traitement thermique à 400 °C, on observe sur les diffractogrammes des dépôts l'apparition de nouveaux pics. Ceci justifie la signature de la formation des phases cristallines, ce qui explique la transformation des structures amorphes des dépôts à une structure complètement cristalline.

L'indexation des pics de diffraction des rayons X pour les dépôts se cristallise dans la phase cubique face centrée (CFC) du nickel (Ni) ainsi qu'une phase tétragonale de phosphure de nickel ( $Ni_3P$ ). Un grand nombre de raies observées sont attribuées à la phase  $Ni_3P$ .

Le raffinement des raies a permis de déterminer les paramètres de maille de la phase (CFC) de Ni et de la phase tétragonale de  $Ni_3P$  ainsi formée. Le paramètre de la phase (CFC) est estimé à ( $a = 0.356$  nm). Pour la phase tétragonale de  $Ni_3P$ , on obtient des valeurs de paramètre de ( $a = b = 0.895$  nm et  $c = 0.438$  nm).





**Figure V. 8 :** Les diffractogrammes des dépôts Ni-P après un traitement thermique à (b) 300°C et (c) 400 °C.

#### V.4. Comportement Vis-à-vis de la corrosion :

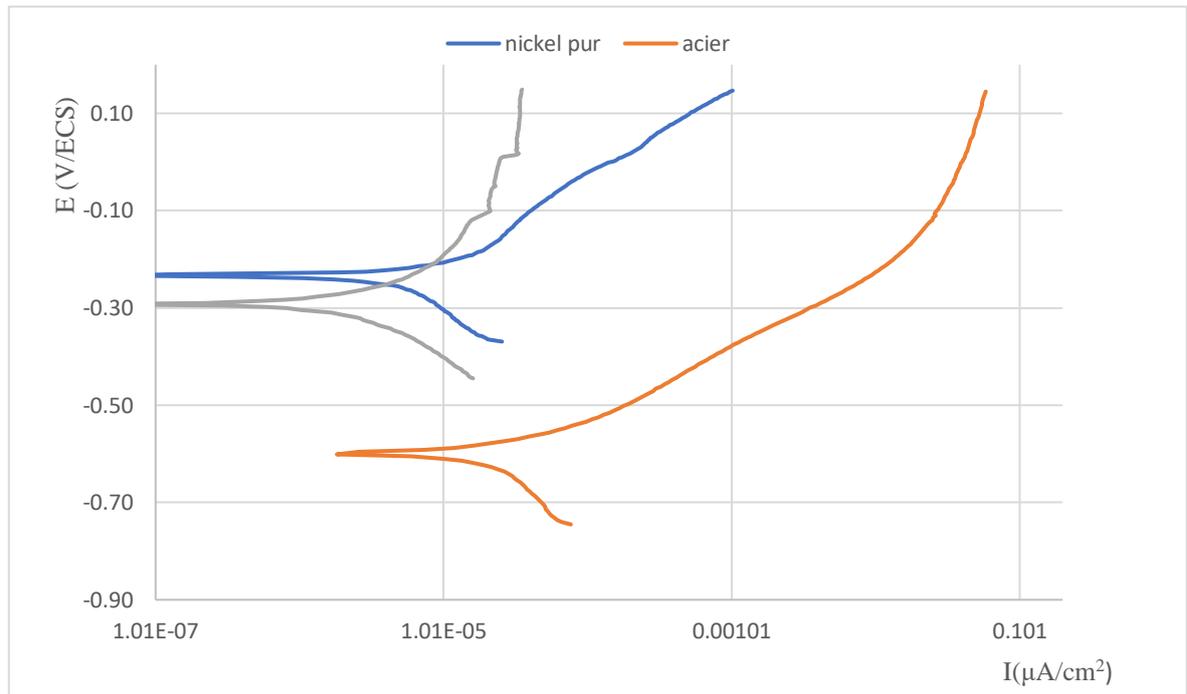
L'étude du comportement à la corrosion a été menée dans le milieu NaCl 30 g/l aéré. Les techniques utilisées à cet effet sont le suivi des potentiels d'abandon en fonction du temps ( $E=f(t)$ ) et les tracés des courbes de polarisation ( $I = f(E)$ ). Ces deux expériences ont été faites sur les dépôts chimiques élaborés avant et après traitements thermiques ; pour permettre de mieux étudier l'effets de ce dernier sur ces propriétés.

##### V.4.1 .Avant traitements thermiques :

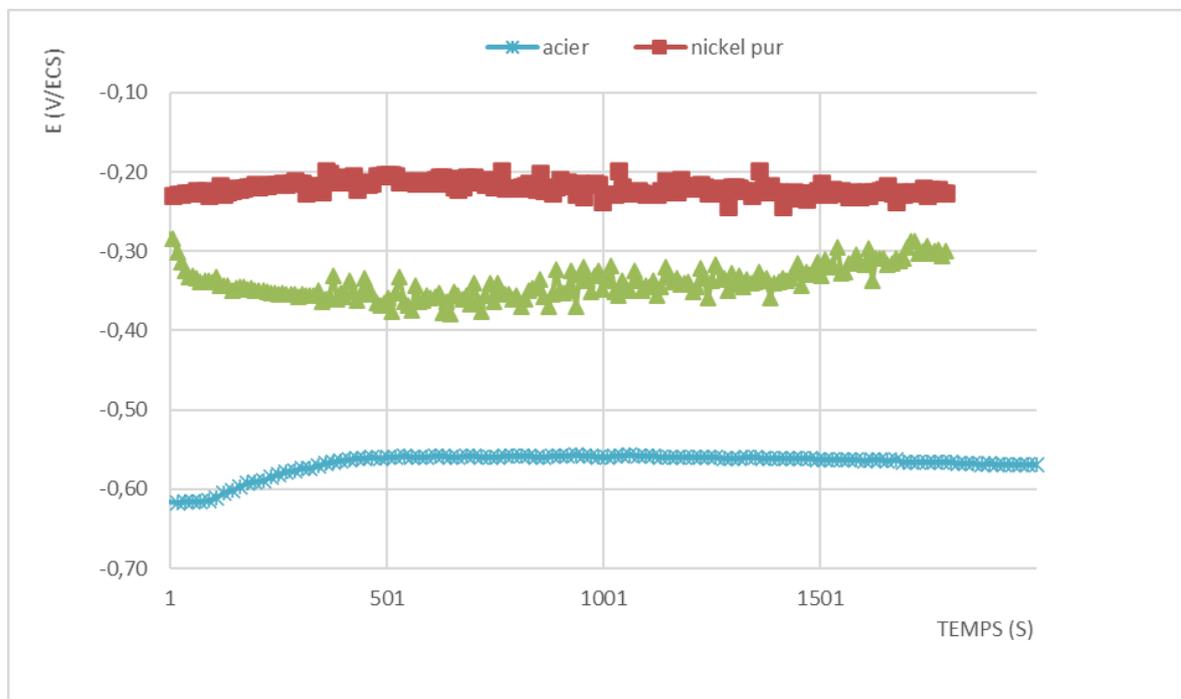
Avant tout, il est important d'exposer les résultats relatifs au comportement de l'acier. Ceci permet de les considérer comme référence dans l'appréciation de la résistance à la corrosion des dépôts testés. Du point de vue potentiel, l'équilibre de l'acier dans la solution de travail, s'établit vers (- 615 mV) par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS), alors que la densité de courant relevée de la courbe  $E = f(\log i)$  est de 22  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Il est à remarquer que les potentiels d'abandon des dépôts chimiques sont situés entre le potentiel de l'acier (- 615 mV) et celui de nickel pur (- 248 mV). Il est clair que l'application d'un dépôt chimique de nickel améliore le comportement de l'acier par l'anoblissement de

son potentiel et une forte diminution de la densité de courant de corrosion. Comme le montre les courbes potentiel-temps et intensité-potential des figures V.9, et V.10.



**Figure V. 9 :** Courbe intensité-potential relatives aux revêtements de nickel élaboré à (80°C, 60 min).



**Figure V. 10 :** Courbes  $E = f(t)$  illustrant relatives aux revêtements de nickel élaboré à (80°C, 60 min).

L'analyse de ses résultats, montre que les dépôts de nickel présentent pratiquement 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.

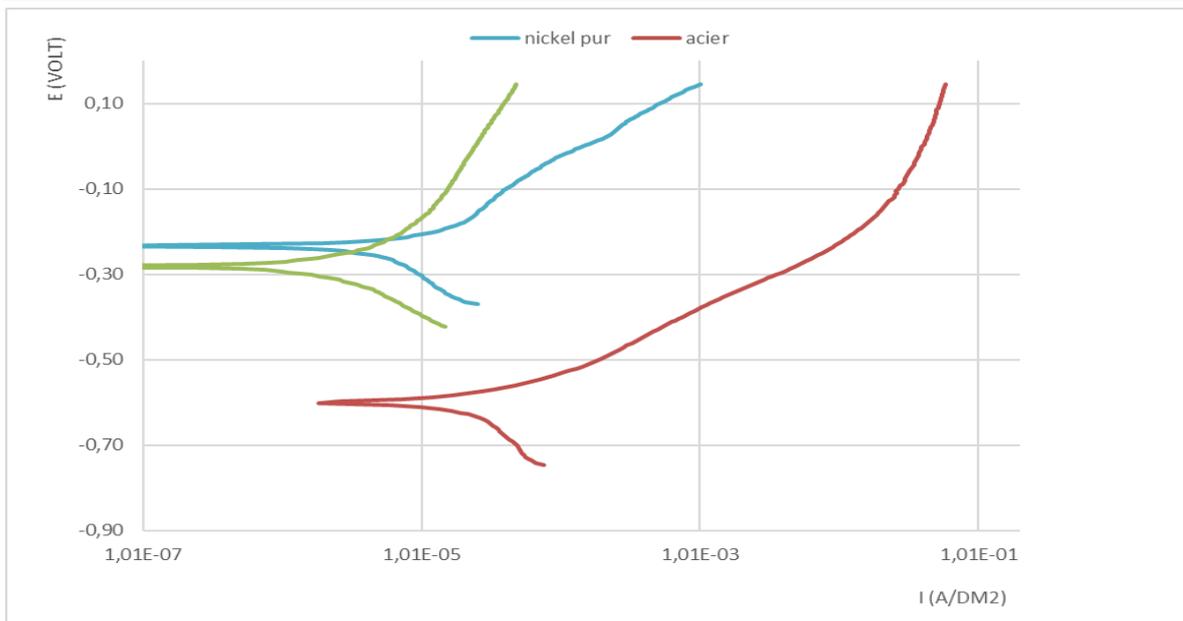
En effet, les revêtements élaborés présentent des potentiels de corrosion proches de celui de nickel pur ( $-256\text{mV}/\text{ECS}$ ), avec des densités de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) plus faibles ( $0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), cela peut être due à l'augmentation du taux de phosphore dans les revêtements Ni-P, améliore le comportement vis-à-vis la corrosion. Autrement dit, les structures amorphes présentent de meilleure résistance à la corrosion.

#### V.4.2. Après traitements thermiques :

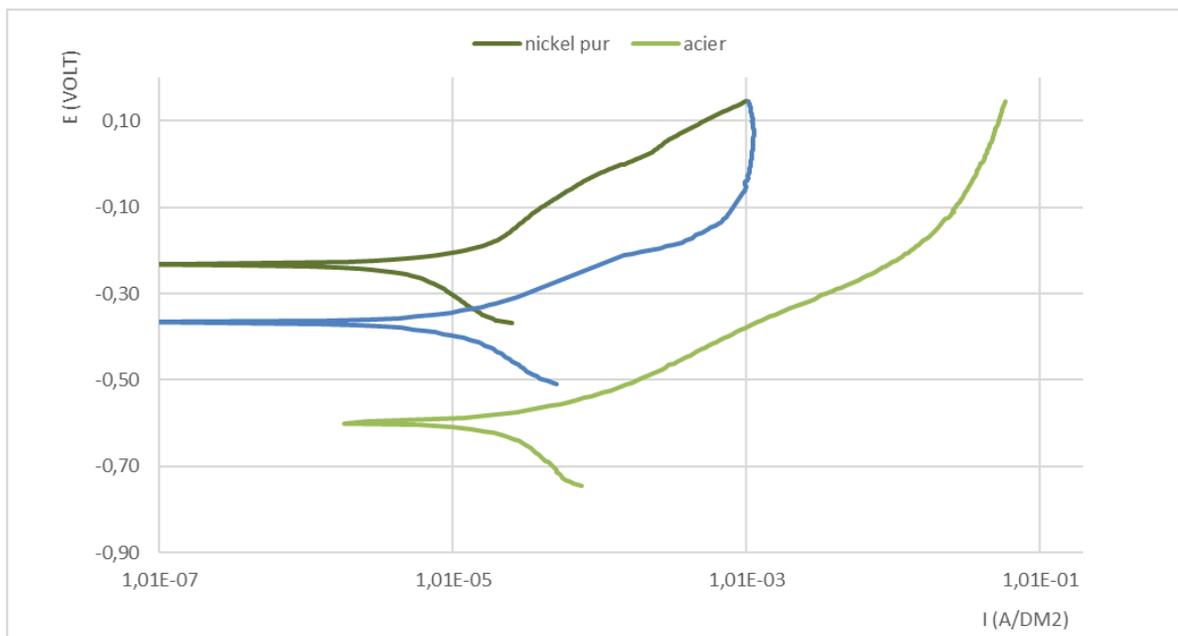
Les résultats obtenus pour les dépôts de nickel en fonction de températures des traitements thermiques sont portés sur le tableau V.3. Les résultats graphiques sont résumés sur la figure V.11.

**Tableau V. 3 :** Valeurs des potentiels et des densités de courant de corrosion obtenus avec les dépôts Ni-P traités à différentes températures.

Type de bain	Température (°C)	Temps (mn)	T.T (°C)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	E (V/ECS)
Bain chimique	80 °C	60	300	1	-0.288
			400	7	- 0.361



**Figure V. 11:** Courbe intensité-potential relatives aux revêtements de Ni-P après traitement thermique à 300°C.



**Figure V. 12 :** Courbe intensité-potential relatives aux revêtements de Ni-P après traitement thermique à 400°C.

L'analyse profonde des résultats graphiques ; montrent une variation au comportement après traitements thermiques. Les valeurs des densités de courant de corrosion ainsi que leur potentiel sont toujours inférieures à celui de l'acier.

D'après les résultats enregistrés après un traitement thermique à 300°C, il a été remarqué pour les dépôts, que leur densité de courant de corrosion est du même ordre de grandeur en plus l'anoblissement de son potentiel.

Après des traitements thermiques dont la température de traitement est de 400°C, on observe un comportement sensible des revêtements. Une diminution du potentiel et une augmentation de la densité de courant est enregistré .Cette variation et remarquée surtout après un traitement thermique à 400 °C, cette variation attribuée ici à la cristallisation des phases présentent et à la précipitation de phosphure de nickel ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ) cette nouvelle phase qui précipite forme des sites pour une début de corrosion intergranulaire.



# **Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERAL

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet des traitements thermiques sur les dépôts de Nickel chimique obtenus par emploi d'hypophosphite de sodium. Ce procédé pratiqué sans utilisation de source extérieur de courant, et permet la réalisation des dépôts d'alliage Nickel-phosphore est très répandu industriellement.

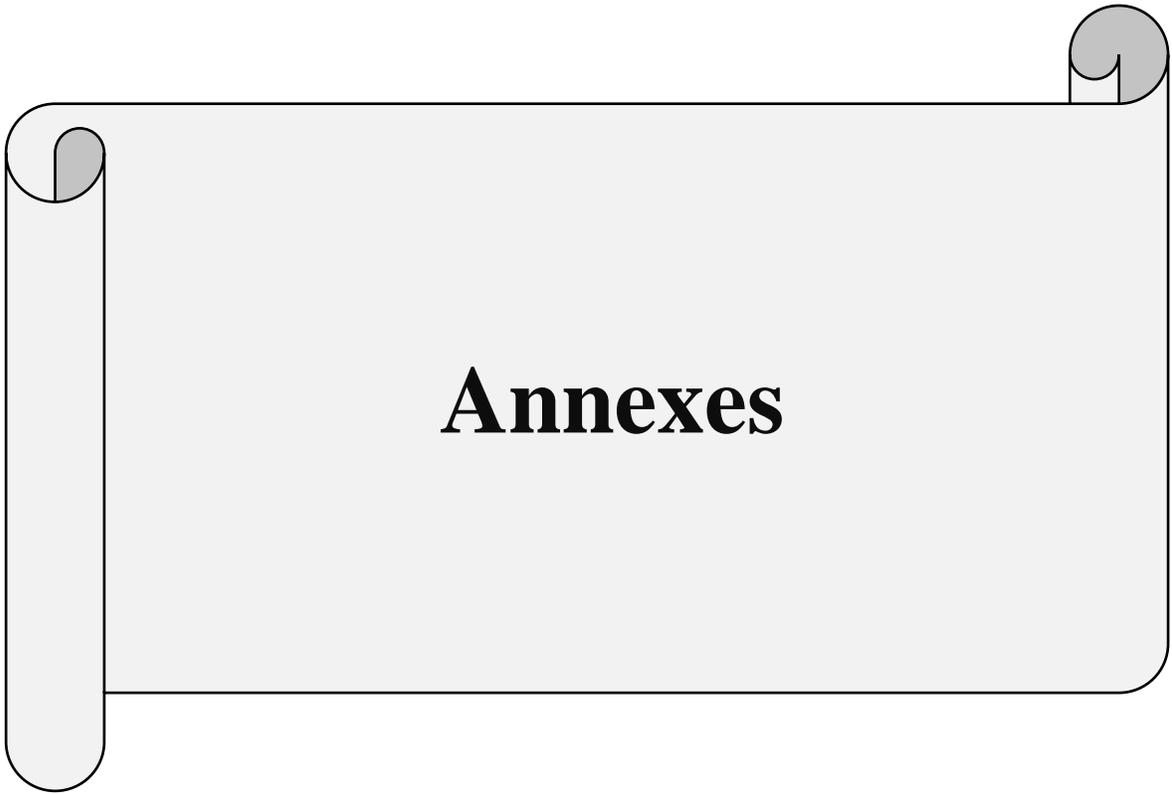
L'objet initialement visé étant l'amélioration des qualités des revêtements et principalement à la corrosion et la dureté.

Une température de 80°C et deux durées de travail (30 et 60 min) ont été considérées lors de la première partie de cette étude. A l'issue, les échantillons choisis pour les traitements thermiques sont eux correspondant aux conditions optimales au traitement de Nickelage de 80°C et 60minutes. Ces derniers traitements ont été réalisés aux températures de 300 et 400°C.

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

- Les dépôts élaborés sont adhérents et uniformes. Pour une température constante, l'épaisseur augmente avec le temps du traitement ; le maximum atteint de cette grandeur étant de 25  $\mu\text{m}$ .
- La microdureté augmente avec le temps de traitement ; elle marque son maximum à 80°C et 60 minutes.
- Les traitements thermiques améliorent les valeurs des microdurtés et le comportement électrochimique. En effet à 400°C, la microdureté touche son maximum de 1652  $H_v$ , alors qu'à 300 °C la résistance à la corrosion s'améliore.
- Les résultats DRX ont indiqué que les dépôts Ni-P était de structure amorphe ; un traitement thermique à 400°C fait passer la microstructure de la matrice Ni-P amorphe a une structure cristalline et la formation d'une phase Ni<sub>3</sub>P ; ce qu'explique l'augmentation de la microdurte.
- On conclusion on peut observer que les traitements thermiques améliorent les propriétés physiques ; microstructurales et électrochimiques des dépôts Ni-P.

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 traitement thermique.



# **Annexes**

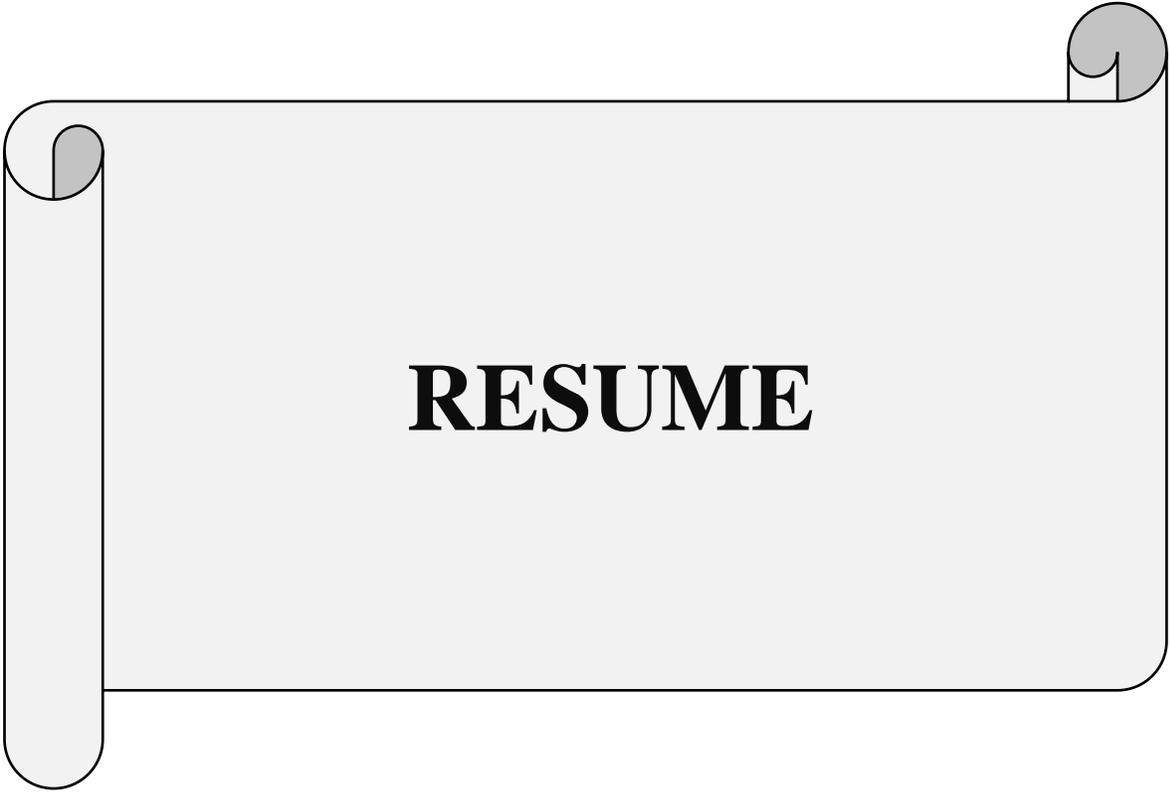
➤ **Indexation des raies pour le dépôt traité à 400 °C**

Les distances réticulaires  $d_{hkl}$  de chaque pic ont été calculées en utilisant la loi de **BRAGG** :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \leftrightarrow d_{hkl} = n\lambda / 2\sin\theta \quad (n=1 ; \lambda= 1.541 \text{ \AA})$$

L'indexation des pics permet d'identifier les différentes raies observées :

<i>Après un T.T à 400°C</i>				
<b>pic</b>	<b>(hkl)</b>	<b>2théta</b>	<b><math>d_{hkl}</math></b>	<b>phase</b>
1	(013)	35.6	2.522	Ni <sub>3</sub> P
2	(231)	41.6	2.170	Ni <sub>3</sub> P
3	(330)	42.32	2.137	Ni <sub>3</sub> P
4	(112)	43.28	2.090	Ni <sub>3</sub> P
5	(111)	44.24	2.046	Ni
6	(141)	44.72	2.027	Ni <sub>3</sub> P
7	(222)	45.20	2.006	Ni <sub>3</sub> P
8	(200)	50.72	1.800	Ni
9	(132)	51.44	1.777	Ni <sub>3</sub> P
10	(233)	72.56	1.302	Ni <sub>3</sub> P
11	(220)	73.28	1.291	Ni



**RESUME**

## **RESUME**

L'objectif de ce travail est l'élaboration des revêtements chimiques de nickel sur acier A33, et d'étudier l'effet des traitements thermiques sur ses dépôts, dans le but d'améliorer ses propriétés physico-chimiques principalement la dureté et la résistance à la corrosion. Après élaboration des revêtements chimiques de nickel et l'application des traitements thermiques, des analyses métallographiques et microstructurales ont été réalisées. Les échantillons ont subi 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 :** Nickel, dépôt chimique, nickelage chimique, traitement thermique, corrosion.

## **ABSTRACT**

The aim of this work consists to elaborate Nickel alloys on steel substratum by electroless procedure, and to study the effect of heat treatment on nickel alloys with an aim of improving its hardness and corrosion resistance. The various layers obtained before end after heating treatment were characterized optical microscopy and scanning electronic microscopy with EDAX, diffraction of X ray and by the measure of corrosion resistance in 30 g/l NaCl aerated solution.

**Keywords:** Nickel, electroless plating, alloy deposit, corrosion.

## **ملخص:**

الهدف من هذا العمل يتمثل في الحصول على تغليفات من سبائك النيكل، على عينات حديدية بطريقة كيميائية، ودراسة تأثير المعالجة الحرارية على هذه التغليفات و ذلك من اجل تحسين خصائصها الفيزيو-كيميائية خاصة صلابتها و كذا مقاومتها لتآكل.

مختلف السبائك المعالجة والغير المعالجة حراريا تم فحصها بواسطة المجهر الضوئي والمجهر الالكتروني وانعكاسات وكذلك باستعمال تقنيات الكتر وكيميائية بهدف قياس مقاومة التآكل في وسط ملحي مهوى اشعة X .

**مفاتيح:** النيكل، المغلفات الكيميائية، التآكل، الكتر وكيميائية .