

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj
Bou Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : (Master)

Filière : Chimie

Option : Chimie des matériaux

THÈME :

**Elaboration et caractérisation de
revêtement d'alliage Co-Ni-P**

Préparé par :

**HERIZI SAMIRA
DEBICHE KHALISSA**

Soutenu le :/10/2020

Devant le jury :

Président :

Rapporteur 1 : Y.MESSAOUDI MCB

Rapporteur 2 : M.R.KHELLADI MCA

Examineur :

Année Universitaire 2019-2020

Remerciement

Nous remercions beaucoup dieu d'avoir aidée pour atteindre ce but, d'avoir donnée la force et patience pour accomplir ce travail.

*Ce travail a été réalisé à l'université Mohamed El _Bachir el Ibrahimi Bordj Bou Arreridj, département de sciences de la matière. Faculté de la science et technologies, sous la direction de docteur **Messaoudi Yazid***

*Notre remerciements le plus sincères vont bien a monsieur **Yazid Massaoudi** qui a rédigé ce travail. Tout au long de cette année. Il a écouté et orienté dans a bonne direction. Pour tout cela, sa confiance, le rende sérieux qu'il m'a témoigné et son soutenu enfin de mémoire, je le remercie vivement.*

*Nous adressons notre s'insère remerciement a monsieur **Mohamed Ridha Khalladi**, pour tout son aide scientifique qu'il a port a ce travail, et pour ces conseils pratiques concernant les expériences de l'électrochimie .*

Nous tenions aussi à remercier les membres du jury, pour avoir accepté de juger ce travail

Nous remercions tous les amis et collègues de promotion « chimie de matériaux ».pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de ma formation.

En fin, et sans oublier ma famille qui toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement

Dédicace

Nous avons le grande honneur de dédier ce travail a :

Toute notre famille

Tous les amis sans exception

Tout la promotion master 2 « chimie de matériaux »

Tous qui donné une contribution à la réalisation de ce mémoire

SOMMAIRE

Introduction

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIE

I.1.Introduction	(1)
I.2.Conceptde traitement de surface	(4)
I.3.Traitements de surface par revêtement	(4)
I.3.1.Définition	(4)
I.3.2.Les Types des revêtements	(.5)
I.4.Méthodes d'élaboration des revêtements métalliques	(5)
I.4.1. Les dépôts par voie humide	(5)
I.4.1.1.Dépôt par immersion	(6)
I.4.1.2.Peinture.....	(6)
I.4.1.3. Dépôt chimique	(6)
I.4.1.4.les dépôt electrolytique.....	(7)
I.5.Revêtements métalliques par voie électrolytique	(7)
I.5.1. Historique des revêtements.....	(7)
I.5.2.Choix des revêtements protecteurs	(8)
I.5.3. Nature de revêtement.....	(8)
I.6.Electrodéposition de revêtements métalliques	(8)
I.6.1.Historique	(8)
I.6.2.Définition	(9)
I.6.2.Les électrodes	(10)
I.6.2.a. Électrode de référence	(10)
I.6.2.b .Électrode auxiliaire	(10)
I.6.2.c. Electrode de travail	(10)
I.7.Relation de Nernst.....	(11)

I.8.Mécanisme des réactions électrochimiques.....	(12)
I.8.1.Transfert de masse.....	(12)
I.8.2.Le transfert de charge.....	(12)
I.8.3.La cristallisation	(13)
I.9. Anode et cathode métalliques.....	(13)
I.9.Dépote électrolytique	(14)
I.9.1. Facteurs influençant les caractéristiques d'un dépôt électrolytique.....	(14)
I.9.2. Défauts des revêtements.....	(15)
I.9.3.Principaux dépôts électrolytique.....	(15)
II.9.4. Avantage et inconvénients des dépôts électrolytiques.....	(15)
I.9.5. Les applications des dépôts.....	(15)
I.9.6. Contrôle des dépôts	(16)
I.10.Généralité sur la Co-déposition.....	(16)
I.10.1. Principes généraux de la Co-déposition des métaux.....	(16)
I.10.2. Classification des systèmes de codéposition.....	(17)
I.12.L'alliage Co-Ni-P.....	(18)
I.13.Revêtements nanocristallins Co – Ni – P électrodéposés	(18)
Références.....	(20)

CHAPITRE II : TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Introduction	(23)
II.1. Les substrats (Aciers).....	(23)
II.2. préparation des substrat et de la solution.....	(23)
II.3.Protocole utilisé.....	(23)
II.3.1. Préparation des échantillons	(24)
II.3.2.Préparation du bain	(27)
II.3.2.1 Produits chimiques.....	(27)
II.4.Caractérisation des dépôts	(28)
II.4.1. Mesure de l'épaisseur.....	(28)

II.4.2. Fluorescence des rayons X, analyse XRF	(29)
II.4.3. caractérisation morphologique par microscope a force atomique (AFM)...	(30)
III.4.4. caractérisation mécanique	(31)
II.4.4.1. Micro-duromètre	(31)
II.4.5. caractérisation chimique.....	(32)
Références.....	(34)

CHAPITRE III : RESULTAT ET DUSCUSSION

III.1. condtion d'élaboration des revêtements.....	(35)
III.2. Caractérisation des revêtements électrodeposés	(35)
III.2.1. Mesure de l'épaisseur.....	(35)
III.2.2. analyse élémentaire par Fluorescence des rayons X, analyse XRF.....	(36)
III.2.3 caractérisation morphologique par microscope a force atomique (AFM)	(36)
III.2.4. caractérisation mécanique.....	(39)
III.2.4.1. essai de dureté	(39)
III.2.4.2. mesure de la microdureté	(40)
III.2.5. test de corrosion	(42)
Références.....	(44)
CONCLUSION.....	(45)

Liste de figure

Chapitre I : Généralité sur les traitements de surfaces par voie électrolytique.

Figure I.1 : Principaux Revêtements et dépôts par voie humide .

Figure : I.2 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique avec ses trois électrodes.

Figure I.3 : Courbe de polarisation.

Figure I.4: Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étranger.

Figure I.5 : Réactions d'oxydation et de réduction.

Chapitre II : Technique et expérimentale.

Figure II.1 : procédure de découpage

Figure II.2 : procédure de rectification

Figure II.3 : La pièce après la rectification

Figure II.4 : l'échantillon

Figure II.5 : polisseuse mécanique demarque Mecatech 234 TC10.

Figure II.6 : L'état final de polissage.

Figure II.7: cellule électrochimique.

Figure II.8: montage expérimentale

Figure II.9 : Profilomètre de type KLA Tencor D-500

Figure II.10 : Principe de fluorescence des rayons X

Figure II.11 : fluorescence des rayons X

Figure II.12 : Microscope à force atomique de type ASYLUM RESEARCH MFP-3D

Figure. II.13: Duromètre de type TUKON 2500.

Figure II.14 : Exemple d'essai de microdureté VicKers $d_{moy} = d_1 + d_2 / 2$

Figure II.15 : Principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre .

Figure II.16 : détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure.III.1 : Images AFM en 2D et 3D des échantillons de bain A.

Figure.III.2 : Images AFM en 2D et 3D des échantillons de bain B.

Figure III.3: la dureté en fonction de la pénétration de 1N sur la surface d'acier avant déposition (on trois pointe) et l'image des empreintes.

Figure III.4 : Microdureté des dépôts élaborés à partir de Bain A.

Figure.III.5: Microdureté des dépôts élaborés à partir de Bain B.

Figure.III.6 : Courbes de Tafel de trois échantillons (substrat, A₁ et B₁) immergés dans une solution acide de HCl 0.5mol/l pendant 30min.

Liste de tableau

Chapitre I : Généralité sur les traitements de surfaces par voie électrolytique

Tableau I.1 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements.

Tableau I.2 : Propriétés et domaines d'applications des revêtements Co, Ni, P.

Chapitre II : Technique et expérimentale

Tableau II-1 : Composition chimique de l'acier XC48.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau.III.1 : conditions d'élaboration des revêtements Co-Ni-P.

Tableau .III.2: Tableau représente les épaisseurs des échantillons.

Tableau .III.3 : la composition chimique des revêtements de chaque échantillon (%)

Tableau.III.4: La dureté moyenne des échantillons.

Tableau.III.5: La microdureté moyenne des échantillons.

Tableau.III.6 : Potentiels et courants de corrosion et la résistance de polarisation des trois échantillons.

Introduction

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plus d'un siècle, les revêtements de chrome dur ont été appliqués dans un large éventail d'industries, mais sont confrontés à des réglementations strictes en raison de problèmes de sécurité au travail et d'environnement. La solution de chromage est constituée d'acide chromique avec du Cr hexavalent, qui est extrêmement toxique et cancérigène [1,2]. Les matériaux substituables, les technologies alternatives et les nouvelles conceptions ont attiré une attention scientifique et industrielle croissante, y compris la galvanoplastie sans Cr, le revêtement autocatalytique, le revêtement en Cr Trivalent et la pulvérisation cathodique, [3,4]. Parmi ces méthodes actuelles, l'électrodéposition est polyvalente, techniquement réalisable et économiquement compétitive. Ni-P et ses revêtements composites, tels que Ni-P Al₂O₃, Ni-P-SiC et Ni-P-B₄C, ont été considérés comme des alternatives aux revêtements au chrome dur pour les applications anti-usure [2,5]. Il a été rapporté que les revêtements Ni-P galvanisés ont une dureté élevée (plus de 640 HV) et une résistance à l'usure améliorée [6]. La dureté pourrait en outre atteindre 1000 HV après un traitement thermique à 400 ° C en raison du renforcement par précipitation, ce qui a entraîné un taux d'usure inférieur à celui des revêtements de chrome dur [2]. Cependant, le coefficient de frottement du Ni-P est compris entre 0,45 et 0,7 dans des conditions de glissement à sec contre différents matériaux, notamment l'acier au carbone, l'acier à outils revêtu de TiN et le Si₃N₄ [2,7,8]. Wang et al. [9] et Ma et al. [10] ont rapporté que les alliages Ni-Co riches en cobalt électrodéposés présentaient un faible coefficient de frottement (inférieur à 0,3) et une meilleure résistance à l'usure. En alliant Co dans Ni-P, les revêtements Co-Ni-P devraient présenter un coefficient de frottement plus faible et une meilleure résistance à l'usure. Les films minces de Co-Ni-P (de 10 nm à 10 µm d'épaisseur) sont généralement utilisés comme supports d'enregistrement magnétique et comme matériaux magnétiques durs pour les applications de systèmes microélectromécaniques en raison de leurs propriétés magnétiques uniques [11,12]. Dans l'industrie mécanique, ils ont été appliqués comme revêtements anticorrosion [13], matériaux absorbant les micro-ondes [14] et matériaux électrocatalytiques pour l'électrolyse de l'eau [15].

Le but de ce travail est d'élaborer et caractériser, des couches protectrices d'alliages Co-Ni-P sur l'acier XC48 par voie électrochimique .

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante ;

Introduction générale

- Le premier chapitre sera consacré à des généralités sur le traitement de surfaces par voie électrolytique et le phénomène d'électrodéposition, et l'alliage Co-Ni-P.
- Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les méthodes d'électrodéposition utilisées pour l'élaboration des échantillons et aux différentes techniques de caractérisation électrochimiques, élémentaires et morphologique.
- Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion résumant les principaux résultats obtenus.

Introduction générale

Références:

- [1] T. Sahraoui, N.E. Fenineche, G. Montavon, C. Coddet, *J. Mater. Process. Technol.* 152 (2004) 43–55.
- [2] L.P. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3719–3726.
- [3] K. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales, B. Sartwell, *Surf. Coat. Technol.* 81 (1996) 99–105.
- [4] K. Legg, in: T.S. Sudarshan, J.J. Stiglich, M. Jeandin (Eds.), *ASM International, Materials Park, Ohio, 2002*, pp. 1–10.
- [5] R.C. Agarwala, V. Agarwala, *Sadhana* 28 (2003) 475–493.
- [6] D.H. Jeong, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo, *Scr. Mater.* 48 (2003) 1067–1072.
- [7] B. Bozzini, C. Martini, P.L. Cavallotti, E. Lanzoni, *Wear* 225 (1999) 806–813.
- [8] Y. Wu, H. Liu, B. Shen, L. Liu, W. Hu, *Tribol. Int.* 39 (2006) 553–559.
- [9] L.P. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 326–332.
- [10] C. Ma, S.C. Wang, L.P. Wang, F.C. Walsh, R.J.K. Wood, *Wear* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.01.121>, (in press).
- [11] T.S.N. Sankara Narayanan, S. Selvakumar, A. Stephen, *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003) 298–307.
- [12] H. Matsuda, G.A. Jones, O. Takano, P.J. Grundy, *J. Magn. Magn. Mater.* 120 (1993) 338–341.
- [13] M. Parente, O. Mattos, S. Diaz, P. Neto, F. Miranda, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 677–683.
- [14] Y. Li, R. Wang, F. Qi, C. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4708–4715.
- [15] J.J. Podesta, R.C.V. Piatti, A.J. Arvia, *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995) 111–122.

Chapitre I

**Généralité sur les traitements de surfaces par voie
électrolytique**

Les traitements de surfaces répondent à des besoins d'amélioration des propriétés mécaniques et anticorrosion des matériaux. Depuis quelques années, les nanomatériaux font l'objet d'un intérêt croissant visant à répondre à ces deux exigences, puisque ceux-ci semblent présenter des comportements physiques et chimiques attrayants. Il est donc normal que le constructeur cherche des matériaux qui seront, dans les conditions considérées, les moins susceptibles de se déformer.

I.1. Concept de traitement de surface

Les traitements de surface sont destinés à modifier les propriétés superficielles d'un matériau : amélioration des propriétés mécaniques, diminution des coefficients de frottement, résistance à la corrosion, modification de l'aspect. Le traitement de surface le plus utilisé est l'électrodéposition d'un métal : c'est la galvanoplastie. De nombreux métaux peuvent être déposés selon ce procédé (Sn, Ni, Zn, Cd, Cu, Cr...) mais la réduction de l'eau peut entraîner une perte de rendement importante et la fragilisation du substrat par pénétration de H₂.

I.2. Traitements de surface par revêtement

Est un procédés plus anciens et important pour les scientifiques pendant les deux dernières décennies pour la protection et l'augmentation de la durée de vie d'un métal est l'élaboration de revêtements protecteurs, qui peuvent être métalliques ou non métalliques. Le choix du métal à déposer, la technique d'élaboration et les paramètres opératoires caractéristiques des surfaces pour accroître leur résistance vis -à-vis de la corrosion et de l'usure, ainsi que leur comportement aux frottements. Des revêtements sont aussi élaborés dans le but d'obtenir un meilleur aspect décoratif.

I.2.1. Définition

Le concept de traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée. Elle consiste à améliorer les propriétés à la surface par dépôt d'un film mince (de quelque micrométrique μm). Cette couche appelée revêtement, peut être utilisée pour améliorée les propriétés mécanique (dureté, usure, frottement), la propriété chimique (protection contre la corrosion) optique (film réfléchissant ou absorbant...) ce dernier consiste à substituer à la surface d'origine d'un composant. une nouvelle surface à propriétés mieux adaptées pour répondre aux besoins fonctionnels [1].

I.2.2. Les Types des revêtements

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques [2].

Il existe deux classes [3].

➤ **Revêtement non métallique**

Il s'agit principalement des peintures, céramique et des matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités, imperméabilité à l'eau et aux gaz, grande adhérence, stabilité chimique. Parmi les revêtements non métalliques, on distingue deux types :

1. Peintures.
2. Matières plastiques.

➤ **Revêtement métallique**

Parmi les revêtements métalliques, on distingue deux types :

1. revêtement métallique par voie chimique.
2. Revêtements métalliques par voie électrolytique.

I.3. Méthodes d'élaboration des revêtements métalliques

I.3.1. Les dépôts par voie humide

Les revêtements électrolytiques présentent de nombreux avantages, tant par leurs vocations fonctionnelles, anticorrosion par exemple, que pour leurs propriétés esthétiques. Leur utilisation concerne des branches d'activités très diverses, à l'instar de l'industrie chimique, du bâtiment, de l'automobile, de l'aéronautique... [4]. La majorité des procédés par voie humide sont basés sur un mécanisme d'oxydoréduction avec une réaction de réduction d'un ion métallique en solution [5].

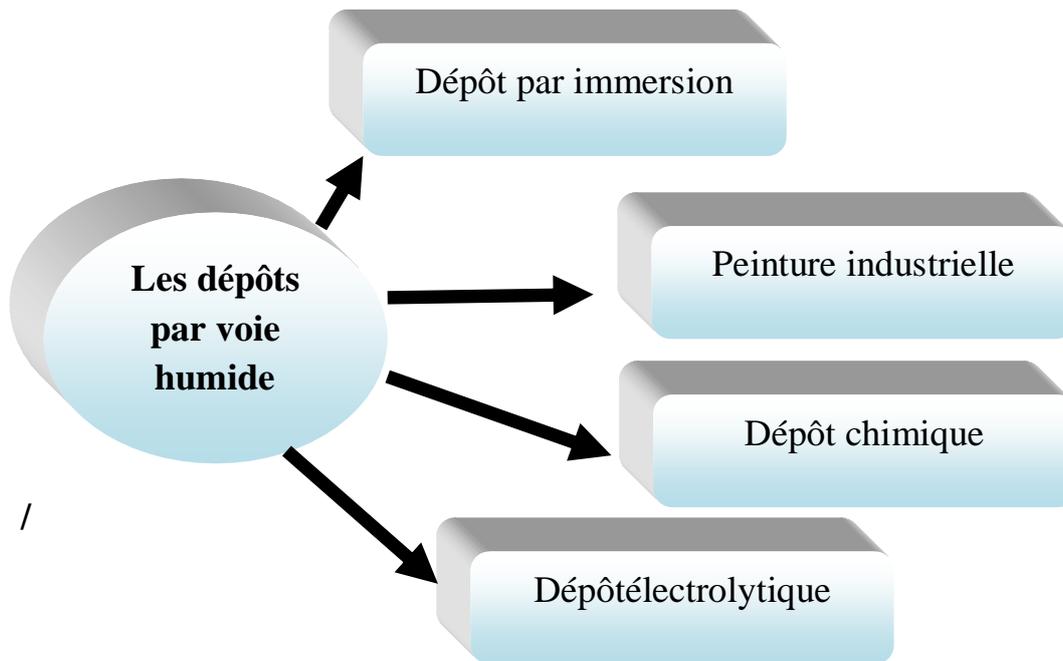


Figure I.1: Principaux Revêtements et dépôts par voie humide [6].

I.3.1.1. Dépôt par immersion

Méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le substrat dans un bain de métal ou de sels métalliques fondus. Les métaux déposés sont caractérisés par une faible température de fusion ce sont principalement aluminium Al, le zinc Zn, et leurs alliages. Ce procédé simple, donne des couches de bonne adhérence et faible porosité [7]. La structure du dépôt est assez complexe vu les phénomènes de diffusion entre le substrat et le revêtement [8].

I.3.1.2. Peinture

C'est un dépôt, par des moyens très divers, d'un revêtement polymère en solution ou dispersion liquide sur le substrat, puis densification par évaporation de la phase liquide (éventuellement réticulation par recuit).

Ce type de revêtement s'applique sur tous types de substrats pour assurer la protection contre la corrosion et pour l'aspect esthétique [9].

I.3.1.3. Dépôt chimique

L'élaboration des revêtements par technique chimique, est un procédé de plus attractif dans l'industrie, il a lieu, sans apport extérieur de courant, dans une solution aqueuse

contenant le sel du métal à déposer [10]. Les revêtements les plus utilisés pour des applications

Tribologiques sont :

- le nickelage.
- le chromage qui donne un dépôt ductile sans fissures[11].

I.3.1.4. Les dépôts électrolytiques :

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Ils apportent souvent des solutions efficaces aux problèmes conjoints d'usure et de corrosion, tout en satisfaisant à d'autres fonctionnalités, comme l'aspect ou la décoration, la conductibilité électrique, la modification des propriétés optiques et l'isolation au rayonnement [12][13]. (Minces et épais – décoratifs et fonctionnels). La plupart des métaux et alliages peuvent être déposés avec d'éventuelles inclusions de particules. Ce dernier est l'objet de notre étude et c'est ce que nous allons développer d'avantage dans ce qui suit.

I.4. Revêtements métalliques par voie électrolytique

La technique des revêtements a pour but d'améliorer certaines propriétés de surface dont : la résistance à la corrosion, l'aspect, la dureté, la résistance à l'usure, etc.

I.4.1. Historique des revêtements

L'origine de ces revêtements remonte au début même de l'électrolyse. Les sels utilisés au premier temps de l'électrolyse étant des fines particules solides introduites dans les bains causant la formation des dépôts rugueux.

C'est en 1966, que sont apparues en Allemagne les premières applications industrielles, notamment les dépôts Ni – SiC comme revêtement anti-usure

De nouvelles familles d'électrodéposition contenant des particules solides dans la matrice métallique ont été développées dans les dernières années pour obtenir des propriétés désirables telles que la dureté [14].

1.4.2. Choix des revêtements protecteurs

La sélection d'un revêtement protecteur se fait selon plusieurs critères, mais le choix du revêtement anti corrosion doit tenir compte des points suivants : [14].

Le revêtement doit avoir

- ✓ une bonne résistance aux acides, aux bases et aux sels (Milieux corrosifs).
- ✓ une bonne adhérence.
- ✓ une durée de service importante par rapport à celle du matériau.
- ✓ Le revêtement doit être facilement appliqué et ne nécessite pas, pour son application, des équipements extravagants.

1.4.3. Nature de revêtement

Le métal et les conditions d'électrolyse sont des facteurs prépondérants dans la détermination de la structure du dépôt. Par exemple à partir de sels simples (sulfates, chlorures, nitrates, etc.), certains métaux ont une tendance très marquée à donner des dépôts à grains fins, citons : le cuivre, le zinc, le chrome, le fer, le nickel. Par contre, l'argent, le plomb et l'étain donnent des dépôts à gros grains [14].

Le principe consiste à déposer une couche d'un matériau différent sur le solide (ou substrat). On peut classer les dépôts en deux catégories :

- dépôt dur (plus dur que le substrat) : permet d'améliorer la dureté de la surface
- dépôt mou (plus mou que le substrat) : pour réduire l'énergie de surface, constituer une couche sacrificielle

Une des principales difficultés rencontrées est la tenue du dépôt sur le substrat. Il est souvent nécessaire de faire des traitements préalables sur la surface avant application du dépôt. Ceci augmente le coût de réalisation.

1.5. Electrodéposition de revêtements métalliques

1.5.1. Historique

La préparation de films minces par voie électrochimique a été réalisée par Blum [15]. en 1921, et consistait à déposer des couches métalliques dans deux électrolytes différents. En 1949, Brenner [16]. a obtenu des couches de Cu/Ni de quelques centaines de nanomètres à partir d'un seul électrolyte. Par suite, d'autres travaux [17]. ont été réalisés par la même

technique pour élaborer des couches d'Ag/Pb d'une épaisseur dix fois plus faible. Actuellement, la nucléation, la croissance, les propriétés morphologiques, structurales et magnétiques sont étudiées en fonction des conditions d'électrodéposition à savoir : la composition de bain, pH, la densité du courant, ...

I.5.2.Définition

L'électrodéposition d'un métal implique la réduction d'ions métallique d'une solution sur un substrat conducteur. Dans le cas d'un système électrochimique simple, une électrode d'un métal M plongée dans une solution d'un de ses sels M^{n+} , il s'établit un équilibre du a un transfert à l'interface métal-électrolyte. Figure (1.2)

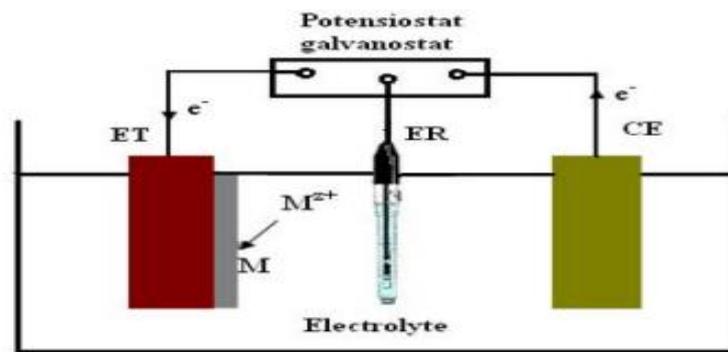


Figure I.2 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique avec ses trois électrodes [18].

Cette figure 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. Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes (ET et CE) et d'imposer à l'électrode de travail un potentiel dont la valeur diffère de son potentiel d'équilibre [19].

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques M^{+n} de charge positive.

La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La réduction de l'ion M^{+n} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément



I.5.2. Les électrodes :

I.5.2.a. Électrode de référence

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est constant et connu avec une grande précision. Il doit s'agir d'un potentiel d'équilibre correspondant à une réaction électrochimique rapide non limitée par des phénomènes de diffusion. De plus, il est souhaitable que la surface de l'électrode de référence soit grande par rapport à celle de l'électrode indicatrice [20].

I.5.2.b. Électrode auxiliaire (ou contre électrode)

N'importe quel métal inattaquable convient pour confectionner l'électrode auxiliaire et sa forme n'est pas soumise aux mêmes exigences que celle de l'électrode de référence. L'électrode de travail étant traversée par le courant I au potentiel E imposé, la contre électrode est portée automatiquement (par l'intermédiaire du potentiostat) à un potentiel tel que le courant ($-I$) la traverse et il s'y déroule la réaction électrochimique correspondante. Si l'on désire éviter que des espèces formées au cours de l'électrolyse sur l'électrode auxiliaire ne diffusent vers l'électrode de travail où elles pourraient être oxydées ou réduites, on doit isoler l'électrode auxiliaire dans un compartiment séparé (tube de verre fermé par une pastille de verre fritté) [21].

I.5.2.c. Électrode de travail

Est le substrat lui-même sur lequel l'alliage va être électrodéposé. Elle doit remplir certaines conditions pour que le dépôt obtenu soit de bonne qualité. Concernant le matériau de

l'électrode de travail, plusieurs choix s'offrent à nous comme le silicium doré, l'argent, le cuivre, l'or et également l'acier inoxydable [18].

I.6.Relation de Nernst (potentiel de Nernst)

L'échelle des potentiels représentés sur la figure (I.3) reporte les potentiels d'équilibre dans les conditions standard (1 atm, 25 °C, activité 1M/l). Mais en réalité, dans une expérience d'électrodéposition, les conditions de travail sont différentes des conditions standard. On définit alors un autre potentiel à l'aide de l'équation de Nernst s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle permet de relier la potentielle thermodynamique (ou d'équilibre) E d'un couple redox en solution à son potentiel standard E^0 en fonction des concentrations de ses espèces en solution et de leur température [22].

$$E_{eq} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right] \quad (I.3)$$

E^0 : Potentiel standard pris dans la condition standard (donné par les tables).

F: Constante de Faraday (596500 C.mol⁻¹).

n: Nombre d'électron mis en jeu.

R: Constante des gaz parfaits (8.314 j.mol⁻¹k⁻¹)

T: Température (K)

a:(ox ou red activité de l'espèce)

L'équation de Nernst cité précédemment, nous permet de distinguer deux domaines de potentiel (Figure I.19) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni inter diffusion :

- Lorsque le potentiel appliqué (E) à une électrode, est inférieur à E_{eq} , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Déposition (OPD).
- Lorsque le potentiel appliqué (E) est supérieur à E_{eq} , il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Déposition (UPD).
- Le potentiel d'équilibre peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel ΔE entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée.
- La courbe donnant le courant (I) en fonction du potentiel (E) est appelée courbe de polarisation figure (II.2) Le supplément de tension [22]

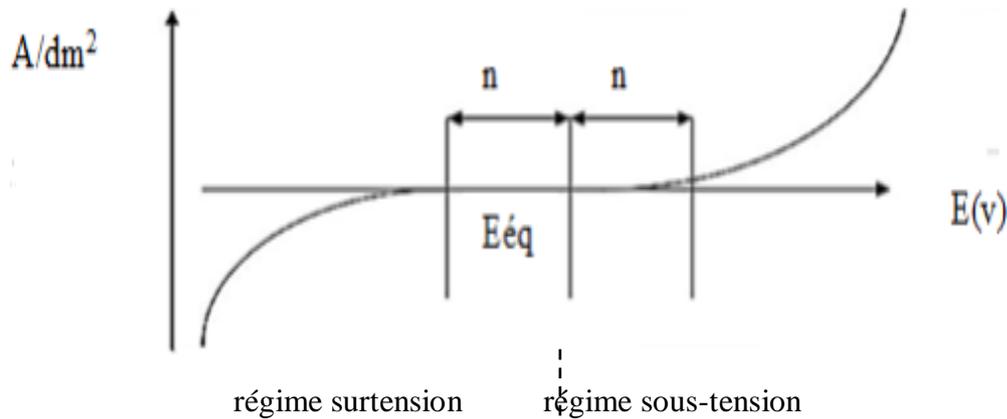


Figure I.3 : Courbe de polarisation [22].

I.7.Mécanisme des réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique est constituée de plusieurs étapes :

I.7.1.Transfert de masse

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

I.7.1.a)-La migration

Les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

I.7.1.b)-La diffusion

Les ions se déplacent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro active, à la cathode.

I.7.1.c)-La convection

Elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique.

I.7.2.Le transfert de charge

Le transfert de charge se fait à partir de la double couche électrique vers la surface de l'électrode. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvate sur la surface de l'électrode.

- Dé solvation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.
- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode [23].

I.7.3. La cristallisation

Le processus de cristallisation se produit sur la surface de l'électrode en trois étapes :

- Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.
- La formation de cristaux à partir de germes produits sur la surface (nucléation).
- Le grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline)[24].

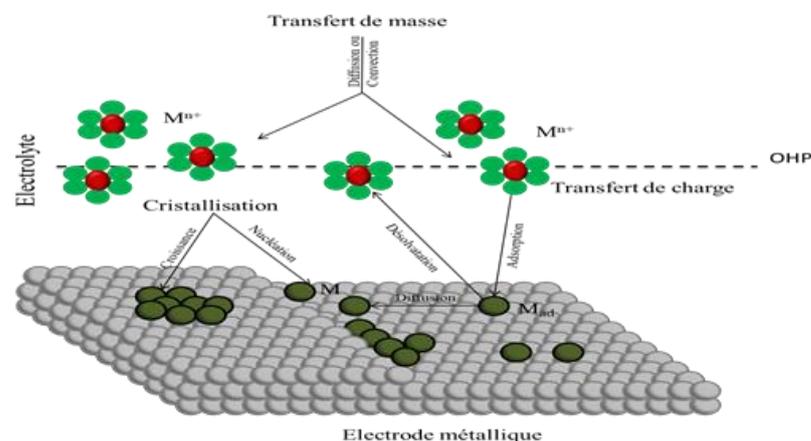


Figure I.4: Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étranger [25].

I.8. Anode et cathode métalliques

Lorsqu'un métal M est en contact avec une solution de ses ions M^{n+} , deux phénomènes peuvent se produire (figure I.5):

a) Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ (2).

Les ions M^{n+} partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée anode.

b) Des électrons provenant du métal réduisent des ions M^{n+} en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ (3). Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction à l'électrode est appelée cathode.

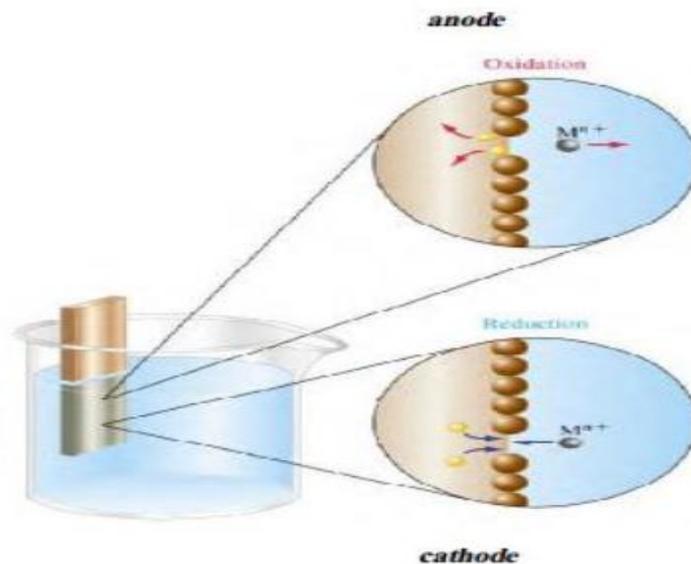


Figure I.5: Réactions d'oxydation et de réduction [26].

I.9. Dépôt électrolytique

I.9.1. Facteurs influençant les caractéristiques d'un dépôt électrolytique

Il existe deux catégories de paramètre qui influent les caractéristiques de dépôt (tableau I.1), on cite:

*Les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur

*Les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système

Conditions initiales	Conditions temporelles
<ul style="list-style-type: none"> - nature du substrat - préparation du substrat - type d'anode - électrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, ...) - paramètres électriques - distance entre cathode et anode - agitation - température du bain - autres conditions 	<ul style="list-style-type: none"> - électrolyte (concentration, pH, ...) - évolution de la surface - paramètres électriques - réactions parasites - autres conditions

Tableau I.1 : Conditions influençant les caractéristiques des revêtements [27].

I.9.2. Défauts des revêtements

Un défaut majeur de revêtement est : mauvaise préparation de la surface : humidité, poussière, rouille et dépôts oxydés peuvent empêcher une bonne adhérence de revêtement [28].

I.9.3. Principaux dépôts électrolytiques

Les principales opérations de métallisation des surfaces sont :
Chromage: Le chromage est un procédé de revêtement par électrolyse permettant de déposer du chrome métallique sur les surfaces à traiter pour leur conférer les propriétés de ce métal. Ce traitement bien connu est effectué pour deux applications importantes : le chromage décoratif et le chromage dur, pour lesquelles, la couche déposée ne diffère essentiellement que par son épaisseur.
-Nickelage;-Zingage;- Plombage;- Etamage; -Cuivrage; -Laitonnage; -Argenture;
-Dorure;-Oxydation anodique de l'aluminium [29].

II.9.4. Avantage et inconvénients des dépôts électrolytiques

II.9.4.1. Avantages

- La limitation de la densité du courant augmentent significativement en remplissant les ions métalliques dans la couche de diffusion seulement pendant le temps d'arrêt.
- La flexibilité des paramètres d'impulsion réduit les limitations du processus.
- Dépôt à grain fin avec une faible porosité et un stress réduit.
- Améliore l'adhésion du dépôt, crée une épaisseur uniforme.
- Amélioration des propriétés physiques et mécaniques des dépôts [30].

II.9.4.2. Inconvénients

- Les générateurs d'impulsions sont coûteux que l'unité à courant continu.
- Cette technique nécessite une planification adéquate à l'avance avec une série de afin d'obtenir de meilleurs résultats [30].

I.9.5. Les applications des dépôts

Parmi les applications on distingue: l'application des dépôts épais est très variée mais généralement pour objectif [28].

- La protection contre la corrosion.
- Le durcissement des surfaces.

- La récupération des pièces usées corrodées ou présentant des défauts d'usinage.

I.9.6. Contrôle des dépôts

Les contrôles s'effectuent principalement sur: l'adhérence, l'épaisseur, la dureté et l'aspect micrographique.

➤ L'intérêt de revêtements composites pour limiter l'usure ou améliorer le frottement, est soutenu par de nombreuses études. La plupart de celles-ci s'intéressent à la comparaison du comportement tribologique d'une matrice avec et sans particules. En effet, l'incorporation de particules provoque des variations de propriétés mécaniques intrinsèques de la matrice susceptibles de modifier le comportement tribologique des revêtements [28].

I.10. Généralité sur la Co-déposition

le dépôt électrolytique d'alliage est techniquement un processus plus compliqué par rapport au dépôt de différents métaux, car il exige un contrôle rigoureux de composition d'électrolyte et d'états de dépôt aussi bien que d'une surveillance plus étroite de ces paramètres [31].

La préparation d'alliages par voie électrochimique est une science pratiquement aussi ancienne que l'électrodéposition de métaux purs : les dépôts de laitons ont été développés dès 1840. Depuis une dizaine d'années, l'électrodéposition d'alliages fait l'objet d'un nombre de publications très élevé, proche d'une centaine chaque année. La raison provient du nombre important de combinaisons possibles d'alliages et des applications pratiques potentielles très

Diverses [32]. tel que le Zn-manganèse, Zn-Co, Zn-Ni, le Fe-Cr-p, le bronze-graphite. Le film d'alliage de Co-Ni a été également étudié par le dépôt électrolytique. Orináková et al préparé des alliages de Ni-Co par le dépôt électrolytique sur une électrode en graphite imbibée par paraffine [33].

I.10.1. Principes généraux de la Co-déposition des métaux

Les principaux facteurs qui déterminent la possibilité de déposer deux ou plusieurs métaux et leur teneur relative dans l'alliage sont :

- Le potentiel d'équilibre de chacun des métaux dans l'électrolyte donné ;
- La surtension cathodique de dépôt de chacun des métaux ;
- La concentration relative des ions métalliques dans la solution ;
- La surtension de dégagement d'hydrogène ;

- Les conditions de dépôt : température, densité de courant, conditions hydrodynamiques, présence d'additifs, etc.

Pour obtenir un codépôt, il est donc indispensable de rapprocher les potentiels de décharge des métaux, c'est-à-dire :

- rapprocher les potentiels d'équilibre des deux métaux ;
- accroître la surtension de dépôt du métal le plus électropositif : on peut modifier la cinétique de dépôt du métal en la rendant plus difficile en ayant recours à un agent complexant.

I.10.2. Classification des systèmes de Co-déposition

I.10.2.1 Classification de Brenner

Brenner a classé la déposition des alliages en cinq groupes :

Une première classification des systèmes de codéposition, basée sur des concepts thermodynamiques, a été proposée par Brenner [34]. selon laquelle cinq groupes peuvent être distingués par rapport aux potentiels standards des métaux participants au processus de codéposition. Dans les systèmes normaux le métal thermodynamiquement plus noble est déposé préférentiellement. La proportion des métaux dans la plupart des alliages classés dans ce système est prévue par les valeurs des potentiels réversibles de ces métaux. Trois catégories sont classées dans ce système:

Systèmes réguliers : Les métaux sont déposés sous contrôle diffusionnel, et la composition de l'alliage peut être déterminée à l'aide des modèles diffusionnels.

Systèmes irréguliers : Grâce à des potentiels réversibles assez proches, les métaux peuvent former des alliages binaires sous contrôle d'activation. La composition des alliages peut être déterminée par des facteurs thermodynamiques et cinétiques.

Systèmes équilibrés : Les alliages formés présentent le même rapport de concentration en éléments métalliques que dans le bain. Les courants appliqués sont souvent très faibles afin de maintenir le système dans son état d'équilibre.

Deux classes supplémentaires de systèmes qui sortent de la catégorie des systèmes normaux et qui sont plus rarement rencontrées sont aussi distinguées ci-dessous:

Systèmes anormaux : Les alliages métalliques du groupe fer font partie de ce système de Co déposition, dans lesquels le métal thermodynamiquement moins noble est déposé préférentiellement. Il faut souligner que selon le choix des paramètres d'élaboration (Composition du bain, pH ...) ces systèmes peuvent évoluer vers de la codéposition normale.

Systèmes induits : La formation de l'alliage de certains métaux, comme le molybdène et le tungstène, est possible seulement en présence d'un métal appelé « inducteur » comme le fer, le cobalt ou le nickel.

Cette classification étant basée essentiellement sur des concepts thermodynamiques, afin de rendre compte des aspects cinétiques

I.11.L'alliage Co-Ni-P

Les alliages de Co-Ni-P présentent beaucoup d'excellentes propriétés telle que la résistance à la corrosion, la ductilité, la bonne résistance mécanique, la dureté [30]. En plus pourraient également être employés en tant qu'alliage à bonne performance magnétique et de bonne forme de mémoire mous [35].

Le tableau ci-dessous montre les propriétés durevêtement cobalt, nickel, phosphore.

Revêtements	Propriété	Domaines d'application
Nickel	-Bonne tenue à la corrosion -Mauvaise tenue en frottement	-Tenue en température -Inoxydabilité
Cobalt	-Dureté élevée -Bonne résistance à l'usure -Bonne tenue à l'érosion	-Résistance à l'adhésion et au grippage
Co-P Ni-P	-une bonne résistance à l'usure --une bonne résistance à la corrosion -une dureté élevée,	-alliages sont uniquement consacrées aux applications magnétiques

Tableau I.2 : Propriétés et domaines d'applications des revêtements Co, Ni, P[36].

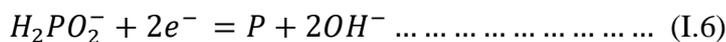
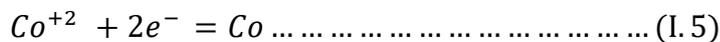
I.12.Revêtements nanocristallins Co – Ni – P électrodéposés

Les films ternaires Co – Ni – P (de 10 nm à 10 mm d'épaisseur) ont généralement été utilisés comme supports d'enregistrement magnétiques en raison de leurs propriétés magnétiques uniques. Ils sont également appliqués en tant que revêtements anticorrosion[5].

Des films de Co – Ni – P ont été produits par dépôt chimique et dépôt électrolytiqueet électrodépositionpour les substrats céramiques et polymères. En outre, ils ont la capacité

supérieure de maintenir l'uniformité d'épaisseur sur des géométries complexes. Par rapport au dépôt autocatalytique, l'électrodéposition présente des avantages tels que des coûts plus bas, des vitesses de dépôt plus rapides et des bains plus stables. Les alliages ternaires peuvent être galvanisés à partir d'un bain de sulfate [13]. d'un bain de Watts modifié [5]. d'un bain de chlorure de type Brenner, de ou d'un bain de sulfamate [12].sur des substrats de cuivre ou d'acier doux. Sodiuml'hypophosphite est la source commune de phosphore.

Le dépôt électrolytique de Co et de Ni à partir de la solution de sulfate, ainsi que le dépôt simultané de phosphore, suivent les réactions:



Un dégagement d'hydrogène simultané se produit également



l'électrodéposition du nickel et du cobalt nanocristallins comme des métaux isolés, tandis que considérait l'importance croissante de la électrodéposition des alliages Ni-Co binaires polycristallins.Revêtements en alliage Co-Ni-P à résistance améliorée à l'usure et à la corrosion pour remplacer le chrome dur.

Ces nouveaux alliages ternaires devraient combiner le pouvoir lubrifiant des revêtements de cobalt richCo-Ni et le durcissement par précipitation constaté dans les alliages Ni-P pour offrir une résistance à l'usure comparable ou supérieure au chrome dur dans certaines situations., il est important de considérer les caractéristiques fondamentales du Co-Ni-P.

Dépôts nanocristallins en détail, y compris leurs interrelations conditions de structure-propriété-placage. Ici, cette revue examine en détail la structure et la composition de la phase cristalline, puis considère l'effet des conditions de galvanoplastie sur les propriétés structurales et physiques ainsi que la résistance à la corrosion et tribologie des dépôts.

Références :

- [1] A . DJERIBA Amémoire de magister, Influence des traitements de surface sur les propriétés mécaniques, Université MENTOURI CONSTANTINE, (2007)
- [2]. I. Anoune, Mémoire Magistère, Résistance à la Corrosion des Revêtements Composites Nickel-Alumine sur Différents Substrats, , Université Hadj Lakhder Batna, (2014).
- [3] J, Benard; Michel, A ; Métallurgie Générale ; Ed. Masson ; Paris ; (1991).
- [4] DEPETRIS-WERY .M, AYEDI.H.F, «Electrodéposition de zincs alliés.» Technique de l'ingénieur. 2009.
- [5] G. STREMSDOERFER, « Procédé innovant de dépôts métalliques ou d'alliages.», Techniques de l'ingénieur (2012).
- [6] A , AYACHI. A, mémoire de magister « Etude tribologique des couches borurées soumises à des sollicitations de contact de roulement pur », de l'Université Amar Telidji de Laghouat, Soutenue en (2013).
- [7] L. Lacourcelle Rapport Co-traitant en traitements de surface. Information à l'usage du donneur d'ordre CETIM (1994)
- [8] A. Merati Thèse de Doctorat, I.N.S.A Lyon, (1994) .
- [9] M . DUPEUX, AIDE-MÉMOIRE, SCIENCE DES MATÉRIAUX, Paris: Dunod, (2004).
- [10] B. Sutter, « La corrosion manuel des traitements de surfaces Ed CETIM 139 », (1994)
- [11] R. GRAS, «Traitements et revêtements de surface à usage tribologique.» Techniques del'ingénieur,(2011).
- [12] R .LEVEQUE, «Traitement et revêtement de surface des métaux». Paris : DUNOD, (2007).
- [13] J. Bernard, A.Michel, J. Philibert, J.Talbot, Métallurgie générale, 2ème Edition, Masson, Paris, (1991)
- [14] Benard , J ; Michel, A ; Métallurgie Générale ; Ed. Masson ; Paris ; (1991).
- [15] W. Blum, Trans. Am. Electrochem. Soc. 40 (1921)
- [16] A. Brenner. «Electrodeposition of Alloys, Principe and Practice», Volume II (1963)
- [17] U. Cohen, F. B. Koch, R. Sard, J. Electrochem. Soc. 130 (1987) 10.

- [18] S.TEBBAKH ;Thèse Doctorat ,« Effets de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Coobtenues par électrodéposition» ; Université FERHAT ABBAS-SETIF1, (2016).
- [19] S.AOUNALLAH ; Mémoire de magister, Caractérisation Tribologique de deux revêtements : acier inoxydable et alumine sur substrat d'aluminium obtenu par plasma ; Mécanique Appliqué ; Université Ferhatabbas-setif ; 2009.
- [20] A. J. Bard, L. R. Faulkner, «Électrochimie Principes, Méthodes et applications», Edt. Masson, Paris (1983).
- [21] Techniques de l'Ingénieur [P2 126-2].
- [22]. A. Mekkaoui, Mémoire Master ,Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés ParVoie Electrochimique, Université Mohamed Khider Biskra, (2013).
- [23] J. Bockris, B.E. Conway, Electrochimica Acta, 3 (1961).
- [24] J. Mallet, Thèse de Doctorat, Université de Reims,(2004).
- [25]B.BOUZIDI,Mémoire de Magister , dépôt par «électrodéposition et caractérisation de matériaux destines a la fabrication de cellules photovoltaïques a base de couches minces», INSTITUT d'Optique et de Mécanique de Précision, de l'Université FERHAT ABBAS-SETIF.
- [26]A .GODON, Thèse Doctorat,Relations structure/composition/propriétés de revêtements «électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique», Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac,(2010).
- [27]H .MARMI, Mémoire de Magister,«Élaboration et Caractérisation des Dépôts Composites Ni-Co par Voie Electrolytique«; Université Mohamed Khider – BISKRA, P, (2008).
- [28] T. Bourkar,« Electrodéposition of Nickel Composite Coatings», Mémoire Master, Université Mumbai,(2010).
- [29] P. Pollet ; Usinabilité en Fraisage d'un acier 42CrMo4 traité calcium ; mémoire de PFE, ENSAM de Metz ; (2000).
- [30]M.R.Khelladi ,Thèse Doctorat«étude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur»; Université Ferhat Abbas-Sétif,(2012).
- [31] J. GEORGES ; Frottement, usure, et lubrification : La tribologie ou science des surfaces ; Editions EYROLLES. ; Paris. (2000), P440.

[32] A. Brenner, «Electrodeposition of alloys: principles and practice», Academic Press, (1963).

[33] J. GEORGES ; Frottement, Usure, et lubrification : La tribologie ou science des surfaces ; Editions EYROLLES. ; Paris. (2000)

[34] M.MARMI ,Mémoire de Magéster «Élaboration et Caractérisation des Dépôts Composites Ni-Co par VoieElectrolytique» ; faculté des sciences et sciences de l'ingénieur .

Chapitre II

Technique et expérimentale

Le dépôt élaboré dans l'ensemble de nos tests est un dépôt composite Co–Ni–P sur un substrat d'acier XC48. Les éléments Ni, Co appartiennent au même groupe de la classification périodique (Métal de transition) contrairement à la classification du phosphore (Non-métaux), ce qui leur confère des propriétés voisines; cela permet de les Co-déposer dans un électrolyte de sels simples [1]. La caractérisation mécanique, physique et chimique respectivement des dépôts obtenus a été étudiée: la dureté par la duromètre, mesure d'épaisseur par le profilmètre, la résistance à la corrosion par Tafel, et la structure morphologique, (AFM, MEB).

II.1. Les substrats (Aciers)

L'acier est un alliage de fer contenant moins de 2 % de carbone. Il peut être répertorié selon cette teneur en carbone qui fixe son niveau de dureté maximale à l'état trempé. Un acier de haute teneur en carbone sera employé pour sa grande dureté alors qu'un acier de teneur plus faible est moins dur et plus malléable. Il contient généralement de petites quantités d'autres éléments que le fer et le carbone, incorporés, volontairement ou non, au cours de son élaboration. On peut également y ajouter des quantités plus importantes d'éléments d'alliage ; il est considéré alors comme un acier allié. L'acier utilisé sur lequel est effectué le dépôt est le XC48.

II.2 Préparation des substrats et de la solution

Dans ce travail, nous utilisons l'acier XC48 dont sa composition chimique est comme suit :

C	S	Mn	P	Si
0.50 – 0.52	0.035	0.50 – 0.80	0.035	0.40

Tableau II-1: Composition chimique de l'acier XC48.

Utilisée en mécanique générale par sa bonne usinabilité et ses caractéristiques mécaniques (dureté, élastique ...). Pièces soumises aux chocs et nécessitant une bonne résistance : axes, engrenages, vis sans fin, paliers, pignons, forge (leviers, arbres).

II.3. Protocole utilisé:

Une procédure d'élaboration des revêtements a été mise en place, décrite par les étapes suivantes :

- 1-Préparation des échantillons
- 2-Préparation du bain.
- 3-Préparation du montage.

4-Elaboration du revêtement.

II.3.1. Préparation des échantillons :

Le but de cette étape est d'éliminer tous les corps étrangers qui peuvent recouvrir (solides ou liquides) les échantillons et aussi de dissoudre ou de détacher les composés chimiques présents (couches d'oxydes ou autres composés du métal). Les techniques mises en œuvre en préparation sont le découpage, la rectification, le polissage et le nettoyage par l'éthanol et l'eau distillée.

II.3.1.1. Découpage:

A partir d'une barre en acier XC48 de forme rectangulaire, sont découpés des échantillons de formes rectangulaire de dimensions 100x10x5mm à l'aide d'une scie électrique :



Figure II.1 : Procédure de découpage

II.3.1.2. Rectification :

La rectification d'une pièce mécanique est une opération destinée à améliorer son état de surface.



Figure II.2 : Procédure de rectification

L'Objectif de cette opération pour rapprocher la surface d'une forme parfaite et d'avoir une planéité acceptable.



Figure II.3 : La Pièce après la rectification

Les pièces découpés ont subit une rectification des deux faces de chaque pièce en réduisant l'épaisseur de 5 à 3 mm, à l'aide d'une rectifieuse

Après cette étape, chaque pièce a été coupée en petit échantillons de 20x10x3 mm comme le montre la figure.II.4



Figure II.4 : L'échantillon

II.3.1.3. Polissage mécanique :

Le polissage mécanique a pour but d'égaliser les irrégularités de surface du métal. L'opération de polissage se déroule en deux étapes :

- La première étape consiste à polir grossièrement la surface avec des abrasifs (granulométrie comprise entre 500 et 1000).
- La seconde étape est un travail de finition avec un abrasif fin (la granulométrie comprise entre 1200 et 5000).

Le brunissage a pour but de :

- ✓ rendre la surface du métal brillante.
- ✓ améliorer l'état de surface.
- ✓ réduire la rugosité de la surface.

Améliorer leurs propriétés mécaniques : frottement, résistance à l'usure, résistance à la corrosion

Donc Après la rectification et le découpage les substrats sont polis mécaniquement par la polisseuse mécanique demarqueMecatech 234 TC10 avec l'utilisation des papiers abrasifs en carbure de silicium (500, 800,1200, 2000 et 5000). Pendant l'opération de polissage mécanique on a utilisé de l'eau comme refroidisseur et pour le dégagement des débris Figure II.5.



Figure II.5 : Polisseuse mécanique demarqueMecatech 234 TC10.

Une fois que l'opération de polissage est achevée, les échantillons sont nettoyés par l'eau distillée puis séchés par un séchoir à l'air libre. **FigureII.6.**

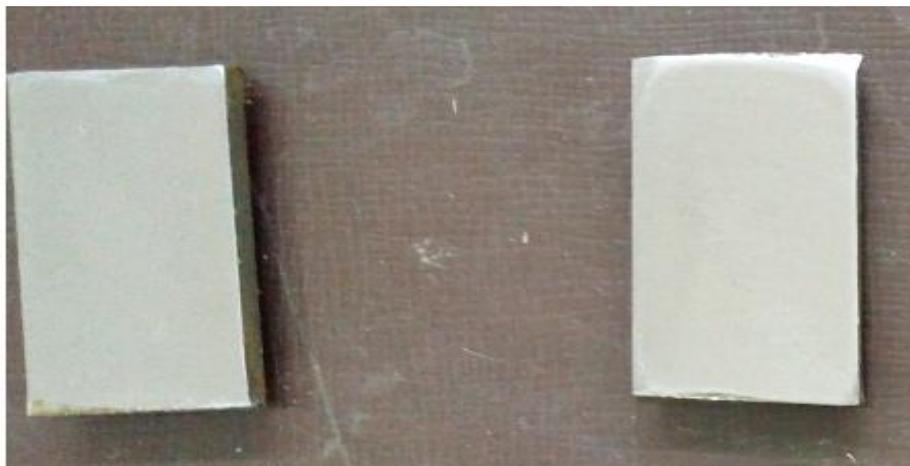


Figure II.6 : L'état final de polissage.

II.3.2.Préparation du bain :

On commence par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos dépôts : les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse, les électrodes, les cellules électrochimiques et le montage électrochimique.

II .3.2.1 Produits chimiques:

Les produits chimiques utilisés : sulfate de cobalt CoSO_4 , Sulfate de nickel, NiSO_4 , Sulfate de sodium Na_2SO_4 .

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi d'une capacité de 75 ml munie d'un couvercle de quatre orifices, un orifice pour le barbotage de l'azote pour désaérer la solution. Les trois autres orifices permettent l'entrée des électrodes nécessaires (**Fig.II.7**):

1-L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine (Pt) pure à 99,99% et d'une surface de 4mm^2 .

2-L'électrode de travail (ET) c'est un support du substrat (acier).

3-L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (Ag/AgCl)

4-la cellule

Ces électrodes sont connectées à un générateur de tension. Les électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse (bain sulfate de Co-Ni-P).



Figure II.7: Cellule électrochimique.

Le montage utilisé lors de l'électrodéposition de nos dépôts ont été réalisées à l'aide d'un piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster, prédestiné pour commander le potentiostat précité. Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.est montré sur la figure **II.8**.

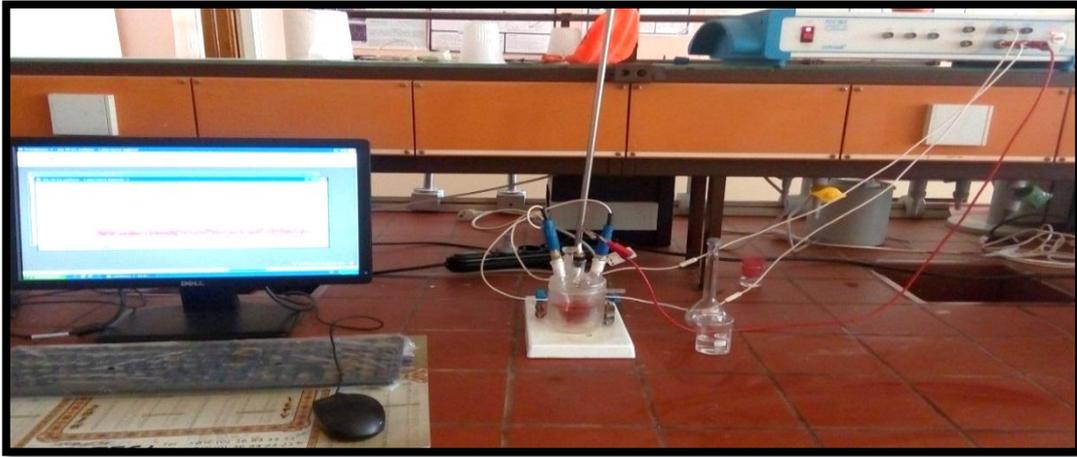


Figure II.8: Montage expérimentale.

II.4. Caractérisation des dépôts

II.4.1. Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur des revêtements est une caractéristique essentielle lorsque le but recherché est la protection contre la corrosion. Très souvent, l'épaisseur du revêtement détermine le coût de l'opération. Le profilomètre est une technique qui nous permet de mesurer l'épaisseur. [2]

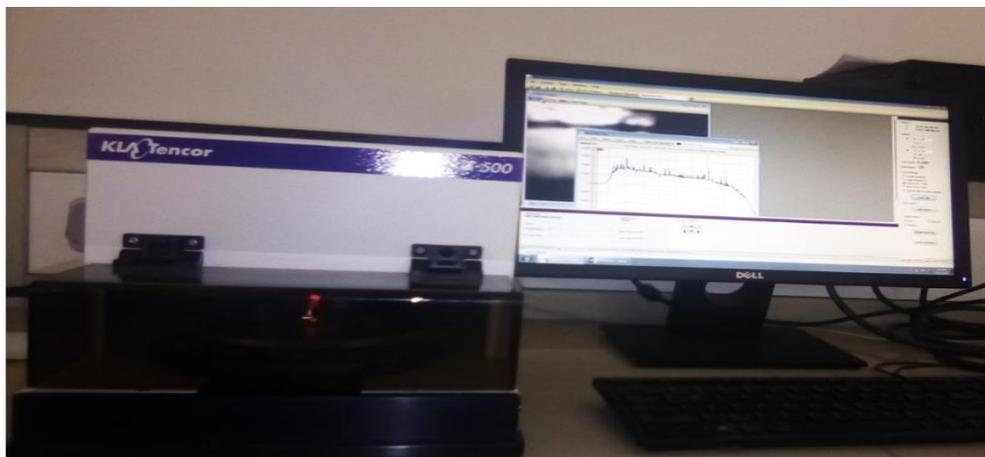


Figure II.9: Profilomètre de type KLA Tencor D-500

La mesure de l'épaisseur à l'aide d'un profilomètre de type KLA Tencor D-500 consiste à déplacer horizontalement un stylet de pointe de diamant le long de l'échantillon analysé, ce balayage permet l'enregistrement du profil de la surface. La mesure de l'épaisseur par cette méthode nécessite la réalisation d'une marche sur l'échantillon, entre une zone recouverte et une autre non recouverte.).

II.4.2 .Fluorescence des rayons X, analyse XRF

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructrice qui sert à quantifier la composition élémentaire dans les échantillons analysés. On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées. Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers, ceux de faible numéro atomique comme l'hydrogène (H) et le lithium (Li). Et pour ce qui est des éléments chimiques comme le béryllium (Be), le bore (B), le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O) et le fluor (F), la mesure est délicate.

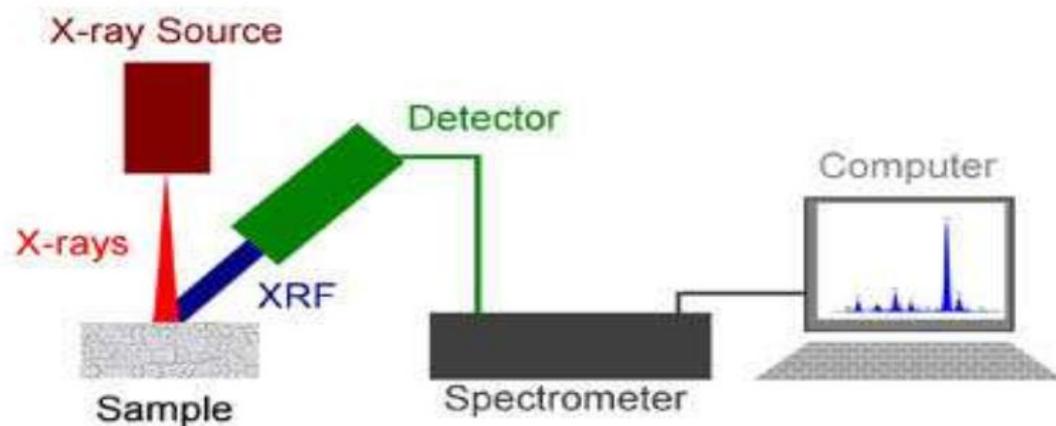


Figure II.10: Principe de fluorescence des rayons X

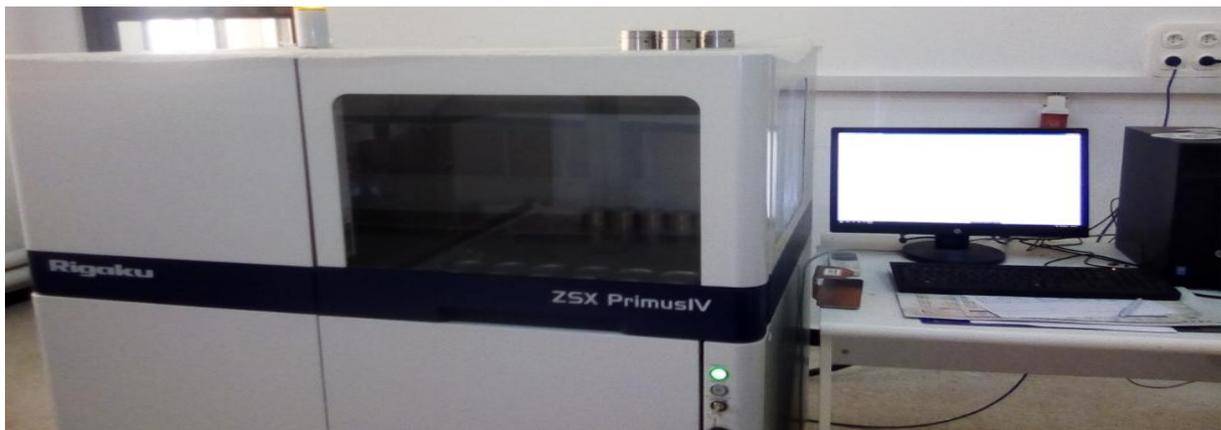


Figure II.11: Fluorescence des rayons X

- Identification élémentaire des solides inconnus, des liquides inconnus et des poudres inconnues.
- Identification des alliages métalliques.

- Sans effets destructeurs.
- Analyse de substrats entiers (jusqu'à 300 mm) ainsi que de morceaux de substrat et de petits échantillons.
- Pas d'exigences (ou exigences minimales) de préparation des échantillons.
- Peut analyser de petites zones, jusqu'à 100-150 μm .
- Peut analyser des solides et aussi des liquides.
- Profondeur d'échantillonnage atteignant 10 μm .

II. 4 .3 Caractérisation morphologique Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant de visualiser le relief d'un échantillon, donne des images avec une topographie des surfaces de résolution atomique ou proche de la résolution atomique, en étant capables de quantifier la rugosité de la surface des échantillons jusqu'à l'échelle de l'angström. En plus de présenter une image des surfaces, l'AFM peut aussi donner des mesures quantitatives de la taille des éléments, comme les hauteurs des marches, et d'autres dimensions.

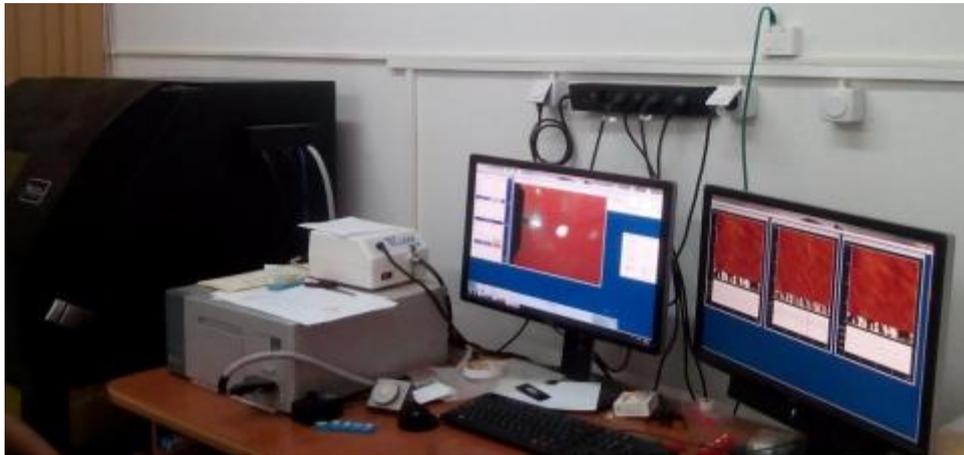


Figure II.12. Microscope à force atomique de type ASYLUM RESEARCH MFP-3D

Est basé sur la mesure de force d'interaction entre une pointe fixée à l'extrémité d'un micro-levier et la surface étudiée. La pointe balaye la surface et les forces d'interaction modifient la flexion du micro-levier. Pratiquement, on mesure la réflexion d'un laser sur la pointe pour déterminer la flexion et donc les forces d'interactions. Un asservissement (capteur) piézo-électrique permet d'éloigner ou de rapprocher la surface de la pointe de stylet pour contrôler la force exercée par la pointe sur l'échantillon, et donc d'imaginer la topographie de la surface et l'image obtenue est caractérisée par :

- Imagerie topographique à trois dimensions des surfaces dont, la rugosité de la surface, la taille du grain, la hauteur des marches.
- Imagerie d'autres caractéristiques des échantillons, dont le champ magnétique, la capacité, le frottement et la phase.

Pointe de forte d'AFM

- Quantifier la rugosité de la surface.
- Analyse de substrats entiers (jusqu'à 300 mm)
- .Résolution spatiale élevée Imagerie des échantillons conducteurs et isolants.

II.4.4.caractérisation mécanique

II.4.4.1.Micro-duromètre



Figure II.13 : Duromètre de type TUKON 2500

Le pénétrateur est appliqué une force pendant un temps donné sur la surface d'un échantillon. Au bout de cette période le pénétrateur est retiré, laissant une empreinte. A l'aide de cette empreinte la diagonale moyenne est obtenue grâce à l'empreinte laissée par les deux diagonales, figure II.14. De plus, la valeur de lamicro dreté pour chaque échantillon correspond à une moyenne réalisée sur dix pointés.).

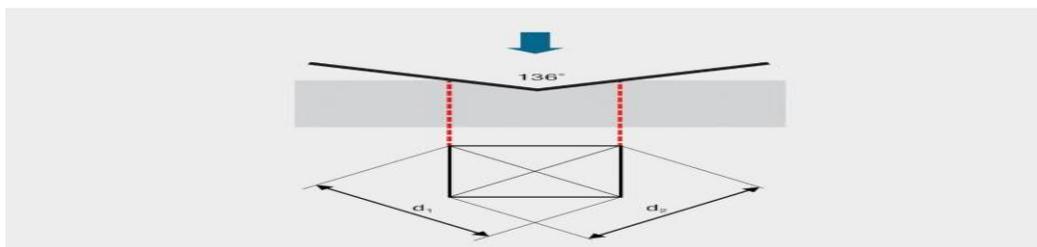


Figure II.13: Exemple d'essai de microduretéVickers $d_{moy} = d_1 + d_2 / 2$

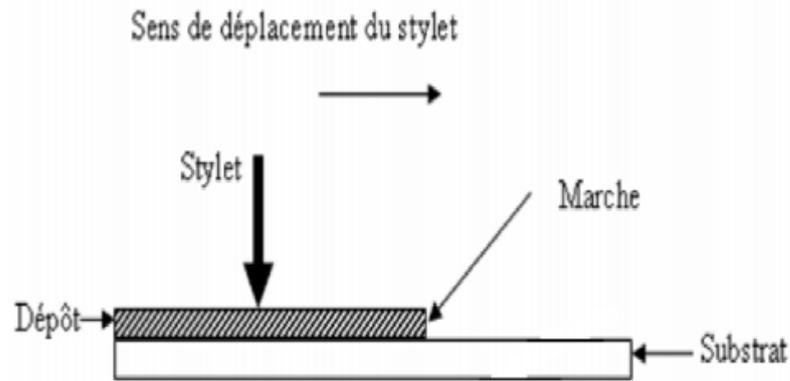


Figure II.14. Principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre [4].

II.4.5. Caractérisation chimique [3]

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la résistance à la corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i = f(E)$ de Butler-Volmer. Le système de corrosion est représenté par les réactions simultanées :



et

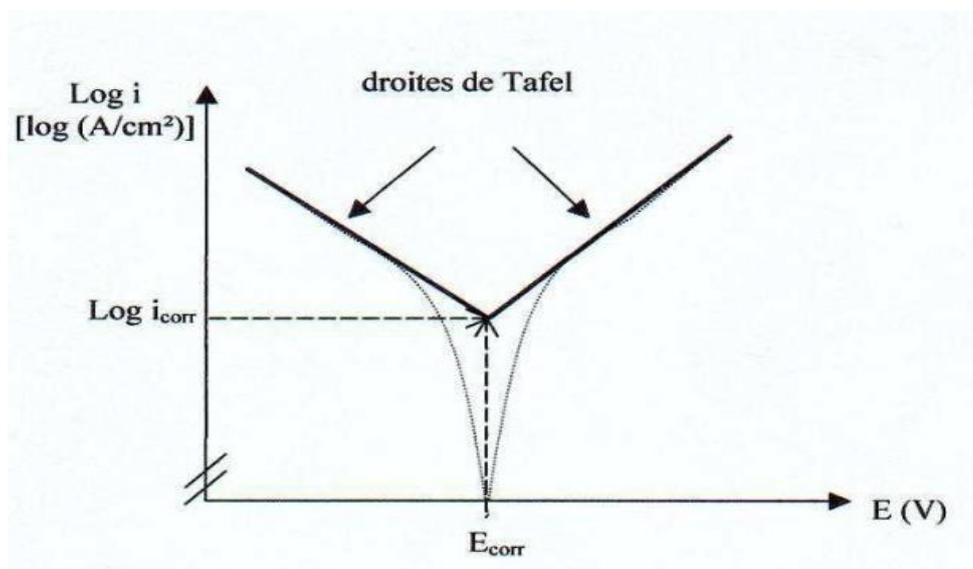


Figure II. 15: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i$ (densité de courant) = $f(E)$ (Figure II. 15), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A.cm^2) [4].

Références

[1] R.MARMI, mémoire de magister« Élaboration et Caractérisation des Dépôts Composites Ni-Co par VoieElectrolytique»; université Mohamed Khider – BISKRA, P,(2008).

[2] A, Derbali, These de Doctorat, L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétésdes couches minces d'oxyde de zinc (ZnO), Université Mohammed Khaidher, Biskra, (2011).

[3] J. Muller, Thèse de Doctorat, Université Paris, (2010)

[4] L. Jaubert, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France, (2004)

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Conditions d'élaboration des revêtements

Après le traitement des substrats motionné dans le chapitre II nous avons procédé à la déposition électrochimiques des alliages Ni-Co-P .

La préparation d'un alliage par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres tels que la nature de substrat qui constitue l'électrode de travail, le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques à déposer, la concentration totale des ions dans le bain électrolytique, le pH du milieu, et le potentiel appliquée. Dans l'élaboration de nos échantillons nous avons suivi les conditions présentées dans le tableau suivant :

Bains	Bain A			Bain B			Conditions d'élaboration
	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	CB ₃	
Potential appliqué	1,1	1,25	1,4	1,1	1,25	1,4	- Temps de déposition t= 15 min
Composition							- pH de Solution ≈ 4
NiSO ₄	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
CoSO ₄	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
NaH ₂ PO ₂	0,05	0,05	0,05	0.1	0.1	0.1	
Na ₂ SO ₄	1	1	1	1	1	1	
H ₃ BO ₃	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	

Tableau III.1 : Conditions d'élaboration des revêtements Co-Ni-P

III.2. Caractérisation des revêtements électrodeposés :

III.2.1. Mesure de l'épaisseur

La mesure des épaisseurs des dépôts a été effectuée par un profilomètre (kLA Tencor D500), Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau **III.2** et la figure (*Fig.III.1*) suivantes :

Echantillon	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	CB ₃
Epaisseur (nm)	4400	2980	6431	2933	4636	4370

Tableau III.2 : Tableau représente les épaisseurs des échantillons.

Les valeurs de ce tableau montre clairement que les conditions opératoires (variation de potentiel et de différente concentration), optimisées durant l'étude électrochimique,

ont permis d'obtenir des films minces de Co-Ni-P homogènes en épaisseurs (de l'ordre de μm) sur le substrat d'acier XC48.

III.2.2. Analyse élémentaire par Fluorescence des rayons X, analyse XRF

Afin de connaître la composition des revêtements, nos échantillons ont été analysés par la Fluorescence à rayon X (XRF). La composition élémentaire de chaque est présentée dans le tableau III.3

	Co (% AT)	Ni (% AT)	P (% AT)
A₁	74,1	5,6	20,3
A₂	74,1	8,4	17,5
A₃	74,1	12,8	13,1
B₁	68,8	16,1	15,1
B₂	64,4	22,3	13,3
B₃	62,8	25,3	11,9

Tableau.III.3. La composition chimique des revêtements de chaque échantillon (%)

Les résultats du tableau III.3 montrent bien que les dépôts contiennent du cobalt en grand pourcentage pour les deux séries d'échantillons tandis que la teneur en Ni ou P dépend du potentiel appliqué où lorsque ce dernier est plus négatif la quantité de Ni dans le dépôt augmente et la quantité de P diminue [1,2].

III.2.3. caractérisations morphologique par Microscope à force atomique (AFM) :

Les deux figures suivantes représentent des images AFM en 2D et 3D de la topographie des surfaces des dépôts en fonction du potentiel appliqué -1.1, -1.25 et -1.4V/ECS

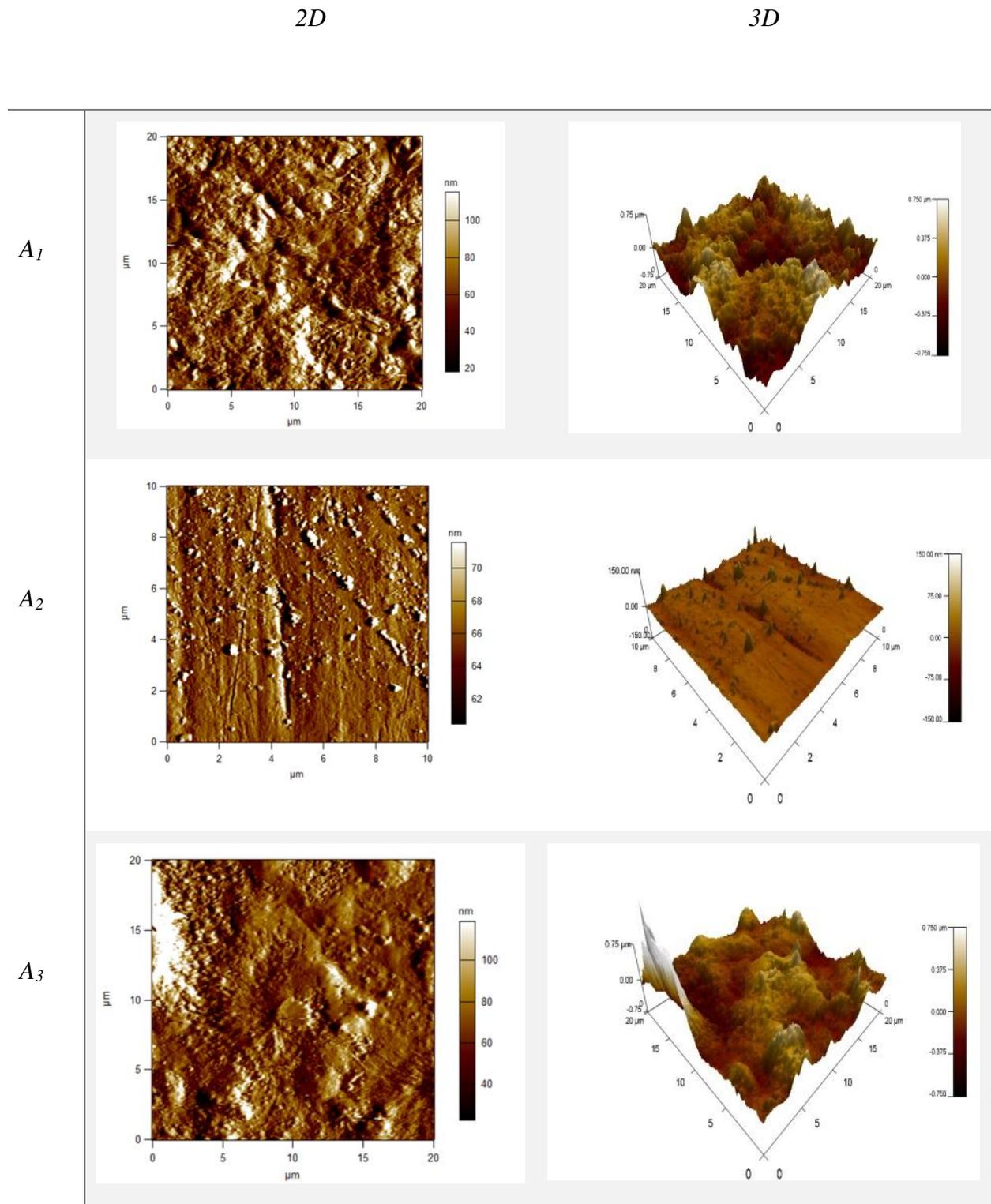


Figure III.1 : Images AFM en 2D et 3D des échantillons de bain A

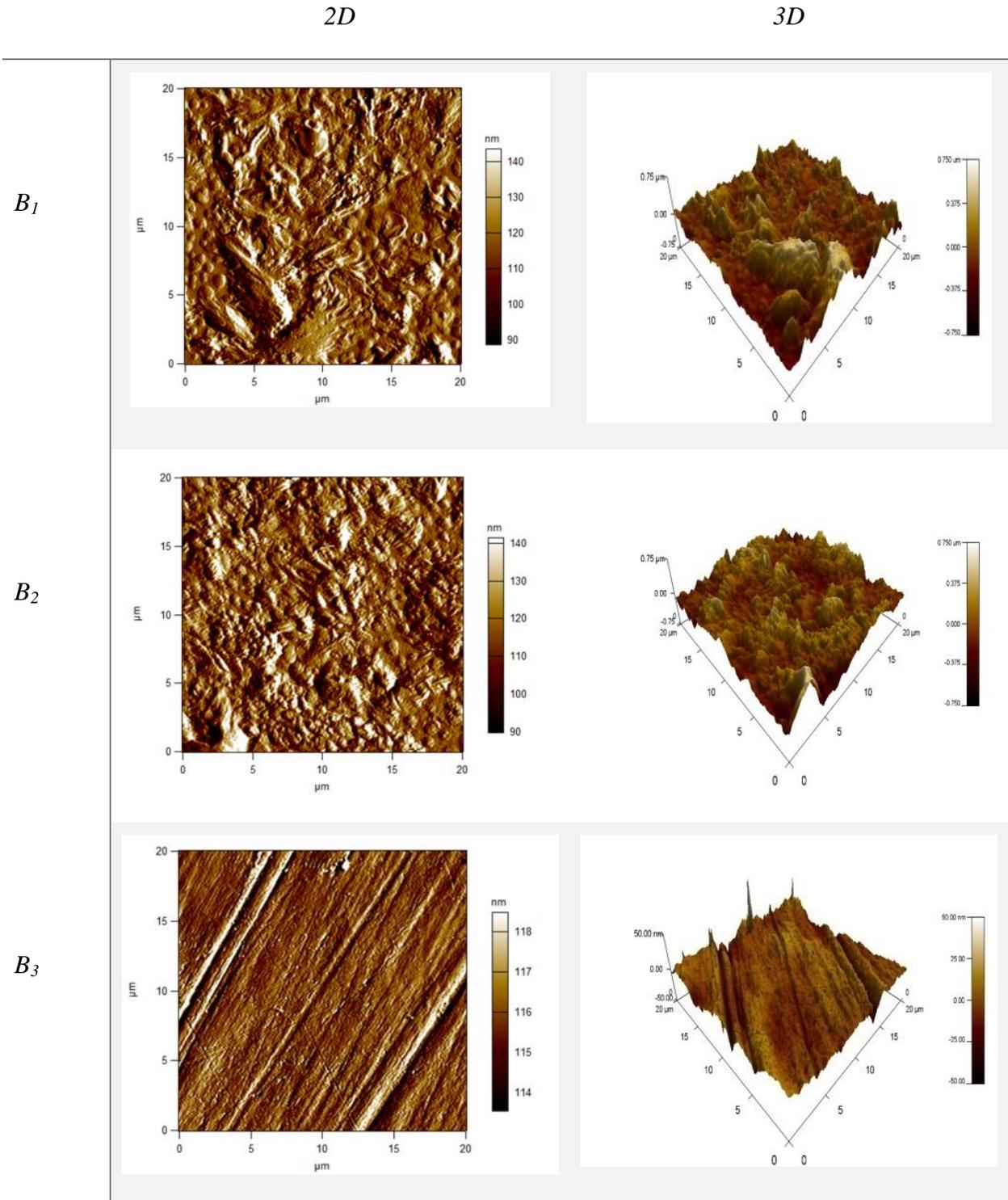


Figure III.2 : Images AFM en 2D et 3D déchantions de bain B

L'ensemble des images des Figures III.1 et III.2 indiquent une morphologie similaire avec des grains non homogènes, et d'ordre nanométrique, distribués de façon aléatoire sur la surface du substrat. La surface de dépôt est caractérisée par une structure granulaire irrégulière et recouvre la totalité de la surface du substrat. Egalement, les grains obtenus deviennent de plus en plus fins en appliquant un potentiel plus négatif [3].

III.2.4 Caractérisation mécanique

III.2.4.1 Essais de dureté

La dureté est la résistance qu'oppose un matériau à sa pénétration par un autre corps plus dure que lui. L'essai consiste à enfoncer un pénétrateur dans le métal à tester. La charge est constante et on mesure la dimension de l'empreinte. Celle-ci est d'autant plus grande que le matériau est plus mou.

Pour la détermination de la dureté de chaque échantillon, on a procédé à la mesure de la dureté de la partie non déposée (nu) ainsi que celle de la partie déposée. La technique utilisée est celle de la mesure de la dureté VICKERS : Les résultats obtenus sont représentés respectivement dans les figures suivantes **Figure III.3**

Les paramètres de mesures sont comme suit :

- Type de dureté : dureté Martens.
- Point de charge : 1N.
- Temps d'attente sur point de charge : 15s.
- Vitesse du point de contact : 0.5mm/min.
- Vitesse de charge : 0.5mm/min.
- Vitesse de décharge : 0.1mm/min.

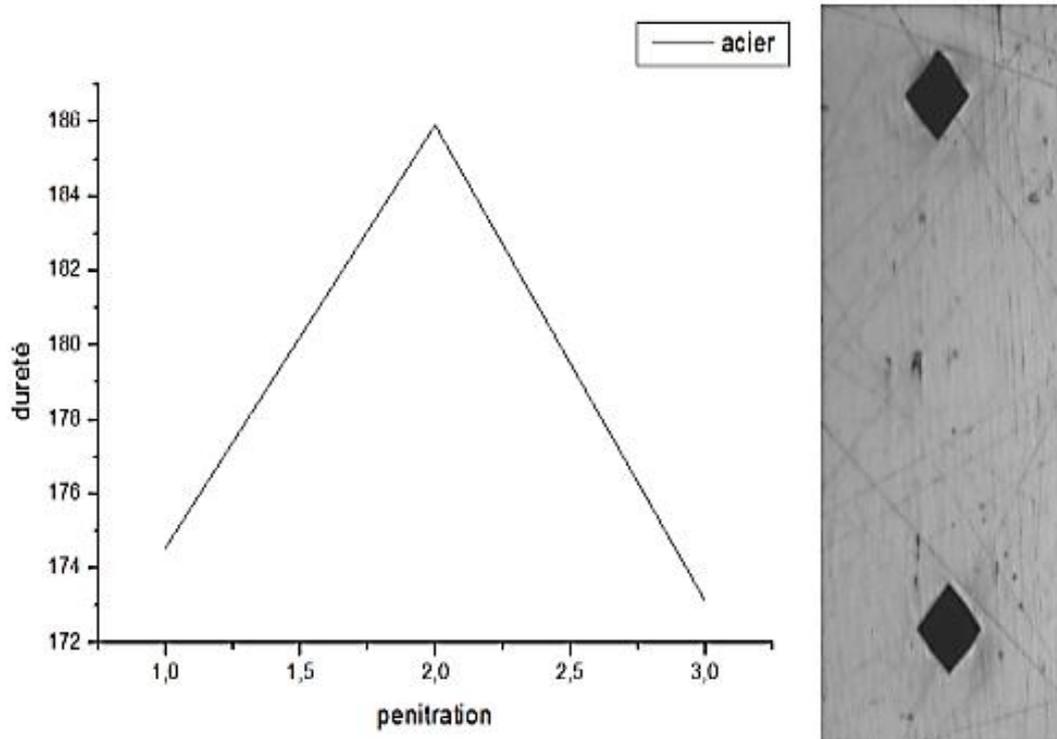


Figure.III.3: La dureté en fonction de la pénétration de 1N sur la surface d'acier avant déposition (on trois pointe) et l'image des empreintes.

III.2.4.2 Mesure de la microdureté :

Dans cette partie on va caractériser les revêtements en mesurant leurs micro-duretés. Pour cela, on a utilisé des essais de pénétration. Ces essais ont l'avantage d'être plus simples à réaliser et de donner des résultats reproductibles. Réalisés sous très faible charge, les essais de micro-dureté permettent des mesures très localisées. La microdureté des dépôts est déterminée par l'utilisation d'un micro-indenter Vickers de type Tukon 2500, sous une charge de 20 g (0.02Kg.f) pendant un temps de maintien de 15 s, 5 mesures pour chaque échantillon sont réalisés dans des endroits différents sur chaque revêtement.

Les résultats obtenus par mesure de la microdureté VICKERS sont représentés dans les figures suivantes Figure III.4 et II.5.

Pour observer le changement de la dureté et la microdureté, nous avons effectuée sur les deux parties séparées du même acier des mesures de dureté et la microdureté ou on a puis la moyenne de la partie revêtu et la partie non revêtu

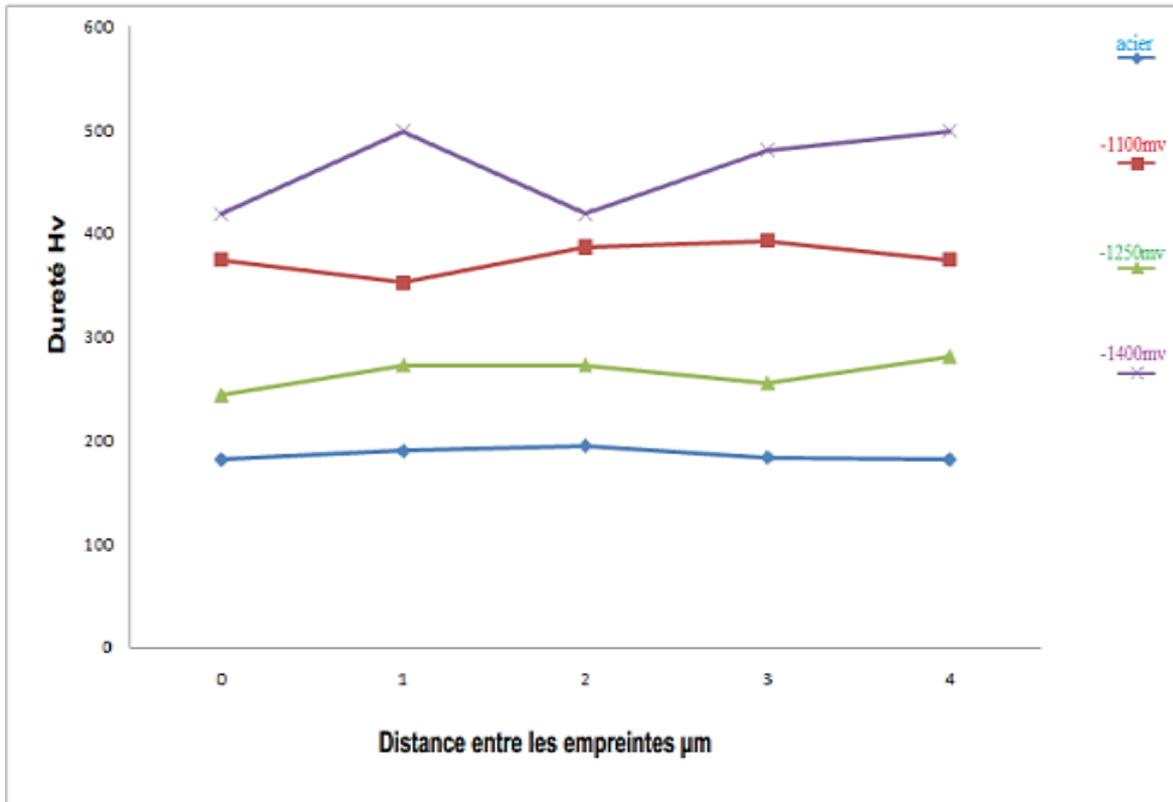


Figure III.4 : Microdureté des dépôts élaborés à partir de Bain A

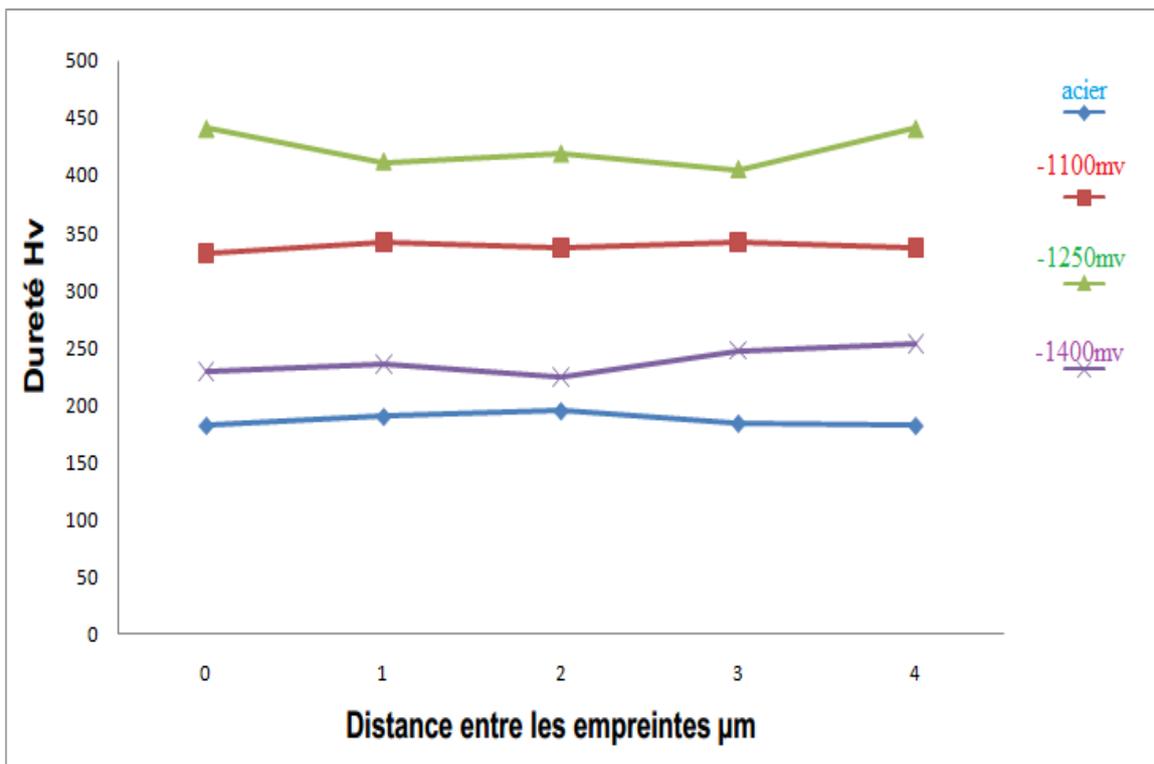


Figure III.5 : Microdureté des dépôts élaborés à partir de Bain B

Les deux tableaux suivant représentent la moyenne de la dureté et la microdureté de chaque échantillon :

Acier	Acier nu	I1	I2	I3	II1	II2	II3
Moyenne(Hv)	187	237	255	295	226	264	199

Tableau III.4 : La dureté moyenne des échantillons.

Acier	Acier nu	I1	I2	I3	II1	II2	II3
Moyenne (Hv)	187	377	265	403	338	424	238

Tableau III.5 : La microdureté moyenne des échantillons.

Ces derniers résultats de la dureté et la microdureté mesurées montrent bien que les dépôts sont très durs par rapport à la à la partie nue du substrat[4].

III.2.5 Teste de corrosion

Pour étudier la résistance à la corrosion de nos échantillons, nous avons tracé les courbes de la polarisation de l'acier avant et après le revêtement par l'alliage Co-Ni-P en immergeant le substrat dans une cellule électrochimique contenant 0.5M de HCl et pendant une durée de 30 min. Les résultats obtenus sont représentés sous la forme des courbes de Tafel et elles sont représentées dans la figure III.6.

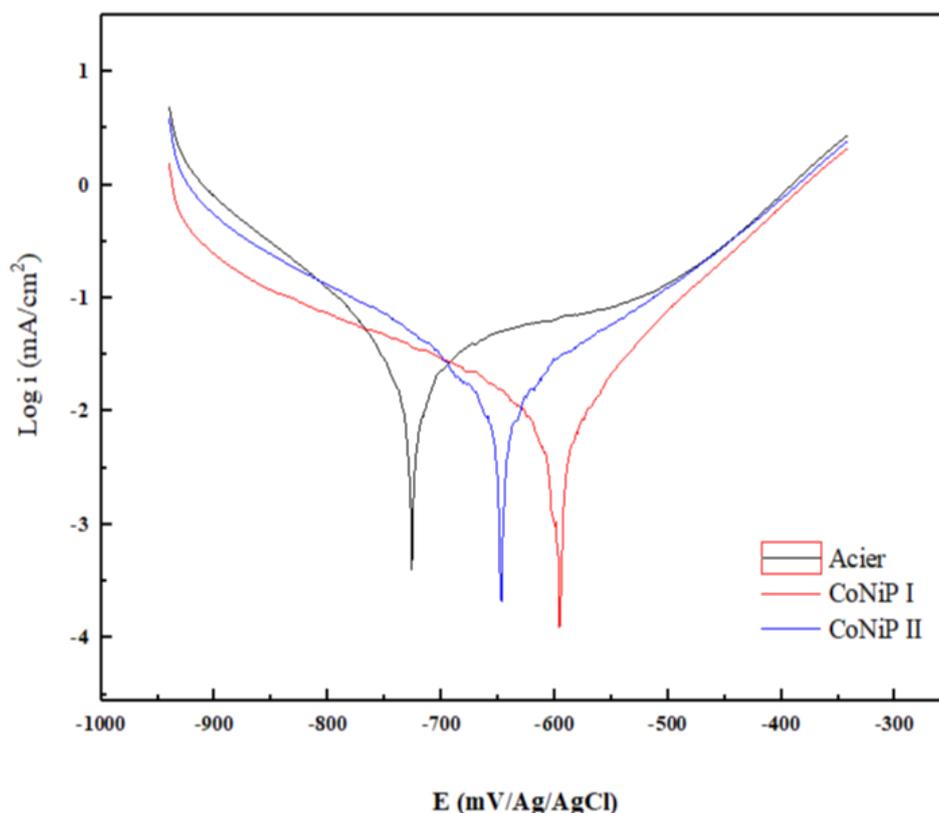


Figure III.5 : Courbes de Tafel de trois échantillons (substrat, A₁ et B₁) immergés dans une solution acide de HCl 0.5 mol/l pendant 30 min.

	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(mA/cm^2)$	$R_p(kohm.cm^2)$
<i>Acier nu</i>	-726.4	0.0335	1.14
<i>A₁</i>	-597.2	0.0052	6.67
<i>B₁</i>	-646.6	0.0094	1.93

Tableau III.10 : Potentiels et courants de corrosion et la résistance de polarisation des trois échantillons.

Les courbes de la figure III.5 qui représentent l'évolution de la densité du courant en fonction du potentiel, montrent que l'acier nu se corrodé de plus en plus par rapport à A₁ et ce B₁ pour la même durée de temps d'immersion des 3 échantillons dans le bain acide HCl de concentration 0.5 mol/l, ceci est traduit par le déplacement du potentiel de corrosion des échantillons A₁ et B₁ vers des valeurs plus positives par rapport à celui du substrat [5,6].

Références

- [1] V. A. Kukareko, Phys. Met. Metallogr., vol. 116, no. 11, (2015).
- [2] C. Ma, S. Wang, F.C. Walsh, C. Ma, S. Wang, F.C. Walsh. 2967, (2016).
- [3] T. Watanaba, « Nano-plating : microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure ». Elsevier, (2004).
- [4] U. Holzwarth, N. Gibson, Nat. Nanotechnol. 6 (2011).
- [5] A.E. Fetohi, R.M. Abdel Hameed, K.M. El-Khatib, E.R. Souaya, Int.j. Hydrogen Energy. 37 (2012).
- [6] S. Hassani, K. Raeissi, M. Azzi, D. Li, M. A. Golozar, Corros. Sci., vol. 51, no. 8, (2009)

Conclusion

Conclusion

L'objectif de notre travail est d'utiliser l'électrodéposition pour l'élaboration des alliages Co-Ni-P déposés sur un acier afin d'augmenter la résistance mécanique et chimique.

Les résultats obtenus après cette étude sont comme suit :

- L'analyse élémentaire de revêtement Co-Ni-P par fluorescence de rayon X (FRX) montrent bien que les dépôts contiennent du cobalt en grand pourcentage tandis que la teneur en Ni ou P dépend de potentiel appliqué où lorsque ce dernier est plus négatif la quantité de Ni dans le dépôt augmente et la quantité de P diminue.
- La surface de dépôt est caractérisée par une structure granulaire irrégulière et recouvre la totalité de la surface du substrat. Également, les grains obtenus deviennent de plus en plus fins en appliquant un potentiel plus négatif.
- Les mesures de la dureté et la microdureté VICKERS sur le revêtement de l'alliage Co-Ni-P électrodéposés sur l'acier montrent bien que les dépôts sont très durs par rapport à la partie nue du substrat.
- D'après le teste de corrosion les dépôts Co-Ni-P présentent une meilleur résistance à la corrosion par rapport à l'acier.

Ce travail a bien montré que l'électrodéposition est une technique prometteuse pour produire des revêtements de Co-Ni-P très efficace dans la lutte contre l'usure et la corrosion.