



Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd
Faculté de Technologie
Département de Mécanique



Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de :
Docteur en Sciences en Génie Mécanique
Option : Sciences des matériaux

Sous le Thème :

**Tenue à la corrosion des revêtements composites
Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier.**

Présentée par :

GHELANI Laala

Devant le jury composé de :

M. BENBOUTA Rachid	Prof.	Université de Batna 2	Président
M. ABBASSI Ammar	Prof.	Université de Batna 2	Rapporteur
M. MIHI Abdelkader	Prof.	Université de Batna 2	Co-Rapporteur
M. CHALA Abdelouahad	Prof.	Université de Biskra	Examineur
M. BENTEMAM Hachemi	Prof.	Université de Biskra	Examineur
M. DJEBAILI Hamid	Prof.	Université de Khenchela	Examineur
M. NAOUN Mahieddine	MCA	Université de Batna 2	Invité

Avril 2018

Remerciements

Ma gratitude profonde et mes vifs remerciements au Prof. Ammar ABBASSI, en sa qualité de directeur de thèse, pour sa disponibilité ainsi de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, et pour avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié.

J'adresse également ma vive reconnaissance au Prof. Abdelkader MIHI d'avoir accepté de prendre aussi en charge l'encadrement de ma recherche, pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité, ses connaissances, ses discussions constructives dans le domaine de la corrosion et son soutien tout au long de ces années.

J'adresse nos vifs remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de faire partie de jury.

Mes sincères reconnaissances vont à Monsieur Maheiddine NAOUN du laboratoire de corrosion qui m'a transmis sa passion pour la recherche et avec qui j'ai partagé de très bons moments. Je suis très reconnaissant de sa méthode attentive et de ses qualités qui m'ont été d'un grand soutien.

Je dois aussi évoquer les rencontres fructueuses avec l'extérieur qui ont permis d'améliorer la qualité de ce travail. Dans cette optique, j'adresse mes plus sincères salutations au Prof. Abdelaaziz HAMZAoui, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de TROYS (IUT) /France pour son soutien et pour sa gentillesse à toute épreuve.

Merci également à Nadjib ESSOUNBOULI Chef de Département de GMP / (IUT) pour m'avoir fourni les échantillons étudiés au cours de cette thèse.

Qu'il nous est permis encore de remercier tous les enseignants de l'université de Batna pour la qualité de l'enseignement qu'ils m'ont prodigué durant notre formation.

Enfin, je tiens à remercier tous mes proches, amis et famille qui m'ont toujours encouragé et soutenu pendant le long de ma formation.

Table des matières

Liste des figures	01
Liste des tableaux.....	05
Introduction générale.....	07
Chapitre I / Etude des aspects fondamentaux de la corrosion et de passivation.	10
I.1. Introduction	11
I.2. Généralités sur le phénomène de corrosion	11
I.2.1. Définition de la corrosion	11
I.2.2. Importance économique de la corrosion.....	11
I.3. Processus de la corrosion.....	12
I.3.1. Corrosion chimique	12
I.3.2. Corrosion électrochimique	12
I.3.3. Corrosion biochimique	12
I.3.4. Corrosion érosion	13
I.4. Causes de corrosion	13
I.4.1. Diagramme énergétique	13
I.5. Facteurs déterminants les phénomènes de corrosion.....	14
I.6. Corrosion électrochimique	15
I.7. Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques.....	15
I.8. Base d'une cellule électrochimique	16
I.9. Potentiel d'une électrode	17
I.9.1. Potentiel d'équilibre	17
I.9.2. Electrode de référence	18
I.9.3. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	19
I.10. Etude générale de l'électrolyse (loi de Faraday)	20
I.11. Diagrammes de Pourbaix (pH – potentiel).	20
I.12. Influence de l'état de surface.....	22
I.12.1. Caractéristiques cristallographiques.....	22
I.12.2. Caractéristiques physico-chimiques.....	22
I.13. Types de corrosion	23
I.13.1. Corrosion uniforme (généralisée).....	23
I.13.2. Corrosion localisée.....	23
I.13.2.1. Corrosion inter granulaire (inter cristalline).....	24
I.13.2.2. Corrosion par piqûres.....	24

I.13.2.3. Corrosion sous contraintes	25
I.13.2.4. Corrosion par crevasses (caverneuse).....	26
I.13.2.5. Corrosion –érosion et corrosion – cavitation.....	28
I.13.2.6. Fragilisation par l'hydrogène.....	28
I.13.2.7. Corrosion galvanique.....	28
I.13.2.8. Corrosion sélective.....	29
I.14. Mesures de protection	29
I.14.1. Mesures préventives	30
I.14.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux	30
I.14.1.2. Protection par une forme adaptée des pièces	31
(a) Elimination des zones humides	31
(b) Contraintes	31
(c) Ecoulement des fluides	32
(d) Contact entre matériaux différents	32
I.14.2. Lutte contre la corrosion	33
I.14.2.1. Protection par revêtements (passive).....	34
I.14.2.1.1. Revêtements métalliques.....	34
I.14.2.1.2. Revêtements organiques non métalliques	35
I.14.2.1.3. Revêtements inorganiques non métalliques	35
(a) Couches de conversion	35
(b) Couches étrangères au substrat	36
I.14.2.2. Protection électrochimique	36
I.14.2.2.1. Protection cathodique	36
(a) Protection par anode sacrificielle	37
(b) Protection par courant imposé	39
I.14.2.2.2. Protection anodique	40
I.14.2.3. Protection par inhibiteurs de corrosion	41
I.14.2.3.1. Définition	41
I.14.2.3.2. Conditions d'utilisation	42
I.14.2.3.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	42
Chapitre II / Préparation de surface et procédés d'électrodéposition.	
II.1. Introduction	45
II.2. Propriétés de base.....	45
II.2.1. Topographie de surface.....	45

II.3. Surface industrielle.....	47
II.3.1. Introduction.....	47
II.3.2. État de contamination superficielle	47
II.3.3. Représentation schématique d’une surface industrielle.....	48
II.4. Présentation d’une chaîne de traitement de surface type.....	49
II.4.1. Nettoyage de la surface	49
II.4.1.1. Décapage.....	50
II.4.1.1.1. Décapage mécanique	50
II.4.1.1.2. Décapage chimique.....	50
II.4.1.1.3. Décapage électrolytique	51
II.4.1.1.4. Décapage thermochimique	51
II.4.1.1.5. Décapage ionique	51
II.4.1.2. Dégraissage.....	51
II.4.1.2.1. Dégraissage chimique	52
II.4.1.2.2. Dégraissage électrolytique	53
II.4.1.2.3. Dégraissage aux ultrasons	54
II.4.1.2.4. Dégraissage mécanique	54
II.4.2. Amélioration de l’aspect de la surface traitée	54
II.4.2.1. Polissage mécanique	54
II.4.2.2. Polissage électrolytique et chimique.....	54
II.4.2.2.1. Polissage électrolytique.....	55
II.4.2.2.2. Polissage chimique	56
II.5. Dégazage.....	56
II.6. Rinçages	56
II.6.1. Rinçage statique ou mort	57
II.6.2. Rinçage simple courant	57
II.6.3. Rinçage multiple.....	58
(a) En cascade	58
(b) En parallèle	59
II.6.4. Rinçage par aspersion.....	59
II.6.5. Rinçage économique.....	59
II.7. Généralités sur le traitement de surface.....	60
II.8. Théorie des dépôts électrolytiques	61
II.8.1. Aspect général	61
II.8.2. Principe d’électrolyse	61

II.8.3. Mécanismes réactionnels de formation des dépôts métalliques	64
II.8.4. Différentes étapes de réactions à une électrode.....	65
II.8.4.1. Transfert de matière	65
II.8.4.2. Transfert de charge	66
II.8.4.3. Transformations chimiques	66
II.8.5. Caractéristiques du métal déposé électriquement.....	66
II.8.6. Théorie de co-déposition	67
II.8.7. Influence des particules insérées	68
II.9. Nickelage électrolytique	68
II.9.1. Caractéristiques physico - chimiques du nickel.....	69
II.9.2. Propriétés électrochimiques.....	70
II.9.3. Réactions aux électrodes lors du nickelage.....	70
II.9.4. Principaux constituants.....	70
II.9.5. Contrôle des bains.....	72
II.9.6. Influence des additifs.....	72
II.9.6.1. Affineurs	73
II.9.6.2. Nivelants.....	73
II.9.6.3. Tensioactifs.....	74
II.9.7. Cations métalliques.....	74
II.10. Caractéristiques des bains de nickelage.....	75
II.10.1. Composition des bains.....	75
II.10.1.1. Bain au sulfate de nickel (Watts).....	75
II.10.1.2. Bains de nickel chloruré.....	77
II.10.1.3. Bains au Sulfamate de nickel ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$).....	78
II.10.1.4. Bains au Fluoborate de Nickel – $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	79
II.10.1.5. Bains particuliers	80
II.10.1.5.1. Bains de nickelage brillant ou semi-brillant.....	80
II.10.1.5.2. Bain de nickelage au tonneau.....	80
II.10.1.5.3. Bain de nickelage noir.....	81
II.10.1.5.4. Bain pour le nickelage dur	82
II.10.2. Appareillages	82
II.10.2.1. Influence de l'anodage sur l'épaisseur de dépôt.....	82
II.10.2.2. Disposition des pièces dans la cellule	84
II.10.2.3. Entretien des anodes	85
II.10.3. Dégazage.....	85

II.10.4. Polissage.....	86
II.10.5. Conditions opératoires.....	86
II.10.6. Paramètres d'un dépôt électrolytique.....	86
II.10.6.1. Nature de l'électrolyte.....	86
II.10.6.2. Agitation de l'électrolyte.....	87
II.10.6.3. pH du bain.....	87
II.10.6.4. Température.....	87
II.10.6.5. Densité de courant.....	87
II.10.6.6. Quantité d'électricité.....	88
II.10.6.7. Tension d'électrolyse.....	88
II.10.6.8. Vitesse de dépôt	88
II.10.6.9. Durée de dépôt électrolytique.....	89
II.10.6.10. Concentration.....	90
II.10.6.11. État de brillant des revêtements.....	91
II.10.6.12. Nature du substrat.....	91
II.10.7. Propriétés mécaniques de dépôt.....	91
II.10.7.1. Microdureté.....	91
II.10.7.2. Adhérence	92
II.10.7.3. Ductilité	92
II.10.7.4. Tensions internes	92
II.10.8. Contrôle des revêtements	92
II.10.8.1. Adhérence.....	92
II.10.8.2. Épaisseur.....	92
(a) Méthodes destructives.....	93
(b) Méthodes non destructives.....	94
II.10.8.3. Continuité - porosité du dépôt.....	94
(a) Méthodes physiques.....	94
(b) Méthodes chimiques	94
II.10.8.4. Corrodabilité.....	95
II.10.8.4.1. Essais électrochimiques	95
II.10.8.4.2. Examens d'analyse physico – chimique	95
(a) Microscopie optique	95
(b) Diffraction par RX.....	96
(c) Analyse par AFM.....	98
(d) Analyse par MEB.....	100

(e) Analyse par EDS.....	101
Chapitre III / Matériaux et méthodes expérimentales	
III.1. Introduction	103
III.2. Procédures expérimentales.....	104
III.2.1.Introduction	104
III.2.2. Techniques utilisées	104
III.2.3. Matériaux utilisés.....	104
III.2.4. Préparation de la surface des échantillons.....	105
III.2.4.1. Introduction	105
III.2.4.2.Préparation des surfaces des échantillons	105
III.2.4.2.1. Dégraissage.....	106
III.2.4.2.2. Décapage chimique	106
III.2.4.2.3. Polissage mécanique.....	107
III.2.4.2.4. Polissage électrolytique.....	107
III.2.5. Préparation du bain	107
III.2.6. Préparation des dépôts	107
III.2.7. Dispositif expérimental	108
III.2.8. Co-déposition	109
III.2.9. Dégazage.....	109
III.3. Carbure de silicium (SiC)	110
III.3.1.Généralités	110
III.3.2. Aspect cristallographique	110
III.3.3. Obtention du carbure de silicium.....	111
III.3.4.Caractéristiques du SiC	111
III.4. Caractérisation des revêtements Ni/SiC	112
III.4.1. Méthode d'immersion	112
III.4.2.Méthode de la polarisation électrochimique	113
III.4.2.1. Courbes de polarisation.....	114
III.4.2.2. Transfert de charges	115
III.4.2.3. Loi de Tafel.....	116
III.4.2.4. Représentation de Tafel.....	116
III.4.3. Tests de microdureté (dureté Vickers HV)	118
III.4.4.Méthodes d'analyse de surfaces	121
III.4.4.1. Analyse par diffraction de rayons X (DRX).....	121
III.4.4.2. Analyse par microscopie à force atomique (AFM).....	121

III.4.4.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	122
III.4.4.4. Analyse par EDS	122
Chapitre IV / Résultats et Interprétation.	123
IV.1. Résultats et interprétations.....	124
IV.1.1. Influence de la concentration de SiC sur le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC45 revêtu	124
IV.1.1.1. Tests de masse perdue.....	124
IV.1.1.2. Courbes de polarisation	125
IV.1.2. Mesure de microdureté	131
IV.1.3. Analyse par rayons X (DRX).....	133
IV.1.3.1. Substrat	134
IV.1.3.2. Dépôts composites Ni/SiC.....	135
IV.1.4. Observation au MO du type CyberLink YouCam	138
IV.1.5. Observation microscopique à force atomique (AFM).....	140
IV.1.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	143
Conclusion	147
Perspectives	149
Bibliographie	150

Liste des figures

Chapitre I		
Fig. I.1	Évolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps.....	14
Fig. I.2	Schéma d'une cellule électrochimique.....	17
Fig. I.3	Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps.....	19
Fig. I.4	Diagramme Fer – Eau à 25°C.....	21
Fig. I.5	Corrosion uniforme.....	23
Fig. I.6	Corrosion inter granulaire.....	24
Fig. I.7	Corrosion par piqûres.....	25
Fig. I.8	Corrosion sous contraintes	25
Fig. I.9	Corrosion par crevasses	26
Fig. I.10	Forme d'une corrosion par aération différentielle (Interface liquide – atmosphère).....	27
Fig. I.11	Formes recommandées pour éviter la corrosion de quelques éléments structuraux	27
Fig. I.12	Corrosion – érosion et corrosion – cavitation.....	28
Fig. I.13	Corrosion galvanique (couple acier/cuivre).....	28
Fig. I.14	Forme d'une corrosion sélective.....	29
Fig. I.15	Illustration de différentes mesures de protection conte la corrosion.....	30
Fig. I.16	Prévention par la forme du récipient.....	31
Fig. I.17	Aspect de corrosion sous contraintes d'un boulon.....	31
Fig. I.18	Prévention par la forme du récipient.....	32
Fig. I.19	Différents types de raccords isolants.....	32
Fig. I.20	Protection par revêtements.....	33
Fig. I.21	Méthode de protection applicable aux métaux passivable.....	36
Fig. I.22	Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.....	37
Fig. I.23	Fig. I.25. Protection cathodique par anode sacrificielle.....	38
Fig. I.24	Principe de la protection cathodique à courant imposé.....	39
Fig. I.25	Protection cathodique d'une structure par courant imposé.....	40
Fig. I.26	Principe de la protection anodique d'un métal passivable.....	41

Chapitre II

Fig. II.1	Représentation schématique de l'état de surface.....	46
Fig. II.2	Représentation schématique de l'état structural d'une surface après préparation par différentes méthodes.....	48
Fig. II.3	Rinçage statique de compensation.....	57
Fig. II.4	Rinçage statique.....	58
Fig. II.5	Bains de rinçage multiple en cascade.....	58
Fig. II.6	Bains de rinçage multiple en parallèle.....	59
Fig. II.7	Bains de rinçage économique.....	60
Fig. II.8	Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....	62
Fig. II.9	Mécanismes réactionnels de formation des dépôts métalliques.....	65
Fig. II.10	Procédé de co-déposition électrolytique.....	67
Fig. II.11	Procédé de nickelage au tonneau.....	80
Fig. II.12	Procédé de nickelage dur.....	82
Fig. II.13	Influence de l'anodage sur l'épaisseur de dépôt.....	83
Fig. II.14	Influence de positionnement de la pièce dans l'électrolyte.....	84
Fig. II.15	Influence de positionnement de la pièce sur le dégagement gazeux.....	85
Fig. II.16	Schéma d'un microscope optique CyberLink YouCam.....	96
Fig. II.17	Principe de la diffraction des rayons X	97
Fig. II.18	Schéma d'un diffractogramme à anode fixe.....	98
Fig. II.19	Principe d'interaction pointe/échantillon (AFM).....	98
Fig. II.20	Illustration des modes de l'AFM.....	99
Fig. II.21	Schéma du MEB équipé d'un détecteur des rayons X (EDS) à dispersion d'énergie	100

Chapitre III

Fig. III.1	Eprouvette cylindrique.....	104
Fig. III.2	Eprouvette rectangulaire.....	105
Fig. III.3	Principales étapes de préparation des surfaces.....	105
Fig. III.4	Dispositif expérimental de nickelage électrolytique.....	108
Fig. III.5	Procédé de co-déposition électrolytique Ni/SiC.....	109
Fig. III.6	Aspect général du SiC.....	110
Fig. III.7	Tétraèdre de SiC.	110

Fig.III.8	Installation de mesure des courbes de polarisation potentiostatiques.....	113
Fig. III.9	cellule électrolytique.....	114
Fig.III.10	Courbe de polarisation $I = f(E)$	115
Fig III.11	Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel	118
Fig III.12	Microduromètre de type AFFRI 1–21056 INDULODONA.....	119
Fig III.13	Description schématique de l'essai de dureté Vickers.....	120
Fig.III.14	Système de DRX	121
Fig.III.15	Microscope à force atomique (AFM)	121
Fig.III.16.	Schéma du MEB de type SEM-EDS JEOL JSM 5900 LV.....	122
Fig.III.17.	Spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) de type Oxford INCA x-act..	122

Chapitre IV

Fig.IV.1	Taux de corrosion des éprouvettes revêtues en fonction de la concentration de SiC après 15 jours d'immersion (pH 2.5)	124
Fig.IV.2	Taux de corrosion estimé des dépôts composites Ni/SiC dans une solution de 3.5% NaCl, avec différentes concentrations de SiC.....	126
Fig.IV.3	Courbe de polarisation de dépôt de Ni pur (00g/l de SiC) dans une solution de 3,5% NaCl à pH 4,5.....	127
Fig.IV.4	Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec 05g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl (pH 4,5).....	127
Fig.IV.5	Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec 10g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl (pH 4,5)	128
Fig.IV.6	Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec 15g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl (pH 4,5).....	128
Fig.IV.7	Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec 20g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl (pH 4,5).....	129
Fig.IV.8	Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec 25g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl (pH 4,5).....	129
Fig.IV.9	Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec 30g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl (pH 4,5).....	130
Fig.IV.10	Courbes de polarisation des dépôts composites Ni/SiC dans une solution de 3,5% NaCl, pour différentes concentrations de SiC.....	130
Fig.IV.11	Courbes de polarisation des dépôts composites (Ni/SiC) dans une solution de 3,5% NaCl (pH 4,5).....	131

Fig.IV.12	Représentation de la variation de la microdureté en fonction des différentes concentrations de SiC.....	132
Fig.IV.13	Spectres de diffraction des rayons X de l'acier utilisé (substrat).....	133
Fig.IV.14	Spectres de diffraction des rayons X des revêtements composites pour différentes concentrations de Ni/SiC.....	135
Fig. IV.15	Images par microscope optique (MO) des spécimens revêtus (Ni/SiC) dans un bain chloruré et avec des concentrations différentes de SiC.....	139
Fig.IV.16	Etats des surfaces des revêtements composites N/SiC pour différentes concentrations de SiC observés par AFM (x 400).....	140
Fig. IV.17	Morphologie et spectre EDS associé du substrat XC45.....	143
Fig IV.18	Morphologie des dépôts composites Ni/SiC, a)15g/l de SiC, b) 20g/l de SiC) 25g/l de SiC, d) 30g/l de SiC.....	144
Fig.IV.19	Morphologie de la surface d'un dépôt composite de Ni/SiC en présence de 25 g/l de SiC.....	146

Liste des tableaux

Chapitre I		
Tab. I.1	Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C par rapport à l'hydrogène.....	18
Chapitre II		
Tab. II.1	Caractéristiques du nickel pur.....	69
Tab.II.2	Principales caractéristiques des bains de nickelage.....	71
Tab.II.3	Composition et les conditions opératoires du bain Sulfaté.....	76
Tab. II.4	Composition et paramètres opératoires des bains de prénickelage et de nickelage de zinc.....	77
Tab.II.5	Composition et paramètres d'électrodéposition du bain de nickel Chloruré.....	78
Tab.II.6	Composition des bains au Sulfamate de nickel.....	79
Tab.II.7	Composition chimique du bain au fluo borate de Nickel.....	79
Tab.II.8	Composition et caractéristiques de fonctionnement d'un bain complexe nickelage au tonneau.....	81
Tab.II.9	Compositions chimiques et conditions d'électrodéposition du bain de nickelage noir.....	81
Chapitre III		
Tab.III.1	Composition chimique de l'acier utilisé.....	104
Tab.III.2	Composition du bain chloruré.....	107
Tab. III.3	Paramètres d'électrodéposition.....	107
Tab.III.4	Quelques propriétés physiques générales du carbure de silicium à température ambiante.....	111
Chapitre IV		
Tab.IV.1	Taux de corrosion des éprouvettes nickelées en fonction des différentes concentrations du SiC dans une solution de 3,5% NaCl après 15 jours d'immersion (pH 2,5).....	124
Tab.IV.2	Taux de corrosion estimés des éprouvettes nickelées dans 3,5% NaCl (pH 4,5) en présence de différentes concentrations de SiC.....	126

Tab. IV.3	Micro dureté des différents dépôts composites Ni/SiC.....	132
Tab.IV.4	Liste des pics et paramètres cristallographiques de la phase ($\alpha - \text{Fe}$)...	134
Tab.IV.5	Paramètres de la maille ($\alpha - \text{Fe}$)	134
Tab.IV.6	Liste des pics et paramètres cristallographiques de la phase (Fe_3C) ...	134
Tab.IV.7	Paramètres de la maille (Fe_3C)	135
Tab.IV.8	Liste des pics et paramètres cristallographiques du Ni_3Si	138
Tabl .IV.9	Paramètres de la maille du Ni_3Si	138

Introduction générale

La problématique des traitements de surface relève à la fois de la Science des Matériaux et du Génie des Procédés. Les traitements de surface répondent à des besoins réels d'amélioration des performances des matériaux. Leur fonction étant d'améliorer la tenue du matériau vis-à-vis des sollicitations externes, tout en préservant ses propriétés volumiques. Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion sont un problème commun en ingénierie, que la pièce, le dispositif, le système, soient en contact avec des solides, des liquides ou des gaz.

En général, l'endommagement causé par l'usure ou la corrosion peut être atténué, voire évité, par la substitution de matériaux plus résistants. Cependant, de tels matériaux ont un coût souvent très élevé. Compte tenu de ces impératifs, on est amené à envisager les nouveaux traitements et revêtements de surface, lesquels offrent une autre voie pour combattre l'usure et la corrosion. Le besoin d'améliorer les revêtements pour une meilleure résistance à la corrosion, a permis le développement des dépôts électrolytiques. Parmi les nouveaux procédés de traitement de surface, les revêtements composites électro déposés en raison de leurs spécificités. Ces derniers connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières obtenues suite à l'incorporation de particules solides.

Les dépôts électrolytique / particules solides sont utilisés par différents constructeurs comme revêtements anti-usure ou comme dépôt résistant à l'oxydation à hautes températures. Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique. Un certain nombre de restrictions est toutefois imposé au choix de ces particules à savoir leur réactivité chimique au pH du bain qui doit être de sorte à prévenir toute dissolution excessive des particules, la granulométrie de ces dernières doit être sélectionnée en fonction de leur densité afin d'en permettre une mise en suspension aisée, leur pureté doit permettre de limiter tout apport externe de contaminant dans le bain d'électrolyse. A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine et la silice, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium, et aussi des polymères. L'évolution du degré de codéposition de particules solides sur une électrode dépend des principaux paramètres d'électrolyse tels que l'hydrodynamique le long de l'électrode, la densité de courant et la concentration en particules dans le bain. Au niveau de la tenue des particules en suspension, une agitation du bain est nécessaire dès que les particules ont tendance à sédimenter. Ces techniques de codéposition sont développées pour un grand nombre de matériaux comprenant, l'alliage, le semi-conducteur, les oxydes supraconducteurs et les polymères conducteurs.

Notre démarche, consiste à élaborer des dépôts électrolytiques de Nickel avec et sans carbure de silicium sur des substrats en acier préalablement préparé. Le carbure de silicium (SiC), qui est sous forme de particules de diamètre de quelques micromètres dispersés dans la matrice de Nickel et offre des avantages particuliers par rapport aux autres combinaisons, car un tel revêtement de dispersion est réalisé à faible prix de revient et la capacité de produire un dépôt d'une taille de grain très petite par électrodéposition. Aussi, elle permet l'obtention d'une amélioration importante des propriétés mécaniques du revêtement de nickel car le nickel s'oxyde difficilement et il est protégé par une couche mince et il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée, l'eau de ville et même l'eau de mer [1].

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire, sur l'inhibition de la corrosion des revêtements composites assemblés sur un substrat en acier dans un bain chloruré. Des tests de tenue à la corrosion, ont été réalisés pour caractériser les dépôts électrolytiques avec et sans carbure de silicium, en utilisant les techniques de la masse perdue, de la polarisation potentiostatique, analyse par DRX, par microscopie à force atomique (AFM) et par microscope électronique à balayage (MEB) . Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de dépôts composite, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Ce travail se compose de quatre chapitres :

- Le premier chapitre discute les notions de base de la corrosion et les moyens de protection ;
- Le deuxième chapitre est divisé en deux parties : dans la première partie, on a décrit les principales étapes de la préparation d'une surface. La seconde partie est réservée à une étude sur la théorie d'électrodéposition et différents bains utilisés récemment dans les traitements de surfaces ;
- Les différentes techniques expérimentales utilisées pour mener à bien cette étude sont présentées dans le chapitre III : tests d'immersion, polarisation électrochimique diffraction des RX, microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB),;
- Les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations sont exposés au quatrième chapitre,

La conclusion, les futurs travaux et la bibliographie sont représentés à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I
Etude des aspects fondamentaux de la
corrosion et de passivation.

I.1. Introduction

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement.

I.2. Généralités sur le phénomène de corrosion

I.2.1. Définition de la corrosion

La corrosion est un phénomène nuisible qui détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue [2]. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.).

La corrosion peut être sèche ou humide.

- La corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées. La réaction qui se produit est de la forme :
$$A_{\text{solide}} + B_{\text{gaz}} \rightarrow AB_{\text{solide}}$$
- La corrosion humide est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte (solutions aqueuses).

I.2.2. Importance économique de la corrosion

Du point de vue économique, on estime que chaque année le quart (1/4) de la production d'acier est détruit par la corrosion. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas de protection contre la corrosion. Les coûts annuels imputables à la corrosion et à ses conséquences s'élèvent dans la plupart des pays industrialisés. Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

- **Les pertes directes** : remplacement des matériaux et équipements corrodés ;
- **Les pertes indirectes** : réparation, pertes de production ;
- **Les mesures de protection** : utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion et plus chers, de revêtement et de protection cathodique ;
- **Les mesures de préventions** surdimensionnement des structures porteuses inspection, entretien.

I.3. Processus de la corrosion

Les processus de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. Dans ce qui suit, on va rappeler certaines définitions qui sont nécessaires à chaque type de corrosion: la corrosion chimique, électrochimique, biochimique et la corrosion d'érosion.

I.3.1. Corrosion 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.

I.3.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique (humide) est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. La corrosion électrochimique fait appelle un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire.

La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydoréduction, dont :

- la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction anodique ;
- la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction cathodique.

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables.

I.3.3. Corrosion 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

Chapitre I _____ Etude des aspects fondamentaux de la corrosion et de passivation établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H₂SO₄ par certains types de bactéries).

I.3.4. Corrosion – érosion

La corrosion par érosion a été définie comme une dégradation accélérée d'un matériau due à l'action combinée de l'érosion physique et de la corrosion chimique. Elle se traduit par l'élimination des produits de corrosion provoquée par l'action érosive d'un fluide. La dégradation est plus manifeste dans les zones caractérisées par une circulation intense voire des turbulences telles que : tés, joints, coudes ou éléments de pompes.

I.4. Causes de corrosion

Le métal a toujours tendance à se corroder (retrouver progressivement son état stable). Ce phénomène est interprété par le second principe de la thermodynamique qui montre que toute substance tend vers un état de désordre maximal et lors d'une réaction chimique spontanée, l'énergie libre du système diminue. Une réaction spontanée n'est donc possible que si $\Delta G < 0$, l'équilibre chimique correspond au minimum d'enthalpie libre : $\Delta G = 0$.

La tendance d'une réaction chimique à se produire est donnée par l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Plus l'énergie ΔG° est négative, plus la tendance de la réaction à se produire est grande [3]. La variation d'énergie s'écrit :

$$\Delta G = G_{\text{produits}} - G_{\text{réactifs}} \quad (\text{I.1})$$

I.4.1. Diagramme énergétique

La grande majorité des métaux existent dans la nature sous forme de minerais (oxydes, sulfures, nitrates, etc.). Ces états chimiques constituent donc pour ces métaux un état stable. Par conséquent, le passage à l'état métallique, l'extraction correspond à un apport énergétique et cette étape de préparation conduit à un état instable. Ainsi, au cours du temps, le métal aura toujours tendance à se corroder, c'est-à-dire à refaire une combinaison chimique pour abaisser son niveau énergétique et retrouver progressivement son état stable de départ (Fig .I.1). La corrosion de la majorité des métaux est donc une évolution naturelle inévitable.

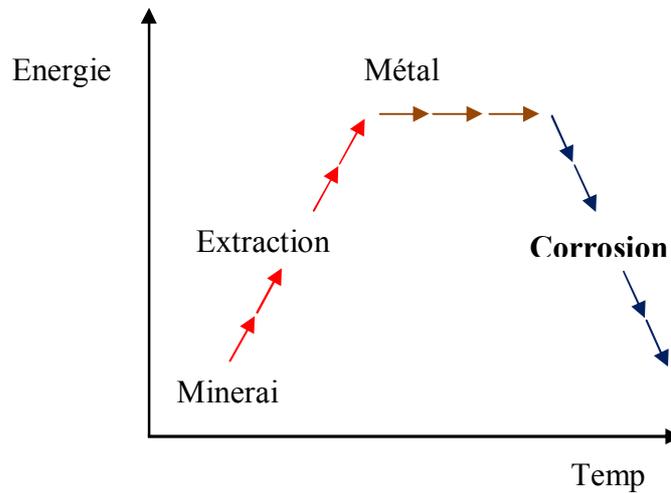


Fig.I.1. Évolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps.

I.5. Facteurs déterminants les phénomènes de corrosion

L'origine des différentes formes de corrosion des alliages utilisés, dépend d'une part de la composition et de la structure de l'alliage, et d'autre part des propriétés du milieu. Ainsi entrent en jeu les facteurs ci-dessous [4] :

(a) Facteurs définissant les modes d'attaque

- Concentration du réactif ;
- Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO_2 , NH_3 , H_2S ,) ;
- Acidité (pH) du milieu, salinité, résistivité ;
- Température, pression ;
- Présence de bactéries.

(b) Facteurs métallurgiques

- Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ;
- Procédés d'élaboration ;
- Impuretés dans l'alliage, inclusions ;
- Traitements thermiques, mécaniques ;
- additions protectrices.

(c) Facteurs définissant les conditions d'emploi

- Etat de surface, défauts de fabrication, forme de pièces ;
- Sollicitations mécaniques ;
- Emploi d'inhibiteurs ;
- Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures, etc) ;
- Croûtes d'oxydes superficielles ;

(d) Facteurs dépendant du temps

- Vieillissement ;
- Tensions mécaniques internes ou externes ;
- Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous ;
- Modification des revêtements protecteurs ;
- apparition d'un dépôt (calcique ou autre).

I.6. Corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal soit dans le milieu qui l'entoure ou dans les deux. Cette hétérogénéité va produire une différence de potentiel entre différents points du métal immergé dans un milieu électrolysable. On observe alors une réaction d'oxydoréduction avec corrosion par dissolution du métal à l'anode et dégagement gazeux à la cathode [5].

I.7. Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques

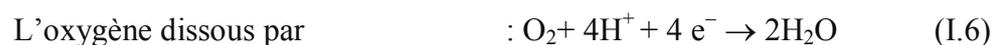
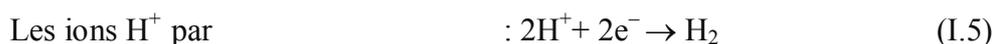
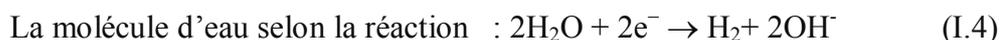
Une réaction électrochimique implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte. Elle contient deux réactions d'électrode opposées, égales d'amplitude, se trouvent en compétition : oxydation et réduction [6] :



La réaction (I.2) est nécessairement couplée avec une réaction de réduction qui aura lieu sur un site appelé la cathode.



Les oxydants les plus communs sont :



L'ensemble (M/M^{n+}) est dit couple Oxydo – Réducteur ou système redox. De part ce développement, nous arrivons directement à la notion de réaction d'oxydoréduction : Une réaction d'oxydoréduction ou redox : est une réaction globale composée de deux demi

réactions, celle d'oxydation (I.2) et celle de réduction (I.3). Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul : il existe néanmoins réellement. Il est nommé courant de corrosion.

I.8. Base d'une cellule électrochimique

La cellule de corrosion se compose de quatre composants : l'anode, la cathode, l'électrolyte et la connexion électrique (Fig. I.2) [6].

- **Anode** : est la partie de l'électrode dans laquelle l'oxydation a lieu et à partir de laquelle les électrons sont générés (perte d'électrons) :



- **Cathode** : est la partie de l'électrode qui ne se corrode pas, les électrons qui arrivent de l'anode sont déchargés dans la cathode (gain d'électrons). Différents types de réactions cathodiques pouvant exister dans la corrosion métallique :

- o Évolution d'hydrogène



- o Réduction d'oxygène dans les solutions acides



- o Réduction d'oxygène dans les solutions neutres, alcalines



- o Réduction des ions d'un métal



- o Dépôt de métal



- **Electrolyte** : c'est le milieu aqueux (conducteur ionique).
- **Connexion électrique** : l'anode et la cathode doivent être connectées électriquement pour permettre au courant électrique de passer dans la cellule de corrosion. on note que dans le cas où l'anode et la cathode font partie du même métal, la liaison physique n'est pas nécessaire.

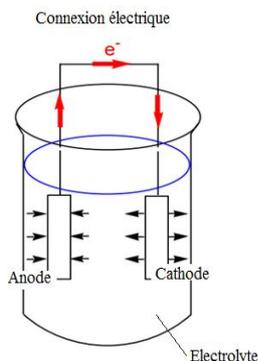


Fig. I.2. Schéma d'une cellule électrochimique.

I.9. Potentiel d'une électrode

I.9.1. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre est un potentiel à courant nul. C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels [7,8]. La mesure directe de ce potentiel n'est pas possible, car au sens électrique du terme, c'est une demi-pile à qui on a affaire. On peut néanmoins parvenir à quantifier sa valeur en créant une pile, par couplage avec une électrode de référence dont le potentiel est connu et stable (invariable). Ce potentiel se traduit par la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{\prod a_{\text{réactifs } i}}{\prod a_{\text{produits } j}} \quad (\text{I.15})$$

Avec:

- E : Potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en Volt ;
- E₀ : Potentiel normal du métal ;
- R : Constante molaire des gaz parfaits égale à 8,314 J /mole.K ;
- F : Constante de Faraday égale à 96485 C/mol ;
- T : Température absolue (Kelvins);
- n : Valence du métal ;
- a_{ox} et a_{red} : activités chimiques des espèces oxydantes et réductrices en [mol/l] .

En général, l'équation de **Nernst** est écrite sous sa forme numérique suivante : Pour des espèces ioniques et pour T = 298.15K, R = 8.314 J.mol⁻¹ K⁻¹ et ln = 2.3 log :

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n.F} \ln \frac{\prod a_{\text{réactifs } i}}{\prod a_{\text{produits } j}} \quad (\text{I.16})$$

I.9.2. Electrodes de référence

Les électrodes de références sont des électrodes impolarisables. L'électrode de référence dont la tension est choisie égale à zéro à toute température est l'électrode à hydrogène (E.N.H) mais cette électrode est longue à préparer et d'un emploi délicat. On lui préfère pratiquement l'électrode au Calomel saturé (E.C.S) en raison de sa bonne reproductibilité et de son emploi facile. Il peut être établi une classification des métaux et alliages en fonction de la valeur du potentiel de corrosion, on parle alors de série galvanique ou échelle galvanique (Tab. I.1) [9 –11].

Tabl. I.1. Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C par rapport à l'hydrogène.

Elément	Réaction d'électrode	Potentiel / E.N.H
Matériau protégé (cathodique ou plus noble)		
Or	$Au \leftrightarrow A^{3+} + 3e^{-}$	+ 1,42
Platine	$Pt \leftrightarrow Pt^{2+} + 2e^{-}$	+ 1,2
Argent	$Ag \leftrightarrow Ag^{+} + e^{-}$	+ 0,800
Cuivre	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$	+ 0,345
Hydrogène	$H_2 \leftrightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$	0,00 (E.N.H)
Plomb	$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$	- 0,126
Etain	$Sn \leftrightarrow Sn^{2+} + e^{-}$	- 0,136
Nickel	$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^{-}$	- 0,250
Cobalt	$Co \leftrightarrow Co^{2+} + 2e^{-}$	- 0,277
Cadmium	$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2e^{-}$	- 0,402
Fer	$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	- 0,44
Chrome	$Cr \leftrightarrow Cr^{2+} + 2e^{-}$	- 0,71
Zinc	$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$	- 0,762
Manganèse	$Mn \leftrightarrow Mn^{2+} + 2e^{-}$	- 1,05
Aluminium	$Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$	- 1,67
Magnésium	$Mg \leftrightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$	- 2,34
Sodium	$Na \leftrightarrow Na^{+} + e^{-}$	- 2,712
Matériau corrodé (anodique ou moins noble)		



Le matériau de potentiel le plus bas d'un assemblage galvanique est l'anode, l'autre, la cathode. Ces séries de potentiels permettent donc de déterminer quel matériau sera le plus actif dans un couple galvanique et dans un milieu donné. Ces tables doivent donc être élaborées pour chaque milieu corrosif envisagé et dans des conditions les plus proches des conditions d'utilisation réelle des matériaux.

I.9.3. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

Lorsque l'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire. En effet, lors de l'immersion du métal dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions du métal et le potentiel stationnaire est long à atteindre. D'autre part, l'interface métal-solution peut être modifiée par formation ou destruction d'un film protecteur. Les courbes potentiel – temps peuvent présenter différents aspects visibles sur la figure I.3 [12].

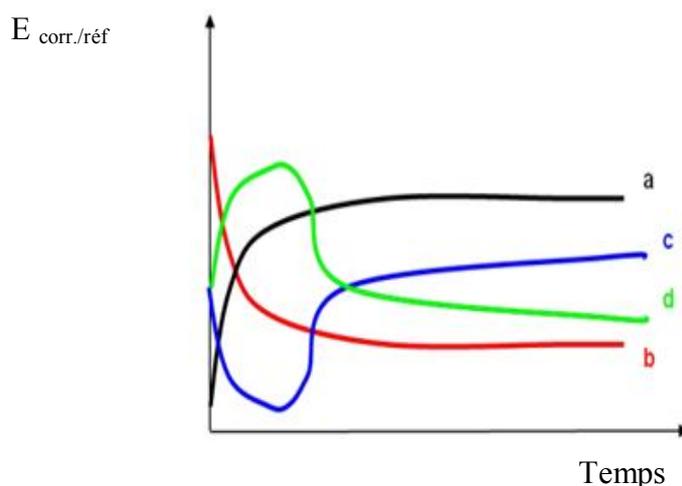


Fig. I.3 .Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps.

Les zones réelles ou zones d'étude présentées sur la courbe ci-dessus sont :

- **courbe (a) :** le potentiel devient de plus en plus noble, il y a passivation du métal par formation à la surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur. C'est le cas du fer plongé dans l'acide nitrique concentré ;
- **courbe (b):** le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal c'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude ;
- **courbe (c) :** le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 % ;
- **courbe (d):** le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu.

I.10. Etude générale de l'électrolyse (loi de FARADAY)

La masse de métal déposé sur une cathode, ou la masse de métal consommé à l'anode est proportionnelle à la quantité de courant traversant les électrodes et à la masse atomique M du métal, et inversement proportionnelle à sa valence n . Dans le cas général (couple redox), la masse d'un des produits mis en cause dépend de sa masse molaire, du nombre d'électrons grammes intervenant dans la réaction stœchiométrique et du rendement faradique (R_f).

La masse de métal consommé est donnée par la loi de Faraday [13] :

$$m = \frac{M i_{\text{corr}} t}{nF} \cdot R_f \quad (\text{I.17})$$

Ou :

- m : Perte en masse de métal de l'anode ou gain de la cathode (g) ;
- F : Constante de Faraday 96500 C /mol;
- M : Masse molaire (atomique) de la substance formée (g/mol);
- n : Nombre d'électrons (valence du métal) ;
- I_{corr} : Courant de corrosion (A);
- t : Temps (secondes) ;
- R_f : Rendement faradique.

On peut connaître la masse que l'échantillon relâche lors de la mise en solution. Cette masse calculée en fonction du temps correspond à une épaisseur d'échantillon dissoute :

$$E_{\text{ép}} = \frac{M \cdot i_{\text{cor}} \cdot t}{nF\rho} \cdot R_f \quad (\text{I.18})$$

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

I.11. Diagrammes de Pourbaix (pH – potentiel).

Pourbaix a établi pour la plupart des métaux des diagrammes pH – potentiel (E) d'équilibre des réactions, qui décrivent les différentes réactions théoriques possibles entre un métal et ses ions en présence d'eau. Selon la solubilité des corps formés, il en a déduit des domaines théoriques de situation du métal qui sont représentés à l'état d'équilibre par des droites. L'ensemble de ces droites détermine les différentes zones dans lesquelles une espèce est stable.

On trouve en évidence trois domaines :

- **domaine de la corrosion** : c'est la région E – pH où le métal se trouve sous forme ionique (à la concentration de 10^{-6} mol/l). Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble ;
- **domaine d'immunité** : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas) ;
- **domaine de passivité** : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

Ces trois domaines et les circonstances (pH et tension) qui les définissent peuvent être établis pour tous les métaux. Il s'agit donc d'une sorte de « carte », les zones délimitées par des frontières indiquant les couples de valeurs (E/pH) pour lesquelles une espèce est stable. Considérons le cas du fer en équilibre avec ses oxydes dans l'eau pure (Fig .I.4).

Remarque : Le diagramme de Pourbaix ne donne aucune idée sur le taux de corrosion.

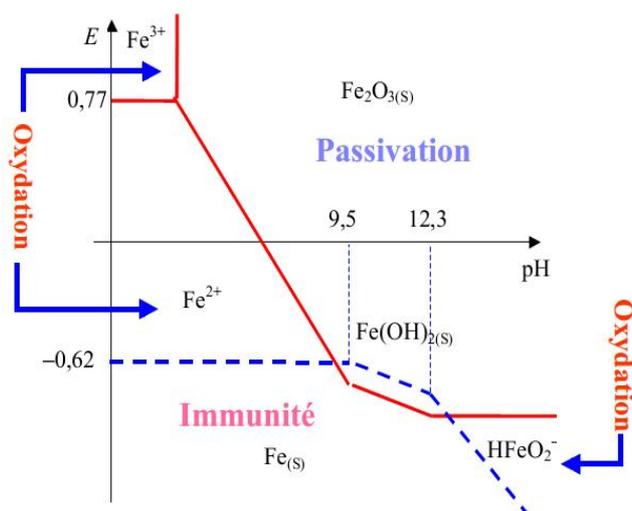


Fig. I.4. Diagramme Fer – Eau à 25°C [14].

I.12. Influence de l'état de surface

L'état de surface des pièces joue un rôle très important sur le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion, car la corrosion étant le résultat de l'action que développe à la surface du métal un liquide ou un gaz. Le degré de finition, les trous, les rayures servent souvent d'amorce à la corrosion qui se développe facilement. Il semble aussi que l'orientation de la surface dans le milieu corrodant joue aussi un rôle, ainsi que le rayon de courbure des pièces.

I.12.1. Caractéristiques cristallographiques

Il s'agit du type de structure à l'échelle du réseau, de la grosseur du grain (plus le grain est fin plus l'attaque est faible), du degré de perfection résultant des conditions d'élaboration. Lorsque la grosseur des grains est grande, l'influence des différents cristaux peut se manifester dans le cas d'un métal polycristallin, les joints de grains constituent une région où la corrosion peut se développer de façon préférentielle. Les régions écrouies d'un métal s'attaquent plus facilement que celles qui sont recristallisées. Le polissage d'une surface métallique par un abrasif même très fin a pour effet d'écrouir le métal. La présence de tensions internes dues par exemple à des déformations permanentes à froid peut rendre la pièce attaquable par certains agents chimiques.

I.12.2. Caractéristiques physico-chimiques

Il est très rare que le réactif soit directement en contact du métal sauf vraisemblablement dans le cas de l'or ou du platine. Dès que la température devienne ordinaire, il se produit en général sur le métal des phénomènes d'adsorption physique ou chimique, il en résulte qu'il existe presque toujours à la surface des métaux un film de nature variable et dont l'épaisseur peut aller de quelques angströms à quelques centaines d'angströms. L'aluminium se recouvre spontanément à l'air d'une couche d'alumine dont l'épaisseur est de l'ordre de $0,1 \text{ m}$ lorsqu'une couche étanche et continue recouvre le métal ou l'alliage, il existe une barrière entre le métal et le réactif. Elle peut se produire spontanément dans le milieu considéré, ou encore par polarisation anodique en portant le métal dans un domaine de potentiel bien défini, on dit que le métal est passif. Cette passivation peut également intervenir quand on ajoute, à faible concentration dans le réactif, un corps appelé inhibiteur de corrosion. Donc les modifications des caractéristiques physico-chimiques de la surface métallique conduisent à la formation d'un film continu et étanche permettant d'assurer une protection de la surface contre la corrosion dans le milieu considéré. Elles sont très utilisées en pratique.

I.13. Types de corrosion

La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects, parfois inattendus. La corrosion peut être classifiée suivant les formes et types. Une simple observation visuelle ou au microscope est apte à identifier d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée [15–18].

I.13.1. Corrosion uniforme (généralisée)

C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion [19]. L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse. A l'échelle macroscopique on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode (Fig. I.5).

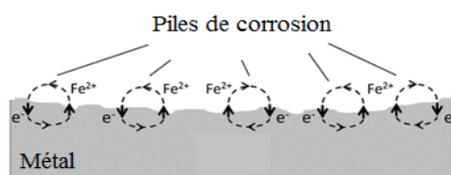


Fig. I.5. Corrosion uniforme.

La corrosion uniforme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement ou par l'addition d'inhibiteur de corrosion ou encore par l'application de la protection cathodique.

I.13.2. Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques [20–23]. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes. Donc c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible, mais elle se manifeste en profondeur (risque de perforation) .

Les principales causes de cet aspect de corrosion sont :

- surface de métal chimiquement hétérogène ;
- différence de potentiel dans les différentes zones du métal créées par la déformation ;
- endommagement local de la couche passive.

Les différents types de la corrosion localisée sont :

- corrosion par piqûres ;
- corrosion inter granulaire (inter cristalline) ;
- corrosion sous contraintes ;
- corrosion avec érosion ;
- fragilisation par l'hydrogène ;
- corrosion sélective ;
- corrosion galvanique ;
- corrosion par crevasses.

I.13.2.1. Corrosion inter granulaire (inter cristalline)

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique [24]. Donc le produit de corrosion se trouve aux joints de grains. L'attaque du métal s'effectue en profondeur, le long des joints de grains, ce qui conduit à une microfissure, alors la surface ne présente aucune altération (Fig. I.6).

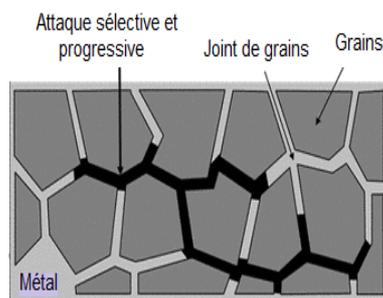


Fig. I.6. Corrosion inter granulaire.

La perte du métal est insignifiante, mais les caractéristiques sont sensiblement affectées, le métal peut se rompre sous un effort très faible.

I.13.2.2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres (Fig. I.7). Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince [25]. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium).

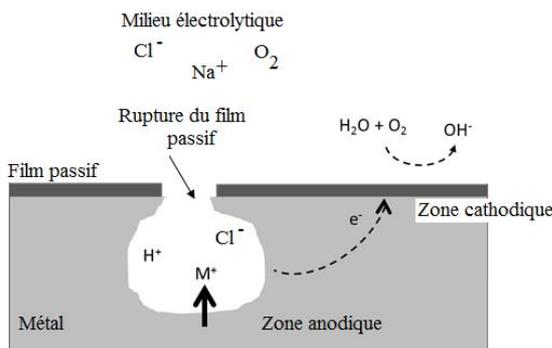


Fig. I.7. Corrosion par piqûres.

La présence de produit de corrosion à l'orifice de la piqûre ainsi la concentration élevée en oxygène dissous à la surface du métal peut favoriser la corrosion par piqûre. L'électrolyse des ions M^{n+} conduit à la formation d'ions H^+ qui acidifient le milieu en fond de piqûres (favorisent l'attaque). La corrosion par piqûres dépend beaucoup de la nature du matériau, du milieu, de l'agitation du bain et de la température.

I.13.2.3. Corrosion sous contraintes (CSC)

Il s'agit d'un type de corrosion tout à fait général qui se produit sous l'action commune d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif (Fig. I.8) [26–28].

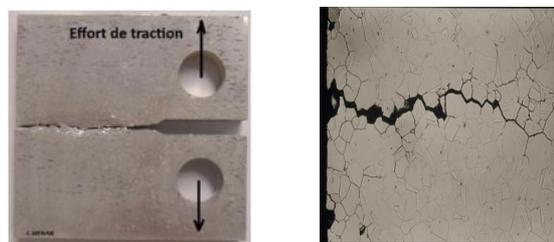


Fig. I.8. Corrosion sous contrainte.

La corrosion sous contraintes se manifeste sous la forme de fissures qui peuvent être inter-granulaires, soit transgranulaires. Les contraintes peuvent être, d'origine interne, provenant des opérations de mises en forme et des traitements thermiques, ou d'origine externe, qui résultent des conditions d'utilisation. La distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera dans la mesure du possible des formes permettant de réduire une concentration de contraintes (exemple, à l'aide d'une forme arrondie, on évite la concentration des contraintes trop élevée au voisinage d'une tête de boulon).

I.13.2.4. Corrosion par crevasses (caverneuse)

La corrosion caverneuse est due à la différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique [29]. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dû à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus. Les formes de la corrosion caverneuse les plus rencontrées sont par exemple (Fig.I.9).

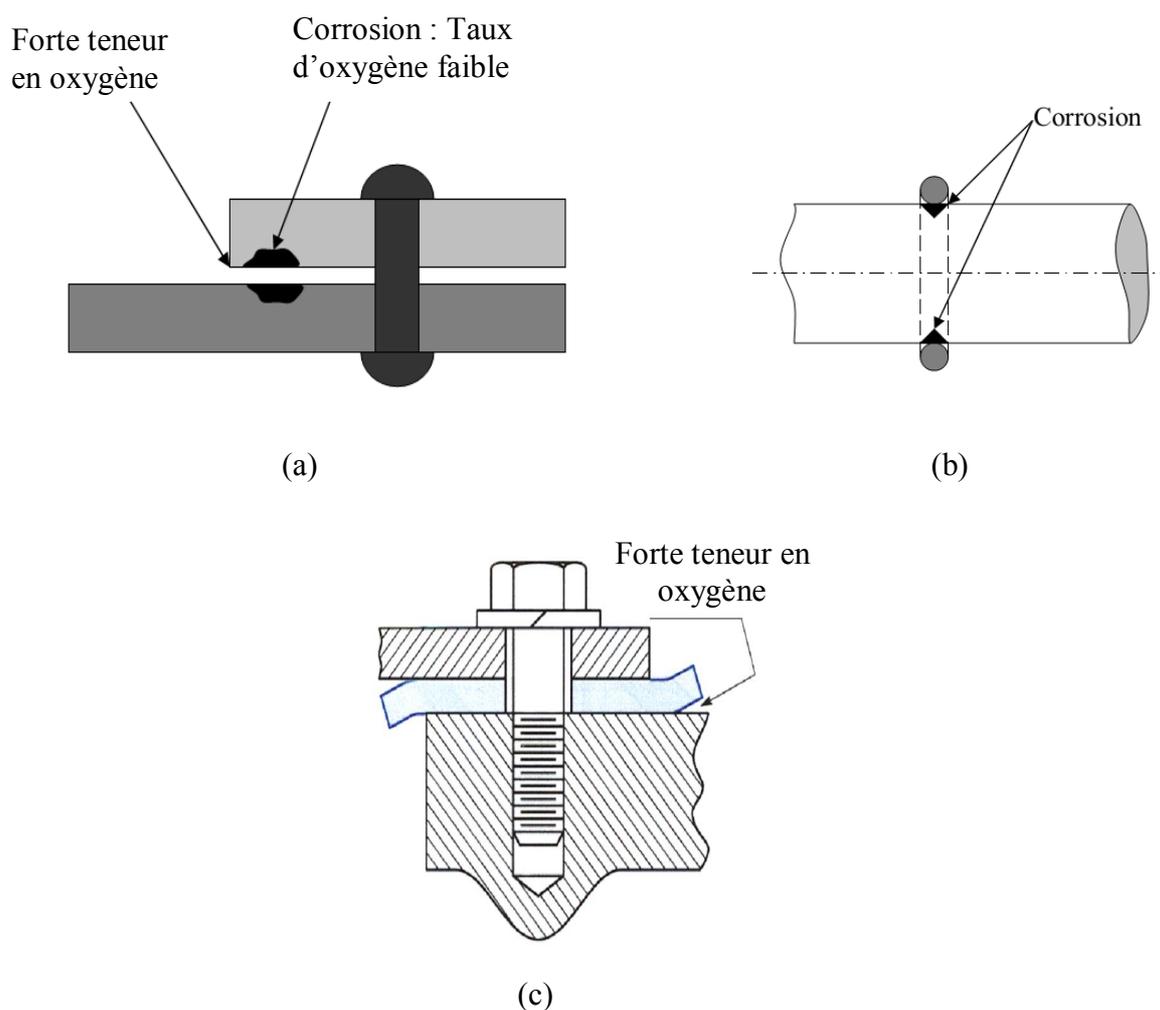


Fig .I.9 . Corrosion par crevasses, a) assemblage riveté, b) sous joint d'un arbre de pompe, c) sous un joint trop grand.

Elle peut apparaître lorsqu'une pièce métallique est au contact d'un électrolyte dont le renouvellement n'est pas assuré : interstices entre matériaux de même nature, dépôts divers, sous matériau isolants, etc. (Fig .I.10).

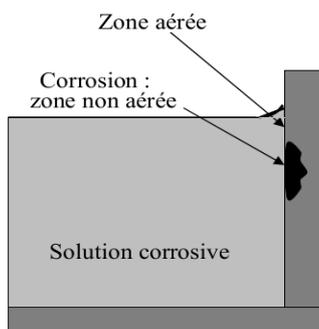


Fig. I.10. Forme d'une corrosion par aération différentielle (Interface liquide –Atmosphère).

• **Recommandations**

- ne pas maintenir un niveau constant de liquide dans les cuves de stockage, la solution la plus favorable : conserver les cuves ou pleines, ou vides (après utilisation) ;
- l'anode, dans l'interstice, est le siège d'une réaction d'oxydation du métal tandis que le reste de la surface est la cathode où se produit la réduction de l'oxygène. La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer. La prévention contre la corrosion cavernueuse impose l'utilisation d'assemblages sans interstices, soudés par exemple. Le nettoyage des dépôts et salissures, l'utilisation de joints solides et non poreux (Fig.I.11).

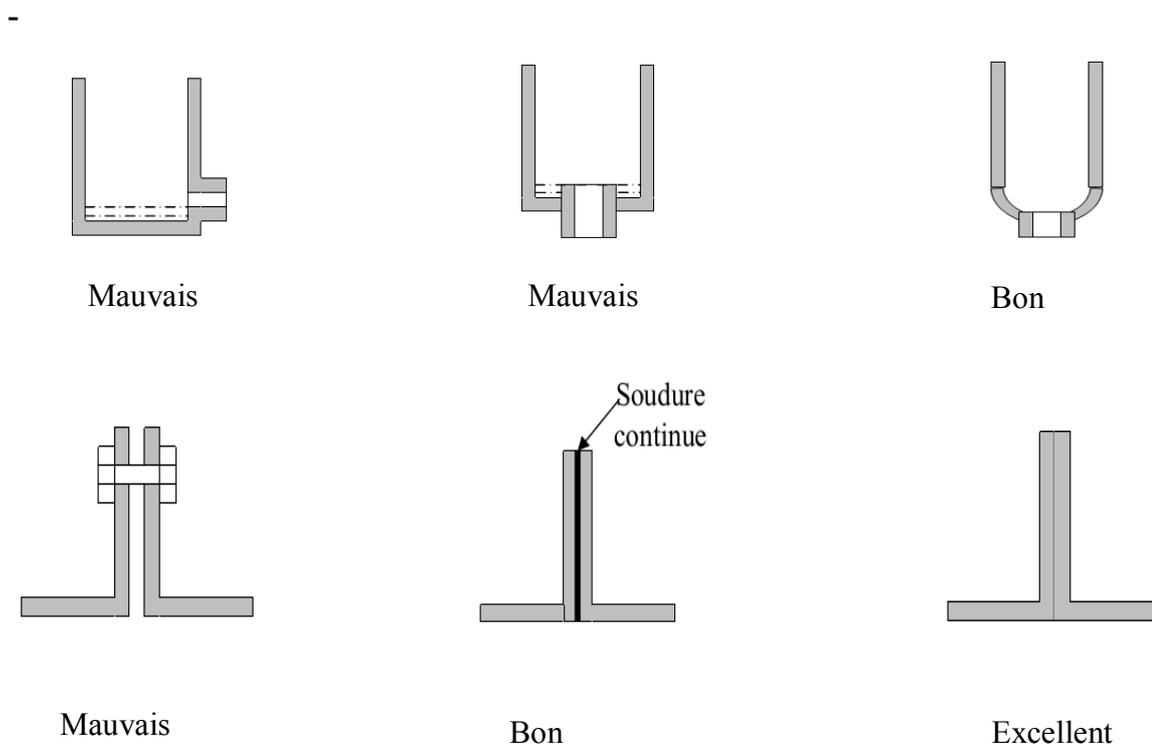


Fig. I.11. Formes recommandées pour éviter la corrosion.

I.13.2.5. Corrosion –érosion et corrosion – cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée de l'écoulement des fluides, on évitera en particulier : les variations brusques des sections et les changements de directions de l'écoulement (Fig. I.12) [30].

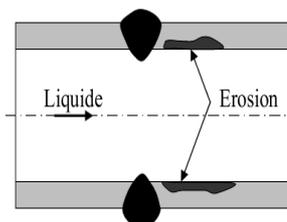


Fig. I.12. Corrosion – érosion et corrosion – cavitation.

I.13.2.6. Fragilisation par l'hydrogène

L'hydrogène est un élément qui peut aisément diffuser dans les métaux et altérer leurs propriétés mécaniques. Ce phénomène a des conséquences pratiques considérables car il a de multiples occasions de pénétrer dans les aciers (élaboration, décapage, soudage, dépôts galvaniques, utilisation en milieu humide, hydrogène sulfuré, etc.) et il en résulte parfois, des ruptures catastrophiques immédiates. Pour lutter contre ce phénomène, on doit limiter les possibilités de pénétration de l'hydrogène, il faut contrôler toutes les sources d'hydrogène.

I.13.2.7. Corrosion galvanique

Un contact électrique et électrolytique entre des différents matériaux permet de donner lieu à la formation d'une pile galvanique causant une corrosion accélérée du métal le moins noble (anode) se corrode et le plus positif (cathode) est protégé (Fig. I.13) [30].

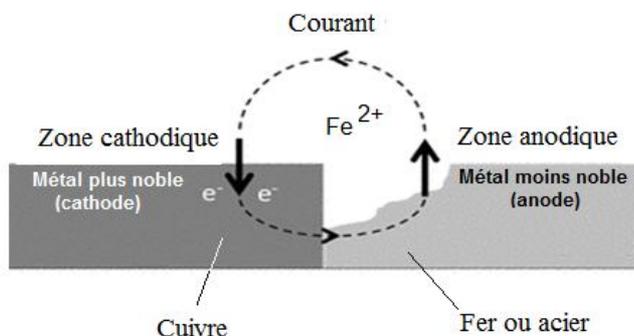


Fig. I.13 .Corrosion galvanique (cas du couple acier - cuivre).

I.13.2.8. Corrosion sélective

Avec certains alliages exposés à des ambiances agressives, un des constituants peut subir une attaque préférentielle (Fig. I.14). L'attaque peut être localisée et conduit à des perforations, ou répartie uniformément et aboutit à une chute des caractéristiques mécaniques [30]. Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés : dézincification des laitons, corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre).

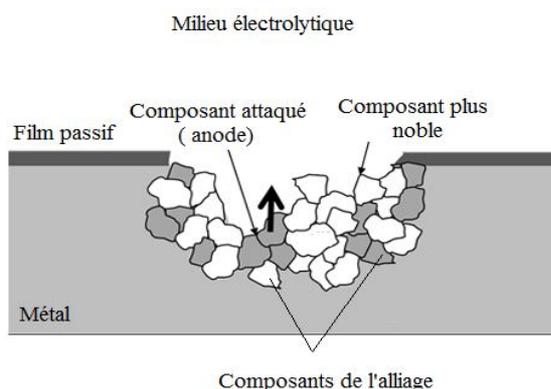


Fig. I.14. Forme d'une corrosion sélective.

I.14. Mesures de protection

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [31].

La lutte contre la corrosion englobe plusieurs méthodes (Fig.I.15):

- **Mesures préventives :**
 - Choix judicieux des matériaux ;
 - Forme adaptée des pièces métalliques.
- **Protection par moyens :**
 - Revêtements;
 - Inhibiteurs;
 - Protection électrochimique.

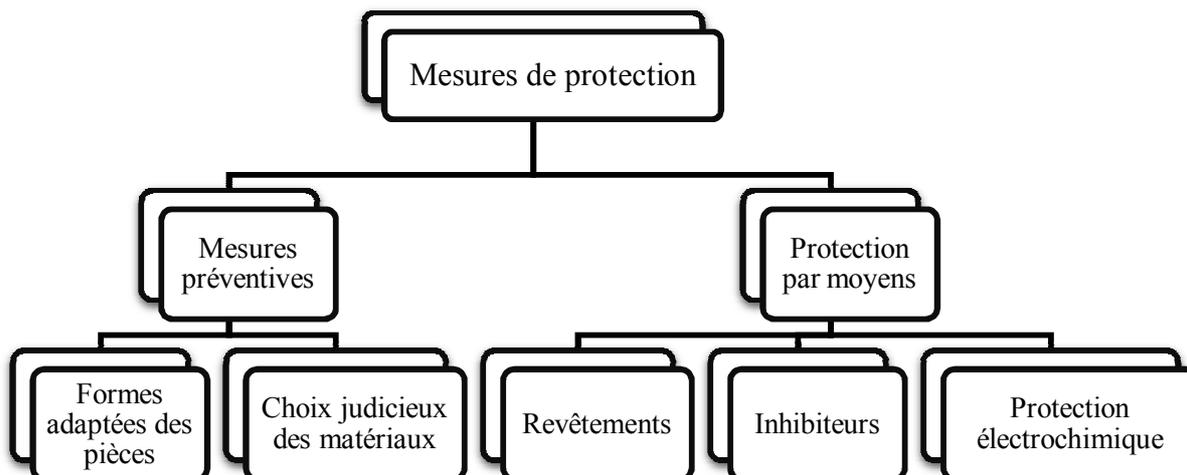


Fig. I.15. Illustration de différentes mesures de protection contre la corrosion.

I.14.1. Mesures préventives

La protection anticorrosion active a pour objet de prévenir la corrosion ou au moins d'en diminuer la vitesse de réaction et cela sans frais supplémentaires [32] :

- choix des matériaux ;
- conception et choix d'une forme adaptée des pièces.

I.14.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistant à la corrosion dans certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent, déterminant. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul.

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- domaine d'utilisation;
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques;
- traitements sélectionnés;
- prix et disponibilité des matériaux.

I.14.1.2. Protection par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

(a) Élimination des zones humides

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients (voir la figure I.16). Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie. Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation.

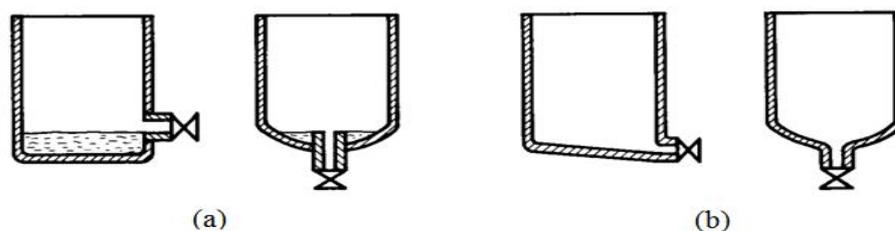


Fig .I.16 . Prévention par la forme du récipient, a) mauvais, b) bon.

(b) Contraintes

La distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera donc dans la mesure du possible des formes permettant de supprimer ou au moins de réduire les zones de concentration de contraintes. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon pour une telle application, évite la concentration des contraintes (voir fig. I.17).



Fig .I.17. Aspect de corrosion sous contraintes d'un boulon.

(c) Écoulement des fluides

Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction (Fig .I.18).

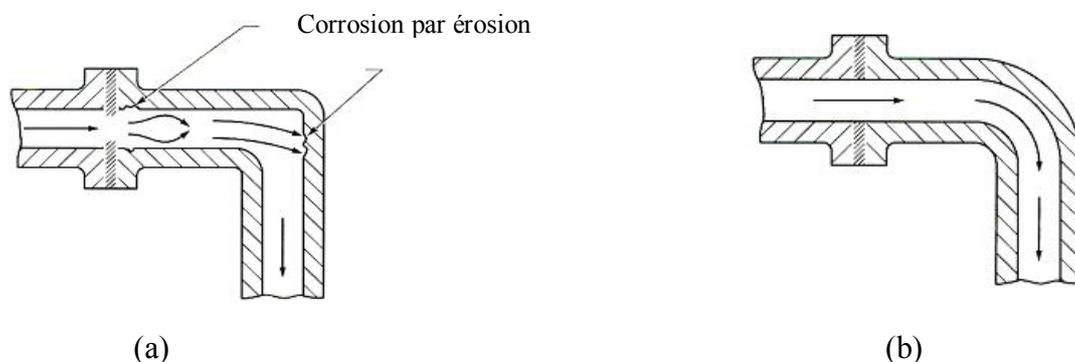
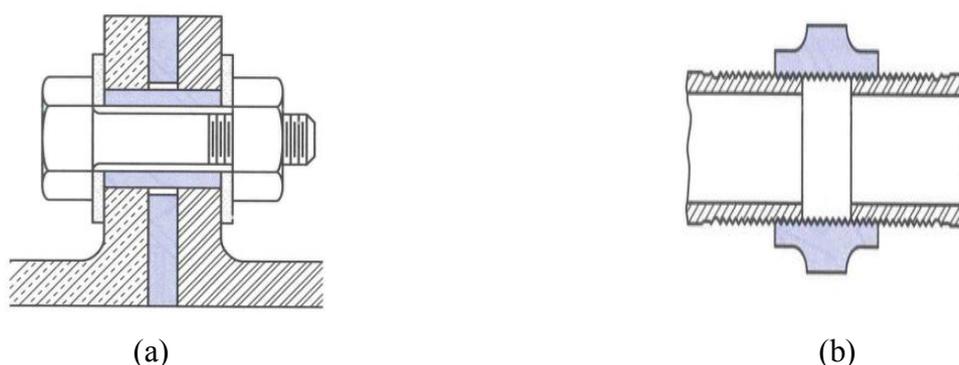


Fig. I.18. Prévention par la forme du récipient, a) mauvais, b) correct.

(d) Contact entre matériaux différents

Un contact électrique et électrolytique entre différents métaux permet la formation de piles galvaniques, causant une corrosion accélérée du métal moins noble. Par un choix adapté des matériaux et en séparant différents métaux par un isolant, on évite ce type de corrosion.

Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement différents métaux. L'emploi de pièces sacrificielles, peu coûteuses et facilement remplaçables, permet de résoudre le problème dans certains cas (Fig. I.19).



Utilisation d'un raccord électrique pour assembler un tube de cuivre et un tube d'acier.

Isolation électrique de deux pièces, l'une en acier, l'autre en bronze par des rondelles de polymères.

Fig .I.19 . Différents types de raccords isolants.

I.14.2. Lutte contre la corrosion

Étant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par :

- revêtements;
- protection électrochimique;
- inhibiteurs de corrosion.

I.14.2.1. Protection par revêtements (passive)

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (Fig. I.20) [33].

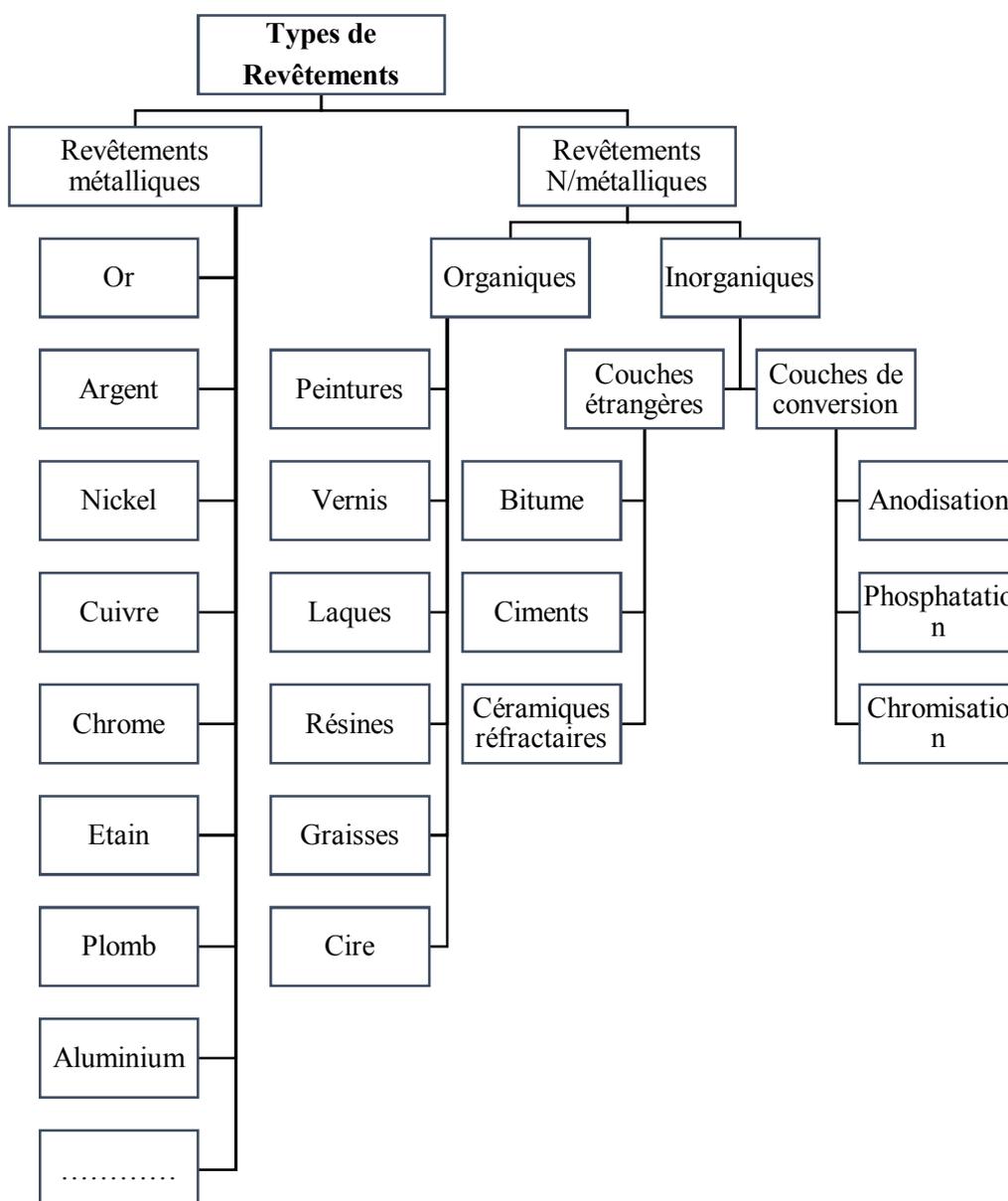


Fig. I.20. Protection par revêtements.

I.14.2.1.1. Revêtements métalliques

Tous les revêtements métalliques préparés sont poreux à un certain degré. En outre, les revêtements ont tendance à être détruits au cours du transport ou de l'utilisation. L'action galvanique à la base d'un pore ou d'une rayure devient donc un facteur important pour déterminer la valeur du revêtement. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques :

- les revêtements nobles dits aussi cathodiques par rapport au substrat : (par exemple les revêtements au Ni, Ag, Cu, Pb ou Cr sur l'acier). Ces derniers sont nobles dans la classification des potentiels de dissolution par rapport au métal de base [33].
- les revêtements sacrificiels dits aussi anodiques ou consommables, le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement .

I.14.2.1.2. Revêtements organiques non métalliques

Il s'agit principalement des peintures et matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités telles que l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, la grande adhérence, la stabilité chimique, l'élasticité élevée et la bonne résistance à l'usure. Ils se divisent en trois familles [34] :

(a) Revêtements en bitume

On utilise ces revêtements pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm). La plasticité réduite considérablement les risques des endommagements mécaniques.

(b) Revêtements polymériques

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :

- les thermo plastes (PVC, propylène, etc.);
- les caoutchoucs (naturels ou synthétiques);
- les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

L'efficacité de la protection polymériques dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts. Leur épaisseur est de l'ordre de 100 à 500 μm , mais elle varie selon les cas.

(c) Peintures et les vernis

L'importance économique des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des métaux sont protégés par des peintures. Il est nécessaire d'appliquer deux ou plusieurs couches. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme primaires anticorrosion. Ils sont distingués par des couches très minces (<100 μm).

I.14.2.1.3. Revêtements inorganiques non métalliques

Il s'agit des couches obtenues par conversion chimique de surface et des couches étrangères au substrat .

(a) Couches de conversion

Elles sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi (anodisation, phosphatation, chromatisation, etc.).

- Anodisation

Elle est pratiquée surtout sur l'aluminium. Elle consiste à renforcer le film d'oxyde naturel par une oxydation anodique. L'anodisation de l'aluminium sert à des fins décoratives (coloration) et augmente la résistance à la corrosion atmosphérique. Pour réaliser l'anodisation de l'aluminium, on l'immerge dans une solution appropriée, par exemple l'acide sulfurique, et on applique une tension de 15 à 25 V durant 30 à 60 minutes [35].

- Phosphatation

Les revêtements au phosphate sont les revêtements de conversion les plus fréquemment utilisés et probablement le traitement de surface le plus largement utilisé. Ils sont utilisés pour traiter l'acier, l'aluminium, zinc.

- Chromatisation

Elle s'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement préalable de phosphatation ou d'anodisation, dont elle renforce l'effet. Les couches de chromatisation forment une barrière entre le métal et l'environnement. De plus, les chromates piégés dans le film protègent le substrat par un effet chimique : ils maintiennent des conditions oxydantes et facilitent la passivation du métal dans les pores et les défauts du film.

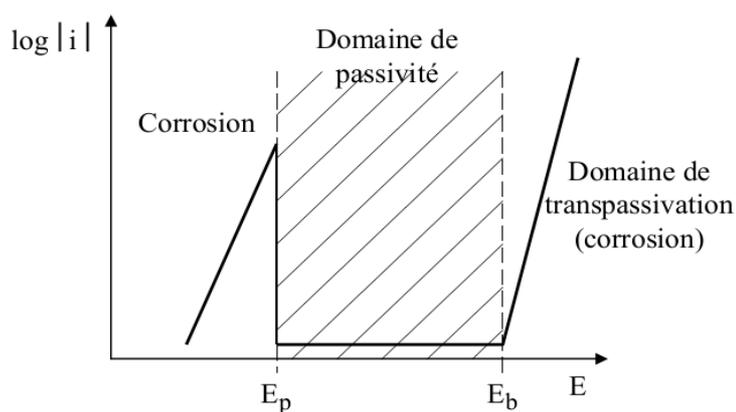
Toutes fois, la toxicité des chromates envers l'environnement naturel constitue un désavantage majeur. Pour réaliser une chromatisation, on immerge l'objet dans une solution qui contient des ions chromates ou bichromates.

(b) Couches étrangères au substrat

Elles sont fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, la composition chimique dans ce cas est indépendante de celle du substrat. Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques tels que : les émaux, les dépôts de ciment, céramiques réfractaires, etc.

I.14.2.2. 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 (Fig.I.21) [36].



E_p : potentiel de passivation ;

E_b : potentiel de transpassivation.

Fig.I.21. Méthode de protection applicable aux métaux passivable.

On distingue deux méthodes de protection :

- protection cathodique ;
- protection anodique.

I.14.2.2.1. Protection cathodique

Le principe du couplage peut être appliqué à la protection anticorrosion. En effet, la mise en court circuit de la structure à protéger avec un métal plus facilement corrodable entraînera un abaissement conjoint du courant anodique et du potentiel de la structure dont la

corrosion sera ainsi diminuée ou pratiquement annulée (devenue négligeable). Simultanément le métal de protection se corrodera à la place de la structure protégée ; d'où son nom anode sacrificielle. Pour assurer la protection de la structure, il suffira de surveiller son potentiel. La même protection cathodique peut être apportée par un générateur électrique de courant continu. Le rôle de ce courant est d'abaisser le potentiel de la structure pour diminuer suffisamment la densité de courant anodique (i_a) de corrosion de la structure. Le montage électrique nécessite l'utilisation d'une électrode auxiliaire (anode) que l'on choisit en général inattaquable (non corrodable), et le courant circule, dans le milieu corrosif, de l'anode vers la structure à protéger (structure cathode) [36].

(a) Protection cathodique par anode sacrificielle

Le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode sacrificielle. L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. Si le potentiel que prend le métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus se produire. Cette technique, très simple, est souvent utilisée dans la pratique, mais elle se heurte à un certain nombre de difficultés (Fig.I.22).

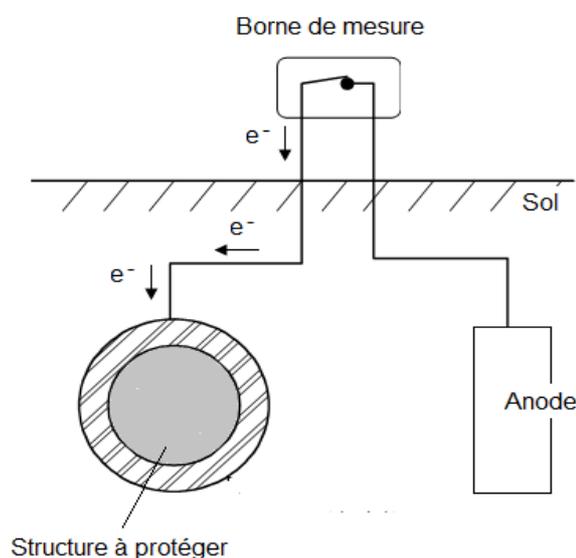


Fig.I.22. Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.

Les diverses anodes utilisées pour la protection la plus courante des structures en aciers sont à base de : magnésium, d'aluminium, de zinc et ainsi que leurs alliages.

Elles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- avoir un potentiel suffisamment négatif pour pouvoir polariser le métal à préserver;
- doivent corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être attaquées en l'absence du courant;
- doivent avoir une bonne conductibilité ; une bonne résistance mécanique;
- avoir un coût économiquement supportable.

Leur installation est souvent imposée par des considérations géométriques ou techniques (Fig. I.23). Toutes fois, lorsque le choix est possible et dans le cas d'une corrosion uniforme, les anodes seront plus efficaces en étant réparties de façon régulière. Par contre, dans le cas d'une corrosion localisée, les anodes seront plus efficaces si elles sont positionnées près d'une zone cathodique. De même, lorsqu'il y a circulation de liquide, les anodes doivent être placées dans les régions les plus aérées.

Exemples d'application

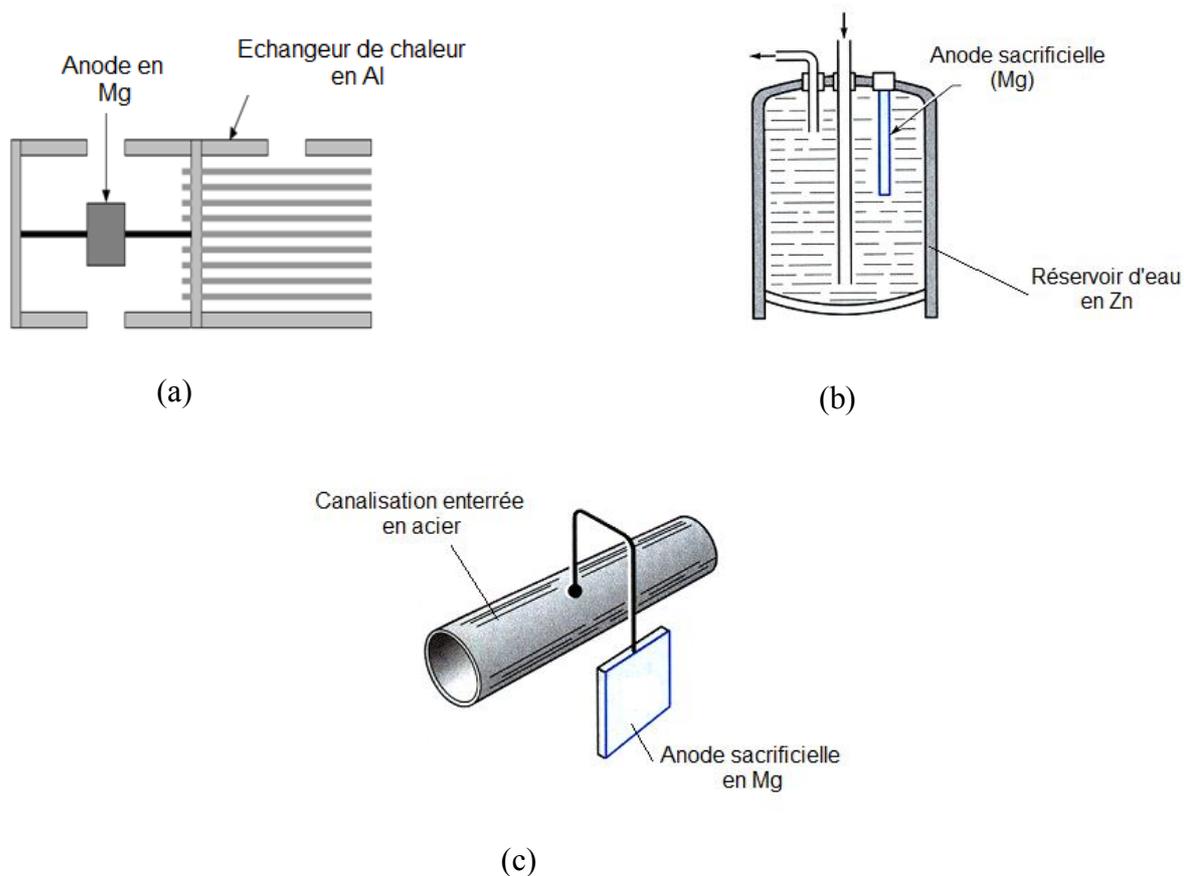


Fig. I.23. Protection cathodique par anode sacrificielle : a) d'un échangeur de chaleur ; b) réservoir d'eau ; c) canalisation enterrée.

(b) Protection par courant imposé

Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire inaltérable (titane platiné, graphite, etc.). Elle offre l'avantage de pouvoir régler la force électromotrice ou le courant en fonction des besoins. Ceci permet d'optimiser le système et de protéger des grandes surfaces (implique l'utilisation d'un redresseur) [36]. La protection par courant imposé (ou de soutirage) utilise une source d'énergie électrique en courant continu qui débite dans un circuit comprenant (Fig. I.24) :

- un déversoir (ou masse anodique) ;
- l'électrolyte (sol ou eau) ;
- la structure à protéger.

Le pôle positif de la source est relié au déversoir alors que le pôle négatif est relié à la structure à protéger. Le courant venant du déversoir traverse l'électrolyte, puis entre dans la structure créant ainsi un abaissement de potentiel recherché correspondant à l'immunité du métal.

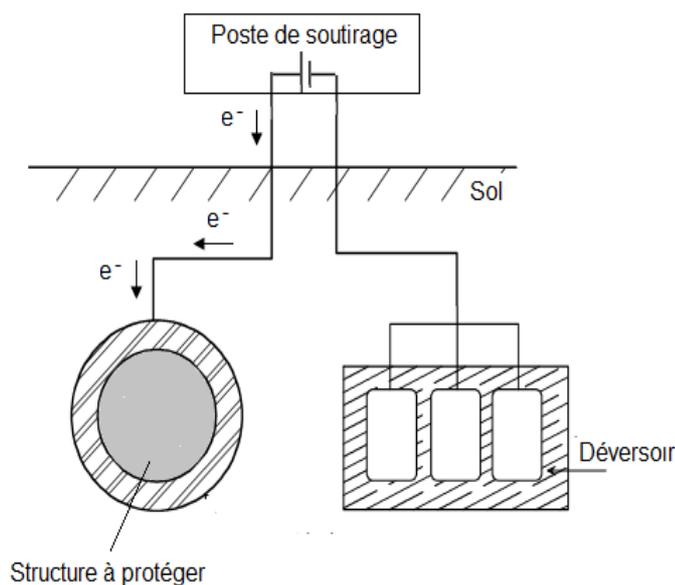


Fig. I.24. Principe de la protection cathodique à courant imposé.

Cette méthode a l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant), en fonction des besoins. Ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces. En revanche la protection par courant imposé, nécessite une ligne électrique et demande un entretien continu, voir figure ci-dessous.

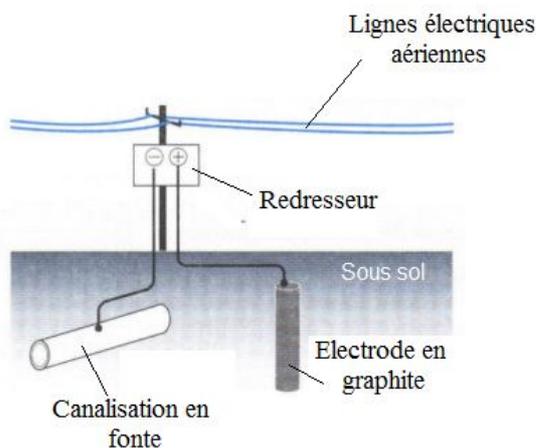


Fig.I.25. Protection cathodique d'une structure par courant imposé.

I.14.2.2.3. Protection anodique

Elle consiste à élever la tension métal – milieu de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_{\text{passi}}$ [37–39] (Fig. I.26). Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif ou la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation. Donc avant d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.à.d. l'étendue du palier de passivité.

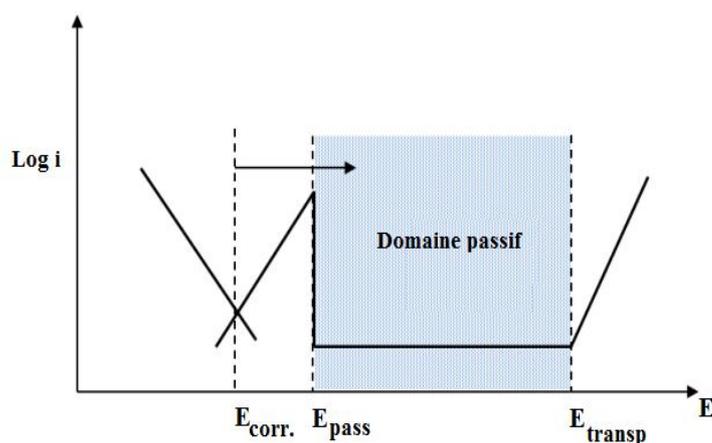


Fig. I.26. Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{\text{pass}} < E < E_{\text{transp}}$.

1.14.2.3. Protection par inhibiteurs de corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. L'addition de produits chimiques aux milieux corrosifs pour diminuer ou stopper ce danger, peut préserver ainsi une durée de travail aux installations dans des conditions convenables. Ces produits chimiques sont appelés inhibiteurs de corrosion [40].

En général, cette technique se porte sur une combinaison de plusieurs méthodes qui prend en compte les caractéristiques du matériau, celles de l'environnement et le coût de l'opération.

1.14.2.3.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal, placé au contact de ce milieu sans affecter les caractéristiques physico-chimiques,

I.14.2.3.2. Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou mélange des inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection ou combiné avec un autre moyen de protection comme par exemple un revêtement de surface tel que les peintures.

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier les oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité.

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application :

- inhibiteurs pour milieux aqueux : traitements des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières ;
- inhibiteurs pour milieux acides : l'industrie du pétrole, forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère ;
- inhibiteurs pour milieux organiques : ils sont utilisés dans les lubrifiants pour moteur et dans l'essence, ces liquides contiennent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion ;
- inhibiteurs pour les peintures : l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.14.2.3.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

L'inhibiteur de corrosion a un mécanisme d'action qui est fonction du système de corrosion (métal/milieu) en présence duquel il se trouve. Il existe un nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

- l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ;
- le renforcement d'une barrière préexistante ;
- la formation d'une barrière par l'interaction entre l'inhibiteur et une espèce du milieu.

Ils sont classés comme suit [41, 42]:

- (a) inhibiteurs anodiques;
- (b) inhibiteurs cathodiques;
- (c) inhibiteurs mixtes.

(a) Inhibiteurs anodiques ou passivants

Les inhibiteurs sont des composés chimiques qui, par réaction avec les ions du métal subissant la corrosion ou bien par réaction avec ces ions et d'autres ions contenus dans l'eau (Ca^{++} en particulier), sont capables de former un dépôt passif protecteur sur les surfaces d'anodes des systèmes de corrosion (inhibiteurs passivants). Leur utilisation nécessite de l'oxygène. Ils comportent des agents tels que les chromates, les nitrites, ou d'autres sels comme les hydroxydes, les silicates, les borates, les phosphates, les carbonates et les benzoates [43].

(b) Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques sont des isolants électriques peu conducteurs qui s'opposent au passage des électrons et donc à la poursuite de la corrosion. Ils forment un film protecteur sur les surfaces cathodiques par la création d'un composé insoluble dans la zone de pH élevé bloquant ainsi la réaction électrochimique liée à la présence d'oxygène. Il faut, cependant remarquer que ce type d'inhibiteur ne stoppe jamais totalement la corrosion, les inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces et non dangereux que les inhibiteurs anodiques.

(c) Inhibiteurs mixtes

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

Chapitre II
Préparation de surfaces et procédés
d'électrodéposition.

II.1.Introduction

Les traitements de surface sont des procédés qui modifient les propriétés superficielles d'un matériau. Ils rendent possible l'utilisation des matériaux traditionnels dans la plupart des technologies de pointe : les alliages d'aluminium dans la construction aéronautique, par exemple. Ces procédés sont nombreux et font intervenir des domaines très variés de la physique et de la chimie : électrochimie, métallurgie, mécanique, optique.etc.

Les procédés de revêtement de surface dont le but est de protéger contre la corrosion permettent de rendre un matériau apte à être sollicité dans un domaine donné. La préparation des surfaces joue un rôle majeur dans la détermination de la valeur protectrice d'un revêtement. Pour les couches métalliques elle fait en général partie du procédé de fabrication et est prévue par les normes nationales et européennes. En, ce qui concerne les peintures, le type et la norme de la préparation des surfaces doivent être spécifiés et inclus dans le traitement de la couche de protection. Les traitements de surface ont pour but de faire acquérir à des surfaces métalliques ou plastiques de nouvelles propriétés par un traitement superficiel du matériau. Les objectifs visés peuvent être nombreux : tenue à la corrosion, protection thermique, résistance à l'usure, qualité de frottement, adhérence pour un revêtement ultérieur, conductivité, effet décoratif, élimination d'éléments indésirables. Si nous nous référons au but ultime, c'est toute la gamme de traitement de surface qui sert à communiquer à cette surface des propriétés qu'elle n'a pas spontanément , c'est à dire une mise en condition de réception de la surface pour un revêtement (conversion, galvanoplastie, etc.).

Le but du présent chapitre est de décrire les différentes filières de préparation d'une surface à partir des propriétés fonctionnelles améliorées en s'appuyant sur de nombreux exemples industriels et la théorie d'électrodéposition et leur principe.

II.2. Propriétés de base

II.2.1. Topographie de surface

Les revêtements électrodéposés peuvent conduire à des morphologies de surface très différentes (pyramides, fibre, nodules, etc. La topographie de surface peut être influencée par un certain nombre de facteurs. Ces facteurs sont essentiellement :

- rugosité de surface et l'orientation cristallographique du substrat;
- nombre de sites de nucléation sur le substrat;
- adsorption d'impuretés (additifs, hydrogène, etc.);
- conditions de dépôt (densité de courant, pH, etc.);
- défauts structuraux (taille de grains, macles, etc.).

La rugosité de surface peut être faible si le substrat ne présente pas de défauts, si l'électrolyte est de grande pureté et si la surtension est faible. La morphologie peut changer avec l'épaisseur du dépôt. La figure (II.1) illustre l'évolution de la morphologie de surface lorsque l'épaisseur augmente [44, 45]. Au début du dépôt la couche formée est uniforme, celle-ci ne présente pas d'irrégularités, la couche de diffusion s'établit. L'épaisseur de la couche de diffusion varie en fonction des irrégularités obtenues pendant le dépôt, ce qui a pour conséquence de favoriser la déposition sur les pointes plutôt que sur les vallées. Ce phénomène prévoit alors la création d'une surface dont la rugosité augmente avec l'épaisseur et le temps de dépôt.

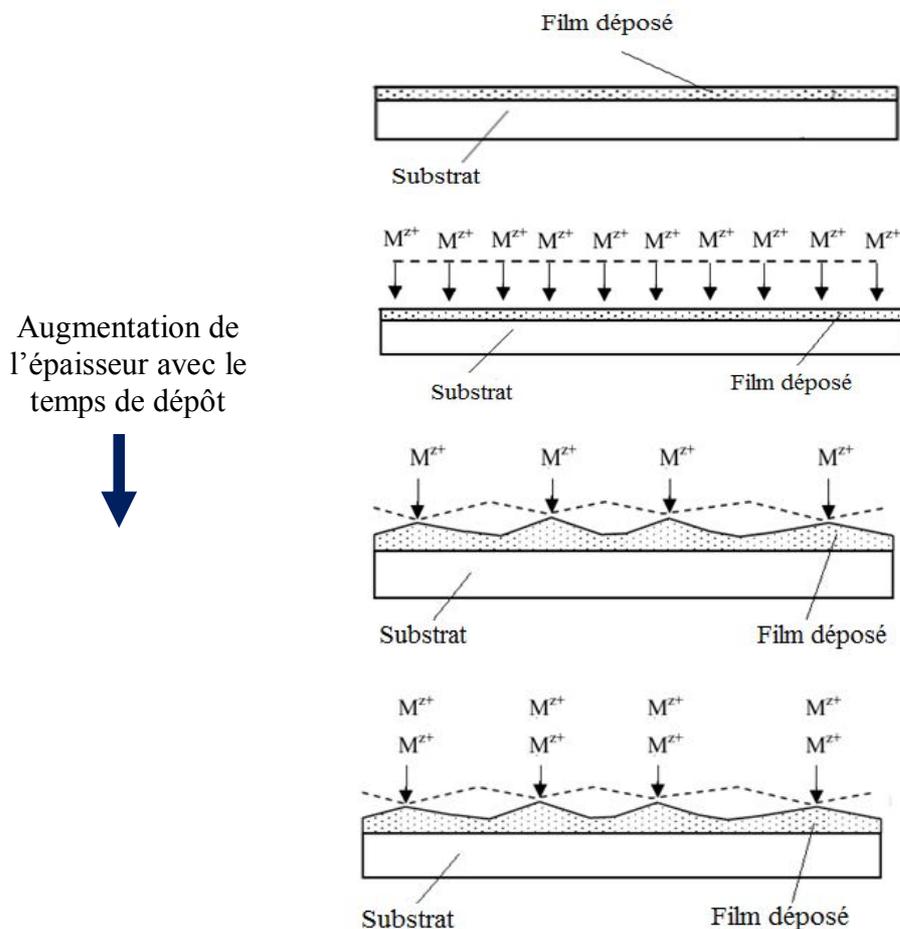


Fig. II.1. Représentation schématique de l'état de surface.

La morphologie de surface est aussi dépendante de la surtension [46–48]. Pour les faibles densités de courant, les ions métalliques préfèrent se déposer sur les aspérités ce qui a pour conséquence d'augmenter leur taille et donc de produire une surface avec de fortes irrégularités. Pour les fortes densités de courant, les ions métalliques se déposent plus rapidement en recouvrant la surface de la cathode. De façon similaire, d'autres facteurs

peuvent affecter la morphologie tels que la température, l'agitation, la composition de l'électrolyte (type d'anions, additifs, impuretés, etc.). La morphologie de surface peut donc varier en fonction des conditions d'élaboration, ces conditions d'élaboration ayant des répercussions sur les processus d'électrodéposition, il est alors difficile de prévoir la morphologie de surface.

II.3. Surface industrielle

II.3.1. Introduction

Les caractéristiques des surfaces industrielles sont éloignées de celles des surfaces modèles qui viennent d'être décrites dans le but de présenter une approche globale. Une surface industrielle garde l'empreinte du procédé de mise en œuvre (usinage à l'outil, rectification, etc.) [49]. Les observations au microscope à balayage permettent de bien distinguer ces surfaces (rayures grossières et régulières par tournage ou régulières et croisées par fraisage, fines rayures par rectification, etc.).

II.3.2. État de contamination superficielle

La surface d'une pièce industrielle est toujours souillée par différents polluants au cours des différentes étapes de formation : les souillures organiques (huiles, graisses, etc.) et les composés métalliques (oxydes, nitrures, carbures, etc.) qu'il s'agira d'éliminer afin de conférer à l'interface le caractère hydrophile souhaité.

Ces éléments étrangers dépendent de l'origine de la pièce, et qui sont des :

- oxydes et des scories de traitements ou d'usage (fonderie, laminage, brasure, etc) ;
- calamines et des graisses brûlées;
- oxydes naturels et couches de passivation ;
- huiles et graisses de lubrification ou de protection (usinage, estampage, etc.);
- produits adsorbés (inhibiteur de corrosion par exemple);
- poussières et copeaux (polissage, usinage);
- traces d'eau (réhabilitation de pièces);
- sels minéraux et gaz dissous ou occlus (fonderie, traitements de surfaces);
- éléments de la couche superficielle du métal écrouie ou non;
- bavures (traitements de surfaces, usinage).

De cette diversité de matériaux à éliminer résulte la diversité des préparations de surfaces.

II.3.3. Représentation schématique d'une surface industrielle

Après qu'elle ait été conditionnée par différentes opérations de traitements thermiques, d'usinage et de polissage mécanique, chimique ou électrochimique, une surface placée dans son environnement de travail, apparemment propre, est en fait la succession d'une série de strates au dessus du métal sain, qui peut aller de quelques couches atomiques à plusieurs centaines de nanomètres, voire plusieurs μm . Une surface industrielle est donc de nature complexe et sera constituée de plusieurs couches superposées résultant d'interactions entre le métal et son environnement (Fig. II.2) [49].

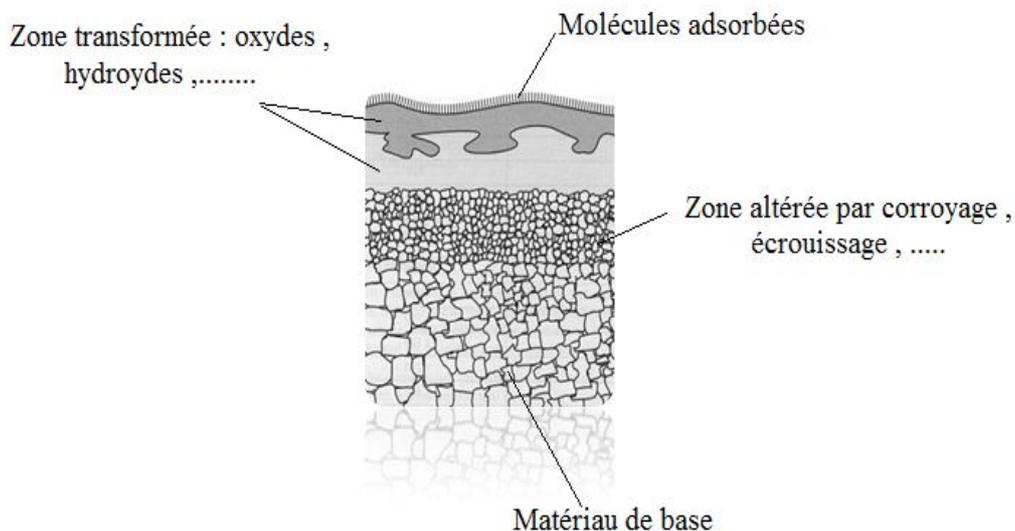


Fig. II.2. Représentation schématique de l'état structural d'une surface après préparation par différentes méthodes.

La figure II.2, montre ce que représente une surface à l'échelle du métallurgiste avec en particulier des couches qui sont la conséquence de l'adsorption sur cette surface de molécules contenues dans l'environnement : O_2 , N_2 , CO_2 , SO_2 , Cl_2 , et autres molécules organiques.

L'état de surface et l'origine de ces substances tient le plus souvent de l'historique métallurgique du matériau :

- élaboration (fonderie, frittage, etc.) ;

- déformation plastique (étirage, laminage, etc.) ;
- usinage (tournage, meulage, découpage, etc.) ;
- traitement thermique (recuit, trempe, etc.) ;
- stockage (corrosion, etc.) ;
- manipulations (traces de doigts, etc.).

II.4. Présentation d'une chaîne de traitement de surface type

La préparation du substrat joue un rôle fondamental sur l'adhérence du revêtement qui conditionne la tenue en service des pièces. Une gamme de préparation identique a donc été adoptée pour tous les substrats quels que soient le type et la forme des éprouvettes afin de ne pas introduire une nouvelle variable. On peut définir une chaîne de traitement de surface comme l'espace constitué d'un ensemble de cuves de traitement. Les phases successives de traitement des pièces constituent une gamme de fabrication. Il est impossible de fournir une gamme type précise tant les gammes et les types de revêtements sont nombreux. Cependant chaque gamme comporte un certain nombre d'opérations toujours identiques dans leur ordre chronologique. Cette gamme peut être classée en deux catégories [50] :

- **le nettoyage** : le décapage et le dégraissage;
- **l'amélioration** : le polissage et les traitements thermiques de restauration.

II.4.1. Nettoyage de la surface

Avant de subir un traitement de surface, un matériau métallique est généralement oxydé et couvert d'huiles ou de graisses. Il faut donc procéder à différents stades de la fabrication un nettoyage préalable au sens large du terme, afin de passer d'une interface souillée à une interface physiquement et chimiquement propre, apte à recevoir convenablement les traitements de surfaces ultérieures. Ces préparations, routinières dans l'industrie des traitements de surface, sont d'une grande importance. Elles conditionnent en grande partie la réussite des opérations ultérieures de fabrication ou de traitements de surface. On distingue classiquement deux opérations : le décapage et le dégraissage.

III.4.1.1. Décapage

Le décapage est une préparation soit [51] :

- de la pièce oxydée avant revêtement en éliminant les produits solides adhérents au surface sans altération du métal de base (couches d'oxydes superficielles; sable de la fonderie; produits de corrosion) ;
- de rénover les matériaux revêtus qu'ils soient organiques (décapage des peintures) ou métalliques (démétallisation sélective).

La diversité infinie des matériaux métalliques et de leurs oxydes, ainsi que la multiplicité des procédés mécaniques ou chimiques pouvant être mis en œuvre, montre qu'il n'existe pas un décapage mais des décapages à savoir:

- décapage mécanique;
- décapage chimique;
- décapage thermochimique;
- décapage ionique.

II.4.1.1.1. Décapage mécanique

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Il est réalisé par divers procédés : brossage, grattage, sablage, grenailage, etc. Il s'effectue soit à sec par exemple (le grenailage), ou par voie humide (par exemple le sablage humide). Dans ce dernier on ajoute un passivant afin de créer un film mince qui assure une bonne adhérence des revêtements ultérieurs.

II.4.1.1.2. Décapage chimique

Il a pour objectif d'éliminer à l'aide des acides (l'acide sulfurique ; l'acide chlorhydrique ; l'acide fluorhydrique, etc.), les couches d'oxydes adhérentes à la surface de la pièce à traiter. L'opération peut se faire à froid, mais elle est accélérée lorsque la température du bain augmente. Il est réalisé par divers méthodes :

- par circulation de la solution (pour canalisation);
- par projection (pour des petits objets);
- à la pâte (pour des gros objectifs);
- à la mousse (pour les volumes très importants).

II.4.1.1.3. Décapage électrolytique

Le principe est simple et consiste à imposer au produit à décaper une polarisation anodique et/ou cathodique. Les objectifs visés sont multiples [51] :

- accélération de la pénétration du proton dans la couche d'oxydes (sous l'effet du champ électrique);
- réduction des oxydes;
- action des dégagements gazeux (oxygène + hydrogène) à l'interface métallique, résultant de l'alternance des polarisations anodique et cathodique;
- meilleur contrôle des conditions de décapage;
- gain de productivité.

L'électrolyte utilisé, est généralement à base de sulfate et peut être acide ou neutre. Le décapage se fait à chaud afin d'éviter la cristallisation des sulfates métalliques.

II.4.1.1.4. Décapage thermochimique

Il consiste à traiter les pièces en acier dans un bain des sels fondus. Ce procédé permet une transformation des oxydes superficiels aux d'autres types d'oxydes plus solubles dans une solution acide.

II.4.1.1.5. Décapage ionique

Il s'effectue à l'aide des ions de gaz rares, focalisés sous forme d'un faisceau qui balaie la surface à nettoyer. Ce type de décapage est plus intéressant, mais il peut conduire à une modification structurelle de la pièce à traiter à cause de la forte énergie des ions projetés.

II.4.1.2. Dégraissage

Ce que l'on cherche à éliminer dans cette opération clef, ce sont des graisses animales, végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent et de rendre la surface physiquement propre afin d'assurer le bon déroulement des opérations ultérieures et de garantir la qualité du produit fini. Dans la pratique, la phase de dégraissage se subdivise généralement en deux grandes classes [52] :

- pré – dégraissage aux solvants, qui contribue à éliminer l'essentiel des polluants organiques;
- dégraissage final, réalisé en milieu aqueux et destiné à détruire le résidu huileux de faible épaisseur.

Choisir un dégraissage, pour une application donnée, nécessite de réaliser un état des lieux détaillés prenant en compte:

- nature des matériaux à dégraisser et les critères de propreté de la surface;
- nature des polluants de surface à traiter;
- les contraintes dans les domaines de la protection des travailleurs et de l'environnement;
- les options technologiques proposées par les différents fournisseurs de produits et de matériels.

En somme, il n'existe pas une seule forme de dégraissage mais un ensemble de techniques, chacune d'entre elles possédant sa spécificité. Savoir apprécier la nature exacte de l'interface métallique et par voie de conséquence connaître l'histoire amont du matériau d'une part, et les conditions aval des traitements superficiels d'autre part, constituera un atout important pour le choix du dégraissage.

Le dégraissage peut s'effectuer soit par:

- voie chimique;
- voie électrolytique;
- effet mécanique;
- aux ultrasons.

II.4.1.2.1. Dégraissage chimique

C'est un simple moyen de nettoyage, permettant d'obtenir une surface physiquement propre, conforme aux besoins. Les dégraissants chimiques couramment utilisés sont classés en deux groupes [52]:

- Dégraissants organiques : solvants chlorés, hydrocarbures, etc.;
- Dégraissants alcalins ou neutres : soude, carbonate de soude, etc.;

Ils sont très répandus dans les industries mécaniques et métallurgiques en mettant en œuvre, de manière isolée ou conjointe, trois mécanismes d'action :

- la dissolution des graisses par un solvant organique;
- la solubilisation des corps gras d'origine animale ou végétale (esters) par saponification dans des solutions alcalines concentrées et chaudes;
- l'emploi d'un produit tensio-actif dans un bain de dégraissage a pour effet de produire un mouillage de la surface à nettoyer, ce qui diminue l'aire de contact de la goutte graisseuse avec la pièce et en facilite l'élimination.

Au surplus, le tensio-actif produit l'émulsion des graisses insaponifiables en une multitude de particules sphériques qui sont décollées de la surface souillée et mises en suspension dans le bain.

II.4.1.2.2. Dégraissage électrolytique

Le dégraissage électrolytique est généralement employé comme finition dégraissante. Il conjugue l'effet d'une polarisation de la pièce à partir d'une source de tension extérieure, la solution aqueuse étant utilisée comme électrolyte dans un réacteur où le matériau métallique à dégraisser occupe la position d'anode ou de cathode. Lors de la polarisation, le système réagit vers un nouvel équilibre ce qui induit des réactions électrochimiques et un violent dégagement gazeux sur la surface des pièces [52]:

- **à la cathode** : dégagement de l'hydrogène et réduction du solvant ou de celle des cations métalliques parasites contenus dans le milieu ;
- **à l'anode** : dégagement de l'oxygène ; oxydation du solvant si le métal est inattaquable, et ionisation du matériau s'il n'est pas stable dans le milieu (ex : Al, Mg, Zn, etc.).

Ces dégagements (de l'oxygène et de l'hydrogène), générateurs d'une agitation locale associés aux propriétés dégraissantes du bain en assurant un excellent nettoyage de la surface à traiter, mais certains effets secondaires sont parfois néfastes :

- formation d'oxyde à l'anode;
- attaque du métal par la solution basique à la cathode;
- fragilisation du substrat;
- redéposition d'impuretés à partir de bain pollué.

Pour remédier aux inconvénients de ce traitement, on fait alterner périodiquement les polarités des pièces à dégraisser. Les dégraissants alcalins utilisés sont la encore :

- soude caustique : 70 g/l;
- cyanure de soude : 25 g/l;
- carbonate de soude : 30 g/l;
- phosphate tri sodique : 30 g/l;
- agent mouillant : 3 g/l.

II.4.1.2.3. Dégraissage aux ultrasons

Il facilite le décollement des salissures. La technique consiste à transmettre des vibrations suivant les caractéristiques chimiques du bain liquide, sous forme des ondes sonores.

II.4.1.2.4. Dégraissage mécanique

Il utilise du dioxyde de carbone congelé ou la projection de billes de glace sur la surface à dégraisser.

II.4.2. Amélioration de l'aspect de la surface traitée

On distingue classiquement : le polissage mécanique, chimique et électrolytique.

II.4.2.1. Polissage mécanique

Le polissage est un usinage de surface, au moyen d'abrasifs de plus en plus fins. Il consiste à polir les surfaces par la suppression des anfractuosités et des aspérités superficielles à l'aide des machines rotatives [53]. Les abrasifs sont collés sur des disques de bois ou de feutre animés d'un mouvement de rotation rapide, comme les meules. L'état de la surface à polir dépend de la dureté du métal et la qualité finale désirée. Cette technique de préparation est indispensable pour des revêtements protecteurs durables. La plupart des métaux ou alliages (Laitons, Cuivre, Cadmium, Zinc, etc.) peuvent être polis ou brillantés chimiquement ou électrolytiquement. Le polissage mécanique est utilisé soit comme prétraitement, pour éliminer les imperfections géométriques de la surface, soit en finition pour lui conférer un aspect ou un brillant particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée, etc.). Il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le polissage en vrac, au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces.

II.4.2.2. Polissage électrolytique et chimique

Outre les procédés mécaniques, des traitements électrolytiques et chimiques sont utilisés pour obtenir des surfaces lisses et brillantes. Bien que leur fonction dans le secteur soit similaire, le principe de mise en œuvre du polissage est très différent. Alors que le polissage mécanique produit une surface amorphe moulée sous l'influence d'une pression et de températures locales élevées, le polissage chimique et le polissage électrolytique sont des

traitements de dissolution sélective dans lesquels les points élevés de surface rugueuse sont dissous plus vite que les dépressions [53].

Les avantages potentiels de ces procédés sont les suivants :

- leur conduite étant similaire à celle des procédés par anodisation et par dépôt électrolytique, ils peuvent être utilisés ensemble sur une même chaîne de production, réduisant considérablement la taille de l'installation et simplifiant les contrôles, tout en remplaçant souvent le processus complet de polissage mécanique ;
- ils sont adaptés au traitement en vrac et les coûts de la main d'œuvre sont sensiblement inférieurs, en particulier pour les composants qui ne sont pas adaptés aux machines de polissage automatique ;
- la surface est nettoyée et offre, par la suite, une meilleure adhérence au dépôt, ainsi qu'une résistance élevée à la corrosion ;
- leur pouvoir de réflexion et leur couleur sont souvent d'une qualité supérieure et ils n'ont pas tendance à ternir.

II.4.2.2.1. Polissage électrolytique

Le polissage électrolytique est un procédé électrochimique couramment utilisé pour lisser, polir, ébavurer et nettoyer divers métaux, généralement de l'acier, de l'acier inoxydable, du cuivre et ses alliages et l'aluminium et les alliages d'aluminium [53]. Il est largement utilisé dans l'équipement alimentaire, l'équipement et les implants chirurgicaux, les secteurs pharmaceutique, des pâtes et papiers, et alimentaire, ainsi que dans des applications du secteur automobile et de l'architecture. Le polissage électrolytique retire de manière électrolytique une couche fine de surface. Il est souvent utilisé dans des cas dans lesquels des finitions très lisses et très brillantes sont nécessaires. Dans un processus de polissage électrolytique, la pièce de fabrication (anode) est immergée dans un électrolyte et un courant électrique (généralement du courant continu) circule entre la pièce de fabrication et la cathode. La pièce de fabrication est alors polarisée et les ions métalliques migrent vers la cathode le métal se trouve ainsi éliminé de l'anode. La réaction peut être contrôlée par l'ajustement des paramètres du bain et du procédé et par le choix du métal ou de l'alliage pour le polissage électrolytique. Dans ces traitements de polissage électrolytique, différents électrolytes sont utilisés. Des électrolytes sont généralement des mélanges de divers acides (acide sulfurique, acide chromique, acide citrique, et/ou acide phosphorique) et des composés organiques. L'avantage principal de ce procédé est le gain de temps et l'absence des couches minces superficielles écrouies, main il ne peut pas être appliqué pour des échantillons à forte

porosité. La nature du matériau, la forme, les dimensions et la position de la cathode par rapport à la pièce constituée en anode ont leur importance. La cathode pourra être en cuivre ou en tout autre matériau insensible à l'attaque chimique de l'électrolyte. Quant aux formes, dimensions et positions de la cathode, on recherchera les valeurs optimales de ces paramètres et qui assureront une répartition la plus uniforme de la densité de courant à la surface de la pièce à polir.

II.4.2.2.2. Polissage chimique

Le polissage chimique ne diffère pas essentiellement du polissage électrolytique, la source du courant étant constitué par la multitude de couples locaux (piles) qui se manifestent à la surface du métal pendant l'opération. Pour augmenter la tension de ces couples, on opère à haute température, en présence d'oxydants et d'un sel lourd [53].

II.5. Dégazage

Les métaux peuvent retenir des gaz aussi bien par adsorption superficielle que par dissolution dans leur masse. Ces gaz sont susceptibles de se dégager lors d'un traitement sous vide ou à tout autre moment entraînant le décollement d'un revêtement. Par ailleurs, l'hydrogène détériore les propriétés mécaniques des aciers. Les dégazages se font par étuvage, la température et la durée dépendant du matériau.

II.6. Rinçages

L'eau principalement utilisée pour des traitements en phase aqueuse (voie humide) et les bains de rinçage, l'eau est un poste important dans l'industrie des traitements de surface. Aujourd'hui, le prix élevé de l'eau et de son traitement obligent à une diminution des consommations.

Les étapes de rinçage interviennent entre chacune des fonctions de traitement. Leur objectif est [54] :

- d'éviter la contamination des bains les uns par les autres ;
- débarrasser les pièces de leur pellicule d'entraînement du bain après immersion.

De ce fait, la pellicule liquide qui recouvre la pièce à la sortie d'un bain doit être remplacée par un film dilué dont la concentration en éléments indésirables est satisfaisante pour le traitement suivant. Rincer une surface consiste donc à diluer cette fine pellicule de solution, c.à.d. diminuer la concentration du squelette minéral de la solution mais également à déstabiliser les émulsions. Pour améliorer le rinçage, il convient d'associer l'effet de dilution avec une agitation (mécanique ou par injection d'air déshuilé), en augmentant la vitesse de

diffusion des espèces en solution par chauffage des rinçages ou en intervenant sur le rapport de dilution. Plusieurs structures de rinçages sont exploitées en pratique.

II.6.1. Rinçage statique ou mort

Un rinçage statique est un pré-rinçage qui sert à retenir une partie de la pollution en provenance du bain de traitement. Il permet aussi, parce qu'il réduit la concentration du liquide entraîné, de réduire le débit du rinçage qui suit. Il n'est pas alimenté en continu par l'eau fraîche, mais renouvelé quand il atteint environ 20 % de la concentration du bain qui le précède. Les rinçages statiques précèdent souvent un rinçage recyclé sur résines échangeuses d'ions (Fig. II.3).

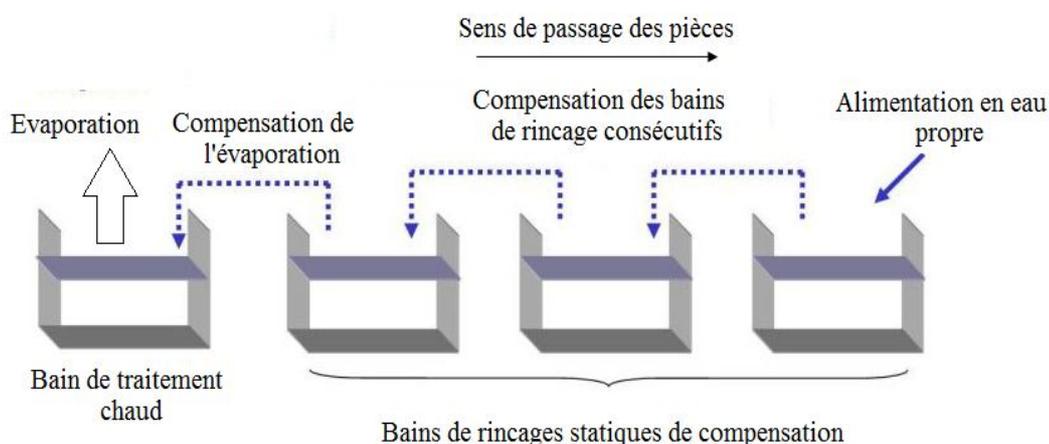


Fig. II.3. Rinçage statique de compensation.

II.6.2. Rinçage simple courant

Cette méthode est la plus simple et se compose d'une seule cuve de rinçage courant après le bain de traitement. Inconvénient majeur, la quantité d'eau nécessaire est très élevée pour assurer un rapport de dilution satisfaisant. De ce fait, cette technique ne peut être envisagée que si les entraînements sont très réduits ou les bains peu chargés (Fig.II.4) [54].

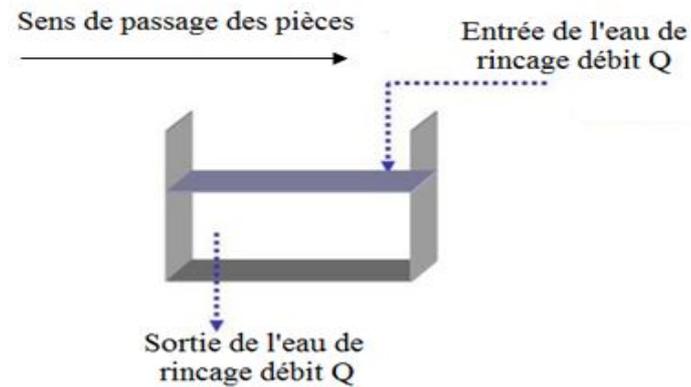


Fig. II.4. Rinçage statique.

II.6.3. Rinçage multiple

(a) En cascade

C'est le type de rinçage le plus souvent utilisé dans les ateliers de traitements de surfaces. L'eau brute est introduite dans la dernière cuve de rinçage et passe en cascade jusqu'à la première cuve, c'est-à-dire en contre-courant du transfert des pièces rincées. L'économie d'eau obtenue grâce à l'augmentation du nombre de cuves de rinçage est importante. En pratique, on utilise le plus souvent les rinçages en cascade 2 et 3 postes (Fig.II.5).

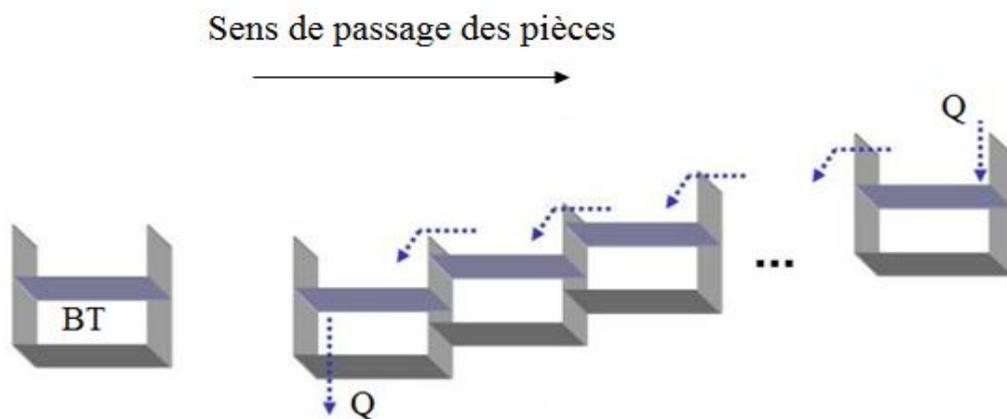


Fig. II.5. Bains de rinçage multiple en cascade.

(b) en parallèle

Chaque cuve de rinçage est alimentée séparément et en parallèle. Même si la qualité de rinçage est bonne, Ce système est très peu utilisé car grand consommateur d'eau (Fig. II.6).

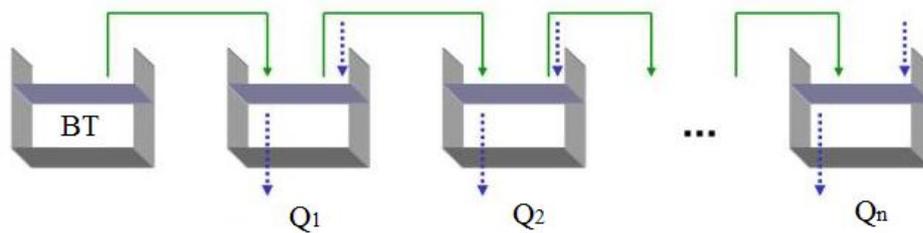


Fig. II.6. Bains de rinçage multiple en parallèle.

II.6.4. Rinçage par aspersion

Ce système de rinçage est réalisé le plus souvent soit :

- par aspersion au-dessus d'un bain de traitement chaud ;
- dans une cuve vide où les pièces sont aspergées par un jet d'eau ;
- en combinaison avec un rinçage au trempé, la rampe d'aspersion entre en action et rince une seconde fois les pièces en alimentant ainsi la cuve de rinçage en contre-courant.

Un rinçage par aspersion est assimilable à une cascade à nombre important de postes. La qualité de rinçage est améliorée grâce à un effet hydromécanique, surtout quand on emploie simultanément l'air comprimé pour pulvériser l'eau. Il permet de réaliser une économie de place et de matériel.

II.6.5. Le rinçage économique

Le rinçage économique est un rinçage statique, les pièces sont immergées avant et après le bain de traitement. Le bain n'est pas alimenté en eau et n'est jamais vidangé. Sa concentration se stabilise à la moitié de celle du bain de traitement (Fig. II.7). La concentration des entraînements est donc réduite de moitié et, de ce fait, on réalise des économies sur l'eau de rinçage. Dans certains cas, l'eau de rinçage peut être réutilisée pour une deuxième fonction de rinçage compatible avec la première. L'objectif est de diviser de moitié la consommation d'eau. Les rinçages économiques permettent de [54]:

- récupérer des produits ;
- limiter les entraînements de 30 à 50% ;
- réduire les volumes d'eau de rinçage nécessaires.

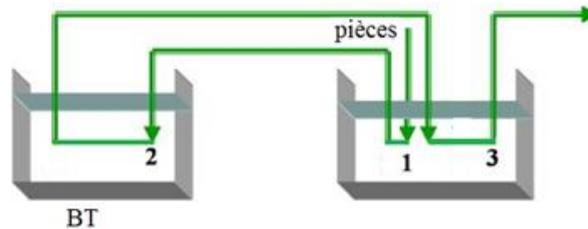


Fig. II.7. Bains de rinçage économique.

II.7. Généralités sur le traitement de surface

Les traitements de surface constituent actuellement un des moyens essentiels pour améliorer les propriétés fonctionnelles des métaux, notamment la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la tenue à la fatigue sous toutes ses formes (fatigue mécanique, fatigue thermique, fatigue de surface), la résistance au frottement et à l'usure. Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation connues. Ils représentent un apport d'épaisseur relativement faible dépassant rarement le mm, et pouvant être de quelques nanomètres.

Usuellement, les traitements de surface peuvent se répartir en cinq catégories :

- revêtements destinés à recouvrir le support d'une couche protectrice. Ils peuvent se réaliser par voie humide (procédés électrolytiques ou chimiques) ou par voie sèche (dépôts sous vide, projection thermique) ;
- traitements de transformation structurale qui regroupent le traitement thermique (fusion, trempe) et les traitements mécaniques ;
- traitements de diffusion ou thermochimiques qui consistent à faire diffuser le matériau d'apport dans le substrat à traiter ;
- traitements de conversion (oxydation anodique ou anodisation, phosphatation, etc.) résultent d'une réaction humide (procédés électrolytiques ou chimiques) ou par voie sèche (dépôts sous vide, projection thermique) ;
- revêtements non métalliques (peintures, laques, etc.).

II. 8. Théorie des dépôts électrolytiques

II.8.1. Aspect général

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface métallique. Il s'effectue en plusieurs étapes. Les pièces sont [55–57] :

- nettoyées (dégraissage, décapage, etc.) dans différents bassins de composition variable ;
- plongées dans les divers bassins de traitement.

Un rinçage à l'eau entre le nettoyage et le traitement est souvent nécessaire afin d'éviter la mise en contact de substances chimiques non compatibles et la contamination des bassins. La pièce à recouvrir par électrodéposition est placée dans un bassin contenant un sel métallique en solution. Elle est connectée au pôle négatif d'une source d'électricité, tandis que l'autre pôle est relié à une électrode constituée par le métal à déposer (voir la figure. II.4). Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques se déposent sur l'objet et forment une pellicule métallique. Les métaux les plus fréquemment utilisés pour l'électrodéposition sont l'étain, le cadmium, le chrome, le cuivre, l'argent, le plomb, le nickel, l'or et le zinc. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique et de la pièce à revêtir.

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure I.8, présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants ou des additifs, etc.

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

II.8.2. Principe d'électrolyse

Un traitement électrolytique nécessite :

- une solution d'électrolytes, c'est-à-dire capable de transporter le courant ;
- au moins deux conducteurs d'électrons (électrodes) et la possibilité de former un circuit ;
- du courant – habituellement un courant continu.

Le traitement électrolytique nécessite que l'électrolyte ferme le circuit électrique entre les électrodes. Lorsque les électrodes sont raccordées à une source de courant continu (CC), une électrode (la cathode) est chargée négativement tandis que l'autre (l'anode) est chargée positivement. Les ions positifs (cations) de l'électrolyte se déplaceront vers la cathode et les ions chargés négativement (anions) vers l'anode (Fig.II.8). Cette migration d'ions au travers de l'électrolyte constitue le courant électrique dans cette partie du circuit. La migration des électrons vers l'anode, au travers du câblage et d'une source d'alimentation en courant électrique (fournie par des redresseurs), puis leur retour vers la cathode, constituent le courant du circuit externe. L'électrolyte convertit donc l'énergie électrique en énergie chimique. L'énergie chimique des réactions électrolytiques entraîne des changements de l'état d'oxydation dans certaines parties du circuit (dans l'électrolyte, au niveau des anodes ou au niveau de l'interface) et peut se manifester sous tout ou partie des formes suivantes [58]:

- la dissolution des ions métalliques dans l'électrolyte ;
- le dépôt de métal provenant de l'électrolyte ;
- certains revêtements de conversion de couche, par exemple, l'anodisation, modifient l'état d'oxydation au niveau de la surface de l'anode;
- l'émission de gaz. dans les circuits étudiés ici, l'hydrogène et/ou l'oxygène sont les gaz libérés en général.

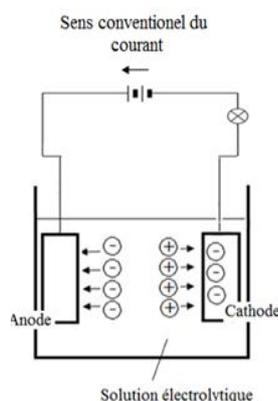


Fig. II.8. Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

Cette opération de revêtement a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface, à savoir : résistance à la corrosion, propriétés optiques, soudabilité, dureté, ductilité, résistance à l'usure, à l'abrasion, aux frottements, rugosité, tenue à vide, non toxicité, conductibilité, résistance de contact. A l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction [59]:



Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué (E) à l'électrode et son potentiel d'équilibre (E_{eq}). Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant cathodique et le métal déposé. La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension. La masse de métal déposé sur une cathode, ou la masse de métal consommé à l'anode est proportionnelle à la quantité de courant ($Q = It$) traversant les électrodes et à la masse atomique (M) du métal, et inversement proportionnelle à sa valence (n).

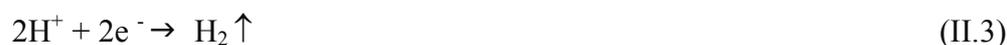
Selon la loi de Faraday, supposant un rendement faradique de 100%, les réactions parasites sont alors négligées, la masse déposée s'exprime par la formule suivante :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot it \quad (\text{II.2})$$

Ou :

- m : Masse perdue (g) ;
- F : Constante de Faraday égale à 96500 C/mol;
- M : Masse molaire (atomique) du métal déposé [g/mol];
- n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation ;
- i : Intensité électrique (A);
- t : Temps (s).

Les résultats sont légèrement plus faibles. La différence provient du fait que le rendement du bain de nickelage, dans les conditions habituelles de mise en œuvre, n'est pas de 100% mais de l'ordre de 97%. L'écart de rendement correspond au dégagement d'hydrogène qui s'effectue suivant la réaction :



Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement de d'hydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques, etc. En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin délimiter l'influence de cette réaction. Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont

généralement imposés par l'expérimentateur :

- nature du substrat ;
- préparation du substrat ;
- type d'anode ;
- électrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, etc.) ;
- paramètres électriques ;
- distance entre cathode et anode ;
- agitation ;
- température du bain.

Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré. La densité de courant affecte fortement la structure et la morphologie des films électro déposés. En jouant sur la vitesse de dépôt, la taille et la distribution des cristallites peuvent être modifiées. L'utilisation d'additifs peut permettre l'amélioration de la qualité du dépôt ou bien faciliter l'élaboration de celui-ci. Il existe différents types d'additifs : agents mouillants, affineurs-brillanteurs, agents nivelant, etc.

Cependant l'ajout d'additifs peut s'avérer gênant si la vitesse de désorption de ceux-ci est lente par rapport à la vitesse de croissance du film. La pureté des sels utilisés pour la fabrication du bain d'électrolyte, la pureté de la contre-électrode (montage utilisant une anode soluble), une mauvaise préparation du substrat, ou une dégradation du bain d'électrolyse sont susceptibles d'introduire des impuretés au sein du film électro déposé. Ces impuretés (métalliques et organiques) sont à l'origine de la fragilisation du dépôt, du changement des propriétés mécaniques, de formation de taches en surface, etc.

II.8.3 Mécanismes réactionnels de formation des dépôts métalliques

La réaction électrochimique se produit au sein d'un milieu réactionnel hétérogène au voisinage de l'interface électrode – solution, qu'on peut schématiser par le modèle dit double couche (proposé par Helmholtz) et peut se représenter selon le schéma suivant (Fig.II.9) [60 – 62].

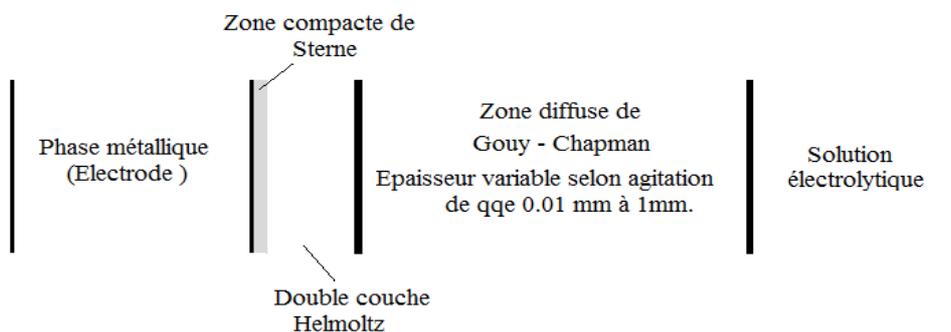


Fig. II. 9. Mécanismes réactionnels de formation des dépôts métalliques.

II.8.4. Différentes étapes de réactions à une électrode

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue :

- transfert de matière ;
- transfert de charge;
- transformations chimiques.

II.8.4.1. Transfert de matière

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Ce transport de matière s'effectue par migration, convection et diffusion.

- **Migration** : transport des ions sous l'influence d'une différence de potentiel, appliquée entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique.
- **Convection** : déplacement des molécules ou des ions sous l'effet d'une agitation de la solution qui peut être forcée, par agitation mécanique, ou naturelle en raison des différences de densités et de température qui engendrent le mouvement de l'électrolyte le long de l'électrode.
- **Diffusion** : mode de transport dû à des différences de concentrations dans la solution, dans ce cas, il s'établit un gradient de concentration.

II.8.4.2. Transfert de charge

Il se produit à la surface de l'électrode puis éloignement des (ou de certains) produits de la réaction de l'électrode.

II.8.4.3. Transformations chimiques

Dans une zone entourant l'électrode baptisée « double couche », où règne un gradient de potentiel qui modifie la structure électronique des espèces transferts de protons ou de ligands, réactions de surface et transferts d'électrons). C'est la zone d'activation au sens cinétique du terme.

II.8.5. Caractéristiques du métal déposé électriquement

Le phénomène d'électro-cristallisation n'est pas encore bien compris : de nombreuses recherches sont en cours sur ce sujet, en particulier pour expliquer le faciès du métal en cours de croissance. Cependant, il est certain que le dépôt électrolytique se fait à partir de germes naissant sur certains points de la cathode. Assez souvent, ces germes sont peu nombreux et vont se développer perpendiculairement à la surface de la cathode, car les filets de courant se dirigent de préférence vers eux car la distance anode – cathode est plus courte. Comme l'anode et la cathode sont toujours proches à quelques centimètres pour diminuer la résistance du bain, dans ces conditions on peut avoir un court-circuit. Les cristaux ont la forme de dendrites : le plus souvent ils se détachent assez facilement de la cathode. Dans la plupart des cas, un dépôt compact microcristallin est désiré. Il faut que les germes se multiplient à la surface de la cathode, en évitant le développement préférentiel de quelques dendrites. C'est une question de composition de l'électrolyte, de température, de densité de courant, d'agitation du bain. C'est là, la deuxième raison qui nécessite l'ajustement et le maintien du bain à une composition bien déterminée [63,64].

Les perturbations de composition et hétérogénéité du bain proviennent de :

- l'augmentation de la concentration en impuretés dans le cas d'électrolyse à anode soluble ;
- l'abaissement de la concentration en ions utiles dans le cas d'électrolyse d'une solution et évolution du pH quand il ya formation d'hydrogène ;
- l'hétérogénéité due à l'appauvrissement cathodique et anodique, à l'apport d'eau par les ions hydratés tant à l'anode qu'à la cathode ;
- la disparition de certains additifs du fait de leur électrolyse (sels d'ammonium par exemple).

II.8.6. Théorie de codéposition

Le terme codéposition est en fait un terme général propre à la galvanisation mais auquel on donne dans la littérature différents sens. Il s'emploie par exemple lors de la déposition électrolytique d'alliages. Au départ, de bains contenant des sels de métaux différents, un alliage est obtenu lorsque la réduction simultanée (codéposition) de différents ions métalliques a lieu. L'incorporation d'ions complexés présents dans les bains est également rapportée dans la littérature sous la dénomination codéposition. Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique [65–67]. Le degré de cette incorporation est entre autres fonction de l'intensité de courant, de la concentration en particules dans le bain et du transport de masse le long de la cathode. Une telle codéposition est par exemple la codéposition de complexes de cobalt dans des dépôts électrolytiques d'or. La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de particules solides dans le dépôt cathodique.

A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes, des carbures... Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode suite à la réduction des ions métalliques présents dans le bain d'électrolyse. La présence de particules solides, agissent comme une barrière physique à l'initiation et le développement de la corrosion de défauts et aussi il inhibe la corrosion localisée, résultant une amélioration de la résistance à la corrosion des revêtements composites. Le mécanisme du dépôt composite est représenté d'une façon schématisée dans la figure (II.10).

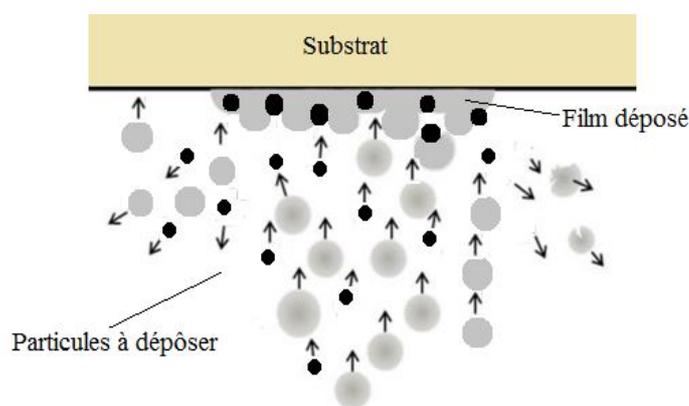


Fig. II.10. Procédé de co-déposition électrolytique.

II.8.7. Influence des particules insérées

Des dépôts réalisés en régime électrodéposés explicités précédemment poursuivent un développement sensible. Leurs bonnes propriétés de dureté et de résistance à l'usure par frottement et par abrasion deviennent remarquables si l'on considère les dépôts composites avec incorporation de particules minérales solides (oxydes, carbures) ou organiques (téflon, PTFE, etc.) dans la matrice métallique en suspension dans l'électrolyte. Les dépôts composites sont généralement des dépôts comportant une dispersion de particules répartie dans la couche de nickel. Afin de pouvoir demeurer en suspension dans un bain de nickelage électrolytique, les particules doivent respecter certaines conditions impératives; ainsi elles doivent être non catalytiques et inertes vis-à-vis du bain. Parmi les particules utilisées à l'heure actuelle dans le domaine industriel, on trouve par exemple [68]:

- les matériaux polymères synthétiques tels les polyamides;
- le verre, le talc, le diamant, le graphite, etc;
- les oxydes, les carbures, les phosphates, etc.

Des études ont porté récemment sur d'autres types de particules qui permettent une amélioration des propriétés d'usure, d'abrasion, anticorrosion des dépôts électrodéposés, avec par exemple des particules de carbure de silicium [69]. En règle générale, la taille des particules qui sont incorporées dans les revêtements à matrice nickel est de quelques microns. Jusqu'à présent, les recherches effectuées avec des particules de plus petites tailles ont montré que celles-ci entravent l'équilibre du dépôt. A l'opposé, des particules plus grosses ne sont maintenues en suspension dans le bain qu'avec difficultés. Enfin, différents auteurs ont montré que non seulement la taille mais aussi la forme des particules ou leur orientation ont une influence sur la rugosité des dépôts. Des particules de forme ronde ont pour effet de diminuer la rugosité finale des revêtements avec l'obtention de surfaces plutôt lisses. Si elles sont de forme anguleuse les dépôts présentent une surface plus rugueuse et abrasive.

Dans cette partie, nous allons principalement nous intéresser à l'élaboration de revêtement de nickel par électrodéposition ainsi qu'à l'étude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la microstructure et les propriétés.

II.9. Nickelage électrolytique

Connus depuis presque 150 ans, les bains de nickelage, ne sont pas pour autant entièrement maîtrisés. De nombreux travaux ont permis d'améliorer ce procédé. Les dépôts de nickel s'effectuent à partir des solutions de sels simples: sulfate, chlorure, sulfamate,

fluoborate. Ces dépôts peuvent être mats ou brillants, durs ou tendres, ductiles ou tendus. Le nickelage électrolytique et les traitements de dépôt auto catalytiques sont utilisés dans une grande variété d'applications industrielles et grand public. Bien que la fonction première de ces traitements soit d'améliorer la résistance des substrats à la corrosion, à l'usure et à l'abrasion, le nickel offre un revêtement lisse, un niveau élevé de réflectivité et un revêtement résistant à la corrosion au-dessous d'une gamme de revêtements de finition à but décoratif. Il existe, pour cela un grand nombre de bains de compositions différentes. La plupart d'entre eux dérivent du bain de Watts qui contient du sulfate de nickel, du chlorure de nickel et de l'acide borique.

II.9.1. Caractéristiques physico - chimiques du nickel

Le nickel, découvert par Cronstedt en 1751, est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux: fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse, etc., mais par voie électrolytique, le nombre de métaux d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints: cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain. Ses principales constantes physiques utiles sont reportées dans le tableau suivant (Tab. II.1).

Tab. II.1. Caractéristiques du nickel pur.

Caractéristiques du nickel pur	
Symbole chimique	Ni
Masse atomique (g)	58,71
Masse volumique (g/cm ³)	8,89
Densité	8,8
Température de fusion (°C)	1452
Point d'ébullition (°C)	2480
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	12,8 x 10 ⁻⁶
Conductivité thermique (W.m-I.K ⁻¹)	94
Limite d'élasticité (Re) (MPa)	105
Résistance à la rupture (Rm) (MPa)	380
Résistivité électrique (μΩ. cm)	7,2
Allongement (%)	30 – 40
Module d'élasticité (N. mm ⁻²)	210 – 214
Dureté Vickers (HV)	150
Température de curie (°C)	359
Cristallisation	CFC

II.9.2. Propriétés électrochimiques

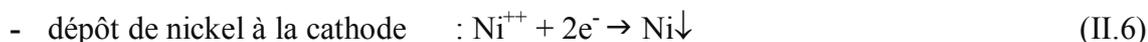
- Le nickel présente le degré d'oxydation (+2) et exceptionnellement (+4) ;
- métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde NiO qui le passive, alors que l'eau pure est sans action sur lui ;
- Le potentiel standard du couple Ni / Ni⁺⁺ (– 0,250 V/E.H.N.), le rend plus noble que le fer (– 0,44 V), mais, du fait de la forte irréversibilité de la réaction :



Et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel, le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH. Les acides sulfurique et chlorhydrique dilués ne corrodent que lentement le nickel, au contraire des acides phosphorique et nitrique où l'attaque est accentuée ; toutefois, la passivation est aisée en phase anodique (solution non chlorurée) ou en présence de certains oxydants.

II.9.3. Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni⁺⁺ puisqu'entièrement dissociés. Anode et cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constance de l'électrolyte :



La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97 % entre pH2 et 6.

II.9.4. Principaux constituants

Les principaux constituants des bains de nickelage sont (Tab. II.2) :

- Sulfate de nickel

C'est une source essentielle des ions Ni²⁺. Une concentration trop faible d'ions Ni²⁺ conduit à l'obtention de dépôts brûlés. Il est bien soluble (570 g/l à 50°C), ce qui permet de travailler avec une bonne conductivité et une haute densité de courant. Si, de plus, le bain est porté à une température élevée, la densité de courant peut être accrue et la tension réduite ;

- Chlorure de nickel

Il favorise la dissolution anodique du nickel en réduisant la polarisation. De plus, il accroît la conductivité et le pouvoir de répartition. Il constitue un apport d'ions Cl^- dont le rôle est double :

- ✓ faciliter l'oxydation de l'anode ;
- ✓ augmenter le coefficient de diffusion du cation Ni^{2+} , donc permettre l'obtention d'une densité de courant maximale plus élevée.

- Acide borique

Il est faiblement ionisé, agit comme agent tampon. D'autres produits tels que des acétates ou des formates sont utilisables. Il permet de tamponner le bain à pH voisin de 4 dans le film cathodique. Sans ce composé la réduction des protons, qui s'accroît relativement avec la densité de courant et l'acidité du bain, conduirait à une élévation de pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxyde de nickel. L'acide borique peut être remplacé par de l'acide acétique ou formique, en particulier avec des bains très acides [70,71].

Tab.II.2. Principales caractéristiques des bains de nickelage.

Composants	Formule	Teneur (g/l)
Sulfate de nickel (g/l)	$\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	150 – 400
Chlorure de nickel (g/l)	$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	20 – 80
Acide borique (g/l)	H_3BO_3	15 – 60
pH	/	3 – 5
Température (°C)	/	35 – 65
Densité de courant (A/dm^2)	/	2 – 10

À côté des produits minéraux de base, il est nécessaire d'introduire un certain nombre d'adjuvants, essentiellement organiques, qui confèrent au revêtement des propriétés spécifiques: brillance, dureté, nivellement, etc.

Notons qu'il est possible, lors de l'élaboration du bain, d'ajouter des additifs, en petites quantités, destinés à modifier certaines propriétés du revêtement. Les additifs les plus couramment utilisés pour le nickel sont : la saccharine, la coumarine, le sodium tétradécyl sulfate, la thiourée, des composés à base de benzène ou d'aldéhyde, etc. En particulier, certains d'entre eux évitent la formation de piqûres dans le dépôt provoquées par le dégagement de dihydrogène. Dans notre cas, ces additifs ne seront pas utilisés pour éviter d'incorporer des impuretés (comme le soufre) dans les revêtements qui auraient pour effet de modifier les propriétés mécaniques et électrochimiques [72,73].

II.9.5. Contrôle des bains

Pour un bon fonctionnement, il est nécessaire de connaître les concentrations respectives de différentes composés espèces majeures pour ajuster au mieux, quand cela est possible. Ces dernières doivent être restées dans la plage d'utilisation optimale [74].

- Espèces électroactives qui participent à la réaction de transferts de charges à la cathode. Elles sont ajoutées sous formes de sels solubles dans l'eau dissociables en ions métalliques.

On trouve :

- ✓ les électrolytes à réaction acide sont du type sels métalliques d'acides forts : sulfates, chlorures, fluoborates, sulfamates ;
 - ✓ les électrolytes à réaction alcaline sont du type sels de bases fortes : zincate, stannate ;
 - ✓ les composés cyanures.
- Espèces non électroactives dans lesquelles on distingue les anions « associés » aux cations électroréductibles, qui définissent le type de bain, et les anions qui sont incorporés avec les sels conducteurs, tampons, etc ;
 - Agents d'addition que sont les sels conducteurs, les sels tampons, les additifs minéraux (citons comme exemple des sulfites dans les bains de dorage) et les additifs organiques ;
 - Impuretés qui peuvent être de nature cationique, anionique, organique, solide, etc.

II.9.6. Influence des additifs

Les additifs sont des substances qui sont additionnées en petites quantités dans des matériaux ou des bains d'électrolyse afin d'améliorer ou de modifier certaines propriétés du revêtement ou du matériau telles que la microstructure, les propriétés mécaniques et électrochimiques. Cependant, nous ne pouvons pas établir de mode d'action général des additifs, chaque additif à concentrations variables, a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve [74,75]. Néanmoins, nous savons que les additifs peuvent agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption, adsorption réactive ou complexation.

La présence d'additifs, dans l'électrolyte, a pour effet de modifier parfois les propriétés du revêtement telles que :

- la microstructure (taille, morphologie, défauts structuraux, inclusions, etc.) ;
- les propriétés mécaniques (comme la dureté, l'état de contrainte, la fragilité) et électrochimiques;
- le pouvoir de pénétration et de la zone de brillance;

- la vitesse de dépôt;
- les caractéristiques physiques (micro dureté et résistance à l'usure);
- diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode;
- facilite l'évacuation du gaz hydrogène en diminuant la taille des bulles et par suite diminue le risque de piqûration.

Les additifs peuvent avoir des effets significatifs sur le rendement de la réaction de réduction des espèces métalliques en influant sur le dégagement concurrentiel d'hydrogène et sur la résistance à la corrosion. Pour faciliter le choix de ces additifs, une tentative de classification a été effectuée dans le cas d'élaboration de métaux par voie électrolytique. Les auteurs ont répertorié les différents additifs selon :

- leur nature chimique : composé organique ou minéral ;
- leur activité interraciale : surfactant (anionique, cationique ou non ionique) et tensioactif ;
- la dimension des particules : solution moléculaire ou colloïdes ;
- leur mécanisme d'adsorption sur le substrat ;
- leur effet sur le revêtement : agent brillanteur ou nivelant.

(a) Affineurs

Agent affineur, lorsque les cristaux métalliques électrodéposés ont une taille plus petite que celle observée en l'absence de tout additif. Ces substances de hautes masses moléculaires, s'adsorbent préférentiellement sur les sites actifs et ralentissent de ce fait leur développement ; elles égalisent ainsi les vitesses de croissance des cristaux et concourent à une structure plus fine et globalement plus régulière. Comme exemple d'additif de type « agent affineur », on peut citer la gélatine.

(b) Nivelants

La nivelance représente l'aptitude pour un électrolyte à compenser les micro inégalités du substrat. La nivelance est donc observée lorsque le dépôt métallique est d'épaisseur relativement importante dans les zones creuses du substrat métallique et d'épaisseur moindre au niveau des zones de relief du métal de base. C'est en quelque sorte le pouvoir de répartition à l'échelle macroscopique. Il faut distinguer deux types de nivellement:

- le nivellement géométrique : si la répartition du courant est uniforme, il se produit un remplissage progressif des creux. Ce nivellement n'intéresse que de faibles rugosités et en fonction de la densité de courant ;
- le nivellement électrochimique : il apparaît en présence d'additifs organiques. Il provient cette fois d'une répartition non uniforme du courant avec un courant plus fort dans les creux que sur les pics. Ce type de nivellement est plus rapide que le nivellement géométrique.

(c) Tensioactifs

Ils sont encore appelés mouillants, surfactants. Les tensioactifs sont des molécules qui se distribuent aux interfaces et diminuent la tension superficielle, c'est-à-dire la force qui règne à la surface de séparation air-liquide, ou la tension interfaciale, c'est-à-dire la force qui règne à la surface de séparation de deux liquides ou d'un liquide et d'un solide. Il est ainsi possible de solubiliser une phase organique dans une solution aqueuse. Entre autres actions, ils permettent d'éviter la présence de bulles d'hydrogène à la surface des revêtements en cours de formation et d'empêcher ainsi l'apparition de piqûres qui nuisent à la qualité des revêtements.

II.9.7. Cations métalliques

Les cations métalliques, en quantité importante, provoquent des modifications dans le processus de dépôt, en particulier, cela se traduit par plusieurs phénomènes :

- augmentation sensible de la résistivité du bain;
- perte de pouvoir de pénétration;
- diminution des qualités intrinsèques du dépôt.

Il est recommandé (de manière empirique) que la somme des concentrations de tous les cations métalliques (y compris le métal à déposer) n'excède pas 15 g/l. On pourrait s'attendre à pouvoir purifier le bain des électrolyses sélectives avec dépôt cathodique sur des pièces perdues, il n'en est rien, la variation des concentrations des cations est insensible, même après des électrolyses de longue durée.

II.10. Caractéristiques des bains de nickelage

II.10.1. Composition des bains

Il existe quatre principaux bains de nickelage : bain au sulfate de nickel (notamment le bain dit de Watts), bain au Nickel Sulfamate, bain au Chlorure et bain à base de Fluoroborate de Nickel. Chaque formulation comporte un sel métallique spécifique majoritaire répondant aux exigences demandées. La composition de ces bains est donnée comme suit [76–78].

II.10.1.1. Bain au sulfate de nickel (Watts)

Il évite la présence de l'ion de chlorure qui peut occasionner des corrosions dans certaines pièces. Il permet de travailler avec des anodes insolubles en plomb. Aucun dégagement de chlore ne peut ainsi avoir lieu. Les caractéristiques de ce bain sont les suivantes :

- l'augmentation de la concentration en sel métallique permet d'accroître la densité de courant limite donc travailler à des vitesses de déposition plus élevées ;
- en présence de sulfates, les anodes en nickel tendent à se passiver en formant un oxyde de nickel noirâtre qui a tendance à gêner la dissolution du nickel, donc il est donc nécessaire d'ajouter au bain des ions chlorures qui favorisent l'attaque anodique (exp : NiCl_2 , NH_4Cl , NaCl). Cette introduction de chlorure a aussi pour effet d'augmenter la conductibilité des bains et le pouvoir de répartition;
- le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5. Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on fait contrôler le pH par addition de produits de l'acide borique (H_3BO_3) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



L'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon quand on veut maintenir le pH entre 3 et 5.

Le bain de nickelage sulfaté, quelque soit sa destination, doit contenir :

- un sel générateur du métal qui est le sulfate de nickel, c'est la source principale d'ions Ni^{++} ;
- un sel facilitant la corrosion d'anode telle que le chlorure de nickel, le chlorure de magnésium ou le chlorure de sodium ;

- un ou plusieurs conducteurs de courant tels que le sulfate de magnésium, le sulfate de soude ou le sulfate d'ammonium ;
 - un agent tampon qui est l'acide borique. Éventuellement des agents d'addition divers.
- La composition et les conditions opératoires de ce bain sont les suivantes (Tab.II.3).

Tab.II.3. Composition et les conditions opératoires du bain sulfaté.

Bains de nickelage au sulfate			
Paramètres	Watts	Watts semi-brillant	Chloruré-sulfaté
Sulfate de nickel NiSO ₄ , 6H ₂ O (g/l)	220 – 280	200 – 300	150 – 225
Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O (g/l)	35 – 65	30 – 50	150 – 225
Acide borique H ₃ BO ₃ (g/l)	35–45	30 – 40	30–45
Sel de sodium du sulfate d'alcool laurique (g/l)	---	0.2 – 0.5	---
Température °C	45–55	50 – 60	40 – 55
Densité de courant cathodique (A/dm ²)	2–10	3 – 5	2.5 – 15
pH	3–5	---	1.5 – 2.5

- Rapport surfacique (Anode/Cathode) : 1/1 ;
- L'agitation : air sur pressé ou / mécanique ;
- Les hautes températures permettent d'accroître les densités de courant maximales, la conductivité de l'électrolyte et, secondairement, la limite de solubilité des constituants et le pouvoir de répartition, et de réduire la tension nécessaire;
- La baisse du ph peut permettre de plus grandes densités de courant de nickelage mais déséquilibre les rendements anodique (qui augmente) et cathodique (qui diminue) ;
- L'agitation (par air pressé ou / mécanique), reste le moyen le plus approprié pour limiter l'appauvrissement en Ni⁺⁺ près de la cathode et favoriser la diffusion de l'anode, on atteint ainsi plus de 15A/dm² pour des agitations particulièrement efficaces. Les dépôts de nickel ainsi obtenus sont mats, tendres et ductiles. Ils se polissent aisément.

Il existe un bain de pré-nickelage à base de sulfate qui permet de déposer une sous-couche de nickel sur les alliages cuivreux. Dans ce cas, on ajoute du sulfate d'ammonium pour augmenter le pH afin d'éviter la corrosion du substrat. Il en est de même pour les bains de nickelage du zinc (Tab. II.4)

Tab. II.4. Composition et paramètres opératoires des bains de prénickelage et de nickelage de zinc.

Bains de prénickelage et de nickelage du zinc, au sulfate		
Paramètres	Prénickelage	Nickelage du zinc
Sulfate de nickel NiSO ₄ .6H ₂ O (g/l)	150	110 – 150
Acide borique (H ₃ BO ₃) (g/l)	---	15 – 25
Chlore de sodium (NaCl) (g/l)	10	---
Chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl) (g/l)	---	15 – 25
Sulfate de sodium (Na ₂ SO ₄) (g/l)	30	200 – 250
Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄ (g/l)	15	---
Température (°C)	20	25 – 35
Densité de courant cathodique (A/dm ²)	---	2 – 10
pH	6 – 6.5	5.6 – 5.9

II.10.1.2. Bains de nickel chloruré

Les caractéristiques de ce bain sont mentionnées comme suit [76–78] :

- La conductibilité de ces bains étant plus élevée ;
- La répartition du dépôt est meilleure ;
- La tension entre les électrodes est plus faible ;
- Les ions de chlore dépassivent le nickel lors d'interruptions de courant ;
- Les dépôts obtenus ont des contraintes internes élevées et sont fragiles ;
- Un bain de prénickelage, le bain de wood, peut être utilisé pour déposer une sous-couche sur les aciers inoxydables (épaisseur de l'ordre de 1 à 3 µm), la dépassivation de la surface des aciers inoxydables par les ions chlorures pouvant être améliorée en faisant précéder la phase cathodique d'un traitement anodique de 2 min à 1 ou 2 A/dm² (Tab. II.5).

Tab.II.5. Composition et paramètres d'électrodéposition du bain de nickel Chloruré.

Constituant	Tout chlorure	Prénickelage au chlorure (bain de Wood)
Chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (g/l)	280 – 300	100 – 250
Acide borique (H_3BO_3) (g/l)	28 – 30	---
Acide chlorhydrique (HCl) (g/l)	---	85 – 125
Température (°C)	60 – 65	20 – 30
Densité de courant cathodique (A/dm^2)	3 – 8	3 – 8
pH	2 – 2,3	1 – 1,5

II.10.1.3. Bains au sulfamate de nickel ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$)

Utilisés récemment dans l'industrie, les bains au sulfamate de nickel, tableau (II.6) [76–78], se développent assez lentement surtout à cause de leur prix assez élevé. Les avantages que ce bain apporte sont assez nombreux, et l'influence des modifications qu'on lui applique à la suite des recherches récentes peuvent présager un avenir très positif. En plus de la vitesse très grande de déposition de la couche de nickel et de son pouvoir courant particulièrement élevé, c'est la qualité du métal déposé très ductile presque sans tension interne et de forte épaisseur, qui a permis un développement assez étendu de cette espèce de bain. La qualité de nickel déposé à une vitesse trois fois plus grande que celle connue dans les bains au sulfate de nickel est incomparablement meilleure que celle que fournissent tous les autres bains de nickelage.

La formule brute du Sulfamate de nickel est $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Grâce à cette formulation, il est possible d'obtenir des concentrations élevées en nickel. Le sulfamate de nickel peut être utilisé jusqu'à une température de 60 – 70°C. Les bains constitués avec ces sels $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ hautement solubles permettent de hautes vitesses de nickelage et se caractérisent par une relative simplicité de maintenance et des dépôts de nickel peu tendus, ductiles et de bonne résistance. En utilisant ce type de bain, on peut travailler avec des densités de courant cathodique allant jusqu'à 50 A/dm^2 en utilisant une agitation adaptée. Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) et de carbonate de nickel (NiCO_3). Il existe une formulation particulière dite Nickel – speed pour laquelle la solubilité du sulfamate est de 650 g/l contre 450 g/l pour un bain normal.

Tab. II.6 : Composition des bains au sulfamate de nickel.

Paramètres	Sulfamate	Nickel-speed
Sulfamate de nickel (Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ . 4H ₂ O) (g/l)	250 – 450	550 – 650
Chlorure de nickel (NiCl ₂ , 6H ₂ O) (g/l)	5 – 30	5 – 15
Acide borique (H ₃ BO ₃) (g/l)	30 – 40	30 – 40
Température (°C)	40 – 60	Jusqu'à 60
Densité de courant cathodique (A/dm ²)	5 – 20	1 – 20
pH	3,5 – 4,5	3,5 – 4,5
Agitation	Indispensable	

La principale utilisation de ces bains découle :

- de son bon pouvoir couvrant ;
- des vitesses de déposition nettement supérieures à celles des bains au sulfate ;
- des contraintes internes résiduelles réduites, ce qui autorise et favorise son utilisation pour réaliser des dépôts de nickel épais (en évitant la formation de nodules).

Un autre atout : pouvoir contrôler, sans ajout d'additifs, l'intensité des contraintes résiduelles grâce aux paramètres de nickelage température et densité de courant cathodique.

II.10.1.4. Bains au Fluoborate de Nickel – Ni(BF₄)₂

Le bain au fluo borate de nickel est connu depuis très longtemps mais une certaine agressivité de ce produit vis à vis du matériel de l'atelier de galvanoplastie et même des cuves le contenant, a tenu à l'écart l'utilisation de ce bain d'une façon industrielle. Le fluoborate de nickel Ni (BF₄)₂ sert de base à quelques bains de nickelage (Tab.II.7), mais son développement reste usage limité en raison du prix de l'électrolyte et de l'agressivité du bain. Il est surtout utilisé pour certains dépôts épais par exemple dans les industries graphiques.

Tabl. II.7. Composition chimique du bain au fluo borate de nickel.

Composants	Formule	Teneur
Fluo borate de nickel (g/l)	Ni(BF ₄) ₂	200 – 480
	Ni ⁺⁺	75 – 115
Acide fluoborique (g/l)	HBF ₄	5 – 40
Chlorure de nickel (g/l)	NiCl ₂ , 6H ₂ O	5 ~ 15
Acide borique (g/l)	H ₃ BO ₃	30 ~ 40
Température (°C)	/	40 – 80
Densité de courant (A/dm ²)	/	Jusqu'à 32
pH	/	2 – 3,5

II.10.1.5. Bains particuliers

II.10.1.5.1. Bains de nickelage brillant ou semi-brillant

Ces bains contiennent des additifs de deux types [76–78] :

- **Les brillanteurs primaires**, qui maintiennent la brillance sur des substrats polis et lisses mais les dépôts eux-mêmes ne sont pas nivelés ;
- **Les brillanteurs secondaires**, qui produisent des dépôts parfaitement lisses mais, dans ce cas, les tensions sont importantes et la couche de nickel peut être fragile. Pour cette raison, on limite le plus possible la teneur en brillanteur dans les bains. Il existe une grande variété de brillanteurs secondaires. Les brillanteurs sont associés à un agent tensioactif qui favorise l'uniformité du dépôt. Si l'agitation du bain se fait par insufflation d'air, il faut choisir un mouillant faiblement moussant.

II.10.1.5.2. Bain de nickelage au tonneau

Dans le cas de petits objets, le procédé dit nickelage au tonneau, permet d'éviter la fixation des objets (cathodes). Le tonneau contient les objets en vrac (Fig. II.11), il est en matière plastique isolante. Seul, l'ensemble des pièces est relié au pôle négatif du générateur. Le tonneau est animé d'un mouvement de rotation dans la cuve à électrolyse. L'ajout de sulfate de sodium ou de magnésium améliore la conductivité du bain. Il est donc utilisable dans le nickelage au tonneau dans le cas de pièces très compactes. Les constituants et paramètres du bain sont également résumés dans le tableau II.8.



Fig .II.11. Procédé de nickelage au tonneau.

Tab.II.8. Composition et caractéristiques de fonctionnement d'un bain complexe de nickelage au tonneau.

Constituants et paramètres du bain		Teneurs	
		Bain 1	Bain 2
Sulfate de nickel NiSO ₄ , 6H ₂ O	(g/l)	150	250
Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O	(g/l)	----	50
Sulfate de sodium (Na ₂ SO ₄)	(g/l)	150	50 (ou MgSO ₄)
Sulfate de magnésium MgSO ₄	(g/l)	20	180 (ou Na ₂ SO ₄)
Chlorure de sodium NaCl	(g/l)	30	30 – 50
Acide borique H ₃ BO ₃	(g/l)	30	40
Température	(°C)	30 – 40	40 – 50
Densité de courant	(A/dm ²)	0,5	0,3
pH		5 – 5,5	5,2 – 5,8

II.10.1.5.3. Bain de nickelage noir

En ajoutant au bain des sels de zinc au sel de nickel. La co-déposition de sulfures de zinc (ZnS) et de nickel (NiS) qui confère une couleur noire au dépôt. Ces revêtements sont utilisés à des fins décoratives et optiques. Le nickel noir a une mauvaise résistance à la corrosion et à l'abrasion : c'est un traitement de finition que l'on applique sur une sous-couche de nickel mat ou brillant. La composition chimique et les conditions d'électrodéposition du nickelage noir sont données dans le tableau II.9.

Tab.II.9. Compositions chimiques et conditions d'électrodéposition du bain de nickelage noir [78–80].

Paramètres		Bain sulfaté	Bain chloruré
Sulfate de nickel (NiSO ₄ . 6H ₂ O)	(g/l)	100	----
Chlorure de nickel (NiCl ₂ . 6H ₂ O)	(g/l)	----	75
Sulfate d ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄	(g/l)	15	----
Chlorure d'ammonium NH ₄ Cl	(g/l)	----	30
Sulfate de zinc (ZnSO ₄)	(g/l)	22	----
Chlorure de zinc ZnCl ₂	(g/l)	----	30
Thio cyanate de sodium NaCNS	(g/l)	15	15
Température	(°C)	26 – 32 C	ambiante
Densité de courant cathodique	(A/dm ²)	0,2	0,15
pH		5,5 – 6	3.5 – 5.5

L'emploi est délicat, à cause de la sensibilité des bains au sulfate aux variations de densité de courant et au pH, donc il faut bien contrôler les paramètres de nickelage si on veut maîtriser l'uniformité de la coloration.

II.10.1.5.4. Bain pour le nickelage dur

Ce bain contient un additif phosphoré ou soufré qui permet un dépôt simultané de nickel avec un élément comme le soufre ou le phosphore. D'autres bains réalisent le dépôt simultané de nickel et de cobalt (Fig.II.12).



Fig .II.12. Procédé de nickelage dur.

II.10.2. Appareillages

En ce qui concerne les cuves, la matière en contact avec la solution électrolytique devra être en matériau résistant à l'agressivité de cette solution, d'autant plus que les traitements sont généralement réalisés à une température de l'ordre de 50 à 55°C. De plus, pour éviter tout phénomène de modification dans la répartition du courant sur les pièces traitées, l'ensemble de la cuve devra être parfaitement isolée électriquement pour ne laisser en fonctionnement que les parties métalliques des anodes ou des pièces à revêtir [79].

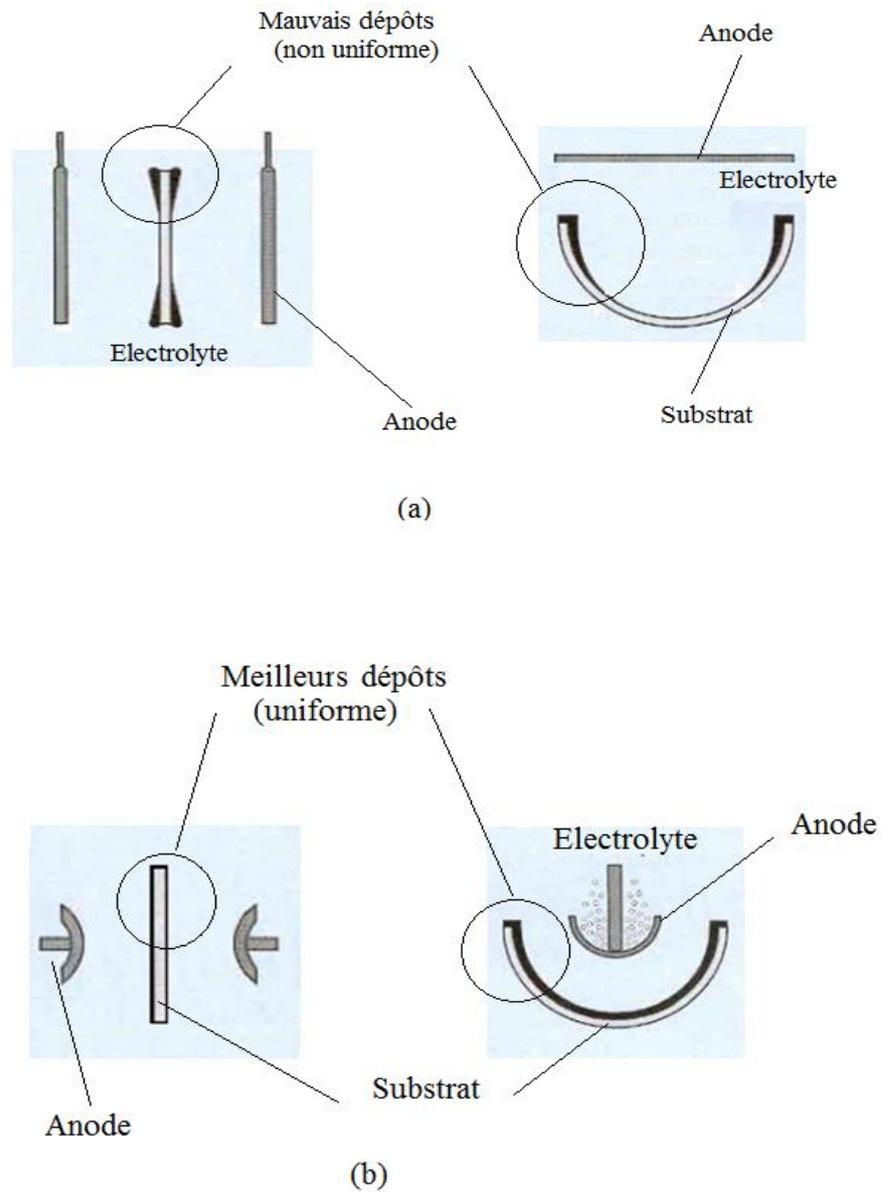
II.10.2.1. Influence de l'anodage sur l'épaisseur de dépôt

L'objectif étant de réaliser sur la pièce à revêtir une répartition des lignes de champ ou une densité de courant la plus homogène possible sur l'ensemble de la pièce à recouvrir. Il faut donc se donner les moyens d'adapter cet anodage à la complexité éventuelle des pièces.

Les considérations suivantes peuvent aider à obtenir les meilleures conditions :

- la densité de courant est maximale sur les zones qui apparaissent en pointe par rapport aux anodes (aspérités, extrémités des pièces, parties saillantes, etc.) ;
- la densité de courant est minimale pour les parties en retrait par rapport aux anodes (creux, gorges, intérieur des pièces, zone centrale des parties planes, etc.).

Pour obtenir une bonne répartition de la densité de courant, il faut donc diminuer la densité de courant sur les zones en pointe écrans non conducteurs, voleurs de courant, anodes adaptées, qui prennent la place des zones terminales ou en pointe, ou augmenter cette densité de courant pour les zones en retrait. Quelques exemples tirés de la littérature permettent de se rendre compte de la forme que doivent avoir les anodes (Fig. II.13).



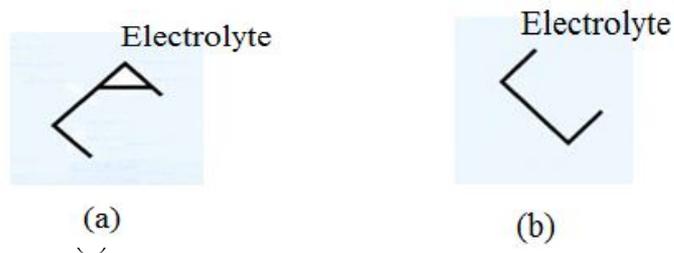
- (a) : Mauvaise répartition ;
 (b) : Meilleure répartition.

Fig.II.13. Influence de l'anodage sur l'épaisseur de dépôt.

II.10.2.2. Disposition des pièces dans la cellule

La distance séparant les pièces des anodes dépend bien sûr de la forme relative. Il n'y a pas de règles générales, sachant que cette distance inter électrodes est régie par plusieurs considérations (voir fig. II.14) [80] :

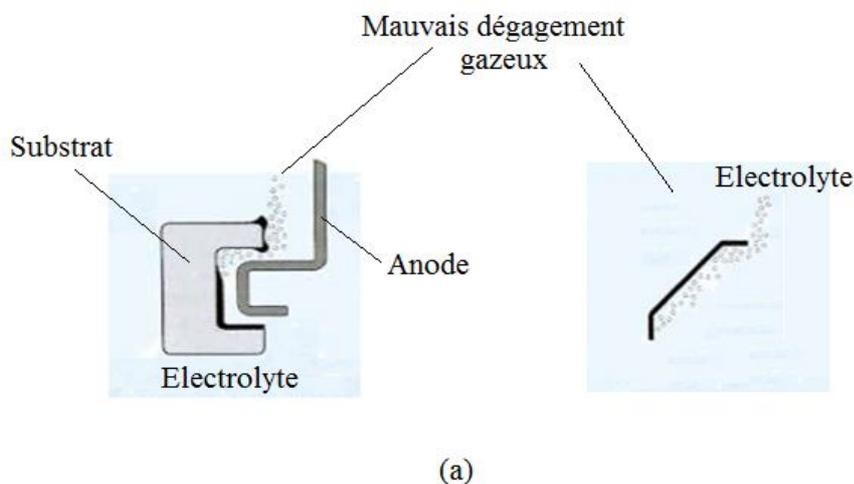
- la forme relative des anodes par rapport aux cathodes;
- la forme des pièces elle-même;
- l'agitation du bain.

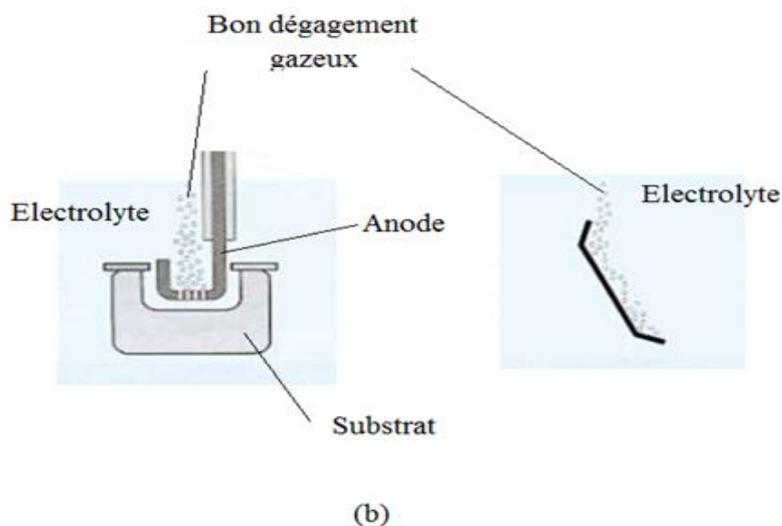


- (a) : Mauvaise disposition ;
 (b) : Meilleure disposition.

Fig. II.14. Influence de positionnement de la pièce sur le contact électrolyte / pièce.

De même, il est nécessaire que le dégagement gazeux aux électrodes puisse se faire correctement et éviter l'accumulation à certains endroits de la pièce à revêtir qui présenterait alors des défauts de revêtement. Il faut aussi que le renouvellement de la solution dans la zone inter électrode puisse se faire correctement (voir fig .II.15).





- (a) : Mauvaise position ;
 (b) : Meilleure position.

Fig. II.15. Influence de positionnement de la pièce sur le dégagement gazeux.

II.10.2.3. Entretien des anodes

Au cours du processus anodique, le dégagement gazeux d'oxygène provoque à la surface de l'anode des réactions d'oxydation qui conduisent à la formation des couches d'oxydes. Un léger brossage ou une électrolyse primaire sous potentiel, permettent de remettre les anodes en état. Un grand soin doit être apporté à l'entretien des anodes pour assurer un fonctionnement correct des bains.

II.10.3. Dégazage

Lors de la formation du dépôt, une grande quantité d'hydrogène peut être absorbée dans le dépôt (de l'ordre de 0,05 % masse), les conditions de dépôt conditionnant largement, comme pour l'oxygène, cette teneur. L'hydrogène peut aussi diffuser dans le métal de base (ou être déjà présent suite aux traitements antérieurs, par exemple le décapage) et provoquer une fragilisation aux conséquences qui peuvent être graves. Le dépôt doit être, dans la majorité des cas, traité thermiquement pour diminuer cette teneur en hydrogène. Ce traitement de dégazage sera à adapter aux conditions d'exploitation et on peut logiquement recommander d'effectuer ce traitement de dégazage avant tout traitement de rectification. En

général, il consiste à chauffer la pièce à des températures de 150 à 200°C pendant une durée de 2 heures mais pouvant aller de 3 à 4 heures suivant l'importance et la section de la pièce en vue d'éliminer la fragilité des pièces chromées, due à l'hydrogène piégé au cours des opérations de chromage [81].

II.10.4. Polissage

Ce traitement est généralement une rectification à la meule avec les précautions habituelles (dureté, grain et vitesse de meule adaptés, refroidissement abondant). Si nécessaire, il est toujours possible de réaliser ensuite un traitement de polissage et une super finition. Un polissage chimique peut aussi être effectué avec des solutions proposées par des fournisseurs [82]. On peut aussi utiliser des solutions pour le polissage à base d'acide perchlorique. Dans ce cas, il est fortement recommandé, en raison des risques d'explosion, de respecter les règles de concentration et de température imposées par l'utilisation de ce type.

II.10.5. Conditions opératoires

- le nickel est placé à l'anode dans des paniers en titanes ou dans des sacs en tissus de polypropylène ou de coton ;
- le pH, qui est fixé selon le type d'électrolyte et les additifs utilisés, est contrôlé périodiquement. On vérifie également la concentration des principaux constituants minéraux ainsi que la tension superficielle;
- la filtration est effectuée de préférence en continu;
- l'agitation du bain peut se faire par insufflation d'air, par agitation mécanique des pièces par circulation interne de l'électrolyte.

II.10.6. Paramètres d'un dépôt électrolytique

II.10.6.1. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus avec les sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, le nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits. Les dépôts de fer obtenus à partir d'une solution chlorhydrique sont plus grossiers que ceux obtenus à partir d'une solution sulfurique [83–85].

II.10.6.2 Agitation de l'électrolyte

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [86].

II.10.6.3. pH du bain

Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un mauvais dépôt, pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition de substances tampons et cela permet d'éviter, les modifications de qualités du dépôt qui résultent des variations de l'acidité [87,88].

II.10.6.4. Température

Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance des petits cristaux [89,90].

II.10.6.5. Densité de courant

C'est le nombre d'ampères qui traverse l'unité de surface active de l'anode. C'est donc l'intensité de courant par unité de surface :

$$J = \frac{I}{S} \quad (\text{II.8})$$

Avec : J (A/dm^2) : densité de courant ;

I (A) : intensité de courant ;

S (dm^2) : surface active de l'anode; c'est la surface commune de contact entre l'anode et la pièce à revêtir (la cathode).

Si la densité du courant croit, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente et par une accélération de l'électrolyse, on obtient une augmentation de la vitesse de diffusion des ions. Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au de la d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger [91].

II.10.6.6. Quantité d'électricité

Nous avons par définition [92]:

$$r = \frac{m}{Q} \quad (\text{II.9})$$

m : masse de métal déposé ;

Q : quantité d'électricité utilisée.

D'où :

$$Q = \frac{m}{r}$$

Ou encore si :

e : l'épaisseur du revêtement (μm),

s : la surface à revêtir (cm^2) ;

ρ : la masse volumique du métal déposé (g/cm^3):

$$m = e \cdot s \cdot \rho \quad (\text{II.10})$$

D'où :

$$Q = \frac{e \cdot s \cdot \rho}{r} \quad (\text{II.11})$$

Avec : r (g/Ah) et Q (Ah).

II.10.6.7. Tension d'électrolyse

La décharge des ions métalliques commence sur la cathode, lorsque la tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyte est supérieure à une certaine valeur minimale : appelée tension de décomposition d'électrolyte.

II.10.6.8. Vitesse de dépôt

La quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode pendant une électrolyse est proportionnelle à la quantité d'électricité passant par la cellule de corrosion. La masse dissociée ou dissoute dans la réaction, est donnée par la loi de Faraday [93]:

$$m = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{M}{n} \quad (\text{II.12})$$

Avec : m : masse déposée en (g);

M : masse atomique du métal déposé en (g/mol);

n : valence;

I : intensité électrique (A);

t : temps (s).

Pour certains dépôts le rendement faradique est différent de 100%, par exemple, le rendement de chromage est de 15 à 20%. Donc la loi de Faraday s'écrit comme suivant :

$$m = \frac{I \cdot t}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot R_f \quad (\text{II.13})$$

Avec :

R_f : rendement faradique ;

$\frac{dm}{dt}$: est la vitesse de dépôt ou de dissolution du métal, notée V .

$$dm = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot Idt \cdot R_f \Rightarrow \frac{dm}{dt} = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot R_f \quad (\text{II.14})$$

D'autre part on a : $m = e \cdot s \cdot \rho$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\rho \cdot s \cdot de}{dt} = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot R_f \Rightarrow \frac{de}{dt} = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \cdot \rho} \cdot \left(\frac{I}{s}\right) \cdot R_f = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \cdot \rho} \cdot J \cdot R_f$$

$$\frac{de}{dt} = V = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \cdot \rho} \cdot \left(\frac{I}{s}\right) \cdot R_f = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \cdot \rho} \cdot J \cdot R_f$$

Donc la vitesse de corrosion est :

$$V = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \cdot \rho} \cdot J \cdot R_f \quad (\text{II.15})$$

II.10.6.9. Durée de dépôt électrolytique

Le calcul du temps de dépôt électrolytique est un élément important qui permet de planifier la production et de calculer le coût de revient du traitement de surface [93].

On souhaite déposer un métal M par voie électrolytique.

La réaction du dépôt est du type : $M^{n+} + ne^- \leftrightarrow M \downarrow$

Le temps de dépôt est donné par la relation :

$$t = \frac{S \cdot e \cdot \rho}{M} \cdot \frac{n}{I \cdot R_f} \cdot 96500 \quad (\text{II.16})$$

Avec :

- t : Temps (s) ;
- e : Epaisseur du dépôt (cm) ;
- ρ : Masse volumique (g/cm^3);
- S : Surface du dépôt (cm^2) ;
- M : Masse molaire du métal (g) ;
- n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction : $M^{n+} + ne^- \leftrightarrow M$;
- I : Intensité (A) ;
- R_f : Rendement de la réaction.

A noter qu'il est usuel pour des raisons pratiques de calculer la surface en dm^2 et l'épaisseur en μm et d'utiliser un temps en minute. Il faut donc pour cela utiliser la relation suivante :

$$t = \frac{S \cdot e \cdot \rho}{M} \cdot \frac{n}{IR_f} \cdot 1608 \quad (\text{II.17})$$

Avec :

- t : Temps (min) ;
- e : Epaisseur du dépôt (μm) ;
- ρ : Masse volumique du dépôt (g/cm^3);
- S : Surface du dépôt (dm^2) ;
- M : Masse molaire du métal déposé (g) ;
- n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction ;
- I : Intensité (A) ;
- r : Rendement de la réaction.

II.10.6.10. Concentration

Les solutions électrolytiques utilisées sont très concentrées en ions métalliques. Ceci ne signifie pas pour autant qu'il soit possible de déposer jusqu'au dernier ion métallique, donc de les utiliser avec un épuisement de 100 %. En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro cristallisation et une croissance de décharge, tandis qu'une diminution de celle ci donne des dépôts incohérents [94]. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent. En conséquence, il est impératif dans tous les cas de ne pas dépasser un certain épuisement pour conserver à la solution, et surtout au revêtement qu'elle donne, toutes les caractéristiques souhaitées.

II.10.6.11. État de brillant des revêtements

La brillance est l'une des caractéristiques de qualité fondamentale du revêtement, à raison de plus s'il s'agit d'un revêtement décoratif. Le brillant peut juger physiquement, par le fait que la lumière qu'elle reçoit, est fortement réfléchi dans une direction bien déterminée et d'une façon suffisamment régulière sur toute la surface nickelée. Le brillant dépend de plusieurs facteurs notamment [95] :

- état des surfaces;
- épaisseur de dépôt;
- densité de courant;
- additifs (formateurs);
- grosseur des grains.

II.10.6.12. Nature du substrat

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir. Les propriétés de la couche dépendent pour beaucoup de celle de la surface métallique [95]:

- plus les matériaux (celui déposé et la cathode) sont différents, moins est bonne l'adhérence ;
- si on dépose du métal sur un métal de même nature, on a une continuation du réseau à l'interface et une bonne adhérence ;
- deux métaux différents ayant la même structure (se sont des bonnes conditions) ;
- deux métaux différents avec des structures différentes : la distorsion est encore plus grande donc l'adhérence est moins bonne.

II.10.7. Propriétés mécaniques de dépôt

II.10.7.1. Microdureté

La dureté d'un matériau est l'une des propriétés mécaniques les plus souvent mesurées. Elle traduit la résistance du matériau à la déformation plastique, cette dernière provient essentiellement de glissements au niveau des joints de grains ou des défauts linéaires (dislocations) [96,97]. Pour les mesures de dureté, les essais classiques en particulier par indentation (type Vickers) permettent d'évaluer de manière efficace la micro dureté des dépôts. En général, la dureté passe par un maximum quand l'intensité de courant augmente et elle diminue quand la température croît.

II.10.7.2. Adhérence

L'adhérence est une caractéristique optimale de dépôt. Elle assure la qualité de préparation des surfaces à revêtir et la qualité de l'opération de revêtements [98].

II.10.7.3. Ductilité

On peut tester la ductilité du dépôt électrolytique par enroulement d'une feuille d'acier revêtue du dépôt à étudier autour d'un mandrin à 180°C. On considère que le dépôt électrolytique est conforme aux conditions minimales quand la surface de la bande revêtue ne présente pas de fissures [99]:

II.10.7.4. Tensions internes

Ce sont des contraintes internes qui prennent naissance dans le dépôt électrolytique et qui ont la tendance à provoquer une extension ou un changement de volume. Ces tensions ne doivent pas atteindre des valeurs élevées, car elles peuvent être la cause de fissures.

Elles sont en fonction de plusieurs facteurs [100 ,101]:

- métal de base;
- densité de courant;
- température de l'électrolyse;
- le pH.

II.10.8 Contrôle des revêtements

II.10.8.1. Adhérence

On peut distinguer trois types d'essai [102,103]:

- par sectionnement (dépôts de faible épaisseur) ;
- à la lime (forte épaisseur ou pièces de surface réduite);
- par choc thermique (chauffage puis trempe à l'eau à température ambiante).

Dans les trois cas, il ne doit se produire ni écaillage ni décollement du revêtement.

II.10.8.2. Épaisseur

Les épaisseurs des dépôts électrolytiques comme l'ensemble des revêtements de surface peuvent être mesurées par deux de méthodes :

- méthodes destructives : coupe micrographique, dissolution chimique ou anodique ;
- méthodes non destructives : méthode magnétique, spectrométrie de rayons X, etc.

(a) Méthodes destructives**- Aspect micrographique**

Les examens micrographiques (surfaces et coupes polies) des couches de dépôt, réalisés par microscopie optique ou électronique à balayage, donnent des indications précieuses sur l'état physique du dépôt (compacité, fissuration éventuelle, etc.). Un examen attentif de l'interface d'un dépôt électro déposé / substrat permet d'avoir une bonne approche de l'adhérence du dépôt. Il convient toutefois de préciser que des précautions doivent être prises quant au polissage, en particulier en ce qui concerne la force appliquée sur l'échantillon (une force trop importante peut entraîner des modifications de l'état de la couche).

- Dissolution anodique

Cette méthode permet, en connaissant la surface de la pièce et le rendement faradique, d'accéder directement à l'épaisseur du revêtement [104]. Elle consiste en une dissolution électrolytique, localisée, du revêtement métallique avec mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la dissolution. La masse de revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot i \cdot t \quad (\text{II.18})$$

Où : $m = e.s. \rho$

Avec :

m : Masse du métal de revêtement déposée (g);

M : Masse atomique du métal de revêtement (g/mol);

S : Surface soumise à la dissolution (cm^2);

e : Epaisseur du revêtement (cm);

F : Constante de Faraday = 96485C/mol ;

ρ : Masse volumique (g/cm^3);

n : Valence du métal;

i : Intensité d'électrolyse (A);

t : Temps d'électrolyse (s).

L'épaisseur à dissoudre est donnée par la formule suivante :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n \cdot \rho} \cdot \left(\frac{i}{S} \right) \cdot t \quad (\text{II.19})$$

(b) Méthodes non destructives

- **Pesée**

A l'aide d'une balance de précision, on peut déterminer la masse du revêtement avant et après dépôt. Elle s'applique essentiellement aux revêtements métalliques.

- **Mesure directe**

La mesure directe de la pièce avant et après le traitement de surface, semble particulièrement bien adaptée au contrôle de dépôt épais (obtenu à l'aide d'une projection à chaud ou dépôt électrolytique), en utilisant les moyens de mesure comme le comparateur, le micromètre, pied à coulisse, etc.

II.10.8.3. Continuité - porosité du dépôt

Selon le couple substrat – revêtement, deux cas à distinguer :

- Si le dépôt a un potentiel de corrosion inférieur à celui du métal, ce dernier est protégé en cas de corrosion (protection cathodique) ; la recherche de porosités n'est pas indispensable dans ces conditions ;
- C'est le cas contraire, Lorsque le revêtement a un potentiel de corrosion supérieur à celui du métal de base, l'existence de porosités peut entraîner une corrosion importante du support par effet galvanique ce qui implique l'augmentation de l'épaisseur du revêtement jusqu'à la disparition totale des porosités. Pour mettre en évidence les discontinuités éventuelles (porosité, fissures, manque de revêtement), on préconise d'utiliser quelques méthodes de contrôle de dépôts :

(a) Méthodes physiques

Elles se sont des méthodes non destructives, permettant de contrôler à l'aide d'un microscope métallographique ; les porosités et les fissures affectent le revêtement. Le résultat s'exprime en nombre de pores par unité de surface ou en nombre de fissures par unité de longueur. Ce procédé est limité au contrôle d'objet de formes simples et une faible rugosité, il ne permet de révéler que les porosités débouchant en surface.

(b) Méthodes chimiques

Le principe de cette méthode est l'attaque chimique à l'aide d'un réactif adapté au couple métal – revêtement et cela par effet galvanique aux niveaux des discontinuités. Elles sont rarement utilisables notamment dans les revêtements anodiques par rapport au substrat ce qui amènent les résultats de contrôle d'être faussés par la formation de nouvelles porosités.

II.10.8.4. Corrodabilité

Le contrôle de la résistance à la corrosion est significatif uniquement pour la protection cathodique, c.à.d. c'est le revêtement qui subit la corrosion en se sacrifiant pour le substrat. Les essais de contrôle de corrosion sont de longue durée et qui doivent être réalisés avec prudence, par exemple la durée d'essai atmosphérique peut durer plusieurs années, il existe, en fait, des essais très accélérés qui permettent de donner des résultats sur la corrodabilité de la pièce revêtue. Les résultats de ces essais, doivent être traités soigneusement, avec prudence et ne doivent pas retenir comme des valeurs absolues. Plusieurs essais peuvent être réalisés afin de donner des idées sur la tenue à la corrosion de dépôt (voir ci-dessous) [105].

II.10.8.4.1. Essais électrochimiques

Ils sont basés sur la mesure des courants électriques en fonction de la variation de la tension appliquée à la pièce. La courbe de polarisation dans un milieu aqueux est la somme de deux réactions électrochimiques :

- la courbe cathodique (celle de réduction);
- la courbe anodique (celle de l'oxydation).

Le courant de corrosion peut être mesuré de deux manières :

- par les droites de Tafel : se sont des tangentes aux courbes cathodique et anodique dans la zone de potentiel de corrosion tracées sur un diagramme : $E = \log i$;
- par la résistance de polarisation.

II.4.10.4.2. Examens d'analyse physico – chimique

Ils sont basés sur la spectrométrie des particules et rayonnement émis par suite de l'excitation de la surface d'un solide lorsque celui subit une excitation énergétique. Ces examens nous permettent d'identifier les éléments métalliques, ses isotopes, et même aussi la nature des liaisons chimiques. Les méthodes les plus couramment utilisées sont :

(a) Microscopie optique

La microscopie optique a pour but principal la mise en évidence de la structure de l'échantillon et des défauts de petites dimensions lors de l'observation au microscope optique, donc d'en examiner les détails invisibles à l'œil nu. Les répliques métallographiques permettent d'effectuer un examen non destructif de la structure et des défauts des pièces métalliques. Cet examen nécessite une suite d'opération, qui donne un ensemble de renseignements qui doivent être considérées comme un guide de bonne pratique. Afin

d'obtenir une surface polie sans arrondissement des bords, l'échantillon doit subir un traitement de polissage, qui se fait généralement en deux étapes: pré polissage et polissage électrolytique (Fig. II.16) [105].



Fig. II.16. Schéma d'un microscope optique CyberLink YouCam.

(b) Diffraction par rayons X

La structure cristalline des couches a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), a pour but de préciser la structure des matériaux, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites, et la statistique d'orientation des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte du réseau [106]. Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance interréticulaire d_{hkl} (Fig. II.17). Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (\text{II.20})$$

Avec: d_{hkl} : distance interréticulaire des plans (hkl) ;

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié ;

n : ordre de réflexion (nombre entier, égal à 1, 2,3, etc) ;

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées.

La distance (d_{hkl}) étant reliée aux indices (hkl) et aux longueurs des arrêtes de la maille cristalline (a, b, c) par la formule suivante [106] :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (\text{II.21})$$

Donc, à partir des angles (θ) correspondants aux pics du diffractogramme, on peut déduire d_{hkl} et par conséquent les (hkl) et (a, b, c) ce qui nous permettra de connaître la structure du revêtement.

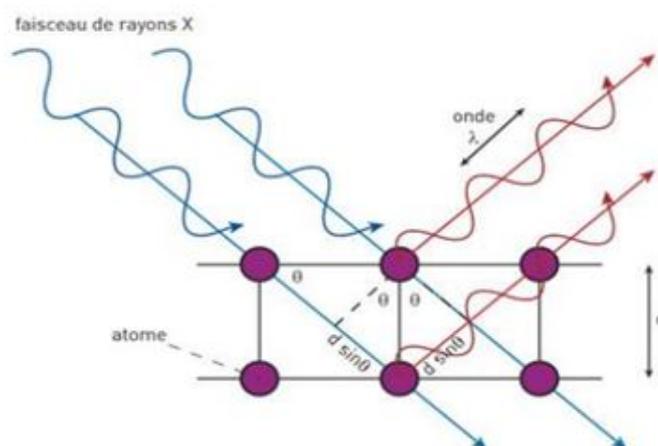


Fig. II.17. Principe de la diffraction des rayons X .

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser (l'échantillon est en autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence θ entre la surface et la source fixe), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme (Fig.II.18) Ce type d'appareillage permet, de par son principe de fonctionnement, de ne sonder que les grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

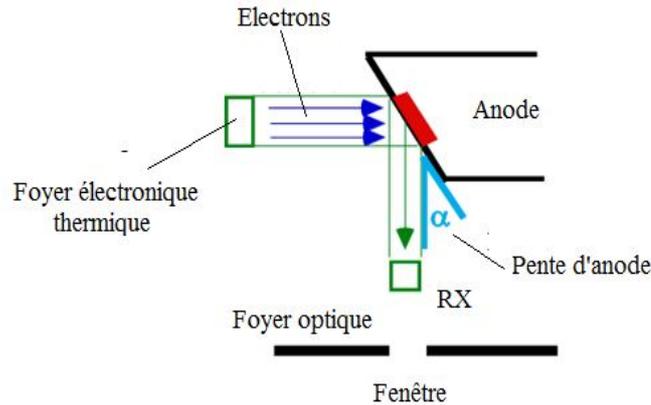


Fig.II.18. Schéma d'un diffractogramme à anode fixe.

(c) Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM), s'inscrit dans le cadre de la microscopie à champ proche. Le principe des microscopies à champ proche repose sur l'interaction, contrôlée par une céramique piézo-électrique, entre une sonde de très petite dimension et la surface d'un échantillon. Dans le cas de l'AFM, c'est une pointe placée à l'extrémité d'un microlevier qui balaye la surface et les force (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques, etc.) s'exerçant entre la pointe et la surface provoquent les déflexions du levier. Ces déflexions sont détectées par un système optique (Fig. II.19). L'échantillon est monté sur un tube piézo – électrique qui permet des déplacements dans les trois dimensions de l'espace [107].

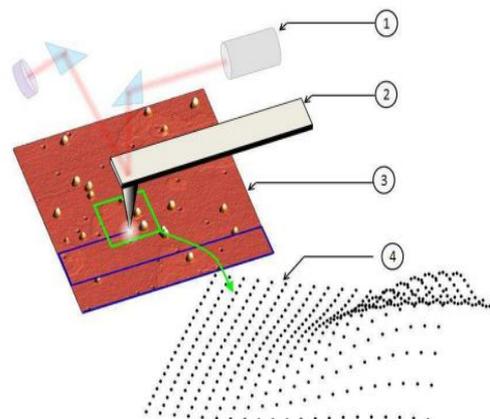


Fig.II.19. Principe d'interaction pointe/échantillon avec ; (1) système de détection des déflexions du levier, (2) ensemble levier/pointe, (3) échantillon à imager, (4) image de topographie mesurée.

Il existe trois modes de fonctionnement (mode contact, mode non contact et mode tapping) qui permettent d'obtenir une topographie de la surface.

- **Mode contact**

Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil (Fig. II.20a). La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

- **Mode non-contact**

Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe – échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe (Fig.II.20b).

- **Mode tapping**

Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et à une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe (Fig.II.20c). L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon.

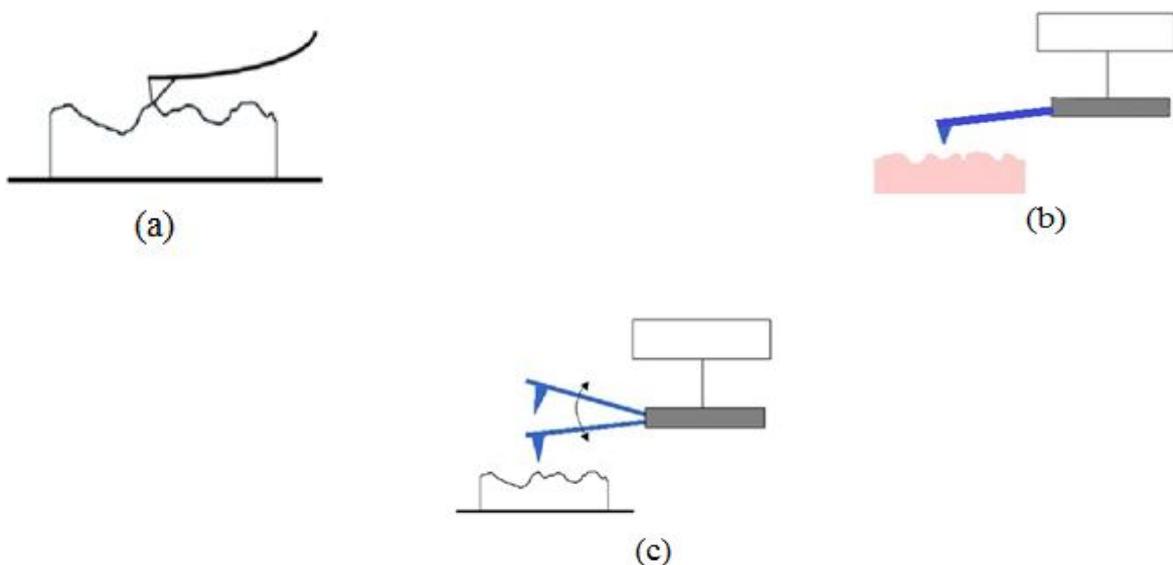


Fig. II.20. Illustration des modes, a) contact, b) non contact, c) tapping.

(d) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy) est utilisée pour réaliser des micrographies et des sections transverses des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière, et qui permet l'observation directe d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible, avec une profondeur de champ importante ce qui donne accès à la topographie et la morphologie de l'échantillon.

- Principe de fonctionnement

Cet appareil présente un fil de tungstène qui va chauffer et émettre ainsi des électrons. Ces électrons vont être accélérés par l'application d'une différence de potentiel (HT). L'interaction électrons-matière va entraîner l'émission de photons X et d'électrons. Ces derniers sont alors accélérés vers un détecteur qui a pour rôle d'amplifier le signal électrique reçu (à chaque point, l'intensité est convertit en un signal électrique). L'intensité de chaque signal relatif à ces émissions est enregistrée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Un système électronique permet de convertir ses signaux en image en trois dimensions de la surface. La pénétration des électrons peut atteindre quelques micromètres [108 ,109].

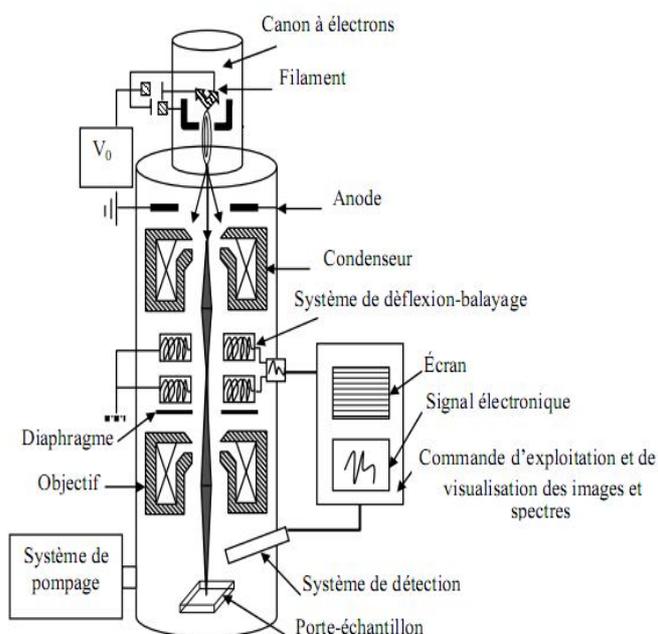


Fig.II.21. Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie).

(e) Analyse chimique avec sonde EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Un spectromètre est généralement couplé au MEB. Il permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. L'impact des électrons produit un spectre d'émission de rayons X. Or, le spectre d'émission X est une caractéristique de l'atome. Le traitement des signaux permet d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative). Cette analyse n'est pas quantitative. Il est possible de déterminer les quantités des différents éléments en utilisant des échantillons témoins de chacun des éléments [110 –112].

Chapitre III
Matériaux et méthodes expérimentales.

III.1. Introduction

Diverses techniques sont appliquées pour la réalisation de revêtements composites comme le PVD, CVD, etc. [113–115]. L'obtention des revêtements composites peut aussi se faire par dépôt. Ce procédé regroupe également les techniques permettant de réaliser des dépôts de matière à la surface des matériaux de base à partir d'un bain chargé de particules en suspension. Parmi ces méthodes, l'électrodéposition est une des méthodes de réalisation efficace et rentable qui peut utiliser une large gamme de dimensions de substrat et de renforts [116–119]. La plupart des chercheurs utilisent le nickel comme matrice et la céramique comme renfort [120, 121].

L'amélioration du procédé porte d'abord sur la fiabilité des méthodes de préparation des surfaces permettant une bonne adhérence sur les supports métalliques. L'électrodéposition est considérée comme l'une des techniques fiables pour produire des dépôts composites. Récemment un certain nombre de littératures rapporte que le (SiC) peut être co-déposé pour former des revêtements composites (Ni / SiC) [122–126]. Le carbure du silicium (SiC) est un composé céramique qui peut être utilisé dans différents domaines scientifiques. La présence de ces particules dans les couches de revêtement modifie les propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion, l'usure et la microdureté. Le SiC est beaucoup plus recommandé pour les applications industrielles [127–132].

Dans cette étude, nous avons par différentes méthodes effectué des tests pour déterminer la meilleure concentration de (SiC) dans une matrice de nickel. Elle est portée sur la réalisation de revêtements composites Ni –SiC sur un substrat en acier XC45 testé dans une solution à 3,5% NaCl.

Les résultats obtenus ont permis de faire ressortir les principales caractéristiques et notamment le comportement vis-à-vis de la corrosion. La réalisation des dépôts, ainsi que leur caractérisation ont été effectuées essentiellement au niveau du laboratoire de corrosion du département mécanique / Faculté de technologie / Université de Batna2.

III.2. Procédures expérimentales

III.2.1. Introduction

L'objectif est de co-déposer une matrice Ni contenant des particules de carbure de silicium (SiC) sur des substrats en aciers doux (XC45), dans différentes conditions expérimentales (vitesse d'agitation, intensité du courant électrique, pH, température d'électrolyse, différentes concentrations de SiC).

III.2.2. Techniques utilisées

Parmi les techniques de caractérisation qui sont utilisées, on note les techniques :

- d'immersion ;
- de polarisation électrochimique ;
- de microdureté ;
- de diffraction par rayons X ;
- de microscopie à force atomique (AFM) ;
- de microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2.3. Matériaux utilisés

L'acier retenu dans cette étude est un acier de nuance XC45, dont la composition chimique est donnée ci-dessous (Tabl. III.1).

Tab. III.1. Composition chimique de l'acier utilisé.

Composition chimique (% mass.)								
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
Base	0.45	0.25	0.6	0,032	0,032	0,25	0,25	0,30

Deux types d'échantillons ont été utilisés dans ce travail.

1^e Type

Les échantillons utilisés dans la technique de la masse perdue ont été réalisés à partir d'une barre cylindrique puis découpée en pièces cylindriques de 6 mm de diamètre et de 60 mm de longueur (Fig III.1).



Fig.III.1. Eprouvette cylindrique.

2^e Type

Les échantillons utilisés pour les examens micrographiques ont été obtenus à partir d'une tôle en acier XC45, surfacée sur une fraiseuse horizontale puis découpée en pièces rectangulaires de dimension 1,8 x 20 x 25 mm (Fig.III.2).

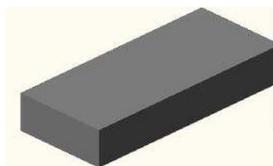


Fig.III.2. Epreuve rectangulaire.

III.2.4. Préparation de la surface des échantillons

III.2.4.1. Introduction

La préparation des surfaces est destinée principalement à mettre en condition de réception la couche superficielle du solide. Le but de cette opération est l'élimination de tous les corps étrangers de la surface qui peuvent la recouvrir (solide ou liquide), et aussi de dissoudre ou de détacher les composés chimiques présents (couches d'oxydes ou d'autres composés du métal).

III.2.4.2. Préparation des surfaces des échantillons

Les échantillons sont préparés selon les étapes schématisées ci-dessous (Fig.III.3). Entre deux opérations successives, la pièce est rincée à l'eau distillée. Le rinçage décroche et élimine tous contaminants de la surface [133].

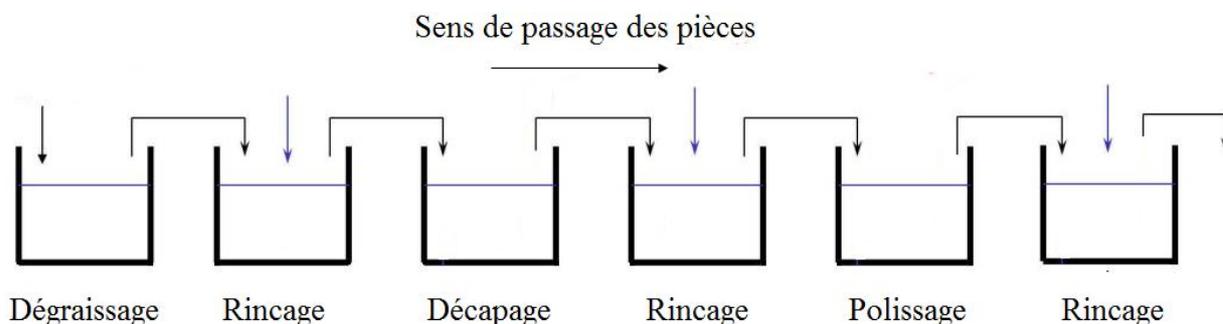


Fig. III.3. Principales étapes de préparation des surfaces.

III.2.4.2.1. Dégraissage

Nous avons procédé à une série de dégraissage comme suit [134]:

- **le dégraissage chimique à froid** a été utilisé pour nettoyer des éprouvettes dans de l'acétone pendant 10 min ;
- **le dégraissage chimique à chaud** été effectué par immersion de l'échantillon dans un bain dont la composition et les conditions opératoires sont données ci-dessous :
 - hydroxyde de sodium (NaOH) : 15 (g/l) ;
 - carbonates de soude (Na₂CO₃) : 30 (g/l) ;
 - phosphate tri sodique (Na₃PO₄) : 60 (g/l) ;
 - silicates de sodium (Na₂SiO₃) : 35 (g/l) ;
 - température : 80 °C ;
 - temps de traitement : 35 s

Une fois la pièce dégraissée, elle est rincée à l'eau distillée.

III.2.4.2.2. Décapage chimique

Cette étape suit le dégraissage. Elle est effectuée dans deux solutions différentes. La première solution est basique et permet l'élimination de tout oxyde. Sa composition et les conditions opératoires sont résumées comme suit [135] :

- soude caustique : 15 (g/l) ;
- température : 65 °C ;
- temps du traitement : 3 min.

La deuxième solution est du sulfochromique qui empêche la formation de la couche d'oxyde qui recouvre spontanément la surface au contact de l'air. Sa composition et ses conditions opératoires sont également données ci-dessous.

- acide sulfurique (d = 1,83) : 180 (ml/l) ;
- acide chromique : 60 (g/l) ;
- température : 55 °C ;
- durée du traitement : 10 min.

Après chaque étape, les échantillons sont rincés à l'eau distillée.

III.2.4.2.3. Polissage mécanique

L'observation microscopique nécessite un polissage miroir de la surface du substrat à observer, les échantillons sont polis avec du papier de granulométrie variant de 400 à 2400 sous lubrification jusqu'à obtention d'un état miroir de la surface [136].

III.2.4.2.4. Polissage électrolytique

Il est basé sur le principe de la dissolution anodique. La pièce à traiter a été placée en anode dans un électrolyte de composition et conditions opératoires suivantes [137] :

- acide ortho phosphorique (H_3PO_4) : 78 %.
- acide sulfurique (H_2SO_4) : 12 %
- anhydride chromique cristallisé (CrO_3) : 5 %
- eau : 5 %
- densité de courant : 35 $A.dm^{-2}$;
- température : 80 °C ;
- temps d'immersion : 12 mn.

III.2.5. Préparation du bain

Pour obtenir, des dépôts composites Ni/SiC, la composition du bain d'élaboration est donnée au tableau ci-dessous (Tab. III.2).

Tab. III. 2.Composition du bain chloruré [138,139].

Composition du bain	NiCl ₂ +6H ₂ O	NH ₄ Cl	NaCl	H ₃ BO ₃	SiC
Concentration (g/l)	11,885	12,303	4,091	6,183	5 – 30

III.2.6. Préparation des dépôts

Les dépôts composites sont réalisés par addition de carbure de silicium (SiC) dans l'électrolyte pour des valeurs comprises entre 0 g/l et 30 g/l par pas de 5 g/l. Les paramètres d'électrodéposition sont présentés dans le tableau (III.3).

Tab. III.3. Paramètres d'électrodéposition.

Conditions opératoires	
Intensité électrique	60 mA
Temps de dépôt	60 s
Température	50 °C
Agitation	Magnétique (200 tr.mn ⁻¹)
Anodes	Plaques de nickel solubles
Cathodes	Substrat
pH	4,5

III.2.7. Dispositif expérimental

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, etc.).

Dans ce processus, la pièce à revêtir (le substrat) a été introduite dans le bain électrolytique chloruré contenant les ions Ni^{2+} à déposer. La pièce à recouvrir constituant la cathode de la cuve électrolytique et l'anode est formée par des lames de nickel pur. La polarisation des ses électrodes va donc provoquer une migration des ions Ni^{2+} vers la cathode. Les ions métalliques (Ni^{2+}) sont neutralisés par les électrons fournis par la cathode et se déposent sur celle-ci sous forme de dépôt suivant la réaction ci-dessous :



Cette technique peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt. Cette méthode de synthèse est souvent utilisée car elle présente plusieurs avantages (faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre). Le dispositif du procédé de nickelage est représenté dans la figure III.4 [140].

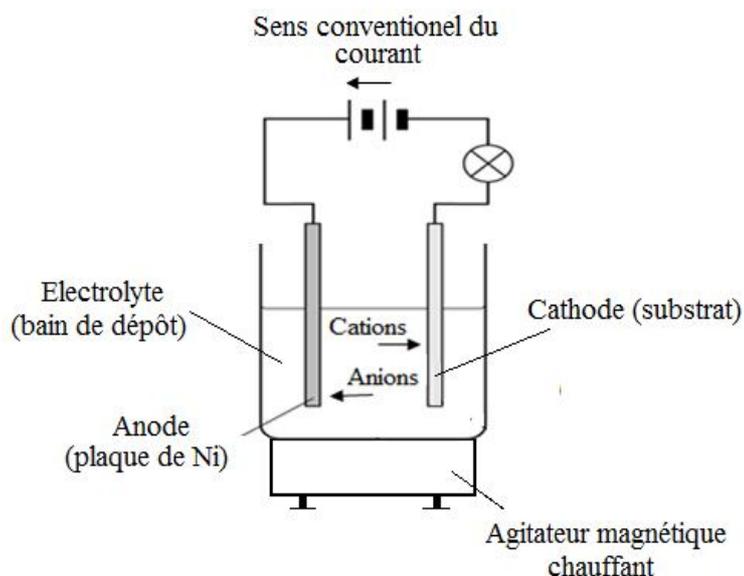


Fig.III. 4. Dispositif expérimental de nickelage électrolytique.

III.2.8. Co - dépôt

Le principe de la co-dépôt électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique. Le degré d'incorporation est entre autres fonction de l'intensité de courant, de la concentration en particules dans le bain et du transport de masse le long de la cathode.

Notre travail consiste à incorporer du carbure de silicium (SiC) dans la matrice de nickel (Ni). Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode suite à la réduction des ions métalliques (Ni^{+}) présents dans le bain d'électrolyse. A l'issue de cette opération, les échantillons revêtus sont plongés dans de l'eau déminéralisée et soumis ensuite à des ultrasons pendant 3min en vue d'éliminer la poudre de SiC non fixée dans le dépôt. Le mécanisme de dépôt composite est schématisé dans la figure III.5.

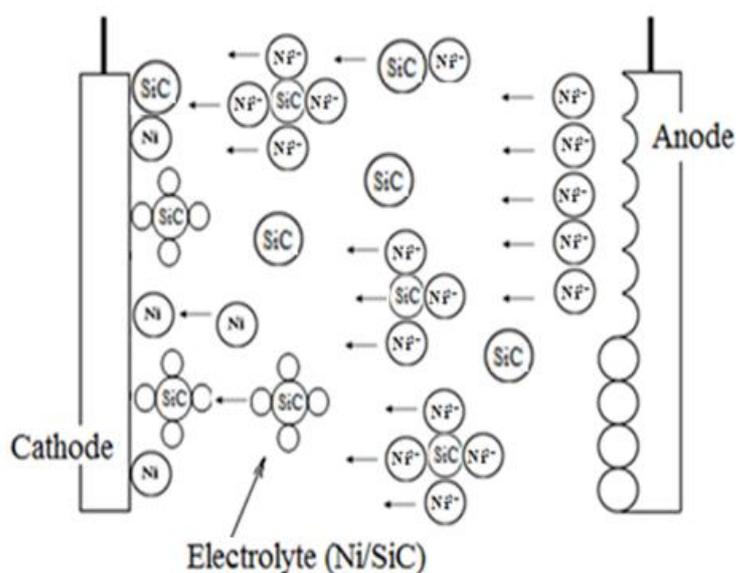


Fig.III. 5. Procédé de co-dépôt électrolytique Ni/SiC.

III.2.9. Dégazage

Un chauffage de dégazage est réalisé à 180 °C pendant une heure afin d'éliminer la fragilité des pièces revêtues due à la présence d'hydrogène piégé dans les défauts pendant les différents traitements de l'échantillon (mécaniques ou thermiques).

III.3. Carbure de silicium (SiC)

III.3.1. Généralités

Le carbure de silicium (SiC) est l'une des céramiques techniques les plus employées avec l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2) et le nitrure de silicium (Si_3N_4) (Fig.III.6). Il peut être utilisé pour la fabrication de modules d'échangeur thermique en raison de son excellente conductivité thermique, d'éléments chauffants dans les fours, de pièces de frottement dans le domaine de la tribologie, comme abrasif ou bien même encore dans le domaine du spatial avec la fabrication de miroirs de télescope. Bien que d'un coût relativement élevé, cette matière première de synthèse est généralement introduite dans la composition des revêtements composites pour améliorer les propriétés d'abrasion ou de conduction thermique [141,142] .



Fig.III.6. Aspect général du SiC.

III.3.2. Aspect cristallographique

Le SiC n'existe pas sous la forme d'un cristal simple mais sous la forme d'une famille de cristaux. Il est constitué d'atomes de carbone et d'atomes de silicium en quantités égales sous forme d'un empilement compact de plans d'atomes de carbone et de plans d'atomes de silicium. L'unité de base (Fig. III.7) est un tétraèdre formé par quatre atomes de silicium (ou de carbone) avec un atome de carbone (ou de silicium) au barycentre. Par exemple, le 6H-SiC signifie que ce cristal est sous la forme hexagonale avec 6 couches Si/C avant que la maille élémentaire se répète. Il existe plus de 200 cristaux différents de SiC. Le carbure de silicium a une masse molaire de 40 g/l [143–146].

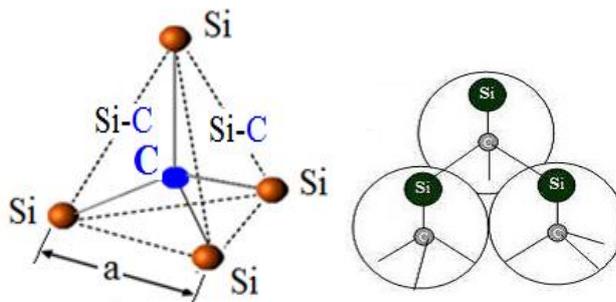


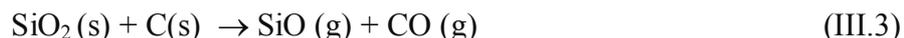
Fig. III.7. Tétraèdre de SiC.

III.3.3. Obtention du carbure de silicium

La synthèse du carbure de silicium se fait par réaction haute température entre la silice et le carbone au dessus de 2500 °C, la réaction globale s'écrit :



Il est possible de passer par l'intermédiaire du monoxyde (SiO) gazeux qui n'est stable qu'à haute température au dessus de 1350°C et en dessous de 2000 °C :



Le résumé de quelques propriétés physiques du SiC est donné dans le tableau (III.4).

Tab.III.4: Quelques propriétés physiques générales du carbure de silicium à température ambiante.

Propriétés	Valeur
Masse volumique	3,13 – 3,24 g/cm ³
Poids molaire	40,1 g/l
Dureté (HV)	620 – 650
Module d'Young (E)	392 – 448 GPa
Coefficient de Poisson (ν)	0,14
Résistance à la flexion	610 MPa
Ténacité	2,5 – 3,5 MPa . m ^{1/2}
Coefficient de frottement	0,1 – 0,3
Température d'utilisation	Jusqu'à 350 °C
Conductibilité thermique	Bonne
Point de fusion	2500 °C

III.3.4. Caractéristiques du SiC

Le choix du SiC comme renfort, présente un ensemble de propriétés remarquables comme [147,148] :

- bonne conductivité et stabilité thermique;
- bonne résistance mécanique;
- bonne résistance aux rayonnements;
- une faible valeur des distances interatomiques (≈0,194 nm) dans la liaison Si – C;
- des fortes propriétés d'élasticité, intéressantes pour la fabrication de pièces rigides;

- une excellente conductivité thermique (même ordre de grandeur que celle du cuivre), particulièrement utile pour favoriser des transferts thermiques dans des échangeurs ;
- une dilatation thermique modeste appréciable pour des pièces fortement sollicitées aux chocs thermiques;
- l'affinité de SiC avec la matrice de nickel chimique permet d'incorporer un volume élevé de SiC dans le dépôt, ce qui favorise la résistance à l'abrasion et au frottement de ce dernier;
- des liaisons se forment entre SiC et Ni lors des traitements thermiques ce qui rend le dépôt SiC très tenace et résistant à la fissuration;
- des particules de SiC sont dispersées de manière parfaitement régulière et homogène dans le dépôt en tout points de la pièce traitée ce qui rend le dépôt fonctionnel dans toute son épaisseur;
- la précision de l'épaisseur des dépôts est inférieure à $\pm 5\%$ ce qui évite tout usinage après traitement;
- il peut être déposé avec une excellente adhérence sur tous les métaux utilisés dans la construction (aciers de construction faiblement alliés et acier inoxydables, alliages cuivreux divers, alliages d'aluminium, etc.);
- il peut être aussi déposé sur la surface complète d'une pièce ou de manière sélective.

III.4. Caractérisation des revêtements Ni/SiC

Le comportement des dépôts composites (Ni/SiC) sur des substrats d'acier vis-à-vis de la corrosion dans une solution de 3,5 % NaCl en présence de différentes concentrations de SiC a été déterminé par les méthodes suivantes :

III.4.1. Méthode d'immersion

Cette méthode a pour but de mesurer la masse perdue de chaque éprouvette après une immersion dans un milieu corrosif (3,5% NaCl) en présence des différentes concentrations du SiC après 15 jours d'immersion. Les éprouvettes ont été pesées avant immersion à l'aide d'une balance analytique de type OHAUS AR 125CN. La surface devant être immergée est délimitée par un vernis de bobinage, jouant le rôle d'un isolant. Après cette période d'immersion, les éprouvettes ont été retirées de la solution, nettoyées à l'aide d'une brosse en nylon pour enlever les produits de corrosion, ensuite immergées dans un bécher contenant de l'acétone et l'ensemble a été nettoyé ultrasoniquement pour enlever le vernis d'isolation. Finalement, les échantillons ont été rincés dans de l'eau distillée, séchées et ensuite repesées avant d'être stockés dans un dessiccateur.

Le taux de corrosion est calculé selon la formule ci - dessous [149].

$$T_{\text{corr}} = \frac{\Delta m \cdot 10^3 \cdot 365}{\rho \cdot S \cdot t} \quad (\text{III.5})$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

Avec: T_{corr} : Taux de corrosion ($\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$);
 m_1 : Masse initiale de l'éprouvette avant immersion (g);
 m_2 : Masse finale de l'éprouvette après immersion (g);
 S : Surface de l'éprouvette (cm^2);
 ρ : Masse volumique du nickel ($8,902 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$);
 t : Temps d'immersion en (jours).

III.4.2.Méthode de la polarisation électrochimique

Les tests de polarisation sont réalisés, dans un électrolyte d'eau distillée contenant 3,5%NaCl, à l'aide d'un Potentiostat Voltalab PGP 201 et une cellule à trois électrodes ; l'électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé. La vitesse de balayage est de $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$. Le dispositif expérimental utilisé pour vérifier les prédictions théoriques des diagrammes $i = f(E)$ est illustré dans les figures ci-dessous (III.8 – III.9).



Fig.III.8. Installation de mesure des courbes de polarisation potentiostatiques.



- (1) électrode auxiliaire (contre électrode) ;
- (2) électrode de référence : calomel saturé (ECS) ;
- (3) électrode de travail : représente l'échantillon.

Fig. III.9. cellule électrolytique.

III.4.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes intensités - potentiel (I-E) représentent l'évolution de l'intensité courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel, représentée par une courbe $I = f(E)$, ou $\log I = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode.

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail WE et l'électrode de référence RE et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail WE et le contre électrode CE (ou électrode auxiliaire) [150]. Sur la représentation, les branches anodique et cathodique de la courbe liées aux réactions associées indiquent, à leur intersection, le potentiel et le courant de corrosion du matériau (Fig.III.10).

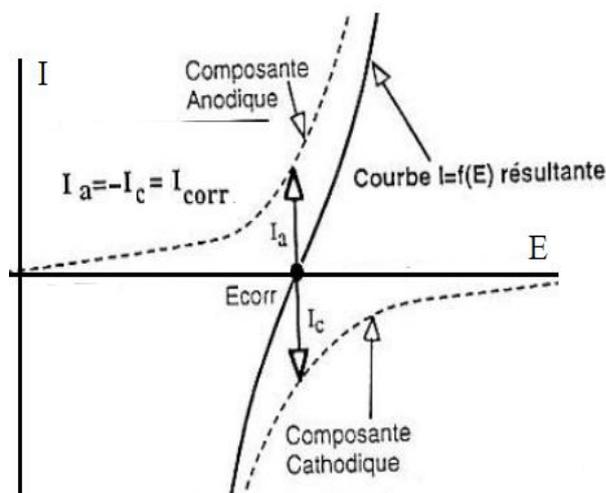


Fig. III.10. Courbe de polarisation $I = f(E)$.

III.4.2.2. Transfert de charges

Dans la situation où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charges, l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre la surtension η étant définie comme l'écart entre le potentiel appliqué au système E et sa valeur à l'équilibre E_{corr} et la densité de courant i :

$$i = i_a + i_c = I_{corr} \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right) \quad (III.6)$$

- Où :
- n : nombre d'électrons mis en jeu ;
 - α : Coefficient de transfert électronique ($0 < \alpha < 1$) ;
 - η : surtension appliquée à l'électrode (V) ;
 - i_{corr} : densité de courant de corrosion ($A.cm^{-2}$) ;
 - R : constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) ;
 - T : température (K) ;
 - F : constante de Faraday ($96450 C$).

La densité de courant i est la somme de la densité de courant partiel anodique i_a et de la densité de courant partiel cathodique i_c . Par convention, la densité de courant anodique est positive ($i_a > 0$), et la densité de courant cathodique négative ($i_c < 0$).

On peut introduire dans l'équation (III.6) les coefficients de Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c) définis comme suit :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{III.7})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha) nF} \quad (\text{III.8})$$

On obtient ainsi :

$$i = I_{\text{corr}} \left(\exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \right) \quad (\text{III.9})$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Volmer. Elle s'applique aux réactions dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charge à l'interface.

III.4.2.3. Loi de Tafel

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal / solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i). Elle est donnée par la relation suivante [151–153]:

$$\eta = a \pm b \log |i| \quad (\text{III.10})$$

Cette loi est connue sous le nom de loi de Tafel. a et b sont des paramètres caractéristiques de la réaction et de l'électrode et qui peuvent être positifs ou négatifs, selon que la surtension est anodique ou cathodique.

III.4.2.4. Représentation de Tafel

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_{corr} , β_a et β_c , une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension η , lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée). Dans ce cas, l'un des deux processus, anodique ou cathodique, domine l'autre. L'équation III.8 devient alors, pour le domaine anodique :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{III.11})$$

Le logarithme donne dans ce cas :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (\text{III.12})$$

En passant de $\ln \rightarrow \log$ (en base 10), on obtient :

$$\eta = -a_a + b_a \ln i \quad (\text{III.13})$$

Avec :

$$a_a = 2.3 \beta_a \log i_0$$

$$b_a = 2.3 \beta_a$$

- a_a et b_a sont appelées les constantes anodiques de Tafel.
- L'équation (III.13) est appelée l'équation anodique de Tafel ou droites de Tafel anodiques.

De façon analogue, pour le domaine cathodique, la relation qui relie le logarithme de la densité de courant à la surtension est définie par :

$$i = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{III.14})$$

Le logarithme donne dans ce cas :

$$\eta = \beta_a \ln i_0 - \beta_a \ln |i| \quad (\text{III.15})$$

En passant de $\ln \rightarrow \log$ (en base 10), on obtient :

$$\eta = a_c - b_c \lg |i| \quad (\text{III.16})$$

Avec :

$$a_c = 2.3 \beta_c \log i_0$$

$$b_c = 2.3 \beta_c$$

- a_c et b_c sont appelées les constantes cathodiques de Tafel ;
- l'équation (III.16) est appelée l'équation anodique de Tafel ou droites de Tafel cathodique.

Les équations de Tafel (III.13) et (III.16) décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler-Volmer. Pour une surtension nulle :

$$i_a = i_0 = i_{\text{corr}}$$

Le tracé des courbes de polarisation $i = f(E)$ en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante. Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel, et la densité de courant d'échange i_0 , lié aux vitesses des

réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal.

Le bilan électrique impose alors d'avoir, à l'état stationnaire, la même vitesse pour les deux réactions qui ont lieu sur la même surface. La densité de courant de corrosion de la réaction anodique (libération d'électrons) est donc strictement égale à la densité de courant de la réaction cathodique (consommation d'électrons). Les deux courbes $i_a = f(E)$ et $i_c = f(E)$ ou $E = f(i_a)$ et $E = f(i_c)$ sont concourantes; Les coordonnées E_{corr} , i_{corr} du point de concours caractérisent le fonctionnement de la corrosion du métal dans la solution considérée. La densité de courant i est la différence des densités de courant i_a et i_c $i = i_a - i_c$. $\log(|I|)$

Ainsi, lorsque $E \gg E_{corr}$ ou lorsque $E \ll E_{corr}$, la courbe $\log |I| = f(E)$ est linéaire, comme cela est représenté en figure III.11 :

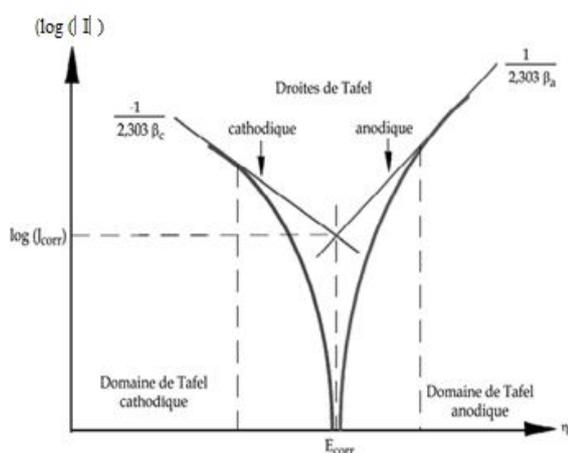


Fig III.11. Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi logarithmique) et des droites de Tafel.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

III.4.3. Tests de microdureté (dureté Vickers HV)

Les mesures de dureté Vickers (HV), sont effectuées sur les échantillons découpés en forme de prisme. Ces essais sont réalisés à l'aide d'un microduromètre analytique de type AFFRI 1–21056 INDULODONA appartenant au laboratoire de recherche des composants actifs et matériaux (LCAM) / Université d'Oum El Bouaghi (Fig. III.12).



Fig.III.12. Microduromètre de type AFFRI 1–21056 INDULODONA.

Cette méthode est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée durant 10 à 15 secondes. L'indenteur est formé d'une pyramide en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de 136° (Fig.III.13). L'intérêt d'un pénétrateur pyramidal est que la loi de similitude est automatiquement respectée et, quand on fait varier la charge, on obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles, donc des valeurs identiques pour la dureté. De plus, l'avantage du diamant est l'absence de déformation du pénétrateur quand on mesure des duretés élevées. Le diamant laisse une empreinte carrée et l'on mesure la longueur de la diagonale de l'empreinte (ou la moyenne des deux diagonales) à 0,002 mm près.

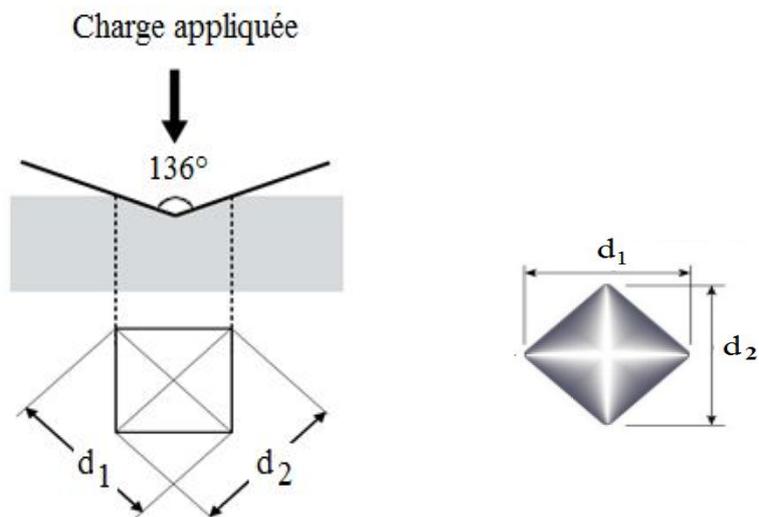


Fig. III.13. Description schématique de l'essai de dureté Vickers.

Vu l'épaisseur relativement faible des couches déposées, nous avons choisi une charge $F = 1 \text{ kN}$ et un temps de pénétration de 15 secondes. Les valeurs de la microdureté obtenues sont déterminées par la formule suivante [154,155] :

$$HV = \frac{1,854 \cdot F}{d^2} \tag{III.17}$$

HV : Dureté Vickers ($\text{kN} \cdot \text{mm}^{-2}$) ;

F : Charge d'essai (kN) ;

d : Moyenne des diagonales de l'empreinte (d_1 et d_2) (mm) ;

Avec :
$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Cet essai convient pour les matériaux homogènes de toute dureté, mais est particulièrement utilisés pour les matériaux les plus durs en couches très minces, car la profondeur de l'empreinte est encore très petite (aciers cimentés, aciers nitrurés ...), mais peut l'être également appliqué aux céramiques avec de très faibles charges.

III.4.4. Méthodes d'analyse de surface

III.4.4.1. Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

Les spectres de diffractions RX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type X'PERT PRO MRD DE PANALYTICAL (Fig.III.14). Ce dernier est équipé d'un tube RX à anode en cuivre. Un temps d'acquisition de 5 s par pas angulaire de $0,04^\circ$ a été utilisé sur l'intervalle s'étalant entre 30° et 120° (2θ). L'identification des phases cristallines présentées a été faite par comparaison des raies observées avec celles des phases appropriées contenues dans la base de données PDF2.

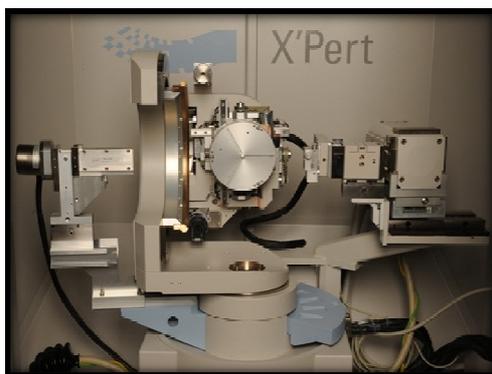


Fig. III.14. Système de DRX de type " X'PERT PRO MRD DE PANALYTICAL " .

III.4.4.2. Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope utilisé est du type AFM.100.APE research Nanotechnology multimodes, (Fig. III.15). Les résultats présentés dans ce travail ont été réalisés en mode vibrant ou "tapping", pour une bonne résolution latérale d'imagerie. Ce dernier nous a permis de faire ressortir les variations très fines de la morphologie.



Fig. III.15. Microscope à force atomique de type "100.APE research Nanotechnology " .

III.4.4.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Après l'électrodéposition, les échantillons sont caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB). Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage de type SEM-EDS JEOL JSM 5900 LV appartient au LaBoMaP, ENSAM de Cluny / France (Fig. III.16).

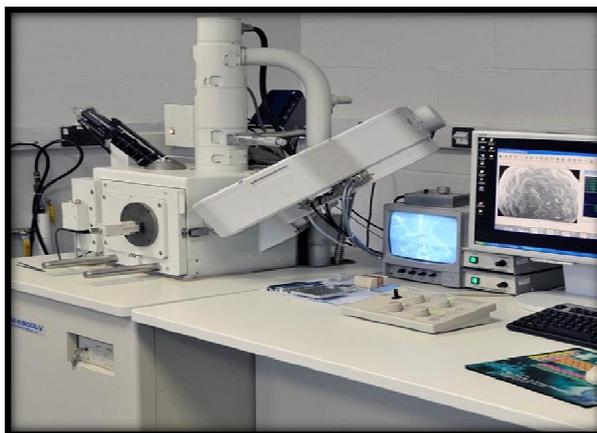


Fig.III.16. Schéma du MEB de type SEM-EDS JEOL JSM 5900 LV.

III.4.4.4. Analyse par EDS

L'analyse élémentaire par EDS des éléments métalliques constituant les dépôts élaborés a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de type Oxford INCA x-act (Energy Dispersive Spectrometer) couplé au MEB (Fig.III. 17).



Fig.III.17. Spectromètre à Dispersion Energétique (EDS)
de type Oxford INCA x-act.

Chapitre IV

Résultats et interprétations.

IV.1. Résultats et interprétations

IV.1.1. Influence de la concentration de SiC sur le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC45 revêtu

IV.1.1.1. Tests de masse perdue

Les résultats de la masse perdue sont présentés dans la figure IV.1 et le tableau IV.1.

Tabl. IV.1. Taux de corrosion des éprouvettes nickelées en fonction des différentes concentrations du SiC dans une solution de 3,5% NaCl après 15 jours d'immersion (pH 2,5).

Concentration de SiC (g/l)	m_1 (g)	m_2 (g)	Δm (g)	S (cm ²)	Taux _{corr.} (mm.an ⁻¹)
00	3,4900	3,4739	0,0161	11,8692	0,03709
05	3,4900	3,4820	0,0080	11,8692	0,01843
10	3,5569	3,5541	0,0028	11,8692	0,00645
15	3,5800	3,5790	0,0010	11,8692	0,00230
20	3,5523	3,5486	0,0037	11,8692	0,00852
25	3,5451	3,5368	0,0083	11,8692	0,01912
30	3,5528	3,5399	0,0129	11,8692	0,02972

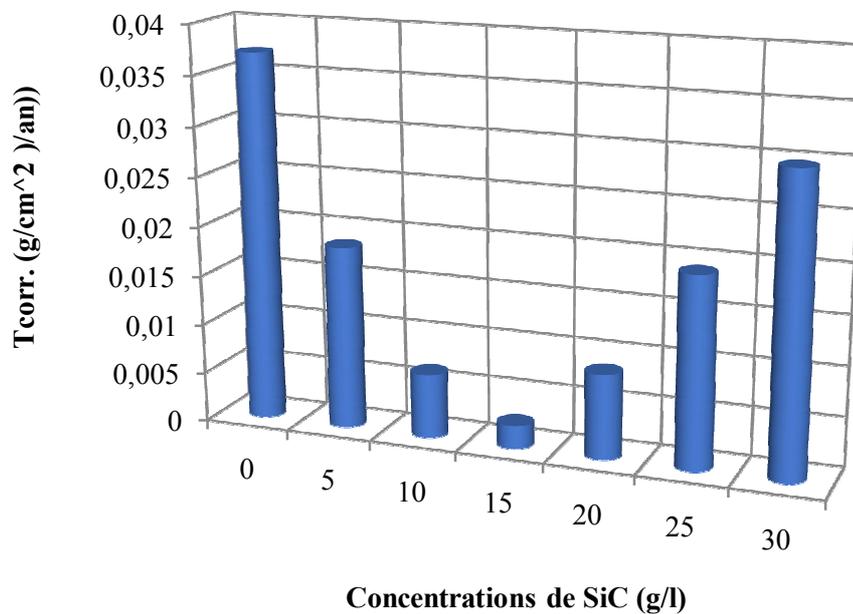


Fig.IV.1. Taux de corrosion des éprouvettes revêtues en fonction de la concentration de SiC après 15 jours d'immersion (pH 2,5).

D'après les résultats obtenus dans le tableau 4 et la figure 7, nous remarquons que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de SiC jusqu'à la valeur de 15 g/l. Cette diminution est due probablement à la présence des particules de SiC (connu par ses propriétés physiques et chimiques améliorées dans les couches de revêtements conduisant à l'amélioration de la résistance à la corrosion [156–158]. Ces dernières (propriétés) sont principalement dues à la liaison covalente très solide entre le silicium et le carbone aussi que pour la coordination tétraédrique d'une part et par l'homogénéité de répartition des constituants (SiC) telle qu'elle a été déterminée par la méthode de la technique de microscopie à force atomique (Fig.13) et aux possibilités de conjuguer les caractéristiques des métaux de base et de leurs revêtements.

Cependant et suite aux observations à l'œil nu des échantillons, après l'immersion dans l'électrolyte (pH 2,5) et vue la nature du revêtement de nickel sur l'acier (revêtement cathodique), nous remarquons que pour des concentrations de SiC au-delà de 20 g^l⁻¹ la forme de corrosion rencontrée dans ces cas est la corrosion par piqûres (le nombre des piqûres augmente avec l'augmentation de la teneur de SiC). Cette dernière résulte en des attaques locales du film passif dues à la présence des micropiles sur la surface du substrat, qui peut être résulte de l'excès de SiC engendrant une certaine hétérogénéité dans le dépôt d'une part et la présence de Ni pur dans le revêtement montré par la technique d'analyse DRX, d'autre part, et qui au contact du fer (substrat) conduit à la présence des piles galvaniques. La différence entre les potentiels de dissolution du fer (substrat) et du nickel, entraîne l'apparition des piqûres (voir analyse au MEB).

IV.1.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes courant/tension sont obtenues en effectuant un balayage du potentiel de -850 mV/SCE à +850 mV/ SCE à une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹. Les courants de corrosion sont obtenus pour différentes concentrations du carbure de silicium (SiC) à partir des droites de Tafel. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques, sont enregistrées après 10 mn d'immersion de l'électrode dans la solution. Les pentes de Tafel cathodiques (b_c) et anodiques (b_a) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion. Les taux de corrosion estimés par cette technique sont donnés dans le tableau IV.2 et les figures (IV-2 à IV-11).

Tab. IV.2. Taux de corrosion estimés des éprouvettes nickelées dans 3,5% NaCl (pH 4,5) en présence de différentes concentrations de SiC.

Concentration de SiC (g/l)	E_{corr} (mV/SCE)	$I_{\text{corr.}}$ (mA.cm ⁻²)	Taux _{corr.} (mm.an ⁻¹)
00	- 475,7	0,0078	0,091
05	- 461,5	0,0057	0,066
10	- 504,4	0,0025	0,030
15	- 438,9	0,0023	0,027
20	- 517,7	0,0031	0,037
25	- 493,1	0,0047	0,055
30	- 473,3	0,0059	0,069

1

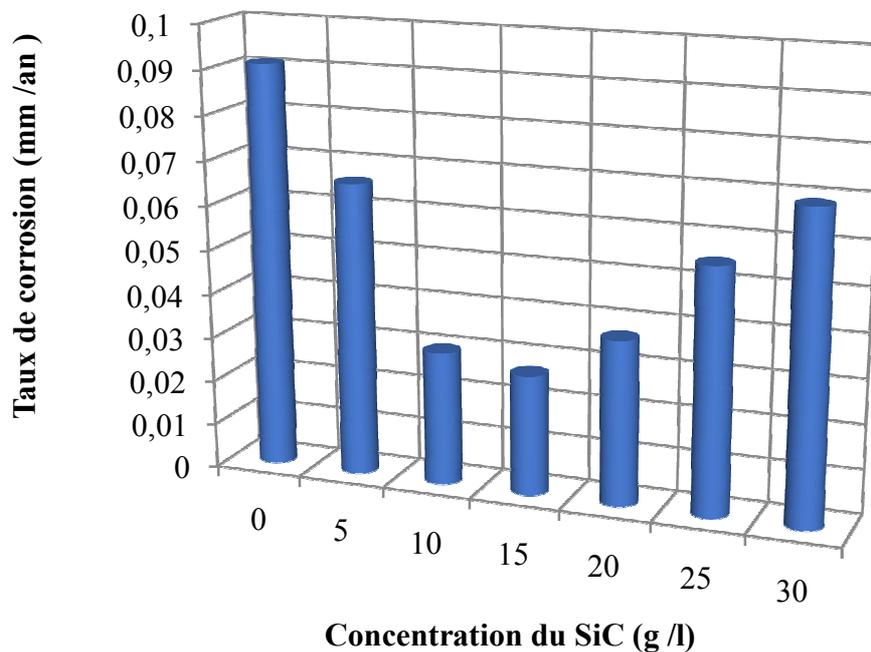


Fig.IV.2. Taux de corrosion estimé des dépôts composites Ni/SiC dans une solution de 3.5% NaCl, avec différentes concentrations de SiC.

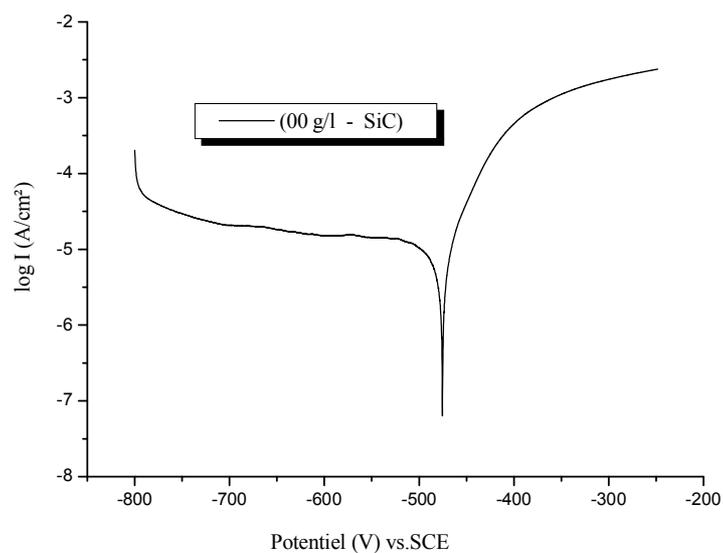


Fig.IV.3. Courbe de polarisation de dépôt de Ni pur (00g/l de SiC) dans une solution de 3,5% NaCl à pH 4,5.

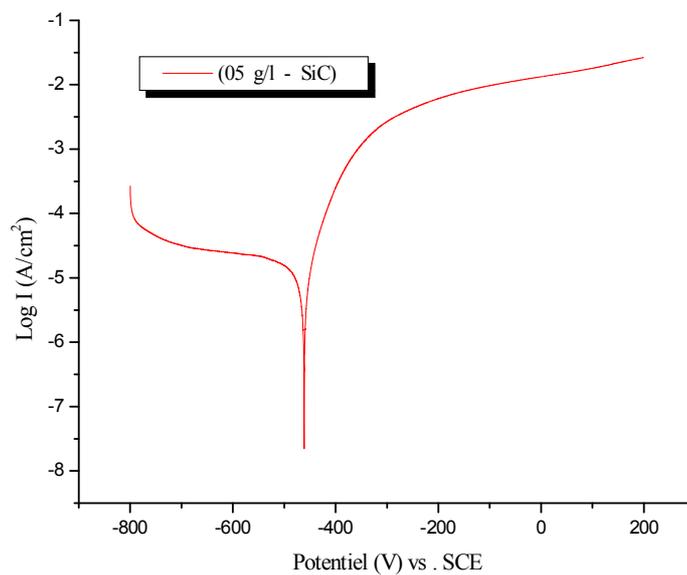


Fig.IV.4. Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec une concentration de 05g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl et à pH 4,5.

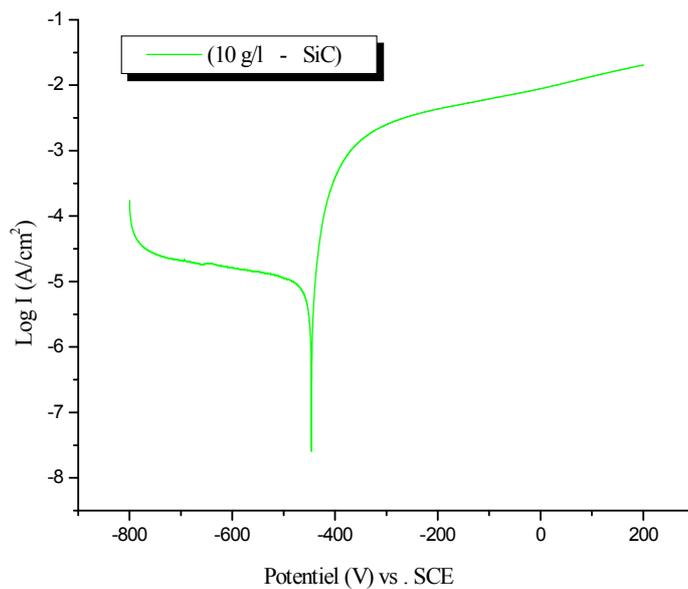


Fig.IV.5. Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec une concentration de 10g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl et à pH 4,5.

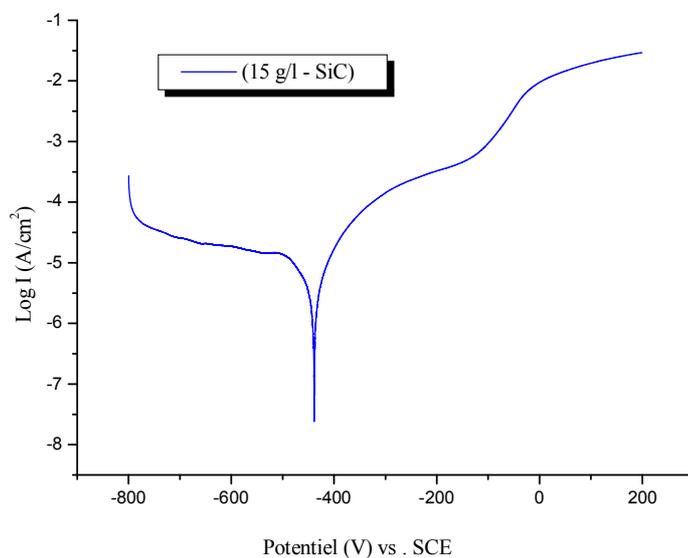


Fig.IV.6. Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec une concentration de 15g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl et à pH 4,5.

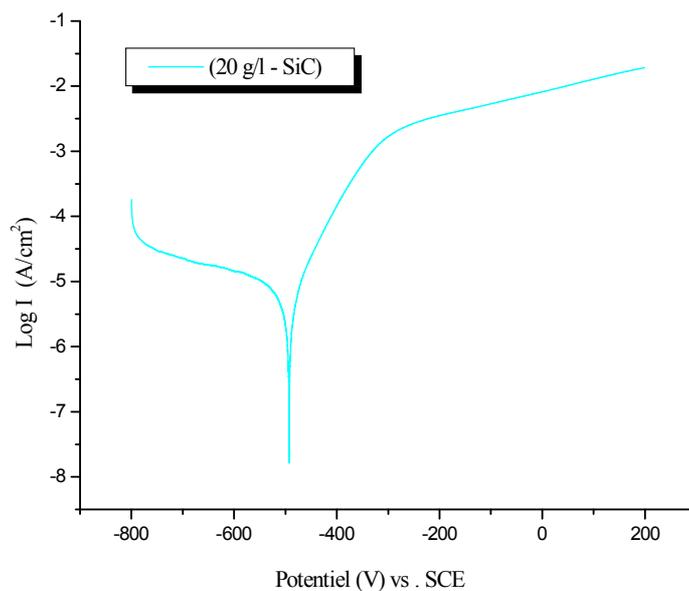


Fig.IV.7. Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec une concentration de 20g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl et à pH 4,5.

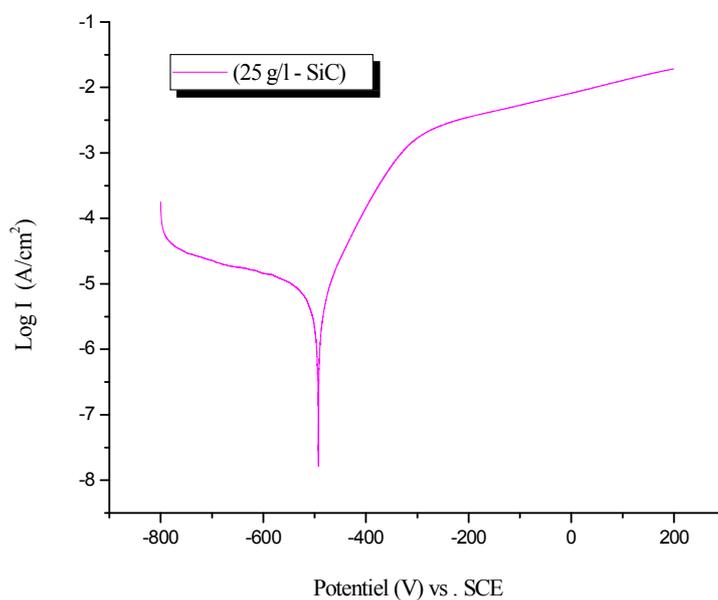


Fig.IV.8. Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec une concentration de 25g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl et à pH 4,5.

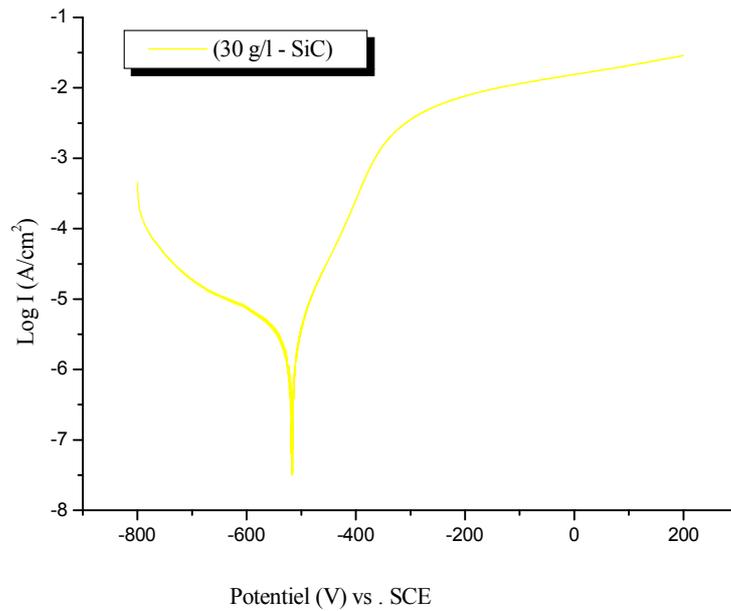


Fig.IV.9. Courbe de polarisation du dépôt composite (Ni/SiC) avec une concentration de 30 g/l de SiC, dans une solution de 3,5% NaCl et à pH 4,5.

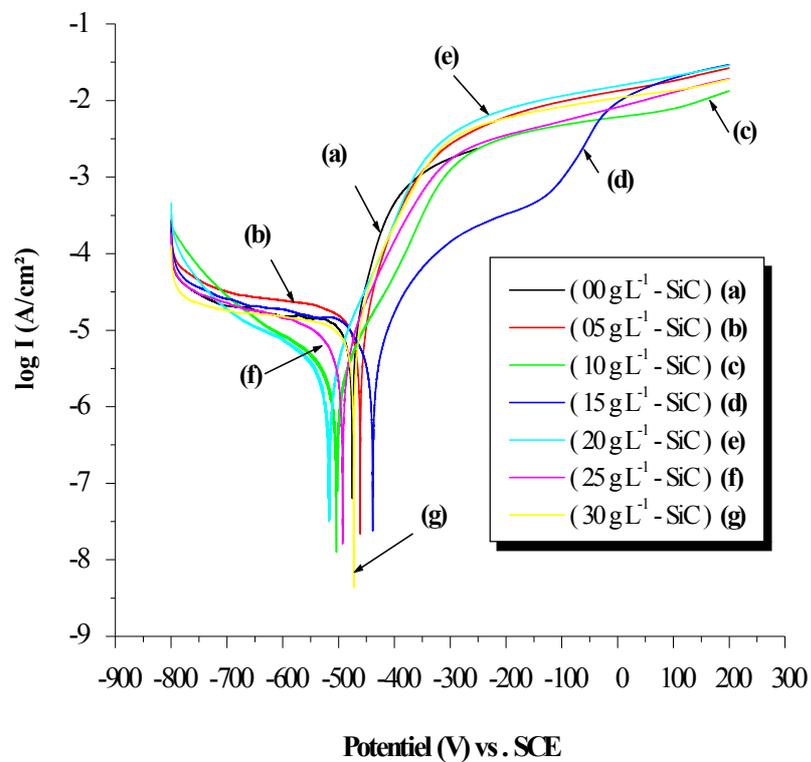


Fig.IV.10. Courbes de polarisation des dépôts composites Ni/SiC dans une solution de 3,5% NaCl, pour différentes concentrations de SiC (pH 4,5).

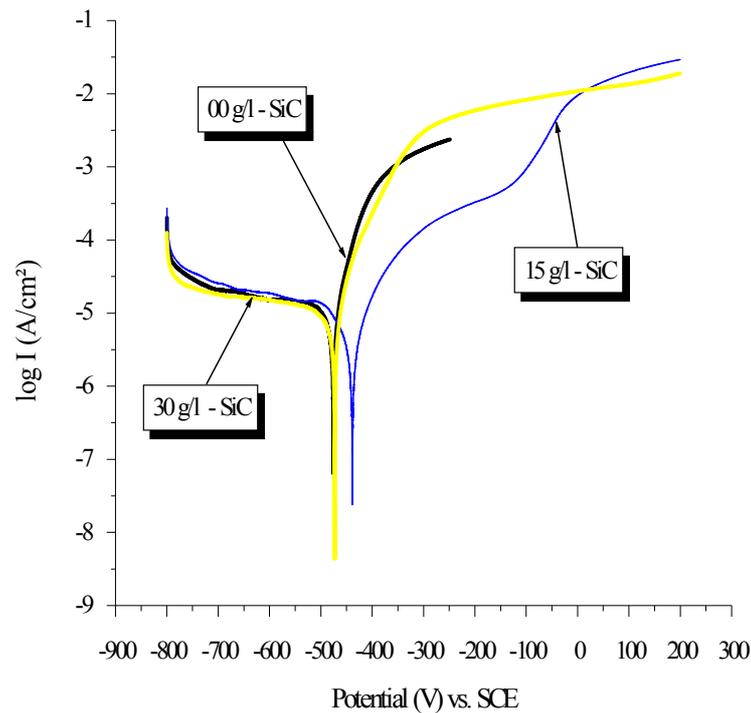


Fig.IV.11. Courbes de polarisation des dépôts composites (Ni/SiC) dans une solution de 3,5% NaCl (pH 4,5).

Selon les résultats obtenus, nous constatons une décroissance progressive du taux de corrosion estimé en fonction de l'augmentation de la concentration du carbure de silicium ajouté jusqu'à la concentration de 15 g/l et au-delà de cette dernière le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de SiC.

Les variations du taux de corrosion présentent la même allure que celles obtenues par la technique de la masse perdue.

IV.1.2. Mesure de microdureté

Notons que chaque mesure a été répétée 5 fois et la valeur moyenne a été reportée dans la figure IV.12 et le tableau IV.6. Ces résultats concordent étroitement avec la théorie qui prédit l'augmentation de la dureté avec l'augmentation de la teneur (SiC).

Tab. 6. Microdureté des différents dépôts composites Ni/SiC.

Concentration de SiC (g/l)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	D (μm)	Microdureté (Vickers)
0	89,3	85,7	87,5	242,16
5	86,4	82,8	84,6	259,04
10	85,4	82,5	83,95	263,07
15	88,5	75,3	81,9	276,40
20	81,2	81,8	81,5	279,12
25	80,0	80,2	80,1	288,96
30	78,5	80,9	79,7	291,87

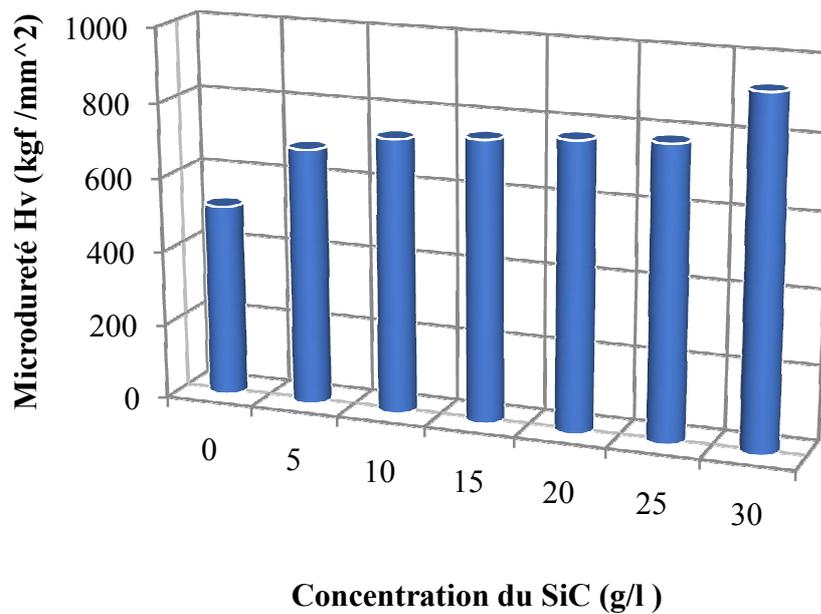


Fig.IV.12. Représentation de la variation de la microdureté en fonction des différentes concentrations de SiC.

IV.1.3. Analyse par rayons X (DRX)

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du substrat et des composites (Ni/SiC) avec différentes concentrations sont représentés dans les figures ci-dessous. L'identification des phases cristallines présentées a été faite par comparaison des raies observées avec celles des phases appropriées contenues dans la base de données PDF2.

IV.1.3.1. Substrat

Le spectre de la DRX du substrat utilisé est reporté dans la figure IV.13 et tableaux ci-dessous (IV4-5-6 et 7).

On distingue la présence de deux phases : une Solution Solide (α – Fe) de structure cubique (JCPDS n° 00-001-1267) comme phase majoritaire et une phase d'une solution solide (Fe, C) de structure tétragonale (JCPDS n° 044-1290).

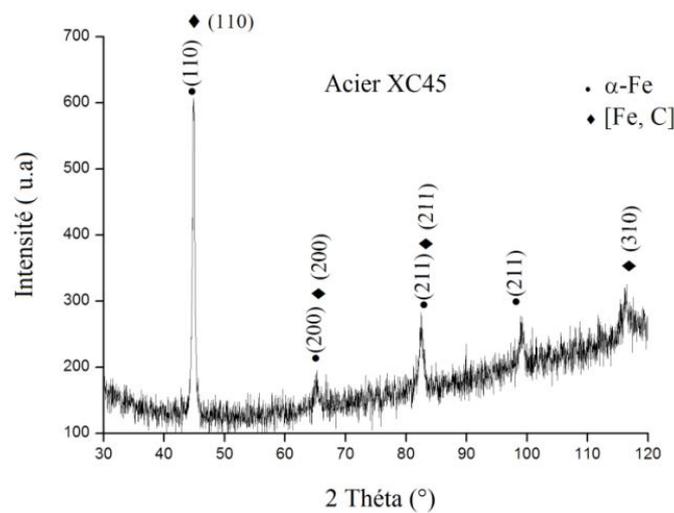


Fig.IV.13. Spectres de diffraction des rayons X de l'acier utilisé (substrat).

1^o phase : (α – Fe)

Tab. IV.4. Liste des pics et paramètres cristallographiques

N° de pic	2 θ (deg)	I	d= n. λ / 2sin(θ) (Å)	N=h ² +k ² +l ²	(hkl)
1.	45,068	100	2,01000	2	(110)
2.	65,186	15	1,43000	4	(200)
3.	82,352	38.0	1,17000	6	(211)
4.	99,401	10.0	1,01000	8	(220)
5.	117,716	8.0	0,90000	10	(310)

Tab.IV.5. Paramètres de la maille.

N°	Paramètres de la maille	
1.	a (Å)	2,8607
2.	b (Å)	2,8607
3.	c (Å)	2,8607
4.	α (°)	90,0000
5.	β (°)	90,0000
6.	γ (°)	90,0000
7.	Masse volumique(g/cm ³)	7,87
8.	Point de fusion	1539

2^o phase : Cémentite (Fe, C)

Tab.IV.6. liste des pics et paramètres cristallographiques.

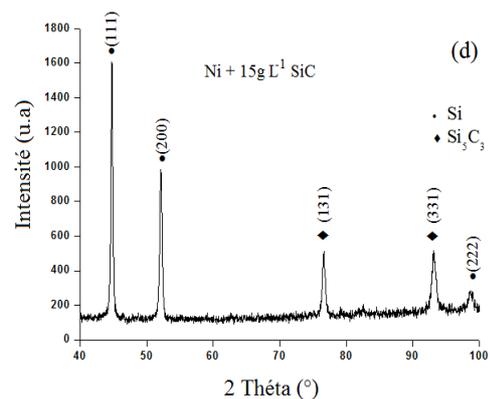
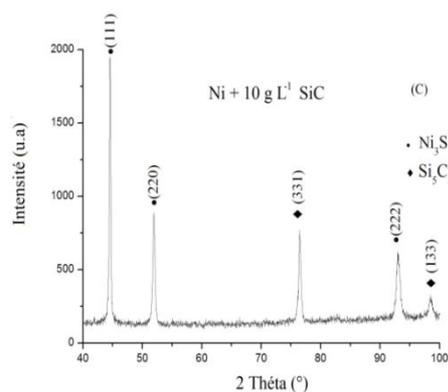
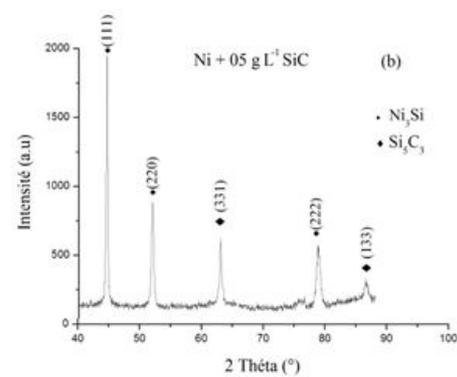
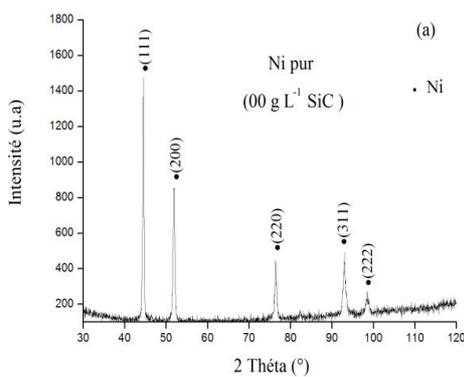
N° de pic	2 θ [deg]	I	d= n. λ / 2sin(θ) [Å]	N=h ² +k ² +l ²	(hkl)
1.	44,183	100,0	2,04820	2	(101)
2.	44,803	49,0	2,02130	2	(110)
3.	63,285	7,0	1,46830	4	(002)
4.	65,222	12,0	1,42930	4	(200)
5.	80,842	11,0	1,18800	6	(112)
6.	82,164	20,0	1,17220	6	(211)
7.	97,545	6,0	1,02420	8	(202)
8.	99,307	3,0	1,01070	8	(220)
9.	112,543	5,0	0,92620	10	(103)
10.	116,390	5,0	0,90640	10	(301)
11.	116,861	7,0	0,90410	10	(310)

Tab.IV.7. Paramètres de la maille.

N°	Paramètres de la maille	
1.	a (Å)	2,8590
2.	b (Å)	2,8590
3.	c (Å)	2,9370
4.	α (°)	90,0000
5.	B (°)	90,0000
6.	γ (°)	90,0000
7.	ρ (g/cm ³)	7,56

IV.1.3.2. Dépôts composites Ni/SiC

Les spectres de la DRX des dépôts composites Ni/SiC avec différentes concentrations électrodéposées sur l'acier XC45 sont représentés dans les figures 14a – 14g et tableaux ci-dessous. Les pics observés révèlent la présence de Ni pur de structure cubique (JCPDS pas 004–0850) en marquant la naissance d'une nouvelle phase intermétallique (Ni_3Si) de structure CC dont le paramètre de maille $a = 0.45230$ nm (JCPDS n° 003–1048) et une seconde phase du carbure de silicium SiC (JCPDS pas 050 – 1349).



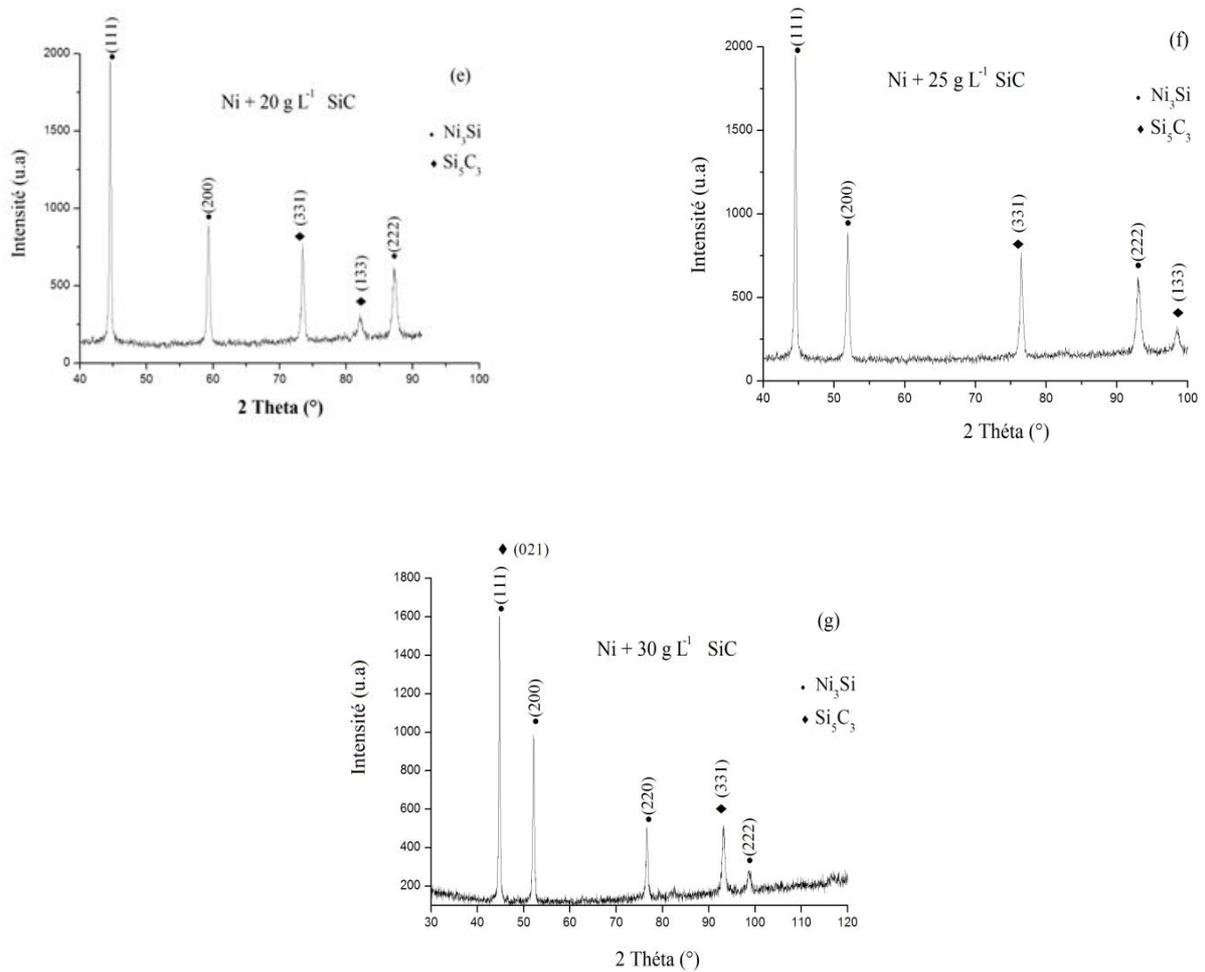


Fig.IV.14. Spectres de diffraction des rayons X des revêtements composites pour différentes concentrations de Ni/SiC.

Tab.IV.8. liste des pics et paramètres cristallographiques du Ni₃Si

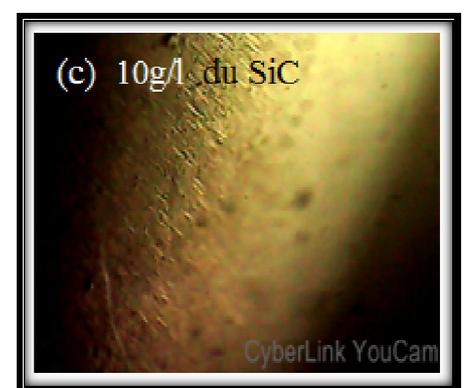
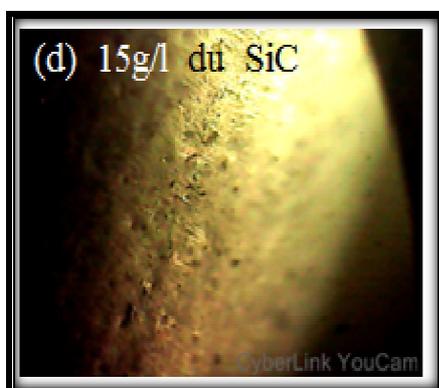
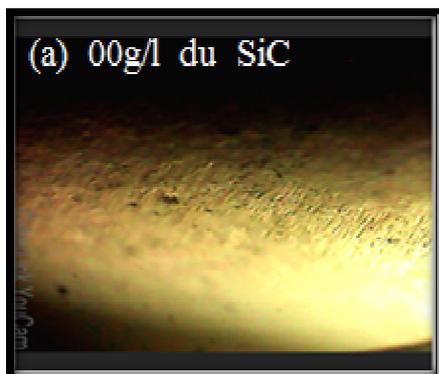
N° de pic	2θ (deg)	I	d= n.λ / 2sin(θ) (Å°)	N=h ² +k ² +l ²	(hkl)
1.	25,428	20.0	3,50000	1	(100)
2.	36,191	40.0	2,48000	2	(110)
3.	44,833	100.0	2,02000	3	(111)
4.	52,230	70.0	1,75000	4	(200)
5.	58,765	20.0	1,57000	5	(210)
6.	65,809	50.0	1,43000	6	(211)
7.	76,809	80.0	1,24000	8	(220)
8.	87,889	40.0	1,11000	10	(310)
9.	99,401	80.0	1,01000	12	(222)

Tabl .IV.9. Paramètres de la maille du Ni₃Si

N°	Paramètres de la maille	
1.	a (Å)	3,5039
2.	b (Å)	3,5039
3.	c (Å)	3,5039
4.	α (°)	90,00
5.	β (°)	90,00
6.	γ (°)	90,00
7.	ρ (g/cm ³)	7,91

IV.1.4. Observation au microscope optique de type CyberLink YouCam

Dans les figures ci-dessous, on montre les images obtenues par microscopie optique des revêtements réalisés dans un bain chloruré. L'image (IV.15a) correspond au bain sans carbure de silicium alors que celles de (IV.15b – 15g) correspondent au bain contenant du carbure de silicium pour différentes concentrations.



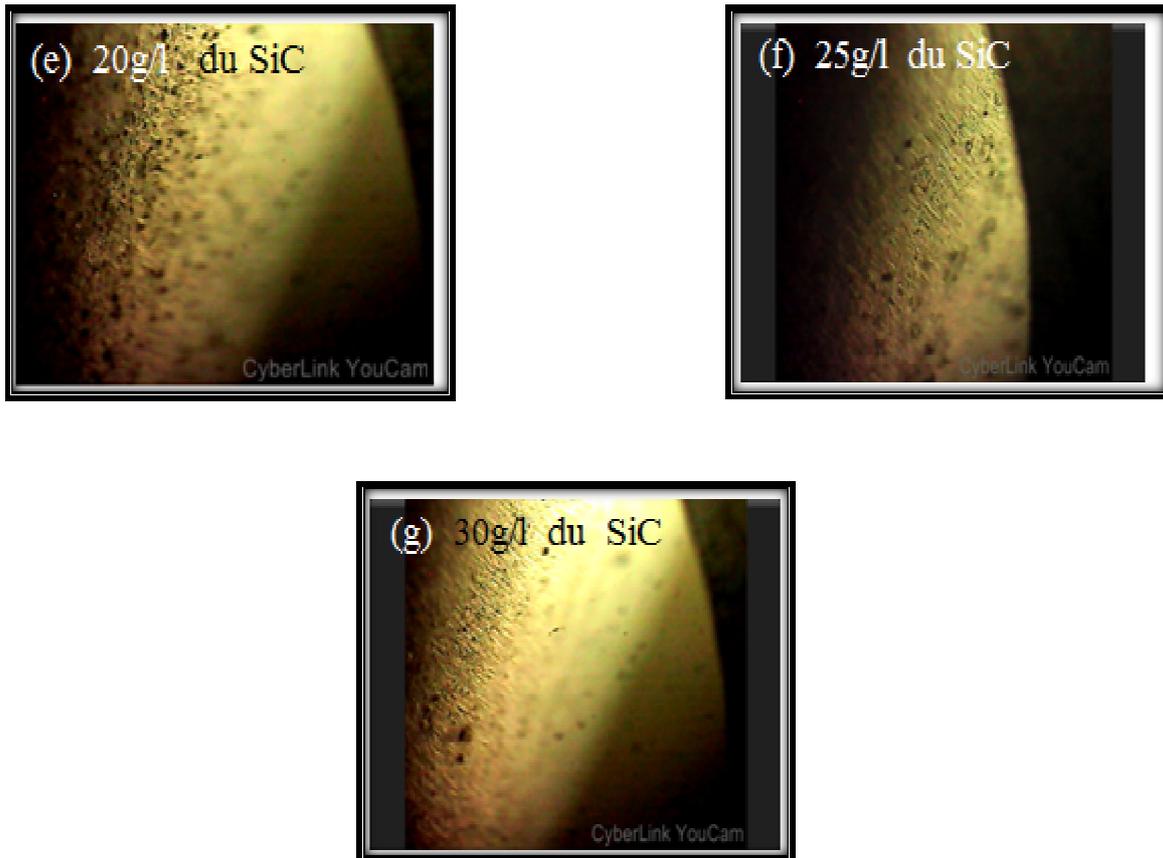
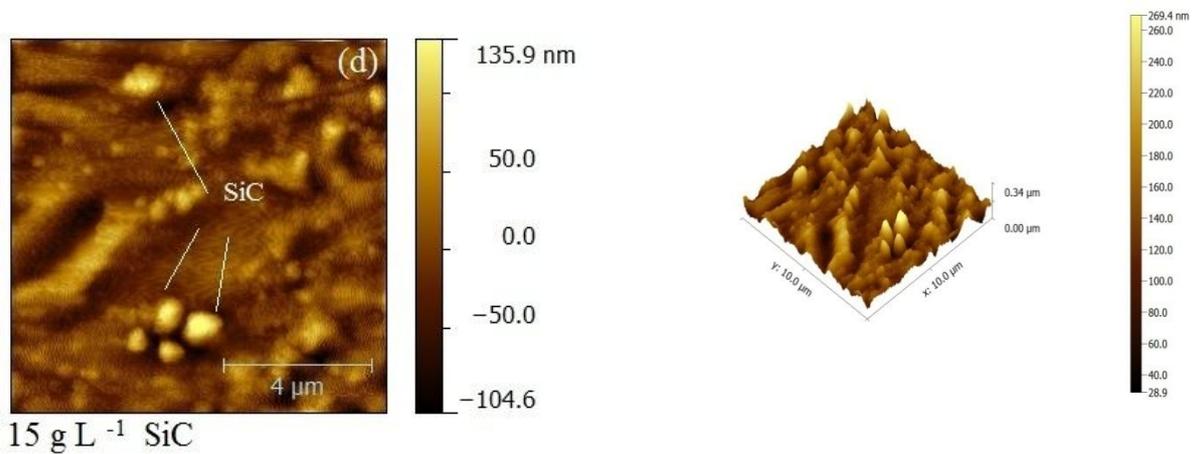
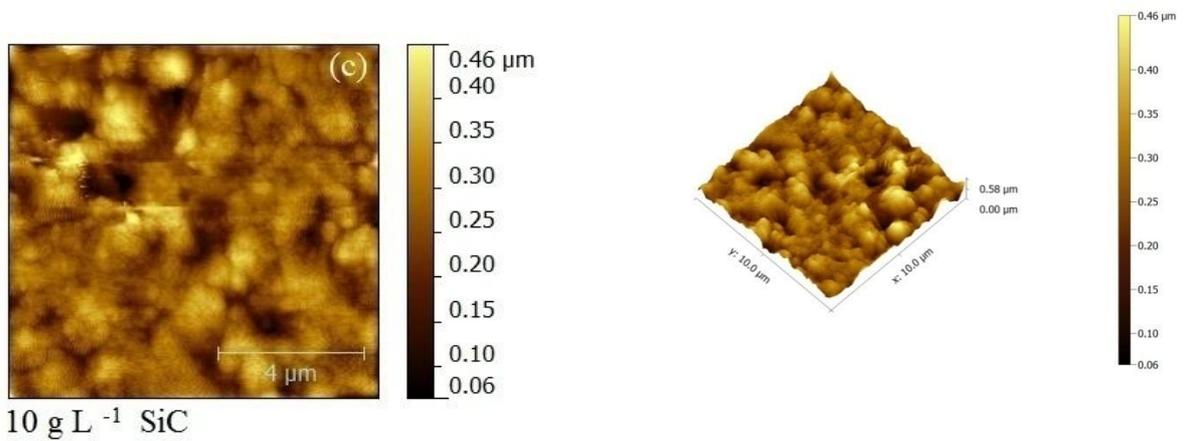
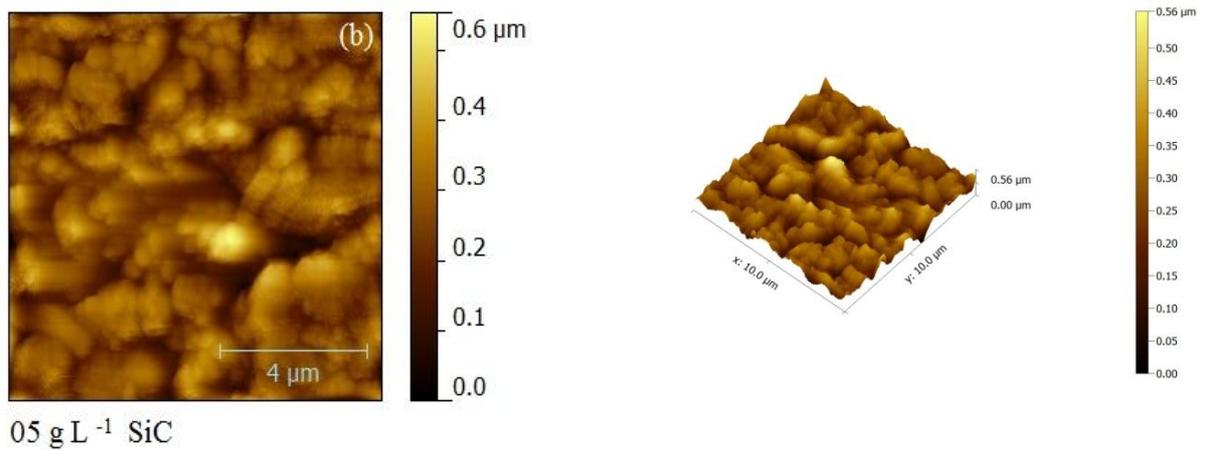
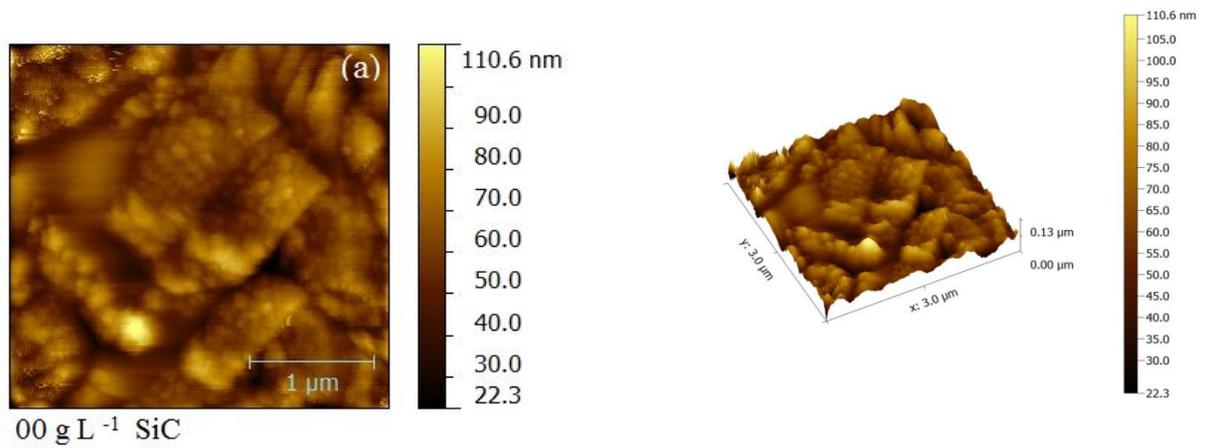


Fig. IV.15. Images par microscope optique (MO) des spécimens revêtus (Ni/SiC) dans un bain chloruré et avec des concentrations différentes de SiC.

IV.1.5. Observation microscopique à force atomique (AFM)

L'analyse microscopique à force atomique (AFM) et suite aux observations des dépôts composites (Ni / SiC), nous constatons une évolution sensible de la morphologie des dépôts en fonction de l'introduction de SiC. Les dépôts sans particules de SiC présentent une morphologie très lisse avec de rares nodules (figure 16.a). Avec l'augmentation de la teneur du carbure de silicium, les dépôts deviennent rugueux et le nombre de nodules augmente. Nous remarquons aussi un affinement microstructural des dépôts en fonction de l'augmentation de la teneur en carbure de silicium. Grâce à la caméra optique branchée au microscope nous avons pu observer des points qui apparaissent plus brillants distribués un peu partout sur la surface (Fig. IV.16b – 16g).

Nous pensons que ces points brillants représentent les particules de carbure de silicium (SiC) avec des têtes coniques (points brillants), noyées dans la matrice de nickel (figures 16b à 16g).



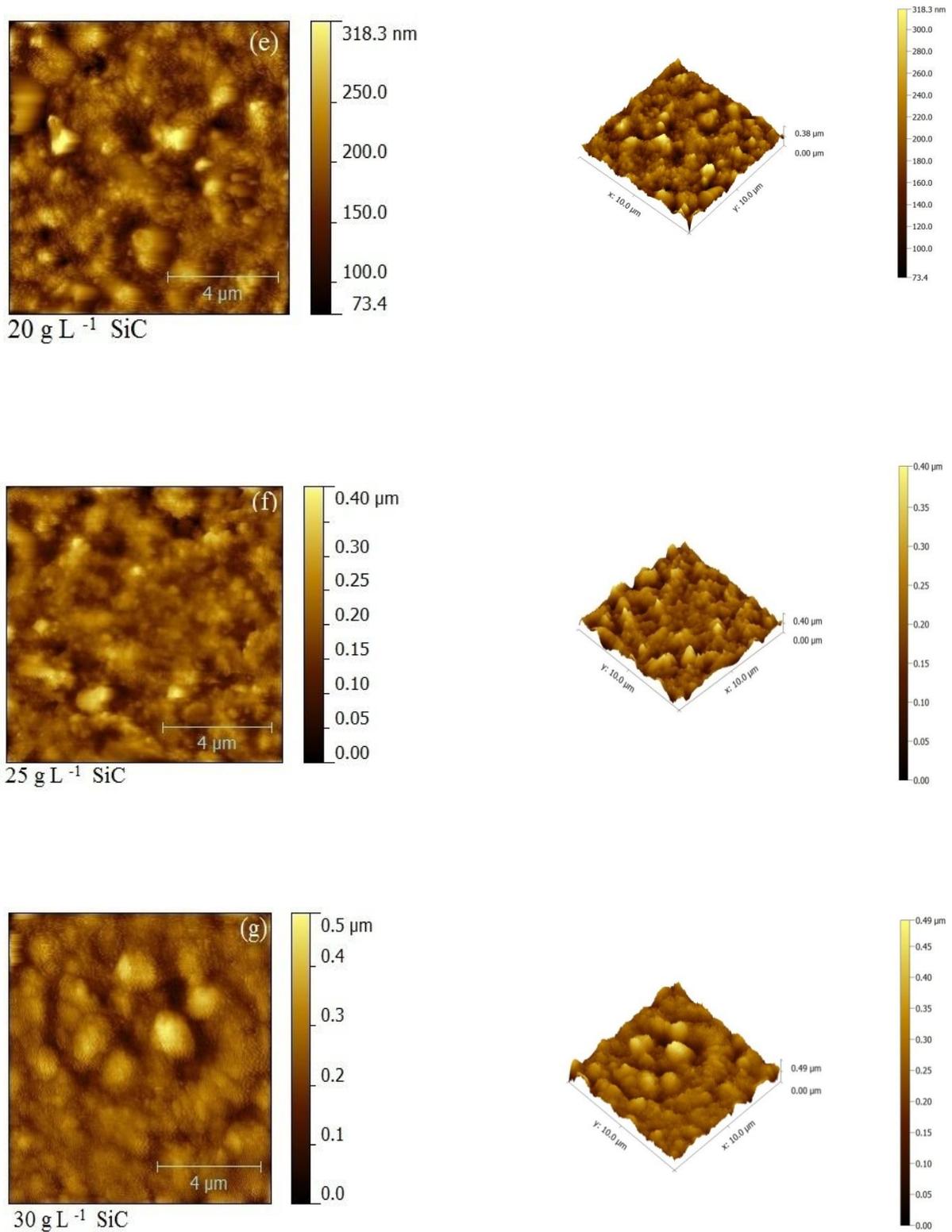


Fig.IV. 16. Etats des surfaces des revêtements composites N/SiC pour différentes concentrations de SiC observés par AFM (x 400).

IV.1.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les figures ci-dessous montrent des micrographies du substrat XC45 et des dépôts composites Ni/SiC. Les images sont formées par balayage de la surface point par point par le faisceau d'électron.

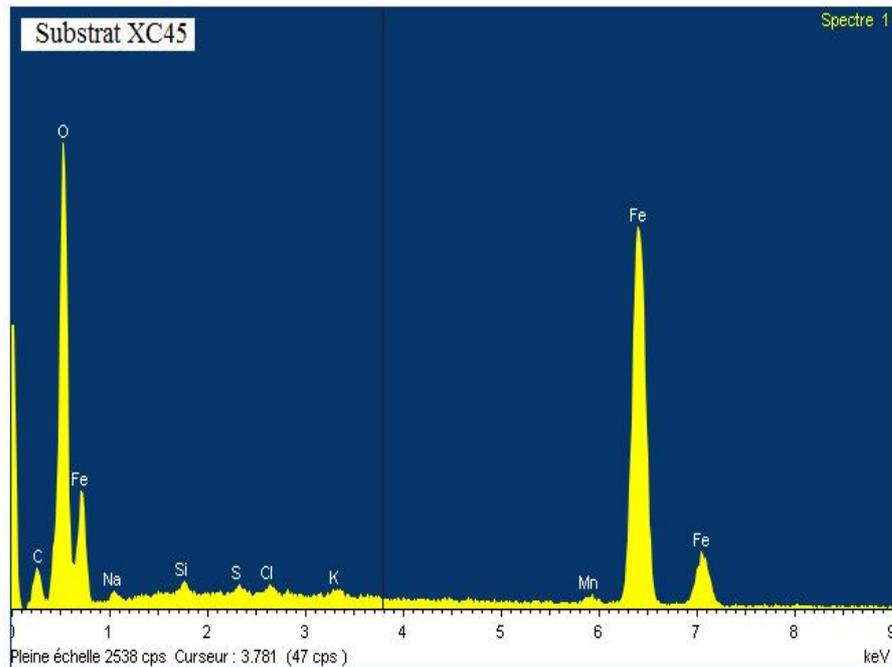
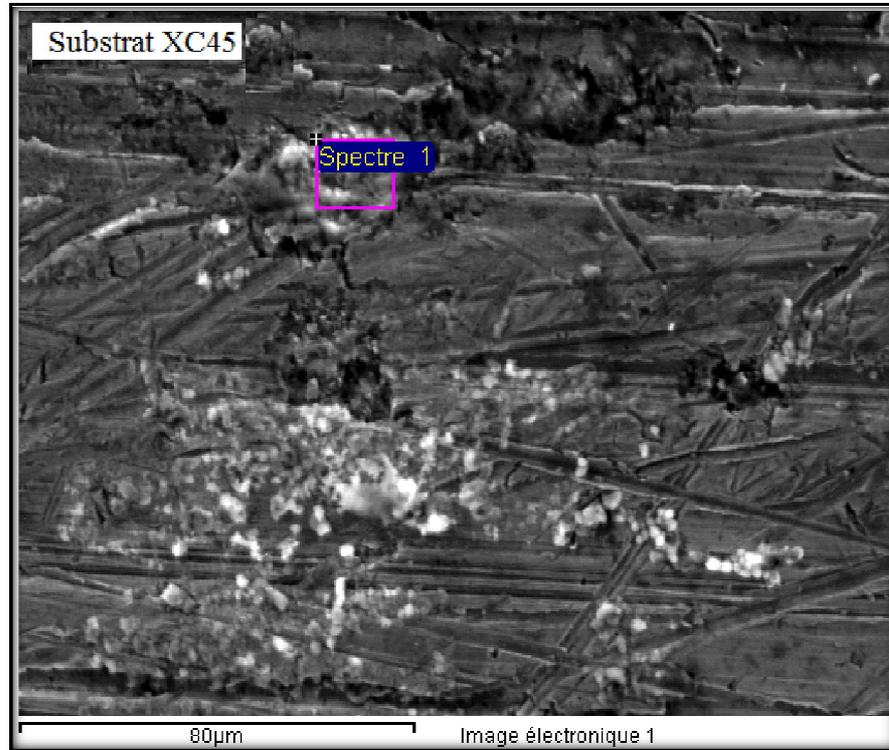
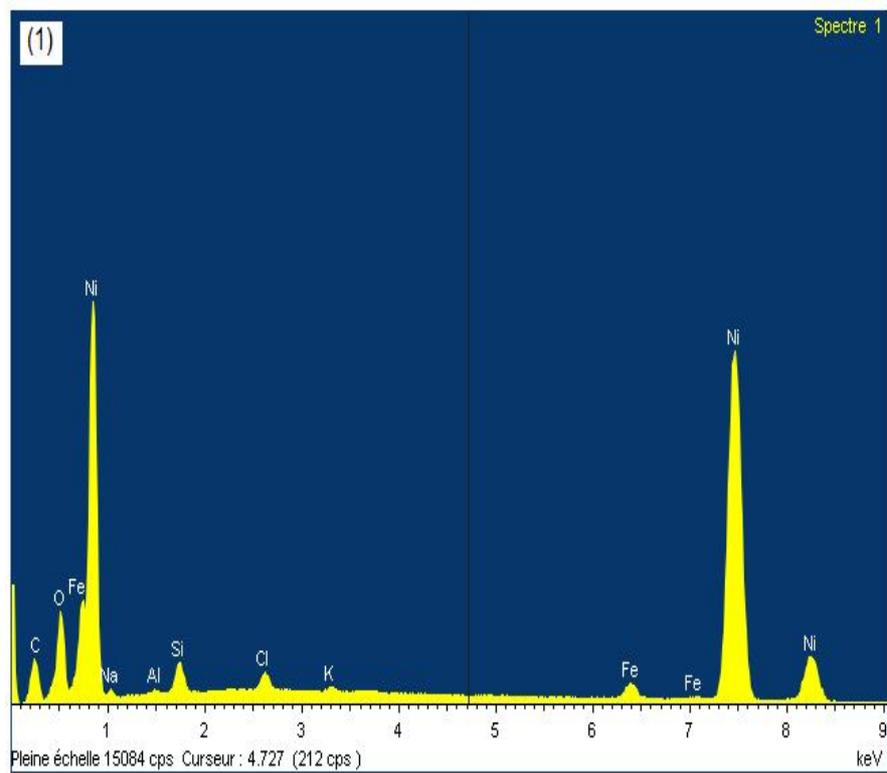
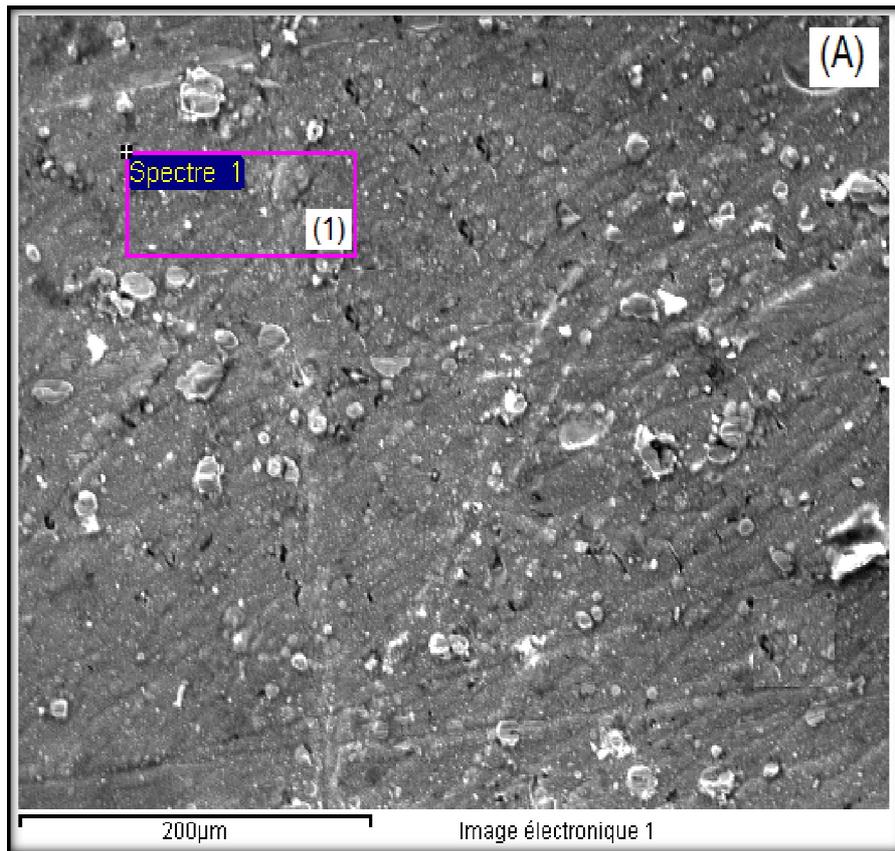


Fig. IV.17. Morphologie et spectre EDS associé du substrat XC45.



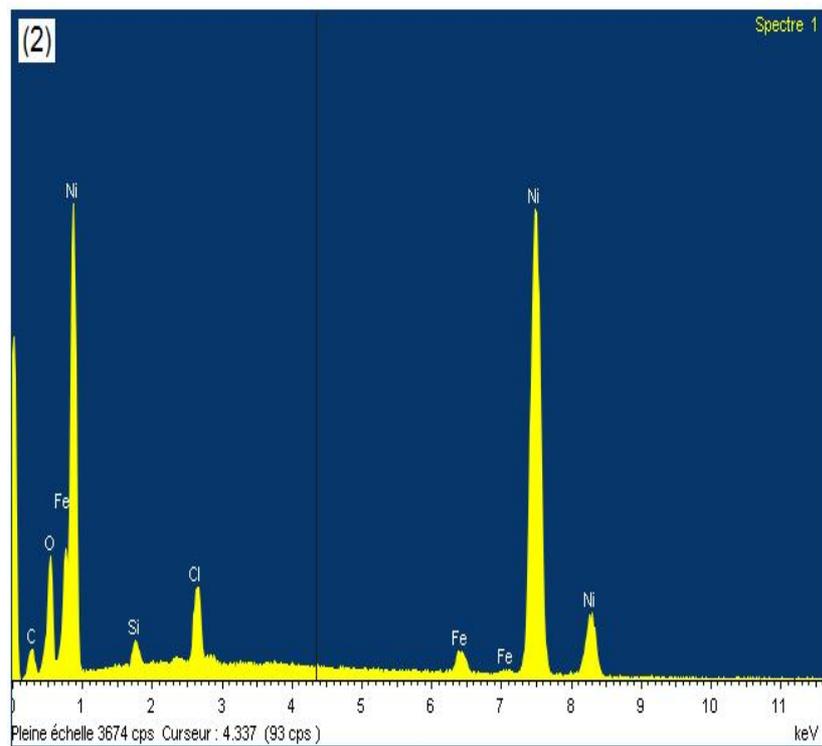
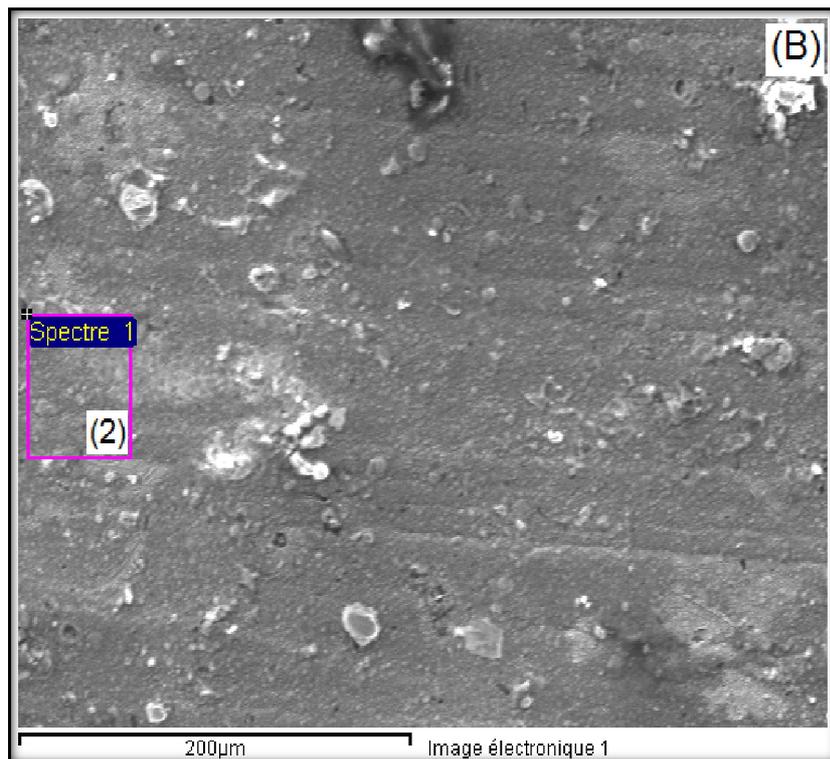


Fig.IV.18. Micrographie (MEB) de la surface du dépôt N/SiC sur un substrat en acier, A) 10 g/l de carbure de silicium, B) 15 g/l de carbure de silicium, 1) et 2) spectres EDS associés.

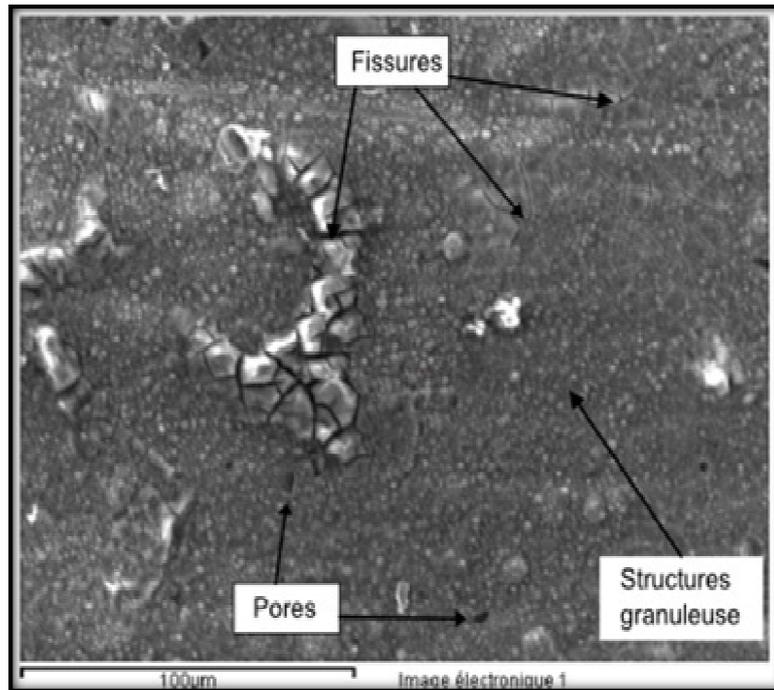


Fig.IV.19. Morphologie de la surface d'un dépôt composite de Ni/SiC en présence de 25 g/l de SiC.

La micrographie (MEB) représentée dans la figure (IV.18.A), montre que le dépôt Ni/SiC n'est pas homogène ; nous remarquons clairement des sites vides sous forme de petites crevasses donnant directement sur le substrat en acier. En présence d'ions agressifs, tels que les chlorures, ces crevasses peuvent se développer en micro piqures créant ainsi une pile de corrosion galvanique entre l'acier (anode) et le revêtement composite Ni/SiC (cathode).

La figure (18.B), montre un dépôt plus compacte et plus homogène par rapport à celui de la figure (11.A) ; avec un nombre de crevasses moindre.

L'analyse EDS des deux spectres, figures (IV.18-1 et 18-2), montre une matrice composée essentiellement de nickel, on peut constater la présence d'oxygène et de fer révélant ainsi l'existence d'oxydes de fer formés au cours de l'électrodéposition. Le chlore, résultant du bain de déposition, est aussi présent. Les deux éléments, carbone et Silicium, sont aussi présents mais en petite quantités.

D'après la figure IV.19, et avec une présence de carbures de silicium de 25 g/l dans le bain de revêtement, on peut voir que la structure du dépôt obtenu est granuleuse, la présence de fissures et de pores est aussi observée, ces irrégularités de surface peuvent faciliter l'intrusion des ions agressifs tels que les ions chlorures et par conséquent, la vitesse de corrosion du substrat en acier est accélérée au delà de 15 g/l de SiC.

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail s'articule sur l'étude du comportement structurel, mécanique et électrochimique des dépôts composites Ni/SiC déposés sur des substrats en aciers XC45.

Nous avons étudié l'effet de l'addition du carbure de silicium sur les propriétés mécaniques et électrochimiques des dépôts composites considéré, puis nous avons fait une comparaison entre les différentes concentrations du carbure SiC.

- D'après les résultats obtenus par les techniques de la masse perdue et de la polarisation électrochimique, nous remarquons que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de SiC jusqu'à la valeur de 15 g/l. Cette diminution est due probablement à la présence des particules de SiC conduisant à l'amélioration de la résistance à la corrosion. Ces dernières (propriétés) sont principalement dues à l'homogénéité de répartition des constituants (SiC) telle qu'elle a été déterminée par la méthode de la technique de microscopie à force atomique et aux possibilités de conjuguer les caractéristiques des métaux de base et de leurs revêtements. Cependant et suite aux observations à l'œil nu, nous remarquons que pour des concentrations de SiC au-delà de 20 g/l, la forme de corrosion rencontrée dans ces cas est la corrosion par piqûres (le nombre des piqûres augmente avec l'augmentation de la teneur de SiC). Cette dernière résulte en des attaques locales du film passif dues à la présence des micropiles sur la surface du substrat, qui peut être résulte de l'excès de SiC engendrant une certaine hétérogénéité dans le dépôt.
- L'analyse microscopique à force atomique (AFM) des dépôts composites (Ni/SiC) présente une évolution sensible de la morphologie des dépôts en fonction de l'introduction de SiC. Les dépôts sans particules de SiC présentent une morphologie très lisse avec de rares nodules. Avec l'augmentation de la teneur du carbure de silicium, les dépôts deviennent rugueux et le nombre de nodules augmente aléatoirement dans différentes dimensions. Nous remarquons aussi un affinement microstructural des dépôts en fonction de l'augmentation de la teneur en carbure de silicium ;
- La micrographie (MEB) des dépôts composites Ni/SiC montre un dépôt plus compacte et plus homogène pour des concentrations inférieures à 15 g/l de SiC, et avec l'augmentation de la teneur du carbure de silicium au-delà de 15 g/l dans le bain de revêtement, on peut voir que la structure du dépôt obtenu est granuleuse, la présence de

fissures et de pores est aussi observée, ces irrégularités de surface peuvent faciliter l'intrusion des ions agressifs tels que les ions chlorures ;

- L'analyse EDS des dépôts composites Ni/SiC, montre une matrice composée essentiellement de nickel, on peut constater la présence d'oxygène et de fer révélant ainsi l'existence d'oxydes de fer formés au cours de l'électrodéposition. Le chlore, résultant du bain de déposition, est aussi présent. Les deux éléments, carbone et Silicium, sont aussi présents mais en petite quantités.

Finalement, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont montrés que l'ajout du carbure SiC améliore significativement les mécaniques et électrochimiques des dépôts composites Ni/SiC.

Perspectives

En terme de PERSPECTIVES, notre étude peut être enrichie par :

- de reprendre le même travail, en réalisant des dépôts composites de nickel dans un bain sulfaté ;
- refaire la même étude en considérant d'autres conditions opératoires exemple: on utilisera les bains standards avec certains additifs tels que les mouillants ou les tensions actives.
- refaire les mêmes tests pour les mêmes dépôts (Ni/SiC) en appliquant la technique de l'impédance électrochimique ;

Bibliographie

Chapitre I

- [1] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, Edition Masson, Québec. (1994).
- [2] Evans U.R., J. Franklin Institute 208 (1929), p.45 cité dans ROBIN.J, Introduction aux méthodes électrochimiques, Edition MASSON et C (1967), 357 p.
- [3] C. Fuvell, Introduction à la Corrosion, CETIM, 2^{ème} Edition, (1988).
- [4] P. Orlovski, Définition et Principes des Phénomènes de Corrosion, Comment Vaincre la Corrosion Métallique, Paris, Edition Eyrolles, (1973).
- [5] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie – Principes, Méthodes et Applications, Ed. Masson, Paris, (1983).
- [6] F. L. Laque, Marine Corrosion, Causes and Prevention, John Willey, New York, 1975.
- [7] J. Philibert, A.Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie : du Minerai au Matériau, MASSON, Paris , (1998).
- [8] J.C. Catonné, Traitements de Surface par Voie Humide : Principe Electrochimique, M1428, Technique de l'Ingénieur, (1990).
- [9] D. Landolt, Traité des Matériaux, Vol.12 – Corrosion et chimie de surface des métaux, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [10] Hack, H.P., Taylor, D. Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, A.S.M., Metals Park, Ohio, (1990).
- [11] Pryor, M.J., Astley, D.J. Corrosion, 3rd ed., Ed. R.A. Jarman, G.T. Burnstein, Oxford, Vol.1, 212-243 (1995).
- [12] L. L. Sheir, Corrosion, Vol.2, Butterworth, 3rd Edition, (1994).
- [13] R. Levy, M. Saurat, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de l'ingénieur 4 – (1989), pp M 1680.
- [14] M. Pourbaix, Atlas d'Equilibre Electrochimique, (1963).
- [15] Fontana M., Corrosion Engineering edition, Mc Graw Hill International Edition, New York (1987).
- [16] G. Pinar Legry et A. Pourbaix, “Corrosion Localisée” Les Editions de Physique, (1994).
- [17] L.L. Shreir, Corrosion, chap. Localized Corrosion, Ed. Newnes, pp. 1-130, (1976).
- [18] J. Binard, A. Michel, J. Philibert, J. Tibot, Processus et Facteurs de la Corrosion des Métaux et Alliages, Métallurgie Générale, Paris, Edition Masson, (1969).
- [19] H. Corrosion & Corrosion control; Joan Wiley and Sons, INC, NewYork. (1963).

- [20] Fontanna M; Green N. Corrosion engineering. MC graw hill book compary New York. (1967).
- [21] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, “Corrosion Localisée”, Les Editions de Physique, (1994).
- [22] M. Joly, Y. Ballet, “Techniques de l’Ingénieur”, Paris, (1984)
- [23] A.J. Sedriks, International Metals Reviewers, 28, (1983), pp. 295-307.
- [24] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J.Talbot, Métallurgie Générale, Masson Editeurs, (1969).
- [25] Shreir L.J. Corrosion newness. Butter & Othsed. Voll. London. (1977).
- [26] Sculley J. The fundamentals of corrosion. Pergamon press. Oxford. (1975).
- [27] Y. Zuo, H. Wang, J. Zhao, J. Xiong, "The Effects of Some Anions on Metastable Pitting of Stainless Steels", Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China, (2001).
- [28] P. Marcus, J.M. Herbelin, “The Application of Surface Analysis Methods to environmental/Material Interactions”, Electrochem. Soc. Proc., (1991).
- [29] Corrosion par piqûre et par crevasse. Eléments sur les mécanismes, appliqués à la sélection et l’utilisation des aciers inoxydables. Matériaux & Techniques 99, 81–91 (2011).
- [30] M. Jean Reby, Le Choix des Matériaux en Anticorrosion, Critères à Prendre en Compte, Conférence du CETIM, (1997).
- [31] N. Bouzeghaia, Caractérisation des dépôts composites nickel-alumine sur des aciers de construction par des tests de corrosion et des examens micrographiques, Mémoire de Magistère, Université de Batna (2002).
- [31] Dieter L. Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surfaces des métaux 12, 1^e Ed. Coll. « École polytechnique de Lausanne ». Lausanne : Presses Polytechnique et Universitaire Romandes, 564 p. (1993).
- [32] H.H. Uhlig , Corrosion et Protection, DUNOD, Paris (France 1970).
- [33] J. Catonné, L. Lacourcelle, les Revêtements Protecteurs dans l’Industrie, Principe - Applications – Choix, CAST LYON, 1977.
- [34]A. Campa, Protection des surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les mécaniciens, Tome 2, Paris, les Editions Foucher, (1971).
- [35] H. Takenouti, Evaluation de la Protection Contre la Corrosion Assurée par des Revêtements Organiques. In : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et Lutte Contre la Corrosion : une Approche Scientifique et Technique, Lausanne, pp.123-145, ISBN 2-88074-543-8, (2004).
- [36] B. Baroux, La corrosion des métaux, Passivité et corrosion localisée, Dunod, Paris, (2014).

- [37] J.C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, MASSON, 121-123,125,136 (1995).
- [38] G. Millazo, Electrochimie, T2, Ed. Dunod, Paris, (1969).
- [39] L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control , Planta Tree, 10 : 20, 10 : 29, 10 : 56 (1995).
- [40] C. Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, M160, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [41] E.Triki, Phénomènes de la Corrosion, Première Ecole Maghrébine de Corrosion, Hammamet, (1990).
- [42] E. Schaschl, Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors, In: Ed. By C.C. Nathan, NACE, Corrosion Inhibitors, USA, (1973)
- [43] M. Tomaschov, Passivity and Protection of Metals Against Corrosion, Plenum Press, N.Y. (1967).

Chapitre II

- [44] R. Winand, Electrodeposition of metals and alloys- new results and perspectives, [45] Electrochemical Acta 39 (1994) 1091-1105.
- [46] T. Watanabe, Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004) 697 p.
- [47] C. C. Koch, Nanostructured Materials – Processing, Properties and Potential Applications, Noyes Publications (2002) 179-215.
- [48] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique -Mise en œuvre-, Techniques de l'Ingénieur M1611 (2003).
- [49] S. Audisio, Préparation d'une Surface, Généralités, Traitement de Surface et Protection Contre la Corrosion, (1987).
- [50] J. Catonné, C. Tournier, Préparation de surfaces Métalliques, Manuel des traitements de surface à l'Usage des Bureaux d'Etudes, Edité par Club des traitements de Surface, Paris, Edition CETIM, (1987).
- [51] M. Wery, Décapage des Métaux, M1455, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [52] A. Pollack, Nettoyage et Dégraissage des Métaux, des forges Edition ,(1964).
- [53] R. Tournier, Polissage Mécanique, M1495, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [54] J. Deruelle, Préparation des Surfaces, Introduction, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [55] J-C. Puipe, Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986) .
- [56] P. Costa, Nanomatériaux -Structure et élaboration-, Techniques de l'Ingénieur M4026 (2001).

- [57] E. Chassaing, Alliages électrodéposés, Techniques de l'Ingénieur M1620 (2006).
- [58] J. Amblard, Electro cristallisation -Aspects fondamentaux-, Techniques de l'Ingénieur 906 (1976).
- [59] W. Safranek, The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, Elsevier,(1974).
- [60] F. Ogburn, A. Brenner, Expériences sur les Dépôts Electrolytiques de Chrome à Partir du Chrome Radioactif, J. Electrochem. Scx. USA, Décembre, (1949).
- [61] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, Cuivrage M1605, Technique de l'Ingénieur, (1990).
- [62] L. Lacourcelle, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, M1591, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [63] A. Godon « Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique », thèse Doctorat de l'Université de La Rochelle, 03 décembre (2010).
- [64] T. Borkar «Electrodeposition of Nickel Composite Coatings», these Bachelor of Engineering in Mechanical Engineering Mumbai University Mumbai, Maharashtra, India, (2007).
- [65] J. P Cellis, J. R Roos, Les perspectives d'avenir des dépôts composites, Ober flache surface 24, Heft 10, pp352-357,(1993).
- [66] J. P Celis, J. Fransear, J. R Roos, La synthèse et le comportement tribologique de revêtements électrolytiques de Nickel composite contenant de l'huile, Matériaux et techniques, Vo.1-2, pp5-8,(1995).
- [67] Electrodeposition of alloys, Academic Press, New York, (1963).
- [68] H. Ben Temam «Synthèse par voie Electrochimique de Revêtements Composites Constitués d'une Matrice de Nickel et d'une Dispersion de Particules Solides », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, (23 Juin 2007).
- [69] W.X. Chen, J.P. Tu, H.Y Gan, Z.D. Xu, Q.G. Wang, J.Y. Lee, Z.L. Liu, X.b. Zhang, Surf. Coat. Technol. 160 (2002) 68.
- [70] D. R.Lide - Handbook of Chemistry and Physics 75th Edition, CRC Press (1993 – 1995).
- [71] H. D. Merchant, Defect Structure, Morphology and properties of deposits, Defect structure of electrodeposits, The Minerals, Metals and Materials Society 431 (1995).
- [72] . R. H. Rousselot, Réparation du Potentiel et du Courant dans les Electrolytes, DUNOD, (1959).
- [73] R. Lehoucq, R. Mochkovitch, L'épopée du nickel, pour la science, N° 264 (1999).
- [74] T. C. Franklin, Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes, Plating and Surface Finishing 81 (1994) 62-67.

- [75] NF A91-101.10.72, Dépôts d Electrolytiques de Nickel et de Chrome.
- [76] J.C Mahieu, B. Oury et A. Boulet, INRS, Caractéristiques de l'émission d'aérosols des bains de nickelage, INRS, 2^e trimestre (1990).
- [77] G. Di Bari, Nickel Plating (Nickel electroplating), ASM Handbook, Vol 5, Surface Engineering, ASM International, Materials Park, OH 44073 (1994) .
- [78] Don Baudrand. Nickel sulfamate plating, Its mystique and practicality, Metal Finishing 94 (1996) 15-18.
- [79] C. Kasper, Théorie du Chromage, J.Res. Nat.Bur. Stand (USA) ,(1932).
- [80] P.BENABEN, F. DURUT, Nickelage électrolytique, Caractéristiques, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1610, (2008).
- [81] P. Morisset, Chromage Dur et Décoratif, CETIM ,4^e Edition, (1993).
- [82] Benaben P. – Plating and Surface Finishing 60, nov. (1989).
- [83] S. A. Lajevardi and T. Shahrabi, "Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings," Applied Surface Science, vol.256, 6775–6781, (2010).
- [84] D. David et R.Caplin, Les Méthodes de Caractérisation et d'Analyse des Surfaces, Traitements de Surface et Protection Contre la Corrosion, Ecole d'été, Aussois, 1987.
- [85] L. Andropov, Electrochimie Théorique, Moscou, (1965).
- [86] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », technique de l'ingénieur (4-1989), pp M 1591.
- [87] D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [88] P. Piessen, Chromatation, techniques de l'ingénieur (4-1989), pp M1555.
- [89] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, (1963).
- [90] DURUT (F.). – Influence de la température de dépôt sur les revêtements de chrome électrolytique. DEA, INPG/EMSE, sept. (1995).
- [91] R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, (1959).
- [92] Y. Bade, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique «Nickelage », technique de l'Ingénieur, (4-1989), M1610.
- [93] Ruimi (M.) et VU QUANG (K.). – Revêtements composites électrodéposés, traité Matériaux métalliques M 1 626, oct. (1990).
- [94] Prioux (D.). – Revêtements électrolytiques localisés au tampon, traité Matériaux métalliques, M 1 592, (1989).

- [95] DUAN (S.), LI (H.), ZHANG (X.), SUN (G.) et DASH (J.). – Plating and Surface Finishing, 84, (1995).
- [96] J.Rivière, Les nanosciences 2- Nanomatériaux et nanochimie, M. Lahmani, C. Bréchnac, Philippe Houidy, chap 24, (2006) 508-525.
- [97] J. Lesage, D. Chicot, Dureté des revêtements épais : modification du modèle de Honsson et Hogmark, Matériaux et Techniques, volume 7-8, (1998), pp.32-38.
- [98] D. Chicot, J. Lesage, Influence de l'interaction substrat/revêtement sur la mesure de la dureté, cas des revêtements épais, Mécanique Industrielle et Matériaux, volume 47, (1994), pp.347-377.
- [99] Encyclopédie des Sciences Industrielles Quillet (Nouvelle Encyclopédie Pratique de Mécanique, d'Electricité et d'Electronique) ,(1974).
- [100] Liu E.H., Li W., Li J., Meng X.Y., Ding R. et Tan S.T., Preparation and characterization of nanostructured NiO/MnO₂ composite electrode for electrochemical supercapacitors, Materials Research Bulletin, Vol. 44, 1122-26, (2009).
- [101] D. Chicot, Contribution à l'étude des propriétés mécaniques de surface, Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille1, (1996).
- [102] P. Paumelle, Optimisation des Epaisseurs de Dépôt Electrolytique par Simulation, Corrosion et Anticorrosion, Journées Techniques, Bordeaux, CETIM, (1997).
- [103] NF A91-111. 11. 76, Revêtements Métalliques, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales.
- [104] NF A91-411.10.66, Traitements de Surface des Métaux, Anodisation (Oxydation Anodique) de l'Aluminium et de ses Alliages, Contrôle de la Résistance à la Corrosion, Essais d'immersion, Immersion Alternées en Solution Saline.
- [105] NF A91-119.10.81, Revêtements Métalliques, Revêtements Electrolytiques de Chrome, Essais de Corrosion Electrolytique (Essai CE).
- [106] C. Labidi, R. Collet, C. Nouveau, P. Beer, S. Nicosia, I M.- A. Djouadi, Surface and Coatings Technology 200, (2005) 118-122.
- [107] Support : Ghislaine COULON, Imagerie de surface de polymères: microscopie à force atomique, (2000).
- [108] Gabriel B.L. SEM: A user's Manual for Materials Science, Ohio : American Society for Metals, (1992), 23 p.
- [109] P.E.J, Flewit, R.K. Wild. Physical Methods for Materials Characterisation, London: Institute of Physics Publishing Ltd., (1994), 221p.

- [110] Lionel Jaubert, Thèse de doctorat, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Univ. Lyon – France (2004).
- [111] M. Touiker, Mémoire de Magister, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl3% par les méthodes électrochimiques classiques, Univ. Skikda (2002).
- [112] L.Reimer , Scanning Electron Microscope, Springer – Verlag : Berlin, (1985).

Chapitre III

- [113] N. Daemi, F. Mahboubi, H. Alimadadi, Effect of plasma nitriding on electrodeposited Ni–Al composite coating, Mater. Des. 32 (2011) 971–975.
- [114] P.Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5910 – 5916.
- [115] A.D. Pogrebnyak, Sh.M. Ruzimov, D.L. Alontseva, P. Zukowski, C. Karwat, C. Kozak, M. Kolasik, Structure and properties of coatings on Ni base deposited using a plasma jet before and after electron a beam irradiation, Vacuum 81(2007) 1243–1251.
- [116] I. Garcia, J. Fransaer, J.P. Celis, Surf. Coat. Technol. 148 (2001) 171.
- [117] L. Burzynska, E. Rudnik, J. Koza, L. Blaz, S. Wojciech, Surf. Coat. Technol. (202 2008) 2545.
- [118] L. Benea, P.L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. Galland, Solid State Ionics 151 (2002) 89.
- [119] Y. Zhou, H. Zhang, B. Qian, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 8335.
- [120] P. Benaben, Chromage, M1615, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [121] Y. Wang, H.B. Xu, Preparation and numerical simulation of Ni–SiC composite coatings deposited by electrode position, Res. J. Appl. Sci., Eng. Technol. 5 (24) (2013) 5602–5607.
- [122] Zh. Zengwei, Zh. Di, Q. Ningsong, L. Weining, Electrodeposition of bright nickel coating under perturbation of hard particles, Mater. Des. 28 (2007) 1776–1779.
- [123] B. Ranjith, G.P. Kalaignan, Ni–Co–TiO₂ nanocomposite coating prepared by pulse and pulse reversal methods using acetate bath, Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 42–47.
- [124] C.C. Anya, Wet erosive wear of alumina and its composites with SiC nano-particles, Ceram. Int. 24 (1998) 533–542.
- [125] Z. Wang, J. Shemilt, P. Xiao, Novel fabrication technique for the production of ceramic/ceramic and metal/ceramic composite coatings, Scr. Mater. 42 (2000) 653–659.

- [126] M.J. Jiao, X.X. Wang, Electrolytic deposition of magnesium-substituted hydroxyapatite crystals on titanium substrate, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2286–2290.
- [127] E.A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, N. Spyrellis, Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 385–394.
- [128] Z.H. Zhao, Y. Sakagami, T. Osaka, *Chem. Lett.* 9 (1997) 909.
- [129] M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhad, L. Nikzad, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 315 (2008) 176–182.
- [130] T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich, A. Leopold, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2399–2408.
- [131] Q. Zhao, Y. Liu, C. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1620.
- [132] D.F. Susan, K. Barmak, A.R. Marder, Electrodeposited Ni–Al particle composite coatings, *Thin Solid Films* 307 (1997) 133–140.
- [133] A.J. Yin, G.R. Lai, J.S. Chen, J.S. Kao, *surface and coatings technology* 90 (1997) 239-246.
- [134] A.M.Schwartz, L.H.Perry, *Chimie et Technologie des Agents Tensio- Actifs*, Rober E. Krieger Publishing Co, INC USA (1977), 6-22.
- [135] G.H.Nancollas, *Corrosion*, 39, 3, (1983), 77.
- [136] P. Bommersbach, évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques, conférence du INSA Lyon, p15, (2005).
- [137] S. Enache, " La qualité des surfaces usinées, " traduit et adapté du roumain par M. Chambon. Dunod, Paris, (1972) ; 300 – 335..
- [138] A .Hamada, résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans un milieu agressif, mémoire de magistère, université de Batna (2009).
- [139] J.L. Crolet, G.Beranger, *Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliage*, Techniques de l'ingénieur, *Traité des matériaux métallurgiques*, Vol M 153, pp 6-12, (2006).
- [140] S. Xie, X.L. Tong, G.Q. Jin, Y. Qin, X.Y. Guo, CNT-Ni/SiC hierarchical nanostructures: preparation and their application in electrocatalytic oxidation of methanol, *J. Mater. Chem. A* 1, 2104 (2013).
- [141] V. A Izhevskiy, L. A. Genova, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, «Silicon carbide. Structure, properties and processing», *Ceramica*, 46, 297, (2000), 4-13.
- [142] R. E. Smallman, R. J. Bishop, «Modern Physical metallurgy and materials engineering», 6th édition, 1999, 334337.

- [143] S. Degdag, «Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température – haute tension», thèse,
- [144] X. Kerbirou, «Propriétés des défauts ponctuels natifs et induit par irradiation dans les polytypes 3C et 6H du carbure de silicium déterminées par annihilation de positons et RPE», thèse, Université d'Orléans, (2006).
- [145] C. Gourbeyre, «Caractérisation et modélisation de couches minces.

Résumé – Le besoin d'améliorer les revêtements pour de meilleures propriétés, mène au développement des dépôts électrolytiques composites, par incorporation de particules solides dans la structure du nickel. L'objectif de ce travail est la réalisation d'un revêtement composite nickel/Carbure de silicium (SiC) avec une grande dureté et une bonne stabilité chimique. Le revêtement est réalisé dans un bain de watts d'électrodéposition chloruré, constitué d'une matrice de Nickel électrolytique et de fines particules de carbure de silicium (diamètre moyen 0,8 µm). L'analyse du revêtement est réalisée par diffraction aux RX, par microscopie à force atomique (AFM) et au microscope électronique à balayage (MEB). Les caractérisations des couches déposées sont réalisées dans une solution de 3,5 % NaCl. Les techniques de la masse perdue, de la polarisation et les tests de microdureté ont donné des résultats qui ont permis de déterminer une concentration optimale de carbure de silicium qui intervient dans l'expression globale d'un bon revêtement. Cette concentration donne au revêtement de meilleures propriétés vis-à-vis de la résistance à la corrosion et de la microdureté.

Abstract – The need to improve coatings for better properties lead to the development of composite electrolytic deposition, by the incorporation of solid particles in the nickel structure. The aim of this work is to produce a composite coating with silicon carbide (SiC) which a high hardness and a good chemical stability. The coating is performed in a Watts bath of electroplating chloride, consisting of an electrolytic nickel matrix (binder) with different concentrations of silicon carbide micro particles (mean diameter 0.8µm). The coating analysis is performed by X-ray diffraction, by atomic force microscopy (AFM) and by scanning electron microscope (SEM). The characterizations of the deposited layers are carried out in 3.5% NaCl solution. The weight loss, the polarization and the micro hardness results highlighted a silicon carbide concentration SiC which can be included in the overall expression of a good composite coating. This concentration improves the corrosion resistance and the micro hardness.

Mots clefs — électrodéposition ; co-déposition ; SiC ; masse perdue ; polarisation.
