

République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA-01-



Département Génie Mécanique

Mémoire de Fin d'Etude Pour L'obtention du Diplôme

MASTER en Génie Mécanique

Option :Matériaux des surfaces

**Etude comparative des
revêtements composites Ni-Wc-Co**

Réalisée Par :

DERRADJI SARA

Promotrice:

Mme.HAMACHE

JURY :

- Dr.NABACHA
- Mme.TAHER CHAUCHE
- Mr.DJGHDJOUGH

Blida 2018



Remerciement

Tout d'abord, je remercie ALLAH, notre créateur de m'avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.

Je voudrais remercier ma famille pour tous les soutiens moral et matériel apporté pendant ces années d'étude - jusqu'ici.

Je tiens à remercier particulièrement Mme O. Hannache , pour la qualité de son encadrement, pour toutes les connaissances scientifiques, pour m'avait guidé et encouragé pour réaliser ce travail.

Je remercie Monsieur N .Bacha pour l'attention qu'il a manifesté à ce travail et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je témoigne également ma reconnaissance Mme. TaherChaouche et Monsieur Djeghdjough, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements tous les ingénieurs de labo de chimie pour leurs aides dans mon travail expérimental.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de saaddahleb de Blida et tous mes enseignants durant les années des études.

Métallurgie et je remercie évidemment toutes mes amies, qu'ils comptent beaucoup pour moi... Leurs encouragements pendant mon parcours d'études.

Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières :

Résumé	1
Abstract.....	1
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I Généralités la corrosion et l'usure.....	1
I.1. Introduction	1
I.2. Définition	1
I.3. Processus de la corrosion.....	1
I.3.1. Corrosion chimique	2
I.3.2. Corrosion bactérienne.....	2
I.3.3. Corrosion électrochimique	2
I.4. Corrosion électrochimique.....	2
I.4.1 Nature électrochimique de la corrosion	2
I.4.2. Aspects thermodynamiques des réactions de corrosion.....	4
I.4.3. Potentiel d'équilibre	4
I.4.4. Echelle des Potentiels standards d'électrodes (Potentiel de référence)	5
I.4.5. Potentiel de corrosion (dissolution)	5
I.5. Cinétique électrochimique	7
I.5.1. Vitesse de corrosion.....	7
I.5.2. Phénomène de polarisation	8
I.5.3. Droites de Tafel	9
I.6. Morphologies de corrosion	Error! Bookmark not defined.
I.7. Essais de corrosion	Error! Bookmark not defined.
I.7.1. Méthodes électrochimiques.....	Error! Bookmark not defined.
I.7.1.1. Méthode stationnaire : Méthode potentiodynamique.....	Error! Bookmark not defined.
I.8. Moyens de Protection contre la corrosion	Error! Bookmark not defined.
I.8.1. Protection par revêtements	16
I.8.1.1. Revêtements métalliques.....	16
I.9. Généralité sur l'usure:	18
I.9.1 définition du l'usure :	18
I.9.2. Types d'usures mécaniques.....	18
I.9.3. Causes	18
I.9.4. Effets.....	18
I.9.5. Principaux mécanismes d'usure des surfaces.....	19
I.10. Phénomène d'usure par érosion	Error! Bookmark not defined.
I.10.1 Définition :	Error! Bookmark not defined.
I.10.2. Description du phénomène d'érosion :	Error! Bookmark not defined.
I.10.3. Différents types d'érosion :	Error! Bookmark not defined.

Conclusion	Error! Bookmark not defined.
CHAPITRE2:Procédé D'électrodéposition et Préparation de surface	25
II.1. Introduction	2Error! Bookmark not defined.
II.2. L'électrodéposition	2Error! Bookmark not defined.
II.2.1 Définition.....	2Error! Bookmark not defined.
II.2.2. Principe d'électrodéposition :	2Error! Bookmark not defined.
II.3.FACTEURS D'UN DEPOTELECTROLYTIQUE	2Error! Bookmark not defined.
II.3.1 Température	2Error! Bookmark not defined.
II.3.2.Agitation de l'électrolyte	2Error! Bookmark not defined.
II.3.3.pH du bain.....	2Error! Bookmark not defined.
II.3.4.La densité de courant.....	2Error! Bookmark not defined.
II.3.5.Conductibilité de l'électrolyte.....	2Error! Bookmark not defined.
II.3.6.Nature de l'électrolyte	2Error! Bookmark not defined.
II.3.7.Concentration de l'électrolyte.....	2Error! Bookmark not defined.
II.4.Vitesse d'élaboration du revêtement :	2Error! Bookmark not defined.
II.5.Theorie de l'électro de position de revêtements composite:	30
II.5.1. Mécanisme	Error! Bookmark not defined.
II.6. Synthèse bibliographique sur les revêtements de composite Ni_{wc}:	Error! Bookmark not defined.
II.7.ELECTRODEPOSITION DE NICKEL PUR	Error! Bookmark not defined.
II.7.1Caractéristiques physico-chimiques du nickel	Error! Bookmark not defined.
II.7.1.1.Propriétésphysiques	34
II.7.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques	Error! Bookmark not defined.
II.8.NICKELAGEELECTROCHIMIQUE	36
II.8.1Principes généraux	36
II.8.2.1Bain au sulfate (Watt):	Error! Bookmark not defined.
II.9.Propriétés structurales de carbure de tungstène	Error! Bookmark not defined.
II.10.Avantages de l'électrodéposition	Error! Bookmark not defined.
II.11.Préparation de surface	Error! Bookmark not defined.
II.11.1Définition.....	Error! Bookmark not defined.
II.11.2.Polissage	Error! Bookmark not defined.
II.11.2.1.Polissage mécanique.....	Error! Bookmark not defined.
II.11.2.2.Polissage électrolytique	Error! Bookmark not defined.
II.11.2.3 Polissage chimique	Error! Bookmark not defined.
II.11.3.Dégraissage.....	Error! Bookmark not defined.
II.11.5.Décapage.....	Error! Bookmark not defined.
II.11.6.Lavage, rinçage, égouttage, séchage	Error! Bookmark not defined.

CHAPITRE3: Méthodes et techniques expérimentales d'analyses.....44

III.1. INTRODUCTION **Error! Bookmark not defined.**
III.2.ELABORATION DES DEPOTS **Error! Bookmark not defined.**
 III.2.1 Les produits chimiques..... **Error! Bookmark not defined.**
 III.2.2..Matériels utilisés. Error! Bookmark not defined.
 III.2.3.Matériaux..... **Error! Bookmark not defined.**
 III.2.4.Procédure expérimentale **Error! Bookmark not defined.**
 III.2.5.Préparation des électrodes **Error! Bookmark not defined.**
 III.2.6. Bain électrolytique **Error! Bookmark not defined.**
 III.2.7Dispositif expérimental :50
III.3Méthodes de caractérisation de dépôt :50
 III.3.1.Mémoire de masse de revêtement :50
 III.3.2.Mesure de l'adhérence au substrat51
 III.3.3 le microscope :52
 III.3.4Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques53
 III.3.4.1Polarisation potentiodynamique.....53
 III.3.5.Essai de Dureté Vickers54

CHAPITRE VI :Résultats et Discussion.....56

VI-2 Réalisation des revêtements57
IV.3.Mesure de masse de revêtement59
IV-4 Calcul de l'épaisseur du revêtement du nickel.....59
IV.3Essai d'Adhérence.....60
IV.4Morphologie des couches électrodeposées **Error! Bookmark not defined.**
IV.1. Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques **Error! Bookmark not defined.**
IV.5.Mémoire de la microdureté **Error! Bookmark not defined.**
IV.6. Essai d'érosion : **Error! Bookmark not defined.**

Conclusion générale.....73

Liste des figures :

Chapitre I :

Figure I.1 : Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution	3
Fig(I.2) : métal plongé dans un électrolyte formation de double couche.....	5
Figure I.3 : Courbes de polarisation (diagramme d'Evans).....	8
Figure I.4 : Evolution des densités de courant en fonction du potentiel (Échelle linéaire).....	10
Figure I.5 : Représentation schématique d'un système de corrosion (Échelle semi- log).....	11
Figure I.6 : Schémas des différentes morphologies de corrosion	13
Figure I.7 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail	15
ER : électrode de référence et CE : contre électrode .	
Figure I.8 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer)	16
Figure I.9 : Les moyens de protection contre la corrosion	17
Figure I.10 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer)	17
Figure I.11: Mécanisme d'usure abrasive à deux corps, d'usure abrasive à trois corps et d'usure adhésive	19
Figure I.12: Mécanisme d'usure par fatigue	20
Figure I-13. Schéma du principe de l'érosion et facteurs majeurs.....	22
Figure I-14. Schéma montrant les mécanismes de l'érosion	23
Figure I-15. Taux d'érosion d'un matériau ductile et d'un matériau fragile.....	24

Chapitre II :

Fig (II.1) : processus de dépôt.....	27
Fig(II.2): Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [23].....	27
Fig. (II.3) : Le procédé de codéposition électrolytique WC-CO.....	31
Fig. (II.4) : Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène...35	
Fig(II.5) : – Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 °C.....	35
Fig. (II.6) : Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel).....	36

Chapitre III :

Fig(III.1) :les prouduits chimiques.....	45
Fig(III.2) : la micrographie de WC-CO.....	47
FigIII.3: Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.....	47
Fig(III.4) balance électronique.....	48
Fig(III.5) différent bain de préparation de surface.....	48
Fig. (III.6) : Schéma de montage d'électrodéposition.....	50
Fig(III.6) principe de plieuse a sommier	51
Fig(III.7) microscopie optique.....	53
Figure III.8: Montage expérimental des tests électrochimique : Potentiostat/Galvanostat . Voltalab » pilot par logiciel PGZ301 et cellule thermostatée double enveloppe ».....	54
Fig(III.9) Principe de la dureté Vickers.....	54
Fig(III.10) principe de sableuse	55

Chapitre IV :

Fig (IV.1) : le schéma des revêtement dépose.....	58
Fig (IV.2) différent échantillon plie.....	60
Fig.(IV.3) micrographies des dépôts (X200).....	62
Fig(IV.4) :meseure les epaisseur avec logiciel image j.....	63
Fig (IV.5) histogramme d'épaisseur à mesure.....	64
Fig(IV.6) Courbes de polarisation des différents dépôts électrolytique.....	65
Fig(IV.6) histogramme Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Nipur et Ni-WC dans le milieu 5%Na Cl.....	67
Fig(IV.7) histogramme des résultat de la micro dureté HV0.025.....	68
Fig (IV.8) distance entre la buse et le substrat.....	69
Fig(IV.9) Variation de Δm en fonction de temps	71

Liste des tableaux :

Chapitre I :

Tableau I.1 : Potentiels standards de réactions d'électrode par rapport à L'électrode standard à hydrogène.....6

Chapitre II :

Tableau(II.1): Les différents propriétés de nickel[31].....34

Tableau(II.2): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfate.....38.

Tableau(II.3): Les compositions chimiques de bains de nickelage au chlorure.....38

Tableau(II.4): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfamate.....39

Tableau II.5 : Propriétés physiques et mécaniques de tungstène et de carbure de.....40

tungstène

Chapitre III :

Tableau (III.1) Composition des électrolyte 1-2-3.....49

Chapitre IV :

Tableau(IV.1) :différent masse des échantillons avant et après l'électrodéposition.....59

Tableau(IV.2) mesure d'épaisseur.....63

Tableau(IV.3) :Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Nipur et Ni-WC-Co dans le milieu 5%Na Cl.....66

Tableau(IV.4.) Valeurs de la microdureté Vickers (HV).....68

Tableau(IV.5)variation de la masse en fonction de temp.....70

Tableau(IV.6)variation de la masse en fonction de temps.....71

Résumé

L'électrodéposition se réfère à un processus de croissance du film qui consiste en la formation d'un revêtement métallique sur un matériau de base se produisant à travers la réduction électrochimique des ions métalliques à partir d'un électrolyte.

L'objectif de ce travail est d'élaborer et caractériser, les revêtement composite de Ni+WC-CO. Les couches de Ni purs et les différents dépôts composites Ni/WC-CO sont électrodéposés dans les conditions d'élaboration d'une densité du courant égale à 0.05 A/cm^2 , une température de 50°C et ($\text{pH} = 4$). L'effet de la concentration de WC a été étudié afin de déterminer le meilleur dépôt composite.

L'essai de d'érosion pour connaître la qualité d'adhérence, la mesure de micro-duretés en enfin la mesure d'épaisseur.

L'étude morphologique a montré que la présence de WC -CO en tant que Co-déposé dans la matrice de Ni change nettement la surface réelle des couches.

La technique de polarisation potentiodynamique effectuées pour les dépôts composites élaborés dans le milieu agressif $5\% \text{ NaCl}$ Ni pur résiste mieux à la corrosion.

Mots clés : Electrodéposition, Cu pur, Cu/WC, polarisation potentiodynamique,.

Abstract

Electroplating refers to a process of film growth that consists of the formation of a metal coating on a base material occurring through electrochemical reduction of metal ions from an electrolyte. The objective of this work is to develop and characterize the composite coating of Ni+WC-CO. The layers of Ni-pure and the various Ni/WC-CO composite deposits are electrodeposited under the conditions of elaboration of density of the current equal to 0.05 A / cm^2 , a temperature of 50°C and ($\text{pH}=4$). The effect of WC concentration was studied to determine the best composite deposit. Erosion testing for known adhesion quality, micro-hardness measurement and finally thickness measurement.

Morphologically study has shown that the presence of WC-CO as CO-deposited in the Ni matrix significantly changes the actual surface area of the layers.

The potentiodynamic polarization technique performed for the composite deposits developed in the aggressive 5% pure Na Cl Ni medium is more resistant to corrosion.

Key words: Electrodeposition, Cu pur, Cu/WC, polarisation potentiodynamique

Introduction générale

La corrosion et l'usure sont l'attaque destructive d'un matériau, par réaction avec son environnement [1]. La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites: production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques, etc. La corrosion ne représente pas seulement une perte économique, elle peut provoquer des accidents aux conséquences graves et la pollution de l'environnement [2].

La protection contre la corrosion et l'usure consiste en plusieurs actions, à savoir : l'utilisation de revêtements, la protection électrochimique, etc. [3].

Les revêtements métalliques obtenus par électrodéposition sont de plus en plus utilisés car c'est une méthode : simple, permet de réaliser de grandes surfaces de formes géométriques complexes, adaptable en industrie et économique.[4].Le besoin d'améliorer ces revêtements métalliques amène au développement de revêtements composites tel le Ni- SiC utilisés notamment dans les moteurs automobile

Les revêtements composites électrodéposés constitués d'une matrice métallique (Ni, Co, Zn,...) et d'un renfort sous forme de fines particules céramiques(Al₂O₃, TiO₂, Wc, SiO₂.....) constituent une solution au problème d'usure et de corrosion grâce aux propriétés particulières conférées par l'incorporation de particules solides.

Ces composites sont réalisés par codéposition électrolytiques, en ajoutant les particules en suspension dans un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et à les déplacer par convection forcée (agitation mécanique) vers la cathode où elles sont incorporées dans le dépôt en cours de croissance [5].

L'objectif de notre travail est la réalisation de revêtements composites avec une matrice en nickel et des particules de renfort à base de carbure de tungstène bien connu pour ses propriétés tribologiques. Les revêtements Ni-WC ont fait l'objet de plusieurs études pour leurs caractéristiques : grande dureté, grande stabilité chimique et bonne résistance à l'usure.

Nous avons utilisé une poudre(Woka 3203, utilisée pour la projection thermique), composée de 83% WC et 17% de cobalt, de granulométrie variant entre 11 et 45 µm.

Afin de bien mener notre étude comparative, nous avons réalisé :

- ✓ Des revêtements de nickels pur directement sur un substrat en acier
- ✓ Des revêtements composites directement sur un substrat en acier :
 - * Une distribution constante des particules dans le bain
 - * Une distribution variable des particules dans le bain afin d'obtenir une variation progressive des propriétés du revêtement
- ✓ Des revêtements composite sur un substrat en acier avec une sous couche de nickel

Les dépôts obtenus ont été caractérisés afin de déterminer et comparer leur propriétés. La caractérisation de ces couches est conduite à partir de différentes méthodes d'analyse :

- * La microscopie optique pour la caractérisation morphologique.
- * La méthode de la polarisation potentiodynamique pour la tenue à la corrosion des dépôts un milieu agressifs suivants : NaCl (5%),
- * Des test d'érosion par sablage ont été réalisé afin d'étudier l'usure par érosion
- * Du point de vu mécanique, des tests de pliage pour l'adhérence, des essais de microdureté ont été effectué a notre travaille se subdivise en quatre chapitres m.

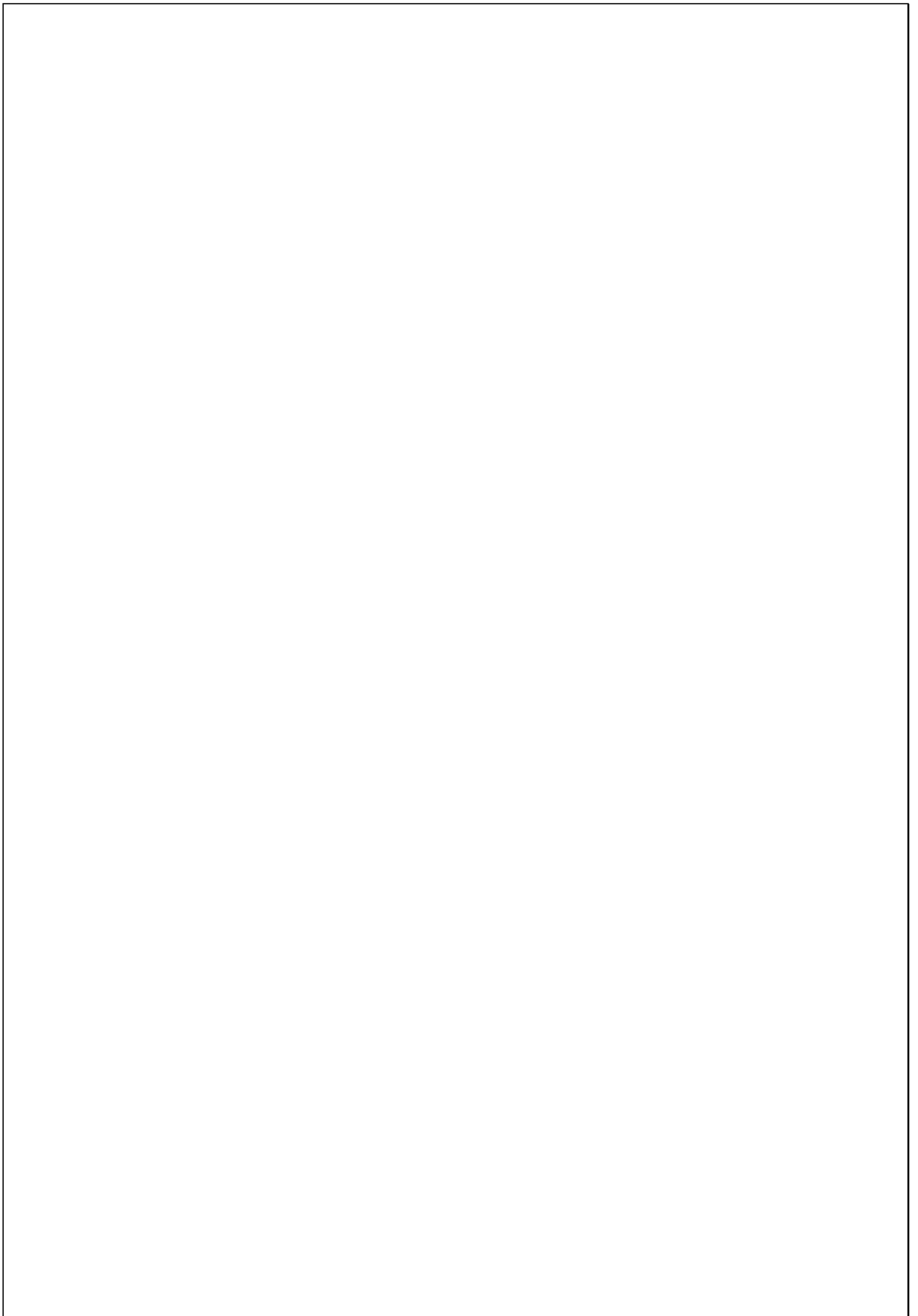
Le premier chapitre présente les notions de base sur la corrosion et la protection des métaux en milieu aqueux et des généralités sur l'usure et l'érosion.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties : dans la première, nous avons décrit les principales étapes de la préparation d'une surface. La seconde est réservée à une étude sur l'électrodéposition des métaux et des composites et leur principe général. et une synthèse bibliographique sur le revêtements composite Ni-WC.

Les différentes techniques expérimentales utilisées pour bien mener cette étude font l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre de ce mémoire est donc consacré à l'interprétation et à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus.

Finalement, on arrive à une conclusion générale qui rappelle les différents points décrits ans le mémoire et les principaux résultats obtenus.





Références

- [1] Roberge, R. Pierre, "Handbook of Corrosion Engineering", McGraw-Hill, New York, (2000).
- [2] O. Rahim, A. Ben Chenna, T. Zaiz, K. Chaouch et T. Lanez, « Evaluation de l'efficacité inhibitrice de trois dérivés ferrocéniques vis-à-vis de la corrosion de l'acier xc70 par la spectroscopie d'impédance électrochimique », Rev. sci. fond. app. vol. 3 N°. 2(2011).
- [3] E. Nouicer, « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface », Thèse de doctorat, (2009).
- [4] B. BADREDDINE, « Dépôt Par Electrodeposition Et Caractérisation De Matériaux Destines A La Fabrication De Cellules Photovoltaïques A Base De Couches Minces », Mémoire de Magister, université FerhatAbbas-
- [5] H. MARMI, « Élaboration et Caractérisation des Dépôts Composites Ni – Co par Voie Electrolytique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra,(2008).
- [6] . D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, V. 12,(1997).
- [7] E. GUETTAF TEMAM, « Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et des ses Composite Ni/Mo Elaboré par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra,(2015).
- [8] George V. Chilingar, Ryan Mourhatch, Ghazi D. Al-Qahtani, "The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers", Houston, Texas, (2008).
- [9] G. DAUFIN, J. Talbot. « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, La Corrosion Des Métaux Et Alliages », 51 (507), pp.375-398,(1971).
- [10] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, « Métallurgie Générale », 2ème Edition, Masson, Paris,(1991).
- [11] R. François, « Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés », IFP Publications, Editions Technip,(2009)
- [12] S. MARMI, « Effets Des Inclusions Sur La Corrosion Des Aciers Au Carbone », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra,(2003D
- [13] GUETTAF TEMAM, « Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et

des Composite Ni/Mo Elaboré par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra,(2015).

- [14] . MARMI, « Effets Des Inclusions Sur La Corrosion Des Aciers Au Carbone », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra,(2003).
- [15] D. William, Jr. Callister, « Science et génie des matériaux », Modulo Editeur, (2001), pp505-520.
- [16] A. Caprani, « Applications des Méthodes Electrochimiques à l'Etude des Inhibiteurs de Corrosion, 4ème symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion », Ferrar, p .571, (1975).
- [17] https://fr.wikipedia.org/wiki/Usure_des_surfaces
- [18] cladiucàntantinionesur, «caracterisation des mécanisme d'useurtribocorrosion d'alliages modes Ni cr»pour obtenir le grade de Docteur 2012
- [19] cladiucàntantinionesur, «caracterisation des mécanisme d'useurtribocorrosion d'alliages modes Ni cr»pour obtenir le grade de Docteur 2012
- [20] cladiucàntantinionesur, «caracterisation des mécanisme d'useurtribocorrosion d'alliages modes Ni cr»pour obtenir le grade de Docteur 2012
- [21] Axelle Elrikh«Revêtement anti-usure déposé par projection plasma sur matériaux composites fibres de carbone/matrice époxy pour applications aéronautiques»Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges2016
- [22] E. GUETTAF TEMAM, « Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et des ses Composite Ni/Mo Elaboré par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra,(2015).
- [23] E .AMER MEKKAOUI«Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique»,Mémoire de fin d'étude en Master Intitulé ,Université Mohamed Khider Biskra2012-2013
- [24] Z. FEKIH, « Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux », Thèse de doctorat, Université Abou BakrBelkaïd-Tlemcen,(2013).
- [25] G. BEN GHORBAL, « Caractérisation Mécanique et Adhérence de Revêtement PVD en Carbure de tungstène », Ecole Superieure des Sciences et Techniques de Tunis, (2012).
- [26] H. Wendt, G. Kreysa, « Génie électrochimie. Principe et procédés »T1, Ed. Dunod,

Paris,(2001).

- [27] M. BENAICHA, « Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation Physico- chimique et électrique », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif,(2010).
- [28] Louis LACOURCELLE Revêtements métallique par voie électrolytique ,Techniques de l'Ingénieur10/12/1973
- [29] HuanZhong, YuejunOuyang, Gang Yu, Bonian Hu, Dalong Yan, Preparation of Core-Shell Structured Cobalt Coated Tungsten Carbide Composite Powders by Intermittent Electrodeposition, *Journal of Materials Science & Technology* (2016),
- [30] N. Elkhoshkhany, A. Hafnway, A. Khaled, Electrodeposition and corrosion behavior of nano-structured Ni-WC and Ni-Co-WC composite coating, *Journal of Alloys and Compounds*
- [31] G. Garnier, *Dégraissage chimique, technique de l'ingénieur, 4-1989, pp. M1451*
- [32] J.J Dupart, *Dégraissage électrolytique, techniques de l'ingénieur, 4-1989, pp. M1454.*
- [33] F. HAFAIDIA, « Electrodeposition D'alliages Zn-Ni En Milieu Alcalin Et Leur Propriete Electro-Catalytique », Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar- Annaba,(2010).
- [34] R. H. Rousselot, « Réparation du Potentiel et du Courant dans les Electrolytes », DUNOD,(1959).
- [35] G. BEN GHORBAL, « Caractérisation Mécanique et Adhérence de Revêtement PVD en Carbure de tungstène », Ecole Supérieure des Sciences et Techniques de Tunis, (2012).
- [36] W. Paatsh, *Matalloberflache* 40, 387,(1986).
- [37] NF A91-111. 11. 76, *Revêtements Métalliques*, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, SpécificationGénérales.
- [38] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine,(2009).
- [39] M. R. Roland, « Élaboration des matériaux à bande interdite photonique », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg I–Louis Pasteur,(2006).
- [40] Material Product Data Sheet 83WC 17Co Agglomerated and Sintered Powders 1/8 DSMTS-0030.4•© 2014Sulzer MetcoTungstenCarbide–17% CobaltPowders

Conclusion général :

Dans ce travail, une étude expérimentale a été menée, de réalisation (par électrodéposition) et de caractérisation des revêtements composites nickel-carbure de tungstène –cobalt dans le but d'examiner l'influence de la poudre de WC-CO sur les propriétés des dépôts de nickel. Nous avons obtenu :

- ✓ Des revêtements de nickel pur directement sur un substrat en acier
- ✓ Des revêtements composites directement sur un substrat en acier avec:
 - ❖ une distribution constante des particules dans le bain avec 8g/l poudre WC-CO (Ni+WC-CO)
 - ❖ une distribution variable des particules dans le bain (Ni+WC-CO variable) avec 0-8g/l de poudre WC-CO
- ✓ Des revêtements composite sur un substrat en acier avec une sous couche de nickel

Une étude de caractérisation par plusieurs méthodes a été menée, telles le pliage, la mesure de micro-duretés et la microscopie optique. et l'essai d'érosion et de corrosion.

Grâce à cette étude, des résultats intéressants ont été obtenus et des conclusions en ont été tirées:

- ✓ Le test d'adhérence par pliage effectué pour tous les dépôts électrodéposés nous amène à conclure que les revêtements de Ni+WC-CO pendant 20min et Ni+WC-CO variable sont plus adhérents par rapport aux autres revêtements
- ✓ L'observation de ces couches par microscopie optique nous amène à dire que ces revêtements composites Ni-WC-CO ne sont pas uniformes contrairement au Ni pur. L'effet de la concentration de WC-CO sur l'état des revêtements Ni-WC-Co est clairement observé par la présence de particules sous forme sphérique sur le revêtement de Ni on conclure que les particules solides WC se sont incorporés dans la matrice du nickel .
- ✓ Les tests de corrosion effectués par la technique de polarisation potentiodynamique sur les dépôts dans un environnement agressif (NaCl 5%) permet de dire que la poudre n'a pas amélioré la résistance à la corrosion du Ni du fait que le potentiel de corrosion des

composites est anodique par rapport au nickel pur

✓ Le test de microdureté, sur les différents revêtements électro déposés, a montré que le Ni pur est anormalement plus dur (1000HV) par rapport aux composites donc l'addition de particules solides a diminué la dureté du revêtement

✓ Les essais d'érosion ont montré que le revêtement qui a le plus résisté est le Ni+WC-Co variable. Ce dernier a la meilleur adhérence malheureusement il n'a pas été étudié en corrosion par manque d'échantillon. On peut conclure que la variation progressive des propriétés est une solution intéressante pour les revêtements composite. Cependant la poudre (woka 3203) utilisée (WC-17%Co) n'est pas adaptée pour élaborer ces composites puisqu'elle n'a pas amélioré la dureté du revêtement du Ni. ceci est dû à plusieurs facteurs notamment la taille des grains qui est importante pour ce genre de revêtement.

I.1.Introduction

Corrosion, du latin *corroder*, signifie ronger, attaquer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale de l'acier. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimique et /ou physique entre le matériau et son environnement.

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses : bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance à haute température, forte conductivité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre. Les machines, les appareils de précision, les moyens de transport, les centrales électriques et autres constructions, sont en métal. Les composants électroniques contiennent également de nombreux éléments métalliques qui assurent les connexions. Or, la durabilité des objets métalliques dépend principalement de leur résistance à la corrosion et à l'usure.

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique[6,7].

Dans ce chapitre, on va rappeler certaines notions de base sur la corrosion des métaux, et les moyennes de protection.

I.2.Definition

En 1946, l'American Electrochemical Society avait défini la corrosion la « destruction d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement ». La destruction des métaux par la corrosion se produit par: (a) l'attaque chimique directe à des températures élevées dans un environnement sec, et (b) par des procédés électrochimiques à des températures plus basses dans un environnement humide mouillé d'eau ou. La corrosion se produit parce que les métaux ont tendance de revenir à des formes plus stables dans lesquelles ils ont été trouvés dans la nature initialement, à savoir, des oxydes, des sulfates, des sulfures et des carbonates[8].

I.3.Processus de la corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [9].

I.3.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux (c'est le cas de l'oxygène qui a été le plus étudié), apparaît un phénomène de la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [10].

I.3.2. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes [9] sans modification du phénomène électrochimique de base. La plupart des cas de bio corrosion se produisent sous les bio films et peuvent prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués [11].

I.3.3. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de microanodes et de microcathodes qui constituent des micropyles. Un courant électrique circule entre les électrodes. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction [9].

I.4. Corrosion électrochimique

I.4.1 Nature électrochimique de la corrosion

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

La phase métallique solide comprend ainsi des ions métalliques M^{n+} suivant un réseau cristallin

Et des électrons de conduction e^- , libres de se déplacer librement entre les ions $+$ (figure I.1).

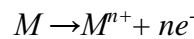
La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire un empilement compact fluide qui comprend des molécules neutres, des ions positifs (cations) ou négatifs (anions).

c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique[12].

Bien que les formes de corrosion soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique.

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- Réaction anodique de dissolution du métal(M)



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [13].

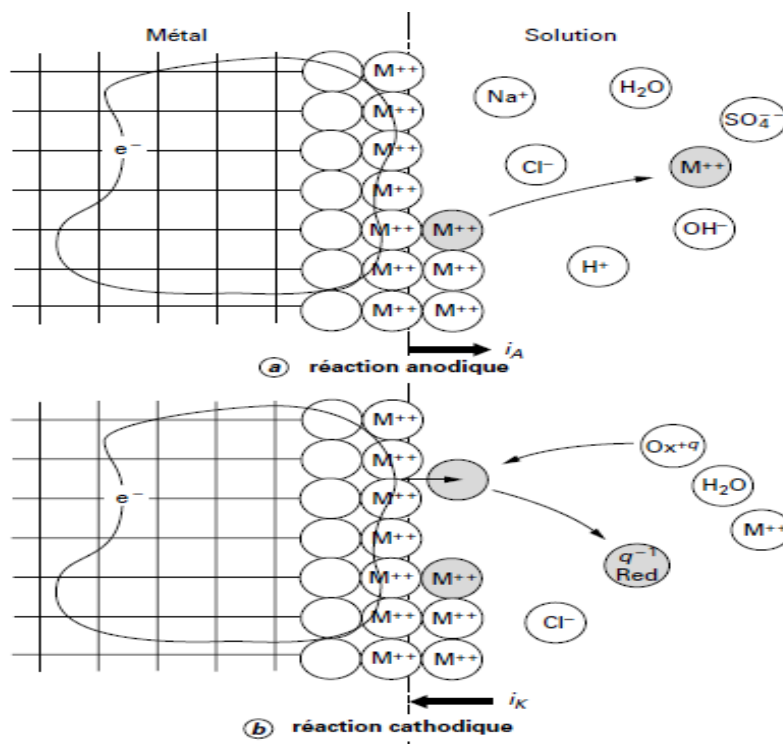


Figure I.1 : Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution [12].

La réaction de corrosion électrochimique combine simultanément une ou des réactions d'oxydation et une ou des réactions de réduction, c'est réaction de pile qui comporte :

- ✓ Un électrolyte : milieu aqueux conducteur ionique.
- ✓ Une anode : métal siège de la réaction d'oxydation (perte d'électrons).

- ✓ Une cathode : siège d'une réaction de réduction (gain d'électrons) d'une espèce présente

dans l'électrolyte. Un circuit électrique extérieur : fil électrique reliant anode et cathode.

I.4.2. Aspects thermodynamiques des réactions de corrosion

La thermodynamique est appliquée dans l'étude de la corrosion depuis plusieurs années. Cela se manifeste par l'étude des changements de l'énergie libre (ΔG) qui accompagne les réactions de corrosion.

Donc, ΔG est la différence entre l'énergie libre du métal et de son produit de corrosion. Le facteur le plus important de ΔG est son signe et non pas sa grandeur, puisque la corrosion est possible si $\Delta G < 0$.

Cependant, la thermodynamique nous dit seulement si la corrosion est possible et ne dit rien à propos du taux de corrosion [14].

I.4.3. Potentiel d'équilibre

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels, il est caractéristique du métal. La thermodynamique permet de le calculer en utilisant la relation de Nernst [14].

(I.1) est l'équation de Nernst d'une réaction d'électrode [4] ;

$$E_{M^{n+}/M} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[oxyd]}{[red]} \quad (I.1)$$

Où

E : potentiel équilibre (V/ENH)

E^0 : potentiel standard de l'électrode de métal M (Voir Tableau

I.1) R : la constante des gaz parfaits ($R=8.31 \text{ joules. mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : la température absolue (K)

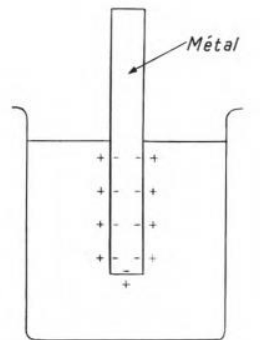
F : la constante de Faraday ($F=96500 \text{ coulombs /$

mole) n : Valence du métal

[] : Rapport des activités des espèces oxydées et des espèces réduites. [red]

I.4.4. Echelle des Potentiels standards d'électrodes (Potentiel d'éréférence)

Le potentiel standard E^0 est égal au potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il se forme à l'interface (métal-solution) deux couches électrique(figure I.2), du fait de la réaction suivante : $M \longrightarrow M^{n+} + ne$



Métal plongé dans un électrolyte ;
formation de la double couche

Fig(I.2) :métal plongé dans un électrolyte formation de double couche

Ce potentiel est mesuré en réalisant une pile à l'aide d'une électrode de référence à hydrogène (Par convention $E^0_H = 0$) en utilisant un millivoltmètre.

Les valeurs de E^0 déterminées de cette manière pour différents matériaux constituent l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur tendance à 25 °C (Tableau I.1) [4].

I.4.5. Potentiel de corrosion (dissolution)

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature ; de la concentration et de la température du réactif; mais aussi de l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps. Cependant, le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif [14].

Tableau I.1 : Potentiels standards de réactions d'électrode par rapport à L'électrode standard à hydrogène [4].

métal	électrode	E^0 (V)
Or	Au / Au ³⁺	+1,45
Platine	Pt / Pt ²⁺	+1,2
Mercure	Hg / Hg ²⁺	+0,854
Argent	Ag / Ag ⁺	+0,7994
Cuivre	Cu / Cu ²⁺	+0,337
Hydrogène	H ₂ / H ⁺	0,0000
Plomb	Pb / Pb ²⁺	-0,126
Etain	Sn / Sn ²⁺	-0,14
Nickel	Ni / Ni ²⁺	-0,23
Cadmium	Cd / Cd ²⁺	-0,402
Fer	Fe / Fe ²⁺	-0,440
Chrome	Cr / Cr ³⁺	-0,71
Zinc	Zn / Zn ²⁺	-0,7628
Aluminium	Al / Al ³⁺	-1,66
Magnésium	Mg / Mg ²⁺	-2,371

On peut déduire de cette échelle que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standard positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Cesont des métauxdits "nobles" [4].

I.5. Cinétique électrochimique

I.5.1. Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard. Elle renvoie à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. La formule de la vitesse de corrosion est :

$$v_c = \frac{KM}{St\rho}$$

Où M est la perte de masse après le temps d'exposition de l'échantillon, et K est une constante.

La vitesse s'exprime en millimètres par an (mm/an), M en milligrammes, ρ en grammes par centimètre cube, S en centimètre carrés, t en heures, et $K = 87,6$. Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0,50 mm/an est acceptable.

Dès lors qu'un courant électrique est associé à des réactions électrochimiques de corrosion, la vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de ce courant ou, plus précisément, de la densité de courant électrique (I), c'est-à-dire, le courant par unité de surface corrodée. La vitesse de corrosion v_c , ici en mol/dm².S, se calcule au moyen de l'équation suivante:

$$v_c = \frac{I_{\text{corr}}}{nF}$$

Où n est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal et F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) [15].

I.5.2. Phénomène de polarisation

La détermination de l'intensité du courant de corrosion peut se faire au laboratoire par le tracé des courbes intensité- potentiel, également appelées Courbes de polarisation [4].

En faisant varier la valeur de l'intensité du courant de corrosion, on pourra tracer les courbes de polarisation cathodique $E_K = f(i)$ et anodique $E_A = f(i)$.

On observe alors que pour une certaine valeur i_c de l'intensité, le potentiel de l'anode et celui de la cathode prennent la même valeur E_c . i_c est l'intensité maximale que pourra débiter la pile; c'est l'intensité de corrosion du couple A-K dans le milieu donné. E_{corr} est le potentiel de corrosion du couple (potentiel mixte). Dans certains cas, étant donnée la résistance intérieure du circuit, il est impossible d'atteindre la valeur i_c de l'intensité du courant de corrosion même si $R = 0$. On la détermine alors par extrapolation des deux courbes de polarisation anodique et cathodique figure(I.3).

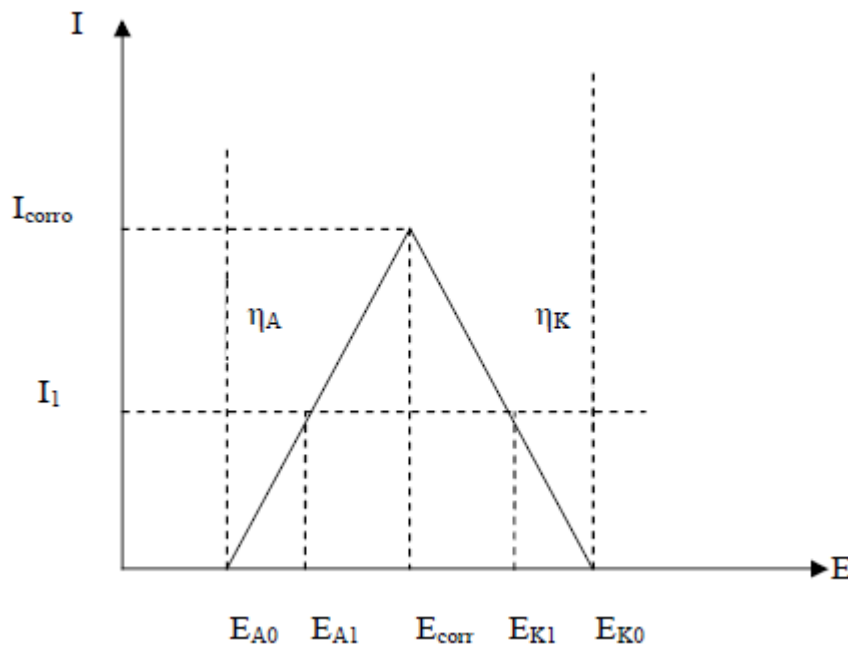


Figure I.3 : Courbes de polarisation (diagramme d'Evans) [10].

L'intensité du courant de corrosion i_c est une grandeur qu'il est très intéressant de connaître car elle permet de calculer la perte de poids m subie par le métal en fonction du temps [10].

I.5.3. Droites de Tafel

La relation de Tafel donne :

$$\eta = A + B \log I \quad (I.2)$$

Avec :

η : la surtension.

I : l'intensité du courant.

B : coefficient appelé pente de Tafel (positif pour la polarisation anodique, négatif pour la polarisation cathodique)

A : constante dépendant du système métal- solution.

Cette relation est obtenue à partir de la loi de Butler-Volmer de l'électrode :

$$I = I_0 \exp \alpha \cdot \frac{nF}{RT} \eta_a - \exp (-1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c \quad (I.3)$$

Avec:

I : densité de courant.

α : le coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$).

n : valence du métal (nombre d'oxydation).

F : constante de Faraday (96500 c/mol).

R : constante des gaz parfaits (8,31J/mol.K).

T : la température absolue (K).

η : surtension ($\eta = E_{app} - E_{eq}$).

La relation de Butler-Volmer de l'électrode est illustrée à la figure (I.4) où l'on a représenté l'évolution des densités de courant I , I_a et I_c en fonction du potentiel E [4].

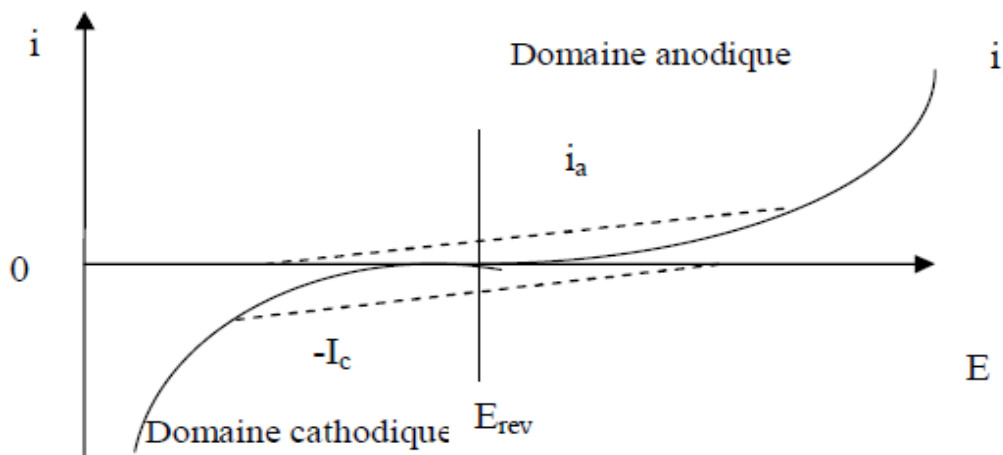


Figure I.4 : Evolution des densités de courant en fonction du potentiel (Échelle linéaire) [4].

Pour une surtension η_a anodique, on aura [7] :

$$I = I_0 \exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta_a \quad (I.4)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \exp \left(- \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_c \right) \quad (I.5)$$

Dans les relations (I.4) et (I.5) on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par respectivement [7] :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (I.6)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = - \beta_c \ln \frac{I_a}{I_0} \quad (I.7)$$

Si on trace le courbe **log I=f(E)**, on peut déterminer la valeur de l'intensité du courant de corrosion en extrapolant la droite de Tafel, cathodique ou anodique, ou bien les deux, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} [4].fig (I.5)

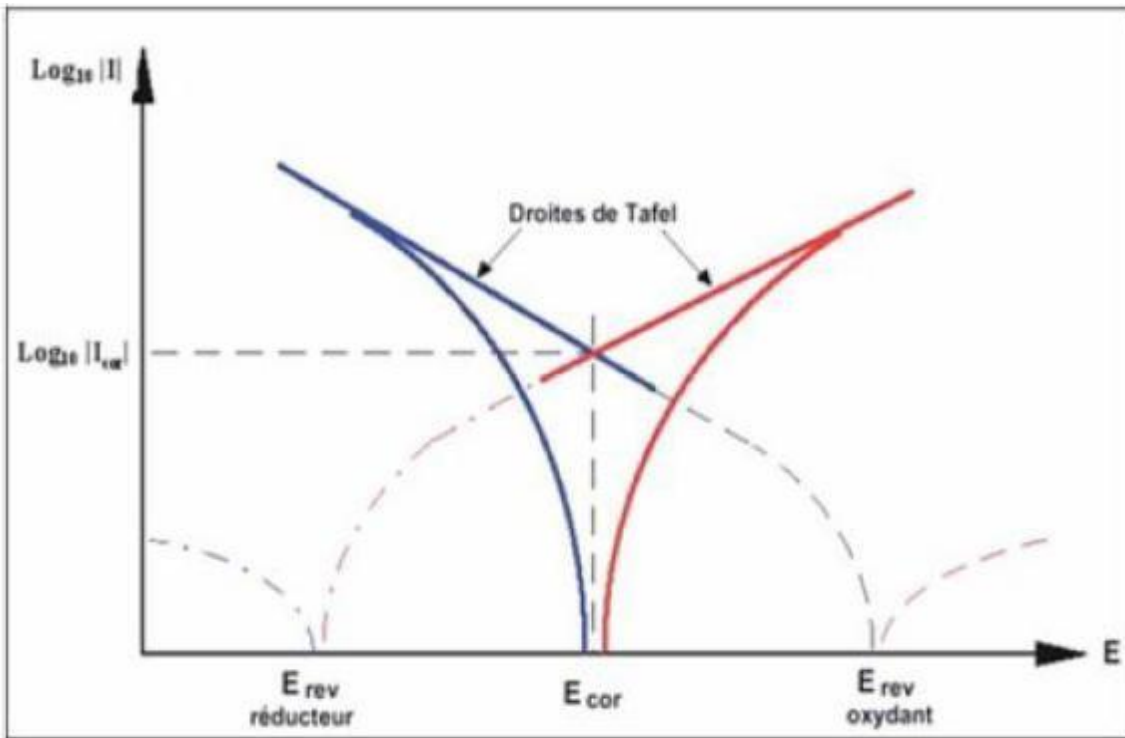


Figure I.5 : Représentation schématique d'un système de corrosion (Échelle semi- log) [7].

Cette méthode est intéressante car elle permet d'étudier le comportement :

*D'une éprouvette métallique plongée dans une solution avant et après revêtement [4]

I.6. Morphologies de corrosion

La corrosion uniforme (Uniform corrosion), est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

La corrosion galvanique (galvanique corrosion), appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistants 'intensifie.

La corrosion caverneuse (crevice corrosion), est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

La corrosion par piqûres (pitting corrosion), est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

La corrosion intergranulaire (intergranular corrosion), est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

La corrosion sélective (selective leaching), est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

La corrosion érosion (érosion corrosion), est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

La corrosion sous contrainte (stress corrosion cracking), est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique[6].Fig(I.6)

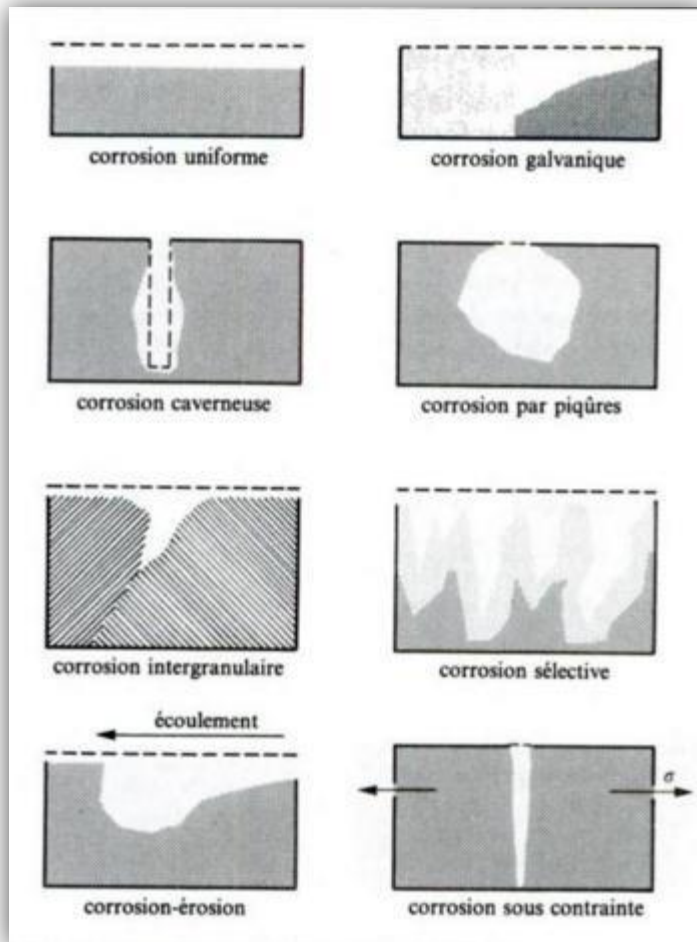


Figure I.6 : Schémas des différentes morphologies de corrosion [6].

I.7. Essais de corrosion

Comme tout autre essai, les essais de corrosion sont d'une importance vitale aux yeux des spécialistes dans le domaine. D'une façon générale, Ils permettent d'évaluer différents métaux alliages vis à vis de la corrosion pour différents milieux considérés. Il existe plusieurs types d'essais de corrosion allant d'une observation visuelle simple à l'utilisation de la microscopie électronique mais une chose importante à retenir c'est qu'il n'existe pas un essai unique pour évaluer un alliage ou un milieu donné. Le plus souvent, on doit recourir au moins à deux essais différents [4].

I.7.1. Méthodes électrochimiques

I.7.1.1. Méthode stationnaire : Méthode potentiodynamique

La méthode la plus utilisée pour le phénomène de corrosion électrochimique est la méthode du potentiel constant (stable) ou méthode potentiodynamique.

La polarisation anodique dans les tests potentiodynamiques est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux et peut être considérée comme des tests accélérés de corrosion lorsqu'un courant est appliqué, le débit des réactions anodiques et cathodiques change de façon à amener la différence de potentiel à la même valeur que celle du courant appliqué, le potentiel varie du potentiel naturel fixe, cette différence de potentiel favorise les réactions d'oxydo-réduction [16].

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ($\Delta E \sim 10 \text{ mV}$) au voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant (ΔI) correspondant traversant le circuit extérieur. La pente de la droite $\Delta I = f(\Delta E)$ obtenue permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de *Stern et Geary*, qui découle elle-même de l'équation de *Butler-Volmer*, selon la relation [7]:

$$R_p = - \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) I_{\text{Corr}}} \Delta$$

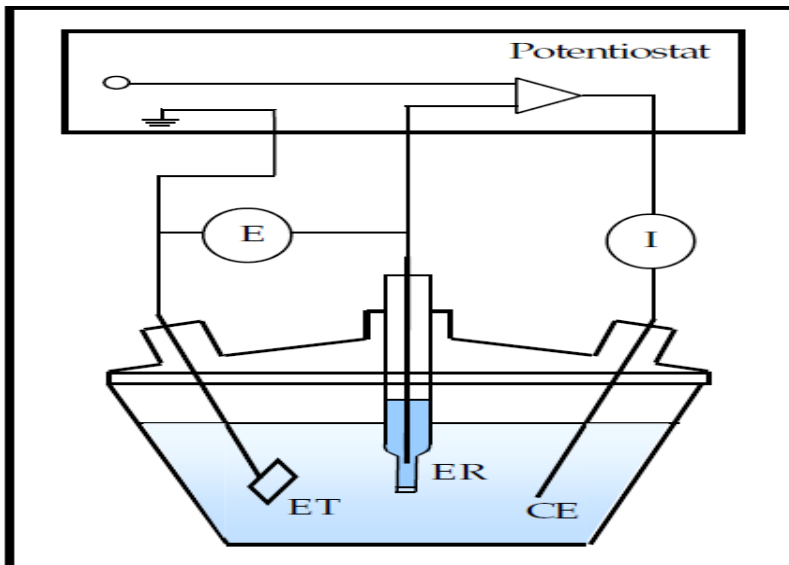


Figure I.7 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode [7].

I.8. Moyens des Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même: enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode.

Etant 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:

- Protection par revêtements;
- Protection électrochimique;
- Protection par inhibiteurs de corrosion[14].

Les moyens utilisés sont nombreux. La figure I.8 indique quels sont ces moyens :

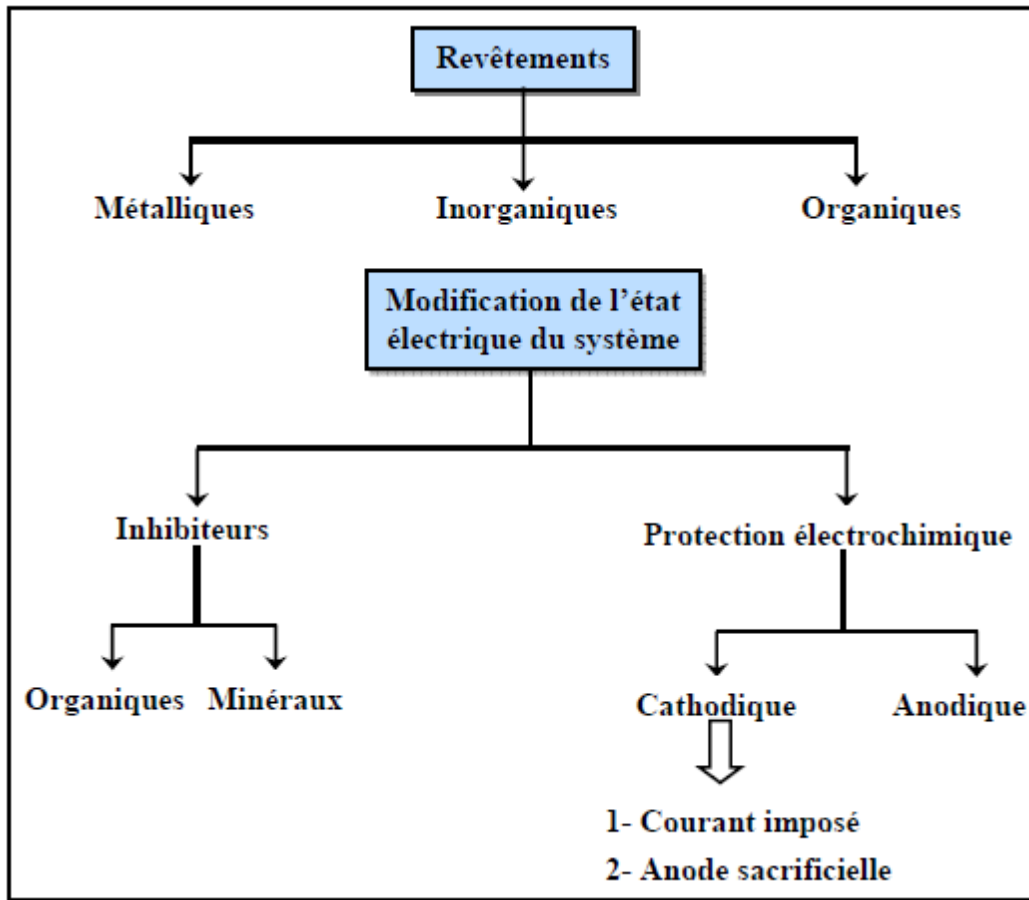


Figure I.8 : Les moyens de protection contre la corrosion [14].

1.8.1. Protection par revêtements

1.8.1.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome [18].

A. Mécanisme de protection par revêtements métalliques

Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques:

- revêtements nobles ou cathodiques;
- revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels.

A.1. Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut (figure I.9).

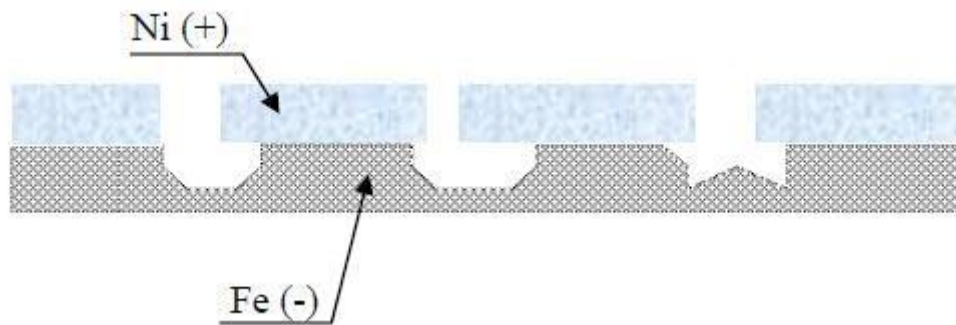


Figure I.9 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [15].

A.2. Revêtement anodique sous sacrificiels

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 (figure I.10) [15].

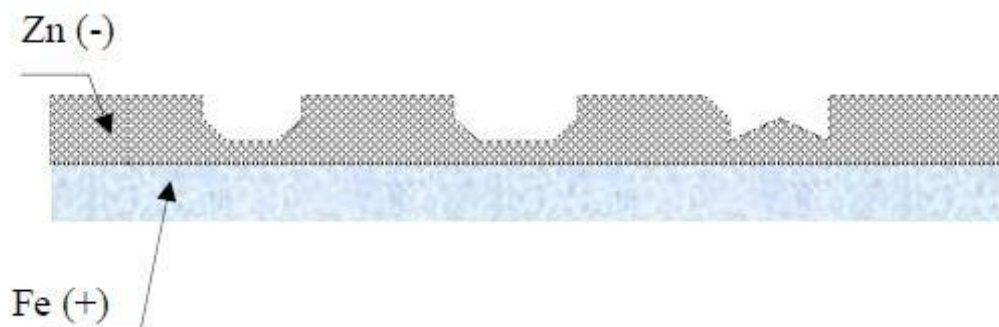


Figure I.10 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [15].

I.9. Généralité sur l'usure:

I.9.1 définition du l'usure :

Dans la [science des matériaux](#), l'**usure des surfaces** désigne le phénomène de dégradation des couches superficielles d'un solide sous l'action mécanique du milieu extérieur. Cette dégradation est souvent associée aux phénomènes chimiques dus à la corrosion, elle peut prendre la forme d'une perte de masse, de cote, de forme, ou encore d'une modification de la structure. L'étude des phénomènes d'usure est un des domaines de la [tribologie](#).

I.9.2.Types d'usuresmécaniques

- usure par laminage ;
- usure par corrosion ;
- usure par adhérence ;
- usure par abrasion ([grippage](#)).

I.9.3.Causes

- la nature des matériaux en contact ;
- les conditions de fonctionnement ([pression](#), [température](#), [lubrification](#), [ambiance corrosive](#), etc.).

I.9.4.Effets

- alteration dimensionnelle des pièces ;
- augmentation des jeux de fonctionnement ;

dégradation des caractéristiques superficielles[17].

I.9.5.Principaux mécanismes d'usure dessurfaces

I.9.5.1.Usure par abrasion

Dans le travail de Blouet [18], l'usure abrasive est définie comme étant l'usure par déplacement de matière, produite par des particules dures ou des protubérances dures. Les particules dures peuvent se trouver encastrées dans l'une des surfaces (voir Figure 6 a) ou être entre les deux surfaces en mouvement relatif (voir Figure I.11b).

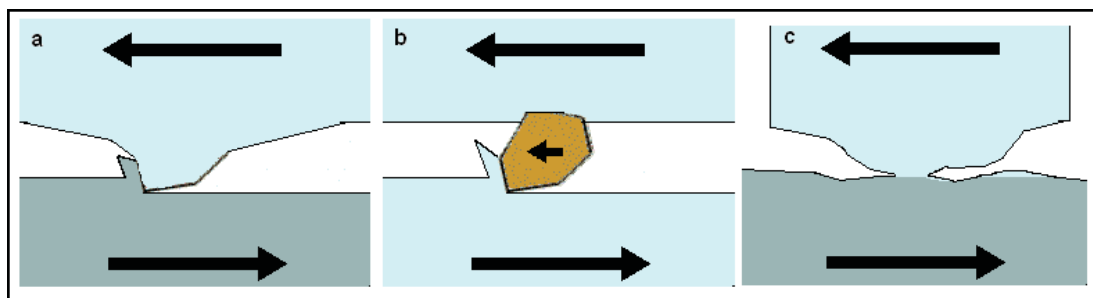


Figure I.11: Mécanisme d'usure abrasive à deux corps, d'usure abrasive à trois corps et d'usure adhésive [19].

Les surfaces endommagées par abrasion présentent des sillons de profondeur variable, parallèles au déplacement..

La dureté et la ductilité d'un matériau jouent un rôle important sur sa résistance à l'usure abrasive. Pour créer un sillon ou une rainure, il suffit que la dureté de l'antagoniste de 20 % supérieure à celle de la surface rayée. Quant à la ductilité, elle caractérise l'aptitude du matériau à se déformer sans décohésion c'est – à – dire sans émission des débris.

I.9.5.2 Usure par adhésion

Le mécanisme d'adhésion (voir Figure I.11 c) est une usure par transfert de matière d'une surface sur l'autre pendant leur mouvement relatif, due à un processus de soudure en phase solide. Les métaux, s'ils sont mutuellement solubles, forment des alliages par diffusion.

- Si l'interface est moins solide que les pièces, les jonctions se cisailent par rupture adhésive, l'usure est modérée ou quasiment nulle.
- Si l'interface est plus solide qu'une des pièces, il y a rupture cohésive, usure sévère, voire grippage. L'interface se fixe sur la pièce la plus résistante ou se détache sous forme de particules qui, écaillées et oxydées, peuvent contribuer à l'adhésion.

I.9.5.3. Usure par fatigue

L'endommagement des surfaces par fatigue de contact se manifeste lorsque les couches superficielles sont soumises à des contraintes répétées ou alternées qui conduisent à l'amorçage des fissures. Ces sollicitations peuvent être d'origine mécanique ou thermique. Les dégradations apparaissent sous forme des piqûres, fissures, écaillage et s'accompagnent des modifications structurales. (fig I.12)

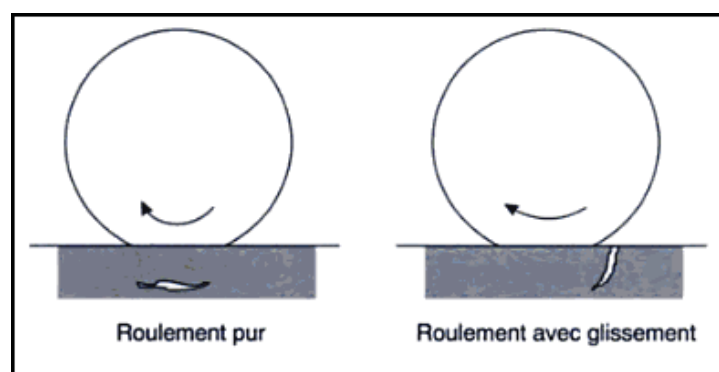


Figure I.12: Mécanisme d'usure par fatigue [20].

Sous l'effet d'un roulement pur, en raison de la localisation du point d'Hertz, on observe des fissures parallèles à la surface (contraintes de cisaillement maximales); en présence d'un glissement, on observe des fissures superficielles perpendiculaires à la surface (contraintes de traction maximale, voir Figure 12).

I.9.5.4. Usure -corrosion

Ce type d'usure intervient dans les situations où le contact fonctionne en environnement corrosif. L'énergie dissipée dans le contact peut alors activer les phénomènes de corrosion et accélérer la dégradation des surfaces. Ce phénomène sera détaillé par la suite. Il n'est pas évident de trouver une bonne illustration des faciès caractéristiques de ce phénomène, mais d'une manière générale, il faut chercher sur les faciès l'indice d'une activité de la corrosion.

I.10. Phénomène d'usure par érosion

I.10.1 Définition :

L'usure par érosion intervient lors du contact entre une surface solide et un flux de particules solides ou liquides ou un flux gazeux. Les impacts répétés entraînent une perte de matière du matériau exposé, suivant différents mécanismes, qui en fonction de l'état physique des particules incidentes: particules solides puis particules liquides.

I.10.2. Description du phénomène d'érosion :

L'usure par érosion est avant tout caractérisée par la vitesse des particules impactantes, leur quantité de mouvement et leur angle d'incidence. A ces paramètres se rajoutent des propriétés de la surface et des particules [21] qui sont résumées dans la Figure I-13.

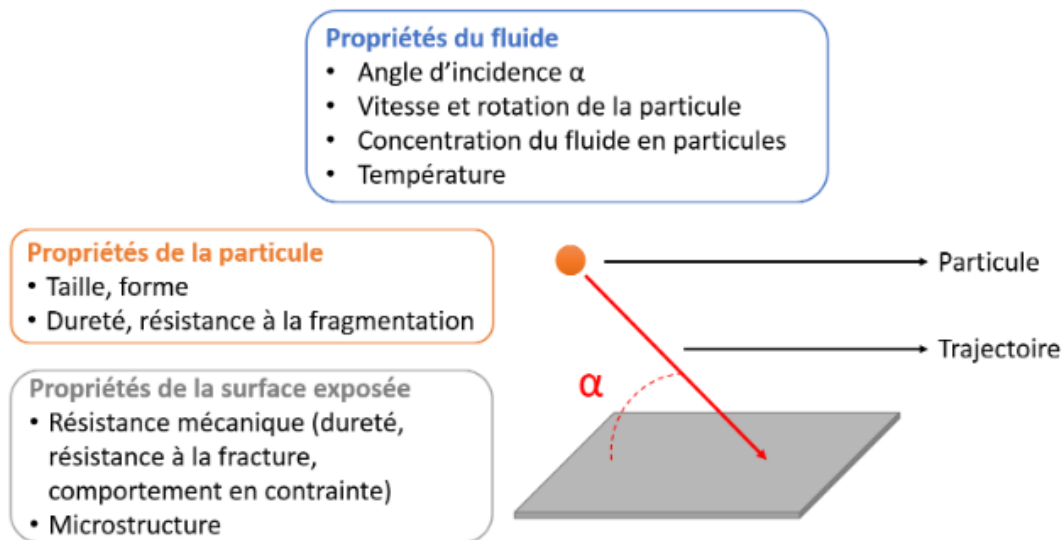


Figure I-13. Schéma du principe de l'érosion et facteurs majeurs

Une particule, solide ou liquide en mouvement dans un fluide, transporte une énergie sous forme cinétique, potentielle et thermique. A l'impact, cette énergie se dissipe de différentes manières, selon l'état physique de la particule -liquide ou solide- et les propriétés de la surface impactée.

I.10.3. Différents types d'érosion :

-L'érosion par coupe (Figure I-14.a) : la particule rebondit et déforme le matériau, soit en accumulant de la matière sur les bords de la zone d'impact, soit en pénétrant dans la matière

.-L'érosion par fatigue (Figure I-14.b): la perte de matière s'effectue par l'accumulation de déformations et de fissures suites aux impacts répétés de particules.

-L'érosion par déformation plastique ou rupture fragile selon la nature du matériau qui subit les impacts (Figure I-14.c): la dissipation de l'énergie des particules peut également se faire sous forme thermique, entraînant éventuellement la fusion du matériau exposé.

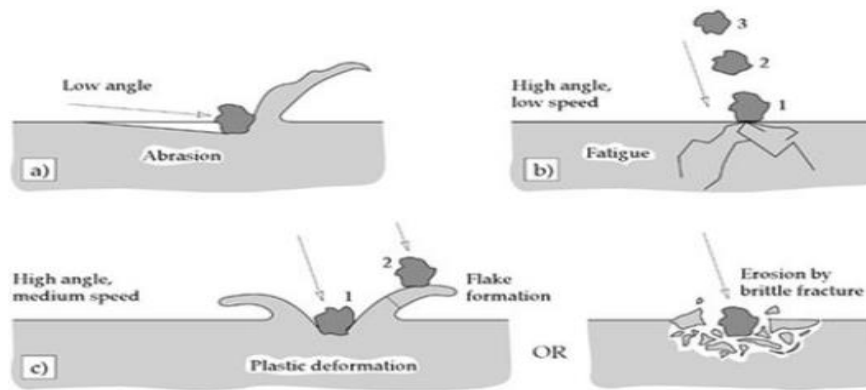


Figure I-14. Schéma montrant les mécanismes de l'érosion [21]

Selon le type de matériau (ductile ou fragile), on peut considérer deux comportements lors de l'usure par érosion, : pour le comportement ductile, la perte de matière due à la «coupe» du matériau exposé par les particules incidentes, Le taux d'érosion est maximale pour un angle compris entre 15 et 30°.[21].Pour le comportement fragile il ya formation de fissures et la fracture du matériau, Le taux d'érosion est maximal lorsque l'angle d'incidence des particules est situé autour de 90°.comme le montre la figure I-15

Le taux d'érosion représente la perte de matière du matériau érodé et est quantifié sous forme de masse, de volume ou de hauteur d'échantillon perdus

L'évolution du taux d'érosion est divisée en plusieurs phases:

-La phase d'incubation:

-La phase d'érosion:

-Enfin, la phase de décélération:cette phase correspond à la diminution du taux d'érosion, qui peut être due à l'accumulation de particules érodantes en surface du matériau.

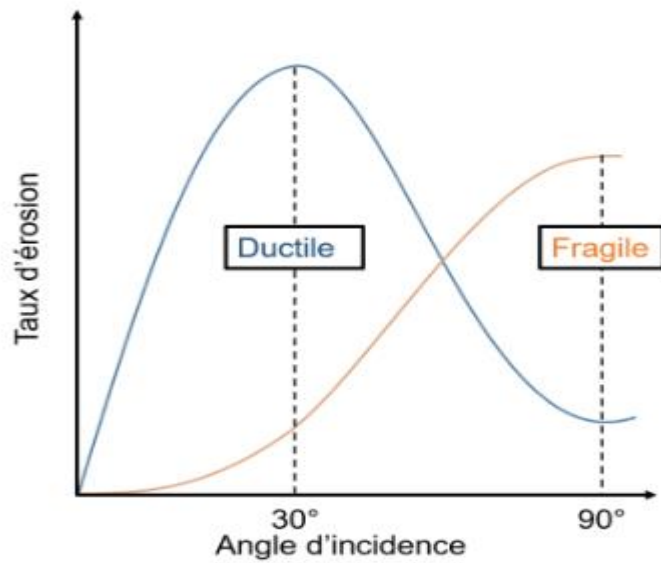


Figure I-15. Taux d'érosion d'un matériau ductile et d'un matériau fragile[21]

Conclusion

La corrosion et l'usure sont des phénomènes complexe, parfois difficile à expliquer. Il y a plusieurs formes de corrosion et l'usure possible pour les matériaux.

Pour lutter efficacement contre ces phénomènes, il existe diverses méthodes de protection, parmi d'autre, la protection par revêtement métallique « Dépôts électrolytiques » dont fait l'objet de notre mémoire.

II.1. Introduction

Dans ce chapitre on exposera premièrement des généralités sur l'électrodéposition et à la deuxième partie de ce chapitre on parlera plus spécifiquement sur l'électrodéposition du nickel et la codéposition qui est l'objectif de notre travail.

Enfin, on présentera les étapes de préparation du surface (dégraissage ; décapage ; polissage ;...). étapes nécessaires avant tout dépôt.

II.2. L'électrodéposition

II.2.1 Définition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films, ou de revêtements épais, aussi bien métalliques que sous forme d'oxyde ou composites. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications sous le nom de galvanoplastie [22]. Ces revêtements ont pour but de conférer au substrat les propriétés suivantes :

- Résistance à la corrosion
- Aspect
- Propriété optique
- Soudabilité
- Dureté
- Résistance à l'usure et à l'abrasion

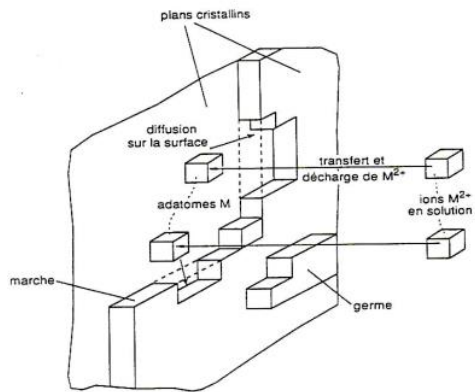
II.2.2. Principe d'électrodéposition :

Un courant électrique est établi, à travers une solution électrolytique contenant des ions du métal à déposer M^{n+} , entre une électrode métallique (anode) et le substrat (cathode), comme le montre la figure (II.1). L'anode, polarisée positivement, peut être soluble et subir une réaction d'oxydation :



La cathode, polarisée négativement est le siège d'une réaction de réduction des ions provenant de la solution : $M^{n+} + ne \longrightarrow M$

Les atomes sont déposés sur des imperfections (lacunes, marches, ...) du substrat formant ainsi des germes puis des grains et avec le temps le revêtement. Fig(II.1)



Processus de dépôt métallique (électrocrystallisation).

Fig (II.1) : processus de dépôt **Fig (II.2): Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [23]**
métallique

La vitesse de dépôt et l'uniformité des dépôts dépendent des conditions opératoires : la densité du courant, la composition de l'électrolyte, le PH, l'agitation et la c de l'électrolyte, du type de polarisation (continue, pulsée), etc.

II.3.FACTEURS D'UN DEPOTELECTROLYTIQUE

II.3.1Température

Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de microcristallisation et favorise une croissance de petits cristaux [23].

II.3.2.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 [23].

II.3.3.pH du bain

Les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité.

II.3.4.La densité decourant

Si la densité de courant croît, la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. [23].

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

II.3.5.Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [23].

II.3.6.Nature de l'électrolyte

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent.[23].

II.3.7. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation (nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins), tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. [23].

II.4. Vitesse d'élaboration du revêtement :

La masse théorique du revêtement électrolytique est donnée par la loi de Faraday :

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

$s(\text{cm}^2)$ surface du substrat,

$e(\text{cm})$ épaisseur du revêtement,

F : constante de Faraday (96500 C/mole)

n : valence du métal.

I (A) : courant d'électrolyse.

t (s) : temps d'électrolyse.

M : masse molaire

La masse est proportionnelle au courant et au temps, d'autre part l'épaisseur du revêtement e est liée à la masse par la relation : $m = \rho \cdot s \cdot e$

Avec : $\rho(\text{g/cm}^3)$ masse volumique

Alors, l'épaisseur (e) du dépôt donnée par la formule suivante [18] :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{s} \cdot t \quad (\text{II.2})$$

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

II.5. Theorie de l'électro de position de revêtements composite:

Le principe de la codéposition électrolytique de revêtements composites repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts métallique des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique. Ceci a permis le développement de revêtements qui possédant une excellente résistance à l'usure.

Le degré de cette incorporation est entre autre fonction de l'intensité de courant, la concentration en particules dans le bain et de transport de masse le long de la cathode.

Les particules les plus utilisées sont des oxydes $Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2...$, des carbures ($SiC, WC...$). Les matrices métalliques sont très diversifiées. On trouve le nickel, le cuivre, l'argent, l'or, de chrome, l'étain, le zinc, le cadmium, et le plomb.

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 [24,25,26].

La tenue à l'usure, l'augmentation de la dureté, l'abaissement du coefficient de frottement, l'augmentation de la tenue à la corrosion, sont les principaux facteurs que l'on a cherché à améliorer au cours de ces différentes études.

II.5.1. Mécanisme

Les chercheurs ont étudié le mécanisme d'électrodéposition des composites, et la plupart des travaux proposent trois mécanismes possibles [28]:

- (i) le mouvement des ions chargées positivement vers la cathode..
- (ii) l'intégration mécanique des particules ($WC, Al_2O_3...$) dans la couche : les particules sont

transportées à la cathode par l'agitation du bain et sont ensuite incorporées dans le revêtement de manière mécanique au recouvrement de la couche croissante du métal. Le mécanisme du dépôt composite est représenté d'une façon schématisée dans la Fig(II.3)

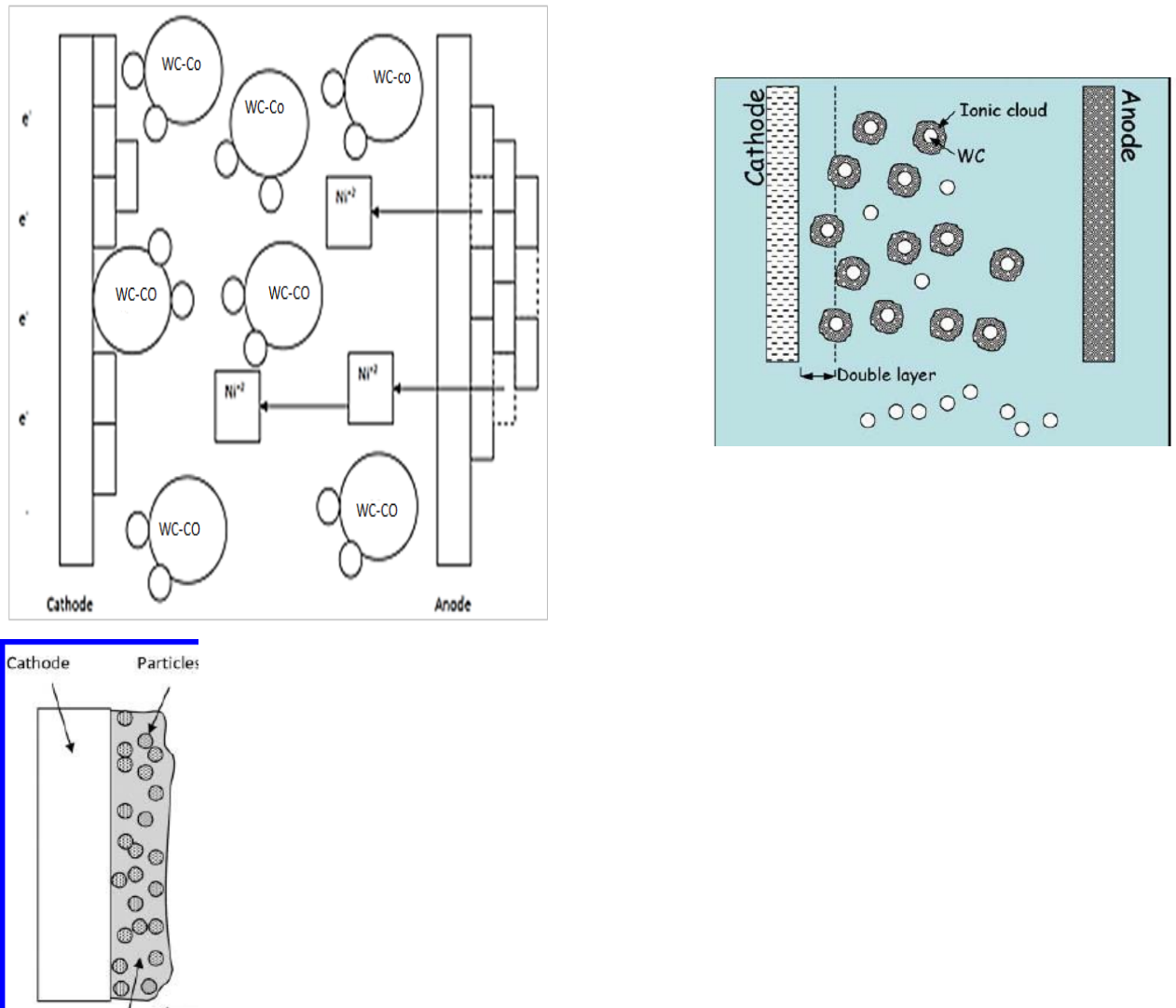


Fig. (II.3) : Le procédé de codéposition électrolytique WC-CO

composites Ni-wc est significativement améliorée comparés aux revêtements de nickel pur à cause des grains qui sont dispersés dans le dépôt. Les particules de wc dans des revêtements composites réduit le contact direct entre la surface abrasive et la matrice métallique. Ces particules séparées agissent en tant que lubrifiant solide entre les deux surfaces d'usure. Par conséquent, les revêtements composites Ni-wc ont montré une plus grande résistance à l'usure due principalement à une plus grande dureté et faible coefficient de frottement.

II.6. Synthèse bibliographique sur les revêtements de composite Ni_wc:

En 2003 des chercheurs indien[29]. Ont utilisé des particules de Wc de taille $5\mu m$, comme cathode une plaque d'acier doux, et une plaque de ni pure comme un anode, l'électrolyte contient $250g/l NiSO_4 \cdot 6H_2O + 35g/l NiCl_2 \cdot 6H_2O$ et $40 g/l$ de acide borique

H_3BO_3 PH=4.2 la température variable la densité de courant entre 0.1 et 0.3 A/cm² et la poudre de Wc varie entre 2 et 10g/l, la distance entre la cathode et l'anode est de 5 cm avec une agitation de 300tr/min et le temps de déposition du revêtement est 15 min. Comme résultats obtenus :

- 1) le poids du WC déposé a augmenté avec l'augmentation de la T jus qu'à 50°C le poids diminue ou au-delà de cette T et les autres paramètres (densité de courant 0.2A/cm² et 2g/l de WC).
- 2) l'observation métallographique a révélé qu'une distribution uniforme de Wc dans le composite a été obtenue à 50°C.

3) ils ont également étudiés l'effet du poids de Wc en variant la masse de : 2,5, 8 et 10g/l tout en maintenant les autres paramètres constants (T=50°C, PH=4, I=0.2A/cm²) pour les résultats le % massique de Wc dans le revêtement de composite passe de 18.7 (pour 2 g/l de WC) à 38.4% pour une charge de 8g/l puis décroît à 10g/l et en 2016 [30]. Les égyptiens ont formés des composites de Ni-Wc qui ont été électro-déposés à partir d'un électrolyte de Watt avec des particules de Wc ultrafines suspendues la composition de solution (250g/l de Ni SO₄ 7H₂O + 35g/l de Ni Cl₂ 6H₂O + 40g/l H₃BO₃) ils ont également électro-déposés des composites Ni-Co-Wc avec les mêmes paramètres de solution précédents en ajoutant 16 g/l de CoCl₂ 6H₂O les particules de Wc sont maintenues dans le bain de l'électrolyte en suspension par agitation magnétique continue 1000 tr/min au moins 24h avant le dépôt. Les particules de Wc sont ajoutées à l'électrolyte avec des charges différentes 2, 4, 6, 8g/l la température a été maintenue par la circulation de l'eau à une valeur de 50°C et le PH de la solution est de 4.

Il ont obtenu les résultats suivants :

A mesure que la charge de Wc augmente dans la solution, la taille des grains de Ni diminue et améliore la dureté du composite à la suite de l'ajout de cobalt augmente par rapport à la dureté du revêtement de Ni.

Le potentiel de corrosion circuit au vert de Ni-8g/l WC est beaucoup plus noble que le substrat, le revêtement de Ni et le revêtement de Ni-Co-WC.

Les mesures de polarisation indiquent que Ni-WC 8g/l a la meilleure protection contre la corrosion.

Domaines d'application des revêtements composite sélectrodéposés

Selon la nature des éléments dispersés contenus dans la matrice métallique, les revêtements composites possèdent une ou plusieurs des caractéristiques suivantes : antiusure, antifriction, antiabrasion, anticorrosion, etc.

L'application de cette nouvelle famille de matériaux peut être envisagée dans divers domaines :

- rattrapage des côtes de pièces usées en service ou sous-dimensionnées suite à un mauvais usinage
- protection de surface de pièces neuves ;
- remplacement des procédés de revêtements par projection au chalumeau à plasma (en particulier pour les pièces pouvant être déformées par chauffage) ;
- traitement de pièces de formes géométriques complexes ;
- alésages de pièces à faible diamètre ;
- revêtement à faible et/ou à forte épaisseur ;
- production de pièces en série.

II.7.ELECTRODEPOSITION DE NICKEL PUR

II.7.1Caractéristiques physico-chimiques du nickel

Le nickelage constitue le procédé de revêtement électrolytique le plus répandu pour sa résistance à la corrosion et son aspect décoratif associé au chromage décoratif . un grand nombre d'applications liées à sa relative facilité de dépôt à des épaisseurs très variables, à ses propriétés mécaniques et à la variété des substrats ainsi couverts[31].

II.7.1.1.Propriétés physiques

Le nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux : fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse etc., mais, par la voie électrolytique, le nombre de métaux et d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints : cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain. Le nickel présente un léger ferromagnétisme (27% par rapport au fer)[31].

Donc les propriétés physiques de nickel sont données dans le tableau suivant :

Symbol	Ni
Masse volumique	8,9 g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Temperature de fusion	1 455°C
Coefficient de dilatation	13,6 10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹ à 20 °C
Conductivité thermique	74 à 95 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Résistivité électrique	6,85 μΩ · cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture R _m	> 350 MPa
Limited' élasticité R _e	150 MPa
Cristallisation	cubique faces centrées (a ₀ = 0,3524 nm)
Température de Curie	359 °C
Champ coercitif	280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)
Aimantation à saturation	0,61 T (Fer : 2,16 T)
Isotopes stables	58Ni : 68,3 % 60Ni : 26,1 % 62Ni : 3,6 % 64Ni : 0,9 %

Tableau(II.1): Les différents propriétés de nickel[31].

II.7.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques

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

Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Le potentiel standard du

CHAPITRE II : Procédé D'électrodéposition et Préparation de surface

couple Ni/Ni²⁺ correspondant à la réaction $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ est égal à $-0,25/\text{ESH}$. Fig. (II.4)

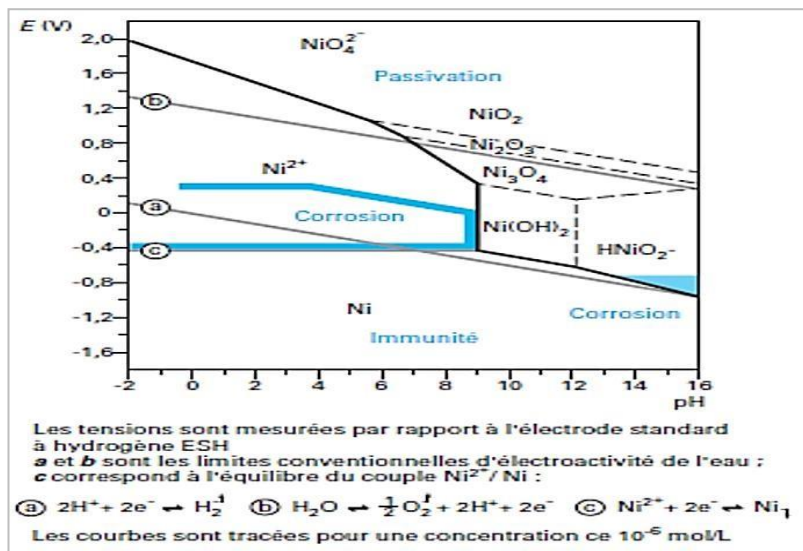
Fig. (II.4) : Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène [12].

Le diagramme d'équilibre tension-pH (fig. (II.5)) [31]. pour le nickel montre les différents comportements suivant la polarisation des électrodes en l'absence de composés oxydant ou réducteur.

Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont, en l'absence d'oxydant, une action très limitée sur le nickel.

L'acide nitrique fumant passive le nickel, tandis que les solutions plus diluées nitriques ou phosphoriques provoquent une attaque

Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700°C, à l'ammoniaque (jusqu'à 400°C) [31].



Fig(II.5) : – Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 °C[31].

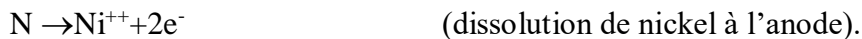
II.8. NICKELAGE ÉLECTROCHIMIQUE

II.8.1 Principes généraux

Les dépôts de nickel s'effectuent par électrolyse de solutions des sels de nickel (sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate) à pH acide (compris entre 2 et 5), à des températures de l'ordre de 50 à 75 °C, et à des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm². Les anodes sont en nickel : leur dissolution assure un apport constant en cations [31].

✓ Réactions aux électrodes lors du nickelage

Anode et cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constante de l'électrolyte :



et



Réactions liées quantitatives par la loi de Faraday qui donne une équivalence de 1,095g de nickel par 0,205 μm /min par A/ dm² et pour 100% de rendement.

La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97 % entre [31]. fig (II.6)

Fig. (II.6) : Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel) [32].

II.8.2. Les différents bain de nickelage

De nombreux bains ont été mis au point afin d'obtenir des dépôts de nickel répondant aux exigences des applicateurs. On peut distinguer quatre bains principaux :

1-les bains au **sulfate de nickel** sont les plus répandus, notamment le bain dit de **Watts**.

2-les électrolytes au **chlorure de nickel** dont la composition est donnée dans le tableau II-3.

3-les bains au **sulfamate de nickel**. les compositions sont données au tableau II-4.

4- les solutions à base de **fluoroborate de nickel**.

II.7.2.1 Bain au sulfate (Watt):

Ils sont le plus utilisés, l'apport en ions nickel et le sulfate: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dont la composition du bain est donnée dans le tableau **II.2**

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. Il est donc nécessaire d'ajouter au bain des ions chlorures, NiCl_2 , qui favorisent l'attaque anodique.

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 par addition d'acide borique (H_3BO_3)

Ce type de bain chlorure-sulfate permet d'obtenir des dépôts dont les duretés varient de 150 à 280 HV, l'ajout de ces chlorures provoquant une augmentation des contraintes internes et parfois des risques de piqûres [31].

Bains de nickelage au sulfate			
Paramètre	Watts	Watts mi- se Brilliant	Chlorure- Sulfate
Sulfate de nickel NiSO₄, 6H₂O	220 à 280 g/l	200 à 300 g/l	150 à 225 g/l
Chlorure de nickel NiCl₂, 6H₂O	35 à 65 g/l	30à50g/l	150 à 225 g/l
Acideborique H₃BO₃	35à45g/l	30à40g/l	30à45g/l
Coumarine	g/l	0.4à0.6g/l	g/l
Sel de sodium du sulfate d'alcool laurique	g/l	0.2à0.5g/l	g/l
Température	45à55 C	50à60 C	40à55 C
Densité de courant cathodique	2à10 A/dm ²	3à5 A/dm ²	2.5à15 A/dm ²
PH	3à5		1.5à2.5

Tableau(II.2): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfate.

Bains de nickelage au Chlorure		
Paramètre	Tout chlorure	Pré-nickelage au chlorure(bain de Wood)
Chlorure de nickel NiCl₂, 6H₂O	280 à 300 g/l	100à250 g/l
Acideborique H₃BO₃	28à30g/l	
AcidechlorhydriqueHCl		85à125 cm ³ /l
Température	60 à 65 C	20 à 30C
Densité de courant cathodique	3 à 8 A/dm ²	3 à10 A/dm ²
PH	2 à 2.3	1 à 1.5

Tableau(II.3): Les compositions chimiques de bains de nickelage au chlorure.

Bains de nickelage au sulfamate			
paramètre		sulfamate	Ni-speed
sulfamate de nickel	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	250 à 450 g/l	550 à 650 g/l
Chlorure de nickel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5 à 30 g/l	5 à 15 g/l
Acideborique	H_3BO_3	30 à 40 g/l	30 à 40 g/l
Température		40 à 60 C	Jusqu'à 60 C
Densité de courant cathodique		5 à 20 A/dm ²	1 à 20 A/dm ²
PH		3.5 à 4.5	3.5 à 4.5

Tableau(II.4): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfamate.

Nickelagedur

Ce type de nickelage fait le plus souvent l'usage d'un électrolyte au sulfate ou au sulfamate, auquel est ajouté un agent d'addition organique (paratoluène sulfamide, par exemple) qui permet la dureté du dépôt mais donne un co-dépôt de soufre limitant sa tenue à une température inférieure à 200 °C [31].

*L'acide polyfluoroalkylphosphorique stable en milieu alcalin concentré.

II.9. Propriétés structurales de carbure de tungstène

Le carbure de tungstène est un matériau dur et très stable à haute température, il est composé d'un alliage de tungstène et de carbone qui est obtenu par une suite de réactions chimiques. Puisque son point de fusion est d'environ 2800°C, il est impossible de le mettre en forme par fusion. La formation des revêtements durs en WC est un processus très complexe, à cause de l'existence de plusieurs phases avec la dépendance de la structure et la composition de ces phases avec les paramètres du procédé suivi.

CHAPITRE II : Procédé D'électrodéposition et Préparation de surface

Le carbure de tungstène est couramment utilisé pour le revêtement des outils de coupe. Sa stabilité thermique et chimique est très avantageuse pour la fabrication de composants à haute température dans les domaines aéronautique et nucléaire. Les carbures de tungstène sont utilisés aussi comme des couches résistantes à la corrosion [33].

Le tableau II.5 représente les propriétés physiques et mécaniques de tungstène et de carbure de tungstène.

Propriétés	Tungstène	Carbure de tungstène
Formule moléculaire	W	WC
Structure cristalline	Cubique Centré	Hexagonale simple
Paramètre de maille	a = 3.165 Å	a = 2.9065 Å c = 2.8366 Å
Dureté (kg mm ²)	360	2200
Point de fusion (°C)	3680	2870
Module de Young (GPa)	407	720
Conductivité thermique (W .m ⁻¹ .K ⁻¹)	174	84.02
Résistivité (μΩ.cm)	5.39	22
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	4.59	5.2
Densité (g/cm ³)	19.3	15.8
Couleur	gris acier au blanc étain	gris-noir
Résistance mécanique (MPa)	-	4250-6833

Tableau II.5 : Propriétés physiques et mécaniques de tungstène et de carbure de tungstène [38].

II.10.Avantages de l'électrodéposition

La technique de dépôt par voie électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques de dépôt :

- la voie électrolytique est de plus en plus, à cause de sa grande souplesse ainsi elle est moins couteuse, moins destructive et présente l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain,... de plus elle permet de travailler à des températures ordinaires[34].
- Pour la réalisation de certaines nano- structures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des videspoussés.
- Elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile.
- Elle peut aussi permettre de préparer des multicouches de bonne qualité structurale [35].

II.11.Préparation de surface

II.11.1Définition

Un traitement de surface se caractérise par une modification superficielle de l'état de surface des pièces à traiter. Cette modification peut être obtenue par différents moyens et nécessitent une préparation rigoureuse de la surface afin de réussir les opérations tel que les revêtements

II.11.2.Polissage

Dans la chaîne des opérations de préparation de surface, le polissage est essentiellement une opération de finition, qui a pour but de diminuer la rugosité [36].

II.11.2.1.Polissage mécanique

Le polissage est un usinage de surface, au moyen d'abrasifs collés sur de disques de plus en plus fins, à l'aide des machines rotatives, 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. [37].

II.11.2.2. Polissage électrolytique

L'échantillon à polir est placé en position d'anode dans un électrolyte qui permet une dissolution préférentielle des aspérités de la surface (région où la densité du courant est la plus importante)[37].

II.11.2.3 Polissage chimique

Le polissage chimique est en fait une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir (par exemple, pour l'acier : solution aqueuse d'acier oxalique et d'eau oxygénée) [37].

II.11.3. Dégraissage

Le dégraissage se pratique tant dans l'industrie de transformation des métaux (après usinage ou déformation à froid ou à chaud, que dans un atelier de traitements de surface proprement dit (avant galvanisation, dépôts métalliques, émaillage, conversions chimiques ou électrolytiques). Il permet d'éliminer les graisses les huiles et les saletés. [38].

II.11.5. Décapage

A. Décapage mécanique

Le but de cette opération est d'éliminer les couches chimiques, adhérentes à la surface telles que les oxydes, produits de corrosion revêtements de protection anciens...

Le décapage mécanique peut être réalisé de diverses façons : grattage, grenaille, microbillage, brossage, sablage,... Ces opérations peuvent s'opérer à sec comme la grenaille ou par voie humide comme le sablage humide. [39].

B. Décapage ionique

Le principe de ce décapage est le même que celui du décapage mécanique de microbillage. Il s'effectue grâce à des ions de gaz rare, focalisés sous forme d'un faisceau qui balaie la surface à nettoyer. Ce type de décapage est le plus intéressant [39].

C. Décapage chimique

On utilise généralement une solution aqueuse acide (mélange d'acide sulfurique, chlorhydrique ...), des solutions aqueuses alcalines, soit des solvants organiques, suivant le matériau, pour enlever les couches organiques, les huiles ou les anciennes couches de peinture. le décapage chimique est effectué par voie [39].

II.11.6.Lavage, rinçage, égouttage, séchage

Les lavages éliminent les éléments solubles ou les particules peu adhérentes de la surface. Après un traitement en phase liquide, les rinçages arrêtent la réaction et évitent le transfert de matière [39].

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on va décrire d'une part le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés. Ces techniques étant complémentaires, chacune d'elles nous permettent de déduire les propriétés des revêtements que les autres ne les procurent pas.

D'autre part, on va présenter les résultats obtenus en menant notre étude expérimentale. Cette étude a pour but de caractériser les revêtements réalisés par électrodéposition en utilisant plusieurs techniques (micro-dureté, etc.) et ce en fonction des différentes concentrations des particules solides.

III.2. ELABORATION DES DEPOTS

III.2.1 Les produits chimiques

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits chimiques suivants (fig III.1)

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sulfate de nickel hydraté)

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (chlorure de nickel)



Fig(III.1) :les produits chimiques

Acide borique H_3BO_3

HCl

III.2.2..Matériels utilises.

Générateur de courant continu.....Model 1601.

pH mètre.....METROHM.632.

Agitateur mécanique –plaque chauffant ...IKA-

COMBIMAG.RCT

Balance électronique.....Sartorius 1219 MP.

Thermomètre

III.2.3.Materiaux

III.2.3.1 Substrat utilisé

Comme substrat, nous avons utilisé 8plaques rectangulaires de type d'acier doux de dimension 3.5 cm*5.5cm

III.2.3.2 Plaques de Nickel

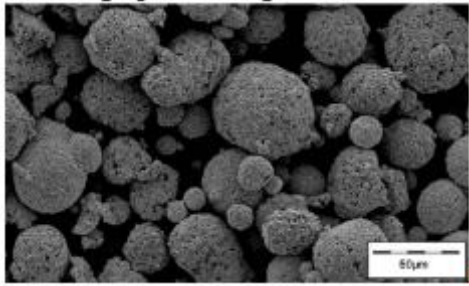
Comme anodes, nous avons utilisé un plaques de nickel rectangulaire

III.2.3.3 Particules solides utilises

Les particules solides utilisées sont à partir d'une poudre fine (WC-CO) avec 17% de CO [40].

Ces produits sont des poudres sphéroïdales(figureIII.2) de dimensions comprises entre 11 et 45µm, agglomérées et frittées pour projection thermique contenant 83% de carbure de tungstène en tant que matériau dur et une matrice de cobalt, qui sert de liant pour les particules de carbure. Les revêtements obtenus par ces poudres fournissent une ténacité plus élevée

et résistance au frottement, à l'érosion, Ils peuvent être utilisés comme alternative pour le chromage dur .



Fig(III.2) : la micrographie de WC-CO

III.2.4.Procédure expérimentale

Avant toute déposition les substrats ont subi une préparation de surface soignée. Nous avons préparés les 3types de bain à partir des produits Chimique cités ou d'issus ; la solution avec les particules poudre à été agité à l'ordre d'un agitateur magnétique pendant 2 heures avant le dépôt pour assurer une bonne dispersion des particules

III.2.5.Préparation des électrodes

III.2.5.1.Polissage mécanique

Le polissage mécanique des substrats est réalisé par un papier abrasif.

Une polisseuse rotative, munie d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée(280 à1200)figIII.3



FigIII.3:Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique

III.2.5.2.Dégraissage

est une étape a température ambiante qui permet d'éliminer les graisses ,huile elle est effectué avec éthanol pendant 10min +rincage

III.2.5.3Décapage chimique

est un étape que permet d' éliminerlesoxyds avec 120g de HCl/l ce qui corrspond à272.72 ml de HCl dans un litre fig.(III.5)

III.2.5.4.Rinçage

On a rincé immédiatement avec l'eau distille(2rincage)et séchage fig(III.5)Pesée :

Les échantillons sont pesés à l'aide de la balance analytique fig(III.4) et nous notons la masse initiale du substrati



Fig(III.4) balance électronique



Fig(III.5) différent bain de préparation de surface

III.2.6. Bain électrolytique

Le bain électrolytique utilisé est à base de sulfate de Nickel appelé bain de watts. C'est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'acide et de particules solides permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées. nous avons utilisés trois types d'électrolytes de même composition mais contenant différents % de particule solides (poudre WC-Co) comme le montre tableau(III.1)

Électrolyte N°1 : bain de watts sans la poudre, destiné à élaborer des revêtements de nickel pur

électrolyte N°2 : c'est un bain de Watts [30]contenant 8g/l de (WC-Co)

électrolyte N°3 : même composition que 1 sauf que le % de WC-Co est variable (de 0 à 8 g/l). On ajoute progressivement, au cours du temps pendant l'électrodéposition , une solution(bain de Watts) contenant 8g/l de poudre, dans le but d'obtenir une variation de particules dans le revêtement composite entre l'interface (substrat- revêtement)) et la surface.

Avant chaque utilisation, le bain avec les particules de poudre à été agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 heures avant le dépôt pour assurer une bonne dispersion des particules .

Electrolyte (watts)	1	2	3
NiSO ₄ 7H ₂ O	250g/l	250g/l	250g/l
NiCl ₂ 6H ₂ O	35g/l	35g/l	35g/l
H ₃ BO ₃	40g/l	40g/l	40g/l
WC-CO	0	8g/l	variable (0-8g/l)

Tableau (III.1) Composition des électrolyte 1-2-3.

La source principale d'ions Ni⁺² est constituée par le sulfate de nickel, le chlorure de nickel est ajouté car il favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle accroît aussi la conductivité et le pouvoir de répartition

L'acide Borique (H₃BO₃) régule le PH et empêche la précipitation d'hydroxyde de nickel [Ni(OH)₂]. Son effet est maximal autour de pH. Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode .

III.2.7 Dispositif expérimental :

Une cellule (fig III.6) d'électrodéposition a été utilisée comprenant un bécher (solution) un couvercle sur lequel sont disposés deux fiches, l'une pour la fixation de la cathode, l'autre pour l'anode et la distance entre les deux est 4 cm la couvercle est placé sur le bécher qui est disposé sur un plaque chauffante pour augmenter la température de la solution l'anode et la cathode sont reliés a une source de courant continu (12V,10A) grâce à des fils électriques.



Fig. (III.6) : Schéma de montage d'électrodéposition

III.3 Méthodes de caractérisation de dépôt :

III.3.1. Méseure de masse de revêtement :

On a pesé les échantillons avant m_i , et après électrodéposition, m_f , avec une balance électronique et les resultat sont donnés dans le tableau 1 avec :

$$m_i - m_f(g) = \Delta m$$

A partir de Δm on peut calculer l'épaisseur avec la masse volumique du Ni pur à l'aide de la formule suivante :

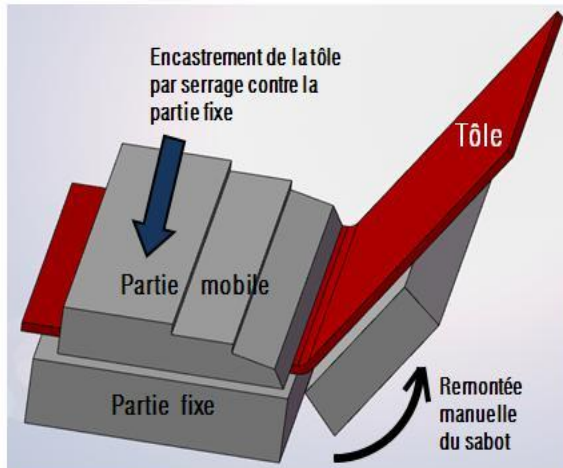
$$e = \Delta m / \rho \cdot s$$

III.3.2.Mesure de l'adhérence ausubstrat

Un dépôt n'est bon et durable que si l'adhérence au substrat est meilleure. La réalisation d'un dépôt de bonne qualité est subordonnée avant tout à son adhérence.

Nous avons effectué un test d'adhérence par Le pliage par encastrement (**plieuse à sommier**) Cette méthode un peu moins usitée utilise le serrage de la pièce à plier, entre le

sommier et la table, puis la déformation par « bras de levier » grâce à un sabot. On utilise la force manuelle ou une force mécanique pour cette méthode Fig(III.6).



Figure(III.6) : principe de plieuse a sommier

III.3.3 le microscope :

Le microscope optique ou microscope photonique est un

Instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir

L'image d'un objet de petites dimensions (ce qui caractérise son grossissement) et

de séparer les détails de cette image (et son pouvoir de résolution) afin qu'il soit

observable par l'œil humain. En métallurgie et en métallographie pour examiner

la structure d'un métal ou d'un alliage, on utilise un microscope

métallographique(figIII.7) qui nous permet de déterminer :

- * la microstructure du matériau
- * l'épaisseur des couches à l'aide d'une échelle micrométrique en exploitant les images d'une coupe perpendiculaire des échantillons revêtus préparée

Nous avons utilisé le microscope métallographique du laboratoire LTSM de marque.....munie d'objectifs 10x,20x

Préparation métallographique :

pour obtenir une image avec une bonne résolution, l'échantillon subit une préparation métallographique.

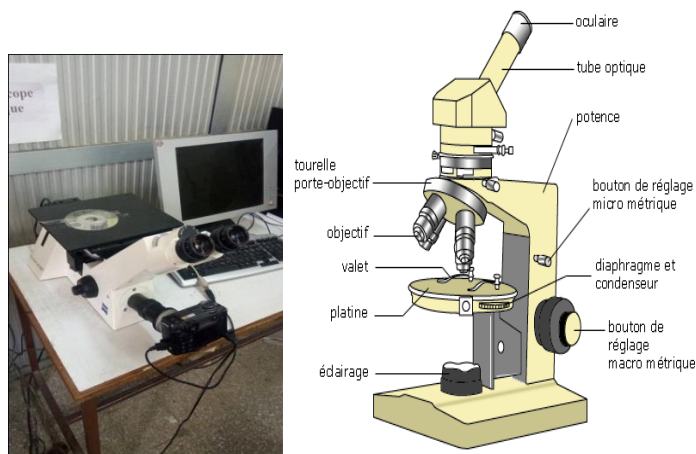
La préparation des échantillons est l'étape clé de l'analyse métallographique, elle nécessite :

Découpe l'échantillon à l'aide de la micro tronçonneuse

Enrobage de l'échantillon avec une enrobeuse

Polissage mécanique au moyen d'une polisseuse et de papier abrasif(280-1200)

Polissage de finition au moyen d'un feutre et d'une poudre d'alumine de diamètre 0,5µm.



Fig(III.7)microscopie optique

III.3.4 Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques

III.3.4.1 Polarisation potentiodynamique

La méthode de polarisation potentiodynamique a été utilisée pour évaluer le comportement en corrosion des dépôt de Ni pur et les différents dépôts composites Ni-WC élaborés sur le substrat d'acier, dans une cellule électrochimique avec un milieu agressif (solution à 5%NaCl, Ph=3 par ajout d'une solution de HCl), à la température ambiante. Nous avons utilisé un potentiostat analogique de marque..... (Labo LTSM)

Principe de l'essai

Une cellule de corrosion est constituée d'une enceinte en verre et de trois électrodes reliés aux potentiostat, relié à un système d'acquisition des données :

Electrode de travail(échantillon) ERT:

Electrode de referance(Ag/AgCl)EREF

Electrode auxiliare (contre electrode CE)

Le potentiel imposé à l'échantillon est fourni par le potentiostat, il varie linéairement en fonction du temps, Le courant qui circule entre l'électrode auxiliare et l'échangions est enregistré en fonctiondu potentiel de l'échantillon mesuré par l'électrode de référence. .

On obtient la courbe intensité potentiel qui permet d'obtenir

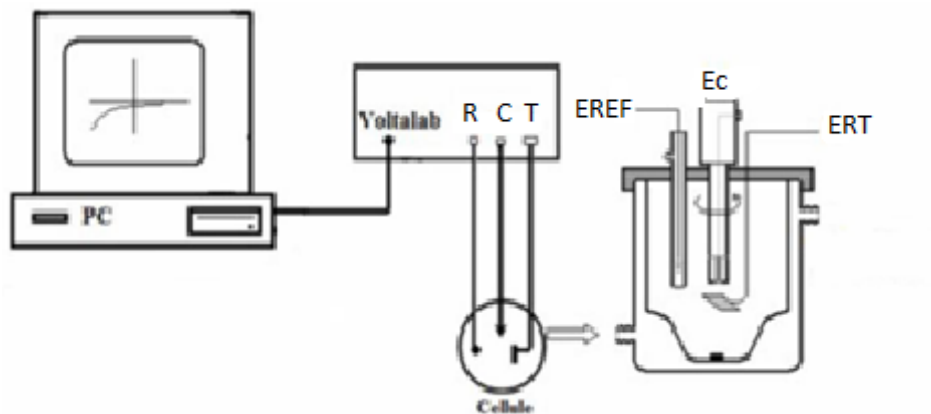


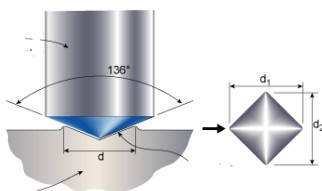
Figure III.8: Montage expérimental des tests électrochimique : Potentiostat/Galvanostat « Voltalab » piloté par logiciel PGZ301 et cellule thermostatée double enveloppe.

III.3.5.Essai de Dureté Vickers

Principe de la dureté Vickers

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant à base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136° (fig III.9). L'essai consiste à imprimer dans la pièce à essayer le pénétrateur sous une charge F . L'empreinte a la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées. La dureté Vickers est donnée par la force appliquée divisé par la surface de l'empreinte :

$$HV=0,189F/d^2$$



Fig(III.9)Principe de la dureté Vickers

Les essais de microdureté type vickers utilisent le même pénétrateur (pyramide en diamant) mais correspondent à des charges inférieures(de 98N à 0,098N) ce qui donne des

empreintes micrométriques nécessitant un microscope(x100 ou x400) et une échelle micrométrique pour mesurer les diamètre d1 et d2

III.3.6. Essais d'érosion :

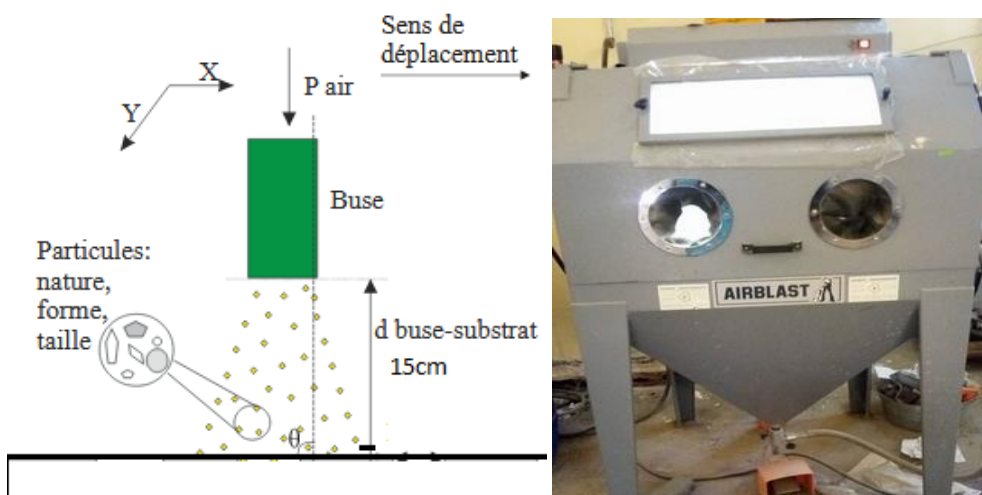
C'est un essai d'usure par érosion et consiste à placer l'échantillon dans un appareil à sablage et à projeter à grande vitesse des grains de corundum de diamètre 128 μ m.

Le sablage A sec :

Le sablage à sec, qui consiste à projeter un jet de sable sec à l'aide d'un compresseur, est également utilisé pour le décapage ou le dépolissage des objets, des appareillages ou des ouvrages métalliques, principalement en métaux ferreux car ces métaux sont sensibles à la corrosion et leur protection demande souvent une préparation de surface préalable par décapage mécanique.

L'action d'érosion est produite par le choc et le frottement de l'abrasif sur la surface à du matériau généralement de dureté moindre. La surface subit une usure, il y a détachement de copeaux de matière qui s'éliminent avec les grains de l'abrasif. Ceux-ci peuvent :

- rebondir sans dommage
- rebondir en se fracturant
- s'incruster dans la surface soit en entier, soit sous forme d'éclats.



Fig(III.10) principe de sableuse

CHAPITRE3: Méthodes et techniques expérimentales d'analyses

CHAPITRE3: Méthodes et techniques expérimentales d'analyses

CHAPITRE3: Méthodes et techniques expérimentales d'analyses



Dedicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.. , et plus particulièrement, mes sœurs et mes frères et toute ma famille, et mes amis, A mon marie et mes filles

SARA

IV.1 Introduction

Les revêtements électrolytiques sont largement utilisés industriellement du fait de leur facilité de mise en oeuvre et les caractéristiques variées obtenues : résistance à la corrosion, ductilité, dureté, aspect....

Les revêtements composites à matrice métallique sont des matériaux dont les propriétés sont modifiées avec l'ajout d'une seconde phase (céramique). L'électrodéposition de revêtements composites, basée sur la deuxième phase constituée de particules dures dispersées dans une matrice métallique, gagne en importance pour les applications potentielles en ingénierie. Les particules peuvent être des oxydes (Al_2O_3, TiO_2, SiO_2) des carbures (SiC, WC)

Dans le présent travail, le carbure de tungstène est sélectionné comme particule de renfort du revêtement de nickel du fait qu'il soit utilisé fréquemment en tribologie pour sa grande dureté, nous nous sommes inspirés des différents travaux qui ont étudié les propriétés de ces revêtements composites [30]

Les échantillons que nous avons obtenus ont subi différents tests dont les résultats sont exposés dans les paragraphes suivants

VI-2 Réalisation des revêtements

Les dépôts ont été réalisés en utilisant le montage de la fig.(III.5) pour toutes les opérations de dépôt électrolytique, une plaque rectangulaire d'acier (substrat) est placée comme cathode (reliée au pôle négatif de la source de courant) alors que comme anodes nous avons utilisé une plaque rectangulaire de nickel pur ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre, le bain est soumis à une agitation moyenne magnétique pendant toutes les opérations d'électrodéposition s'effectue à une densité de courant $= 0.05A/cm^2$ et un $PH=4$ et une température est maintenue constante à $50^\circ C$, assurée par la plaque chauffante. Les échantillons revêtus ont tous une surface $S=3.5*4.5=15.5cm^2$ le courant i est calculé en utilisant la densité de courant $I=0,05A/cm^2$

$$i=I*s =0.7A$$

Dans la partie expérimentale, nous avons réalisé par électrodéposition des revêtements (tableau III-2) :

- de nickel pur (échantillons N° 1,2 et 7) avec des temps différents : 10 et 20 minutes

CHAPITRE VI :Résultats et Discussion

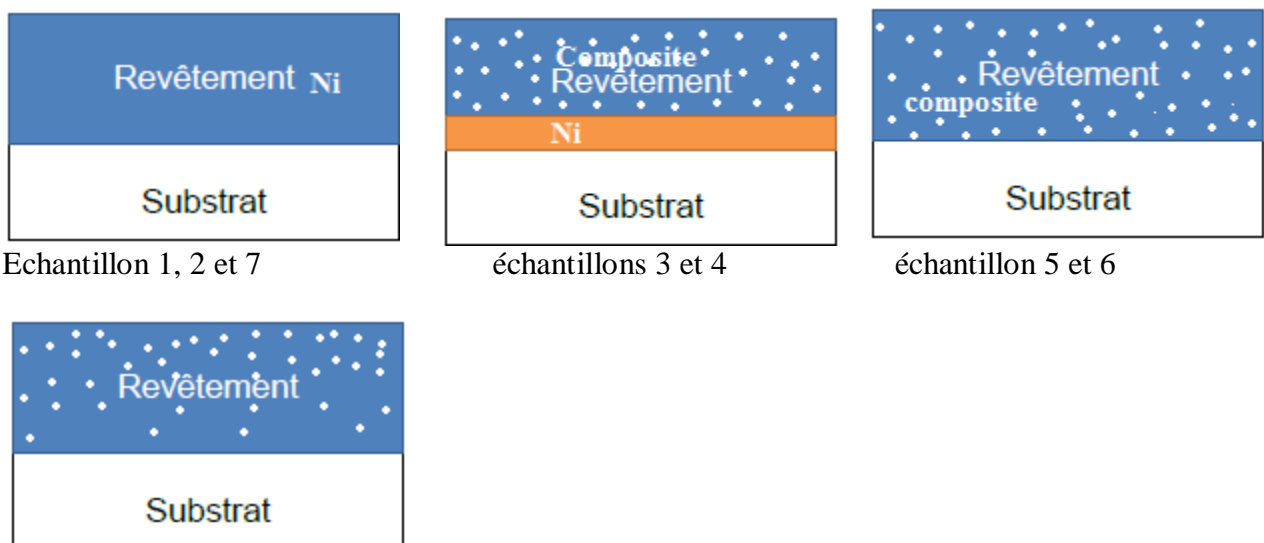
- Composite de nickel renforcé par des particules solides d'une poudre WC-17%Co, de granulométrie variant entre 11 et 45 μ m. trois types de composites ont été réalisés :
- ❖ Echantillon N° 5 et 6 constitué du revêtement composite déposé directement sur le substrat, pendant 20 minutes
- ❖ Echantillons N°3 et 4 constitué d'une sous couche de Ni pur (pendant 5 minutes) suivie du revêtement composite (15 minutes)
- ❖ Echantillons N°8 (variable) constitué d'un composite de composition croissante en particules(WC-Co) du substrat vers la surface

Tous les dépôts ont été effectués aux conditions opératoires constantes suivantes : bain de watts T = 50 °C, pH= 4, t = 20min, I=0.5A/cm², 8g/l de poudre (WC-Co),Mode d'agitation : magnétique.

L'électrolyte N°	1(Ni pur)	2(Ni-WC-CO)	3(variable)
Echantillon 1-2	20 min		
Echantillon 3-4	5min	15min	
Echantillon 5-6		20min	
Echantillon 7	10min		
Echantillon8			20min

Tableau(III.2) :électrolytes utilisés

On peut schématiser les différents échantillons sur la figure(IV.1)



Echantillon 8 : revêtement composite avec une distribution variable de particule

Fig (IV.1) : le schéma des revêtement déposé

IV.3.Mesure de masse de revêtement

On a pesé les échantillons avant, m_i , et après électrodéposition, m_f , avec une balance électronique et les résultats sont donnés dans le tableau (IV.1) avec :

$$m_i - m_f = \Delta m$$

	$m_i(g)$	$m_f(g)$	$\Delta m(g)$
Echantillon 1	59.92	60.46	0.54
Echantillon 2	58.72	59.23	0.51
Echantillon 3	60.33	60.70	0.37
Echantillon 4	58.30	58.8566	0.4492
Echantillon 5	62.0706	62.8444	0.7738
Echantillon 6	59.0486	59.5012	0.4634
Echantillon 7	59.5684	59.7380	0.1696
Echantillon 8	63.2911	63.7814	0.4903

Tableau(IV.1) :différent masse des échantillons avant et après l'électrodéposition

On observe, d'après les résultats du tableau IV-1, que la masse du revêtement diminue sauf pour l'échantillon 5 ;on suppose que la cause de cette décroissance est la présence de la poudre dans le bain qui ralentit l'electrodeposition du Ni ou conduit à un taux élevé de porosités.

Estimation du taux de carbure dans le revêtement

Pour l'échantillon N°5 (Ni + WC-Co) on peut calculer le taux de particule incorporé dans la couche en calculant la différence de masse des revêtements entre le Ni pur (20min) et le composite (20min) divisé par la masse du composite :

$$(0,7738-0,54)/0,7738= 0,2338/0,7738=0,3005$$

D'où on a dans cet échantillon environ 30,05% de WC

IV-4 Calcul de l'épaisseur du revêtement du nickel

A partir de Δm (tableau IV-1), on peut calculer l'épaisseur e du revêtement de Ni pur, en utilisant la masse volumique du Ni pur, à l'aide de la formule suivante :

$$e=\Delta m/\rho.s$$

avec $\rho_{Ni}=8.902g/cm^3$ $s= 3,5 \times 4,5=15,75cm^2$

Les résultats pour les échantillons de Ni pur on a:

$t=20$ minute $e_1= 38.51 \mu m$ (N°1) $e_2=36.37\mu m$ (N°2)

$t=10$ min $e_1= 12.096\mu m$ (N°7)

On peut estimer la vitesse moyenne de déposition, dans les conditions utilisées ($T=50^\circ C$ et $0,05A/cm^2$) à : $1,5798\mu m/min$

IV.3Essai d'Adhérence

Nous avons effectué un test de pliage jusqu'à 90° , afin d'évaluer l'adhérence de nos revêtements. La figure (IV.2): montre les pièces après pliage.

Nous mesurons pendant l'essai l'angle de l'apparition de la première fissuration Les résultats sont les suivants :

Echantillon N°1(Ni pure pendant 20min) : le début de fissuration apparait à l'angle de 30° (une mauvaise adhérence).

Echantillon N°4 (Ni pur pendant 5 min+Ni-WC pendant 15min) : le début de fissuration à 40° , nous avons constaté que le Ni pur(sous couche) reste et le composite Ni –WC craque.

Echantillon N°5 (Ni-WC pendant 20 min) : absence de fissure entre($0-90^\circ$)on peut dire qu'il y a une bonne adhérence

Echantillon N°7 (Ni pur pendant 10 min) : le début de fissuration apparait à l'angle de 75° .

Echantillon N°8 (Ni-WC variable($0-8g/l$)) il y a absence de fissuration jusqu'à 90°

La figure figIV.1 montre les échantillons après pliage.



Echantillon1

Echantillon 4

Echantillon8

Echantillon7

Fig (IV.2)différent échantillon plie

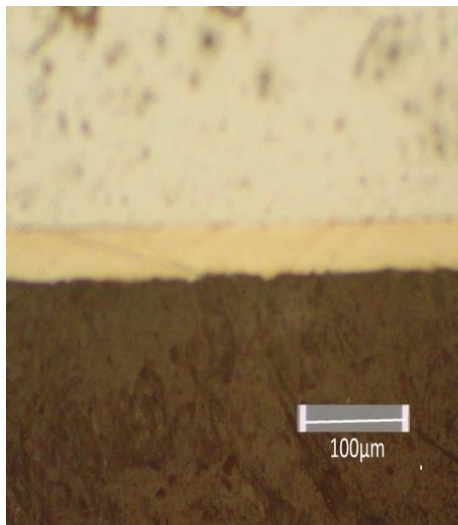
Comme résultat on peut conclure que

La meilleur adhérence c'est l'échantillon N° 8 (composite avec une distribution variable de particules) suivie par l'échantillon N° 5 (Ni-WC-CO pendant 20min)

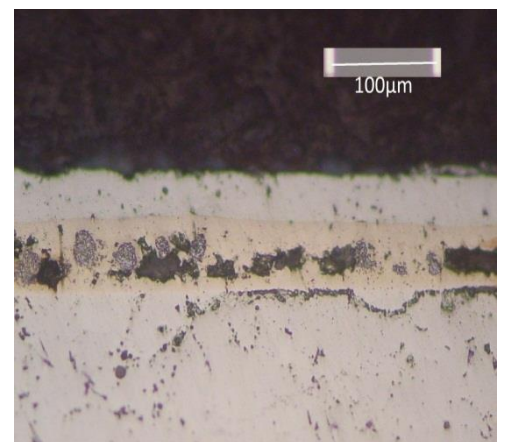
IV.4 Morphologie des couches électrodeposées

L'examen de la microstructure des revêtements électrodéposés a été obtenue à l'aide d'un microscope métallographique sur une coupe après une préparation métallographique et une attaque chimique . Les micrographies sont représentées sur les figures (IV.3)

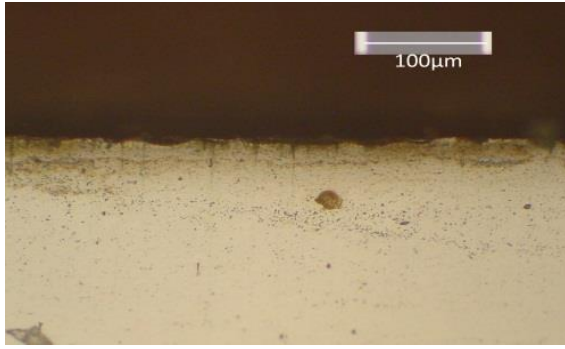
on constate que le revêtement est uniforme et homogène pour le Ni pur comme le montre la figure IV-3a alors que l'épaisseur et la morphologie sont hétérogène pour les revêtements composites comme le montre les figure IV-3 a, b, c,d,e. En effet les particules de la poudre se déposent en même temps que le Ni et perturbent la croissance régulière de la couche vu leur grand diamètre.



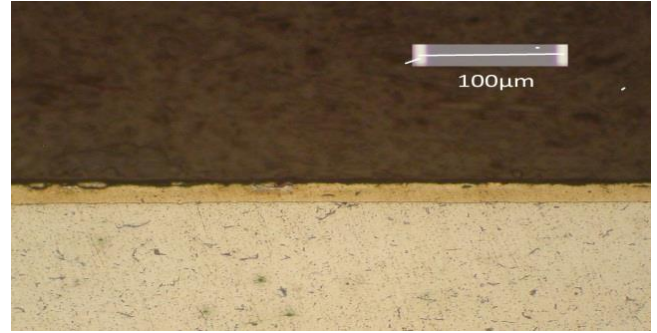
a) Echantillon N° 1 (Ni pur + composite)



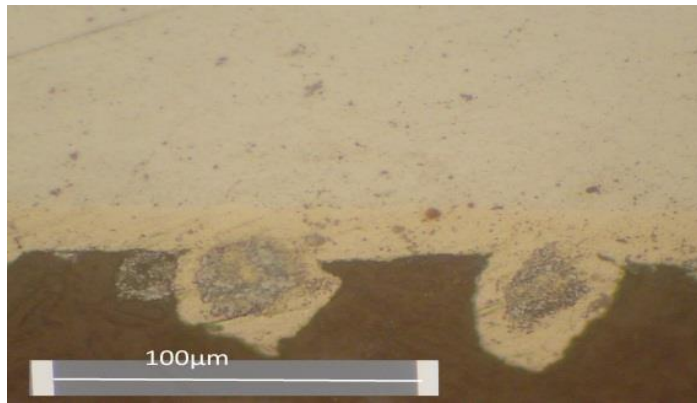
b) Echantillon N° 3 (Ni pur + composite)



c) Echantillon N° 5(composite)
10min)



d) Echantillon N° 7(Ni pure)



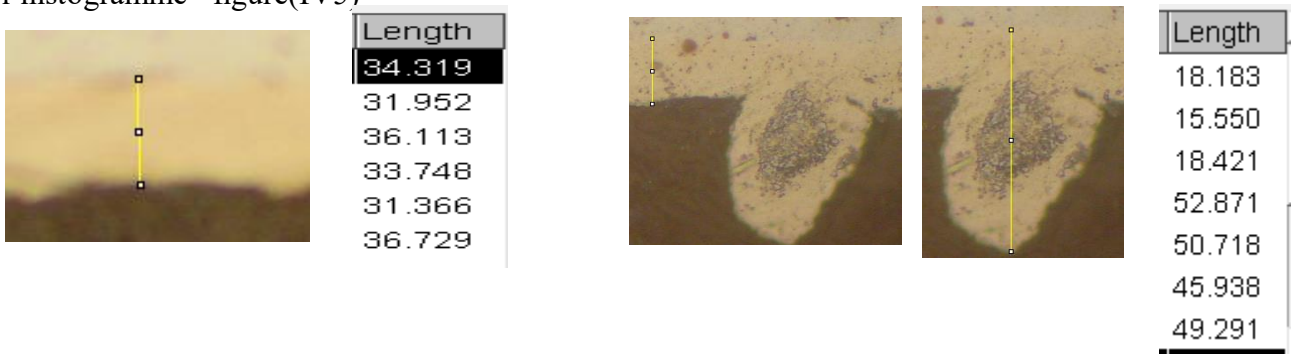
e) Echantillon N° 8(variable)

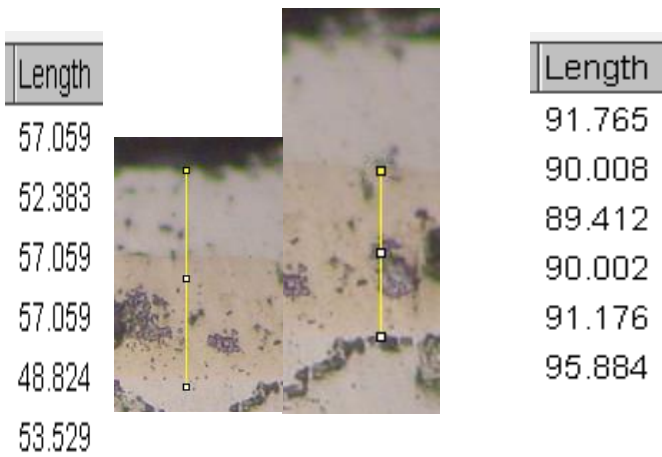
Fig.(IV.3)micrographies des dépôts (X200)

Mesure de l'épaisseur par métallographie :

A partir des micrographies et de l'échelle micrométrique, nous avons mesuré les épaisseurs en utilisant le logiciel image J, en la hauteur en plusieurs points du revêtement figure IV.4.

Les valeurs moyennes e_{moy} obtenues sont donnés dans le tableau(IV.2) et représentés dans l'histogramme figure(IV5)





Fig(IV.4) :meseure les epaisseure avec logiciel image j

Echantillons	ϵ_{moy} totale (μm)	ϵ_{moy} sous couche (μm)	ϵ_{moy} sphéroïdes
Ni pure 20min	33.037		
Ni pure 10min	17.77		
Ni+WC 20 min	20		
Ni(5minNi+WC15min)	91,37	53,75	
Ni+WC (variable)20min	16,74		49

Tableau(IV.2) mesure d'épaisseur

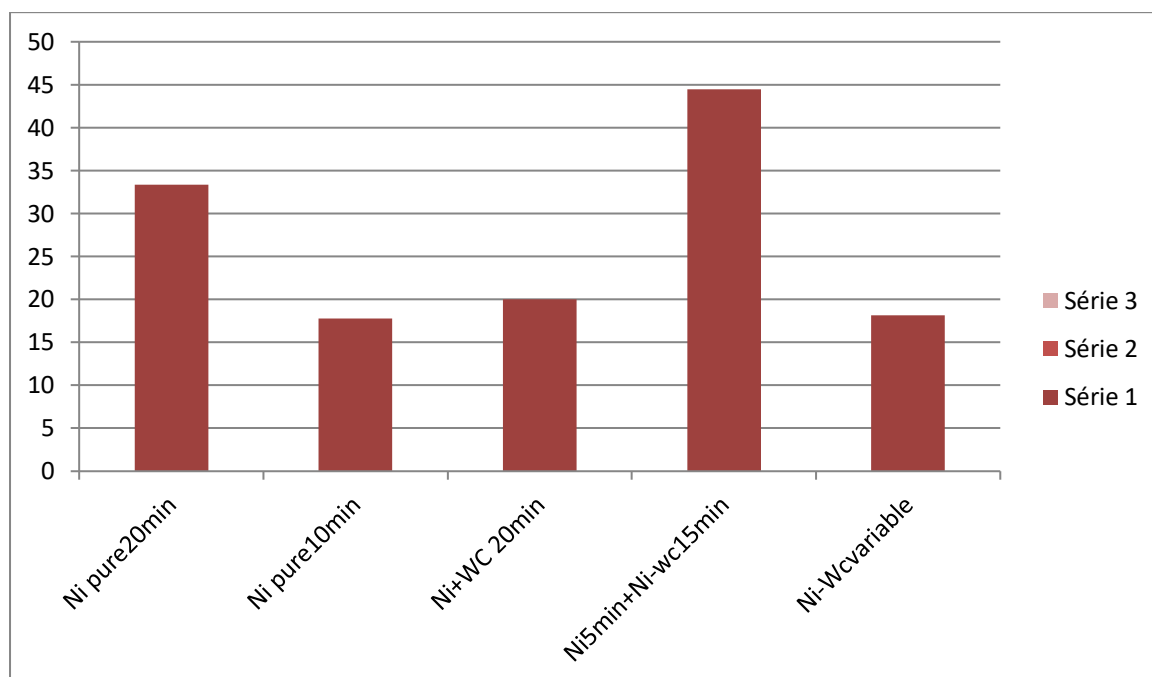


Figure (IV.5) :histogramme d'épaisseur à mesure

IV.1. Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques

IV.1.1. Polarization potentiodynamique

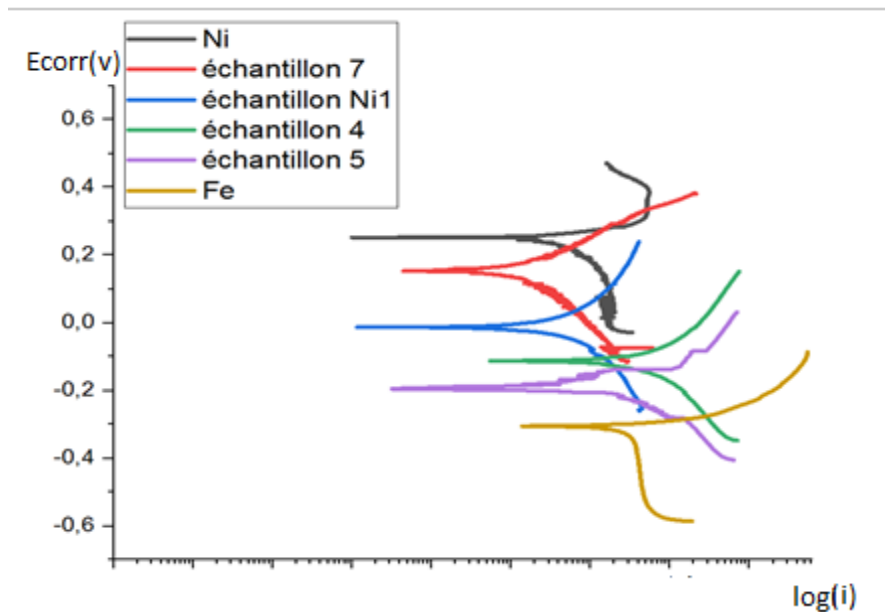
La méthode de polarisation potentiodynamique a été utilisée pour évaluer le comportement en corrosion de nos revêtements (Ni pur et les différents dépôts composites Ni-WC-Co) élaborés sur le substrat d'acier dans l'environnement agressif à la température ambiante. Le milieu utilisé est une solution de NaCl à 5% dont le $\text{pH}=3$. En effet la corrosion induite par l'eau de mer entraîne la dégradation des ouvrages métallique qui y sont exposés.

Les courbes de polarisations obtenues sont déterminées en appliquant un potentiel variable entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire, et on mesure le courant qui s'y établit en fonction du potentiel de l'électrode de travail donné par l'électrode de référence (Ag/Ag Cl)

Avant chaque test les échantillons sont immergés dans la solution pendant une demi-heure jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire. Nous avons étudié le Ni pur (massif) le substrat (acier doux) ainsi que les revêtements réalisés dans le but de les classer.

Les courbes potentiodynamiques du Ni pur (massif) du Ni pur électrodéposé le

substrat (acier doux) ainsi que les revêtements composites électrodéposés sont donnés sur



Fig(IV.6) Courbes de polarisation des différents dépôts électrolytique

A partir de ces courbes plusieurs paramètres sont déduits : potentiel de corrosion E_{corr} , le courant de corrosion I_{corr} , β cathode, β anode, qui sont rassemblés sur le tableau(IV.3)

A partir de ces valeurs nous avons calculé la vitesse de corrosion avec la formule suivant :

$$V_{corr} = I_{corr} / nF \text{ (mol/dm}^2 \cdot \text{S)}$$

F : constant de faraday 96500

n : le nombre d'électron

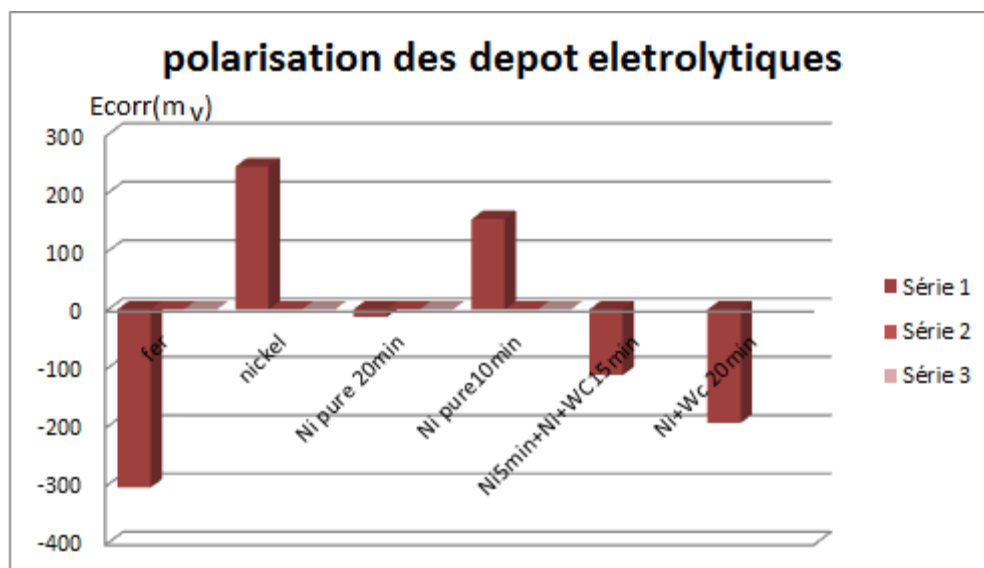
I :densité de courant de corrosion en A/dm^2

$$I = i/s \quad s = 0.75.0.75.3.14$$

echantillon	$E_{corr}(mv)$	$i_{corr}(\mu A)$	β cathode	β anode	$V(\mu/s)$
fer	-305.533	2.728	413.714	23.254	0.008 .10 ⁻⁴
nickel	244.885	1.925	342.108	568.84 1	0.05 .10 ⁻⁴
Ni pure 20min	-13.195	2.149	68.154	90.485	0.06 .10 ⁻⁴
Ni pure 10min	154.619	2.074	238.125	135.25 9	0.06 .10 ⁻⁴
Ni pure 5min+Ni- WC 15min	-112.799	5.933	203.065	136.91 4	0.17 .10 ⁻⁴
Ni+WC2 0min	-149.645	1.460	22.18	49.111	0.04 .10 ⁻⁴

Tableau(IV.3) :Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Nipur et Ni-WC-Co dans le milieu 5%Na Cl

L' histogramme de la figure(IV.6). Représente la differants E_{corr} des dépôts électrolytiques .



Fig(IV.6)histogramme Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Nipur et Ni-WC dans le milieu 5%Na Cl

On constate que tous les revêtements subissent une dissolution générale vu l'accroissement régulier de la partie anodique. L'acier étant le plus corrodable et le nickel massif le plus noble vu son E_{corr} qui se situe vers les valeurs cathodiques.

Les résultats ci-dessus montrent que le meilleur dépôt qui résiste bien à la corrosion set celui électrodéposé en utilisant le Ni pur à 10 minute (Tableau IV.3et figure IV.6), qui présente la valeur de E_{corr} cathodique par rapport aux autres revêtements . Ce résultat peut être dû à l'état morphologique de ce dépôt où il présente une surface uniforme, homogène et compacte. Au contraire quand on ajoute la poudre l'uniforme et l'homogénéité du revêtement est absente et le E_{corr} devient de plus en plus négatif.

IV.5.Mésure de la microdureté

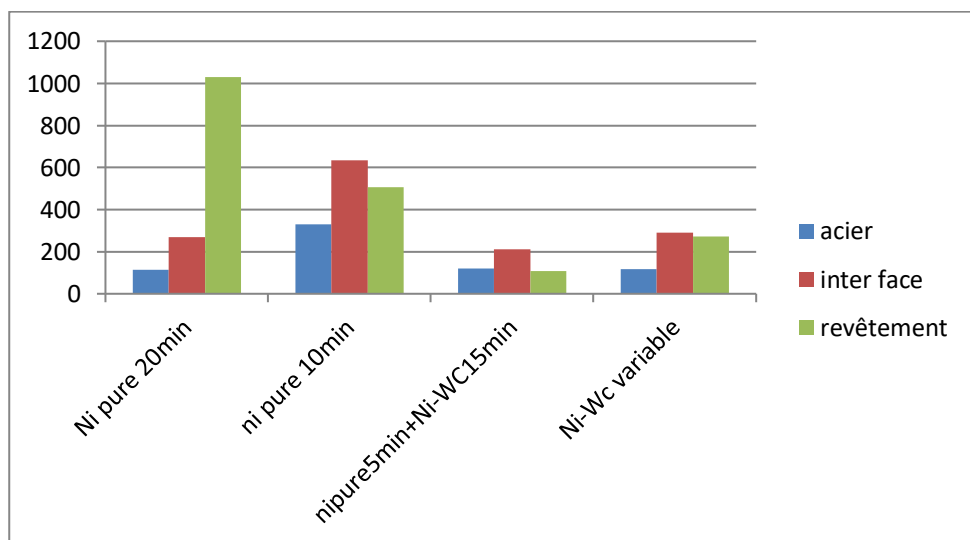
Les mesures de contrôle des propriétés mécaniques du substrat et l'interface et des couches de nickel électrodéposées, en présence des particules de WC, sont résumées dans le

CHAPITRE VI :Résultats et Discussion

tableau IV-4. Les valeurs sont représentées sur l'histogramme (figure IV-7) afin de comparer les différents revêtements.

Echantillon	acier	interface	Revêtement
Ni pure 20min	115	269	1029
Ni pure 5min +Ni-WC 15min	119	210	109.35(particules rondes 305 hv)
Ni pure 10min	328.5	633.5	506.5
Ni-wc variable	118	290	273.5(particules rondes 338 hv)

Tableau(IV.4.) Valeurs de la microdureté Vickers (HV)



Fig(IV.7)histogramme des résultat de la micro dureté HV0.025

Ces résultats montrent que, les revêtements de Ni préparés à partir du bain choisi possèdent une grande dureté et l'addition de particules solides (WC-Co) dans la matrice de nickel n'a pas améliorée la dureté du revêtement, en effet elle diminue pour les échantillons composites. Ceci peut être dû à la présence de nombreuses porosités Et une faible incorporation de

particule dans la couche déposée

On constate également que la dureté du nickel pur est trop élevée par rapport à la normale (218HV)

IV.6. Essai d'érosion :

L'échantillon est fixé sur le plateau coulissant de la table de sablage, qui peut être retiré et remis facilement dans la chambre de sablage, la distance buse-substrat est de 15 cm ainsi que l'angle de la buse sont vérifiés et ajustés, puis la chambre est fermée. On projette à grande vitesse des grains de corundum à l'aide d'air comprimé sous une pression de 4,8 bars. L'angle d'attaque des particules abrasives est de 45° (fig IV.8). Les paramètres de sablage une fois fixés (particules, pression appliquée, ...), le sablage est enclenché et la masse de la sableuse est suivie durant toute l'expérience. de nombreux paramètres interviennent sur l'érosion, il est nécessaire d'en fixer certains en effectuant des choix.



Figure (IV.8) distance entre la buse et le substrat

CHAPITRE VI :Résultats et Discussion

La pression et la distance et l'angle sont fixé. On projette le sable sur le revêtement, et tout les 5s (puis 15s et 30s). on pèse les échantillons après chaque opération et les résultats obtenus sur le tableau I V-5

	t (s)	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00
ni pure 20 min	m (g)	59.1672	59.1668	59.1652	59.1644	59.1636
ni pure 5 min +ni wc 15min	m (g)	60.6863	60.5398	60.5021	60.4734	60.4689
ni wc 20min	m (g)	59.4314	59.4167	59.4083	59.3972	59.3901
ni pure+niwc variable	m (g)	39.7638	39.7379	39.7299	39.7242	39.7226

30.00	35.00	50.00	65.00	80.00	110.00	140.00	170.00
59.1629	59.1612	59.1601	59.1584	59.1493	59.1318	59.1296	59.1198
60.4512	60.4473	60.4315	60.4200	60.4157	60.3762	60.3517	60.3415
59.3898	59.3845	59.3766	59.3500	59.4312	59.3056	59.2903	59.2810
39.7198	39.7112	39.7085	39.7001	39.6972	39.6899	39.6802	39.6784

200.00	230.00	260.00	290.00	320.00	350.00	380.00	410.00	
59.1082	59.0995	59.0873	59.0789	59.0691	59.0580	59.0479	59.0396	59.0247
60.3319	60.3228	60.3194						
59.2715	59.2525	59.2418	59.2300	59.2042				
39.6632	39.6598	39.6503	39.6478	39.6393	39.6299	39.6201	39.6179	39.6015

59.0247			
39.6015	39.5974	39.5865	39.5742

Tableau(IV.5)variation de la masse en fonction de temp

CHAPITRE VI :Résultats et Discussion

On calcule par la suite la différence de masse : $\Delta m = m_0 - m_t$, on obtenu les rusetats dans le table (IV.6) et on trace la courbe (figIV.7)

	t (min)	0.083	0.166	0.25	0.333	0.416		
nni pure 20 min	m (g)	0.0038	0.004	0.002	0.0028	0.0036		
ni pure 5 min +ni wc-co 15min	m (g)	0.1347	0.1465	0.1842	0.2129	0.2174		
ni wc-co 20min	m (g)	0.012	0.0147	0.0231	0.0342	0.0412		
ni pure+ni wc-co variable	m (g)	0.018	0.0259	0.0339	0.0369	0.0412		

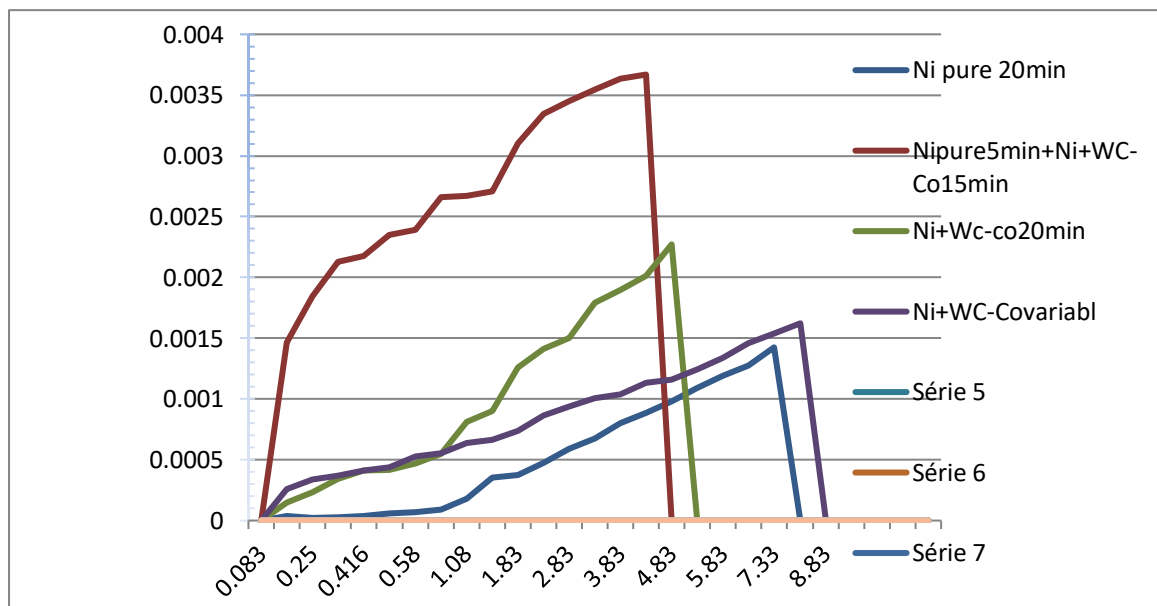
0.5	0.58	0.83	1.08	1.33	1.83	2.33	2.83
0.006	0.006	0.0071	0.0088	0.0179	0.0354	0.0376	0.0474
0.2351	0.239	0.2663	0.2671	0.2706	0.3103	0.3346	0.3448
0.0416	0.0469	0.0546	0.0814	0.09	0.1258	0.1411	0.1504
0.044	0.0526	0.0553	0.0637	0.0666	0.0739	0.0863	0.0938

3.33	3.83	4.33	4.83	5.33	5.83	6.33	6.83	7.33
0.059	0.0677	0.0799	0.0883	0.0981	0.1092	0.1193	0.1276	0.1425
0.3544	0.3635	0.3669						
0.1599	0.1789	0.1896	0.2014	0.2272				
0.1006	0.104	0.1135	0.116	0.1245	0.1339	0.1459	0.1538	0.1623

7.83	8.33	8.83	9.33
0.1425			
0.1638	0.1664	0.1773	0.1896

Tableau(IV.6) variation de la masse en fonction de temps

Les courbes figIV-9, représentent la perte en masse par érosion en fonction du temps, Il est clair que le premier dépôt qui se dégrade est l'échantillon N°4(Ni pur pendant 5min +Ni+Wc-Co) puisque le revêtement de détache après 4,3minutes . Au contraire l'échantillon N°8(Ni +WC-Co variable a résisté plus que les autre contre l'érosion par les grains agressifs puisque il séest dégradé après neuf minute.



Variation de Δm en fonction de temps
Figure(IV.9)

CHAPITRE VI :Résultats et Discussion