

IV. 1. INTRODUCTION

Les dépôts par électrolyse est une méthode pour produire un revêtement sur un métal pour le protéger à l'oxydation à haute température ou à la corrosion dans des milieux agressifs, un tel revêtement se compose des particules peuvent être dures d'oxyde ou de carbure tel que : Al₂O₃, SiC, TiO₂, SiO₂... [39].

IV.2. LES PRODUITS CHIMIQUES

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits commerciaux suivants :

Chlorure de Nickel hydraté (NiCl ₂ .6H ₂ O).....	Panreac.
Chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl).....	Riedel-Dehaene.
Chlorure de sodium (NaCl)	Panreac.
Acide borique (H ₃ BO ₃).....	Cheminova.
Hydroxyde de sodium (NaOH).....	Panreac.
Carbonate de sodium (Na ₂ CO ₃).....	Panreac.
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄).....	Cheminova.
Acide chlorhydrique (HCl).....	Cheminova.
Saccharinate de sodium (C ₆ H ₅ SO ₃ Na).....	Panreac.
Sodium dodécyle sulfate (C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S).....	Panreac.
Butyne2-diol 1-4 (C ₄ H ₆ O ₂).....	Panreac.

IV.3. MATERIELS UTILISES .

Générateur de courant continu.....	Model 1601.
Multimètre.....	PM 2517 E
pH – mètre.....	METROHM.632.
Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté.....	IKA-COMBIMAG.RCT
Balance électronique.....	Sartorius 1219 MP.
Microscope optique équipe d'un appareil photo numérique et d'un logiciel de mesure	
Microscope électronique à balayage Joël 5900 équipé d'un appareil de microanalyse EDS	
Microdureté.....	Shimadzu

IV.4.MATERIAUX

IV.4.1 Substrat utilisé

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

IV.4.2. Composition du substrat en (%)

Tableau (IV.1) Composition chimique du substrat

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

IV.4.3 Caractéristiques mécaniques

Les caractéristiques mécaniques sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau (IV.2) Caractéristiques mécaniques du substrat.

ACIER		Limite d'écoulement R_{eH} min (N/mm ²)	Résistance à la traction R_m (N/mm ²)	Allongement après rupture pour une épaisseur de produit (en mm)		Température normalisation (à titre indicatif °C)
Désignation symbolique	Désignation Numérique			T<3 Lo = 80 mm Min %	T<3 (Lo=5,65) mm Min %	
P265NB	1.0423	265	410-500	24	32	890-930

IV.4.4 Plaques de Nickel

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

IV.4.5 Particules solides utilisés

Les particules solides utilisées sont des fines particules d'alumine de diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Les additifs organiques ajoutés dans la solution électrolytiques sont les suivants :

- Benzène sulfate de sodium ou saccharinate de sodium : Agent nivellant (pour régulariser l'épaisseur du dépôt)
- Lauryl sulfate de sodium ou le sodium dodécyle sulfate : Un surfactant (utilisé en particulier pour faciliter le départ des bulles d'hydrogène)
- Butyne2-diol 1-4 : Un brillanteur (sert à obtenir des dépôts très brillants)

IV.5. PROCEDURES EXPERIMENTALES

Avant toute déposition, les substrats ont subis un traitement de surface. Les particules d'alumine sont de diamètre qui varie entre quelques micromètres et quelques dizaines de nanomètres. La solution est soumise à l'agitation pendant 48h pour assurer une bonne dispersion des particules. Les conditions d'élaboration sont déterminées en fonction des propriétés recherchées.

IV.6 Préparation des électrodes

IV.6.1 Polissage mécanique

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

Une polisseuse rotative, menue d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée.

IV.6.2 Dégraissage électrolytique

Un circuit intentiostatique a été monté pour les opérations de dégraissage.

L'électrode à nettoyer (la plaquette d'acier) est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3).

Cette opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 2 A/dm² et à une température d'environ 35C°.

IV.6.3 Décapage chimique

Le décapage chimique des échantillons a été réalisé dans l'acide chlorhydrique bouillant en 10 % (en volume). Les plaquettes d'acier ont été totalement immergées dans la solution acide pendant 5 min, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon.

IV.6.4 Rincage

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

IV.7. BAIN ELECTROLYTIQUE

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

IV.8. CHOIX DU BAIN

Le choix du bain a été dicté par le fait qu'il répond aux critères suivant :

- Coût faible.
- Bon rendement.

IV.9. BAIN DE NICKEL PUR

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées pour les différents dépôts électrolytiques :

Tableau (IV .3) Composition du bain de nickelage pur.

Composition	Concentration (g/l)	Concentration (mol/l)
NiCl ₂ . 6H ₂ O	23,771	0,1
NH ₄ Cl	21,4	0,4
H ₃ BO ₃	18,5433	0,3
NaCl	5,85	0,1

1. La source principale d'ion Ni^{+2} est constituée par le chlorure de nickel qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique. Ces effets s'accroissent avec la teneur en chlorure.
2. Acide Borique (H_3BO_3) faiblement ionisé : $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$.
 - Il agit comme tampon dans les électrolytes de nickelage.
 - Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
 - Il évite la précipitation d'hydroxyde de nickel $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$. Son effet est maximal autour de $\text{pH } 4 \pm 1$.
 - Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.
3. Chlorure d'ammonium évite la précipitation d'hydroxyde de nickel.
4. On ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium, le sulfate de sodium ou chlorure de sodium pour améliorer la conductivité du bain [22].

IV.11. ELECTRODEPOSITION DU NICKEL

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

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

L'électrodéposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre de 2 A/dm^2 , un pH qui égale environ 3,5 et une température d'environ de 50 C.

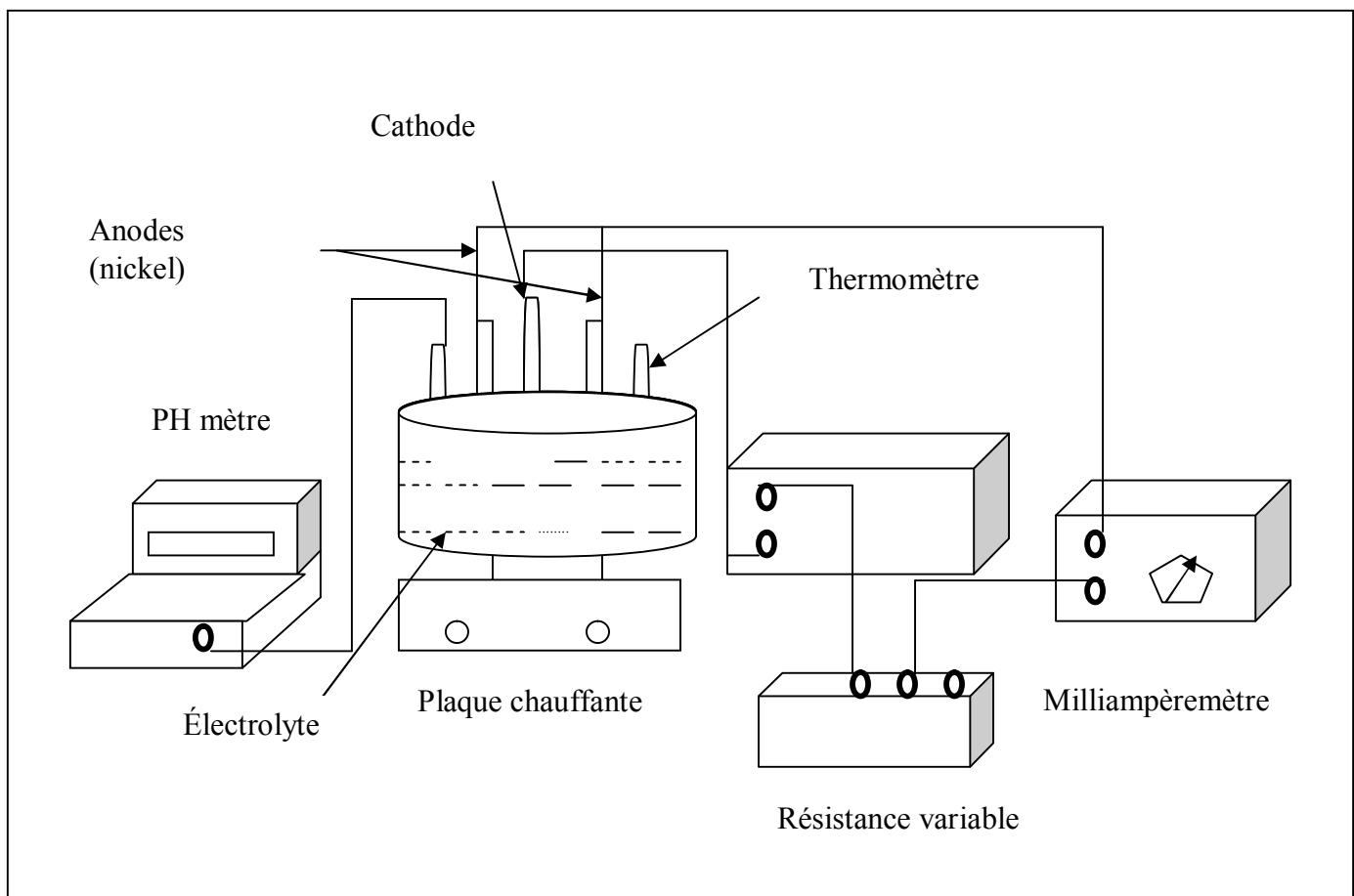


Fig. (IV. I) Schéma de montage d'électrodéposition.

IV.12. CODEPOSITION DE Ni-Al₂O₃

Nous avons ajouté 5, 10, 20, 30, 40 et 50 g/l de Al₂O₃ respectivement au bain précédent, les particules d'alumines utilisées sont de diamètre de quelques micromètres et même quelques nanomètres. Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant 48 heures pour obtenir une bonne dispersion.

Tableau (IV.4) : Valeurs des différents paramètres pendant l'électrodépositions du nickel pur et de la codéposition Ni/ Al₂O₃.

Echantillons	t (min)	J (A/dm ²)	PH	T(C°)
Nickel pur	60	2	3,82	48
Ni+5g/l d'Al ₂ O ₃	60	2	3,83	48
Ni+10g/l d'Al ₂ O ₃	60	2	3,75	49
Ni+20g/l d'Al ₂ O ₃	60	2	3,80	48
Ni+30g/l d'Al ₂ O ₃	60	2	3,85	48
Ni+40g/l d'Al ₂ O ₃	60	2	3,83	50
Ni+50g/l d'Al ₂ O ₃	60	2	3,95	50

Nous avons ajouté les inhibiteurs suivants : sulfate de sodium, Laryl sulfate de sodium et Butyne 2- diol 1-4 aux bains de chlorure et aux bains de chlorure avec l'addition d'alumine.

Tableau (IV.5) : Valeurs des différents paramètres pendant l'électrodépositions du nickel et la codéposition Ni/ Al₂O₃ en présence d'inhibiteurs organiques

Echantillons	t (min)	J (A/dm ²)	PH	T(C°)
Ni pur +inh I	60	2	3.94	60
Ni pur +inh II	60	2	3.43	60
Ni pur +inh III	60	2	4.74	60
Ni pur +30g/l Al ₂ O ₃ inh I	60	2	3.85	60
Ni pur +40g/l Al ₂ O ₃ inh II	60	2	3.95	60
Ni pur +50 g/l Al ₂ O ₃ inh III	60	2	3.83	60

➤ Remarque

L'ajout de l'inhibiteur II se fait après la dissolution de l'inhibiteur dans l'eau bi-distillée en augmentant la température. Après la dissolution complète de l'inhibiteur, on ajoute la composition au bain.

Sachant que les inhibiteurs I, II et III sont les suivants :

Benzène sulfate de sodium (saccharinate de sodium) ; Lauryl sulfate de sodium (le sodium dodécyle sulfate) et Butyne2-diol 1-4 respectivement.

IV.13. CONTROLE DES REVETEMENTS

IV.13.1. Introduction

Le contrôle des revêtements est l'une des actions de l'assurance qualité. Dans le cas des revêtements, le contrôle intervient au stade final ; il sanctionne alors le respect d'un cahier des charges et l'aptitude du produit à remplir une fonction.

Pour guider l'utilisateur dans le choix des méthodes, un effort considérable a été fait en matière de normalisation française. Il est possible, dans l'éventail proposé par l'Association française de normalisation (AFNOR), de ne pas retenir les méthodes dont le caractère industriel est discutable ; en effet, l'un des critères de validité essentiels d'une opération de contrôle est sa reproductibilité, et celle-ci peut être compromise si les paramètres dépendant de l'opérateur sont trop nombreux.

Pour être efficace, le contrôle des revêtements porte sur leurs différentes propriétés caractéristiques : aspect, adhérence, épaisseur, corrodabilité, et sur chacune de leurs propriétés spécifiques.

La première opération à effectuer lors d'un contrôle est le prélèvement des pièces. Certains procédés de contrôle sont destructifs ; pour tous ceux-là, il sera exclu de procédés autrement que par échantillonnage, avec prélèvement d'un nombre de pièces qui soit représentatif de l'ensemble.

Les examens non destructifs, au contraire, permettent un contrôle de la totalité des pièces, toutes les fois que cela est possible ou nécessaire. Le choix du mode de prélèvement étant fait, il ne reste plus qu'à sélectionner les différents contrôles représentatifs des conditions réelles d'emploi de la pièce ; de choix dépendent la crédibilité du contrôle et la validité des résultats[34].

IV.13.2. Mesure de l'adhérence au substrat

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.

La plupart des revêtements sont effectués dans un but précis : La décoration, la protection contre la corrosion ...etc. Il est évident que ce but n'est atteint que si le revêtement est bien adhérent au substrat, l'adhérence sanctionne donc la qualité de la préparation de la surface à revêtir et la qualité de l'opération de revêtement.

L'adhérence parfaite existe dans la mesure où la force de liaison entre le revêtement et le substrat est supérieure à la résistance propre (traction, par exemple) de chacun deux. Le but de l'essai d'adhérence est donc de mettre en évidence les cas d'adhérence imparfaite.

Nous avons effectué un test d'adhérence connu sous le nom du choc thermique qui est décrit par le nom ASTM.B571.

Cet essai consiste à placer les échantillons ainsi revêtus dans un four pendant une heure à une température qui dépend du métal de base (cas d'acier à 250 °C). Ensuite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante est effectuée. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillage et de fissures [18].

IV.13.3. Mesure de l'épaisseur

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

Les échantillons ont été coupés transversalement, polis mécaniquement jusqu'à 1200 puis polis avec la patte de diamant jusqu'à 3 µm, puis attaqués chimiquement au nital 5%.

Ces échantillons sont observés à la microscopie optique, l'épaisseur est déterminée à partir de la moyenne de dix mesures [34].

IV.13.4. Etude de la tenue à la corrosion

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

IV.13.4.1. Méthode de la masse perdue

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

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

IV.13.4.2 Méthode potentiodynamique

Une seule face des échantillons doit être polarisée, et laissé nue, alors que le reste a été recouvert d'une couche de vernis.

Le milieu agressif est toujours la solution de NaCl à 35g/l. Pour la détermination de la courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (ET) (à étudier) et l'électrode de référence (ER) (électrode au calomel saturé).

Ensuite, on mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode ou électrode auxiliaire (EA) (électrode de platine), fig (IV.3).

Un potentiostat est une source de courant qui, au moyen d'un amplificateur, maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égale à la valeur désirée par l'opérateur.

Le potentiostat est relié avec un micro-ordinateur, à l'aide d'un logiciel, les courbes $i = f(E)$ (courant en fonction du potentiel) sont tracées.

IV.14. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué de

- ✓ **Potentiostat – Galvanostat PGP201** (fig. IV.2)

Générateur de signaux internes, qui possède les caractéristiques suivantes :

- Impédance d'entrée : 1010 W à 25°C
- Tension : -4 a 4 V
- Vitesse de balayage : 25 mV/s à 2,5 v/s
- Intensité : 1mA à 1A



Fig.(IV.2) PGP201

✓ Cellule électrochimique

De volume effectif de 300 à 450 ml, elle comporte essentiellement :

- Electrode de travail : Substrat.
- Electrode Auxiliaire :Platine.
- Electrode de référence (calomel) type : XR100

✓ Micro – ordinateur

Muni du logiciel voltamaster 1, qui permet de traiter les données expérimentales et d'afficher les résultats obtenus

IV.15. Installation du dispositif fig. (IV.3)

- Installation du logiciel Voltamaster 1 sur ordinateur.
- Installation des électrodes dans leurs orifices.
- Connexion des électrodes avec le potentiostat.
- Connexion du potentiostat avec l'ordinateur.

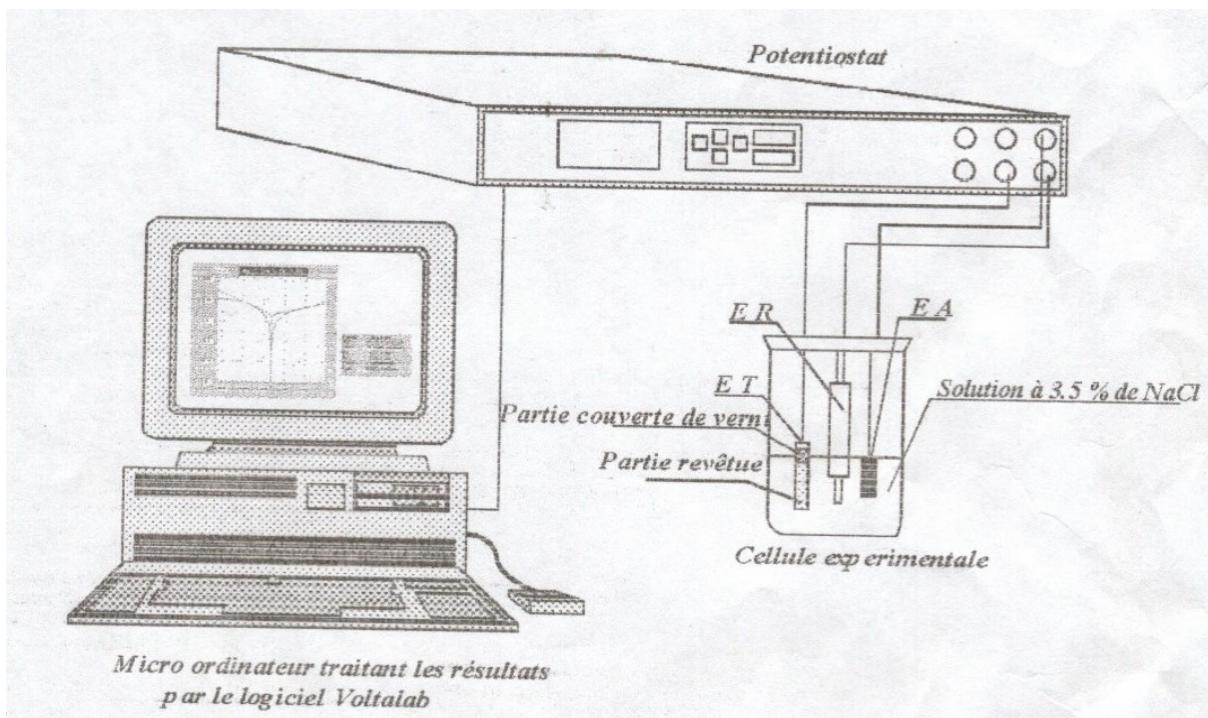


Fig. (IV.3) Dispositif expérimental du test de polarisation (méthode potentiostatique)

IV.16. Mesure de microdureté

Les propriétés mécaniques telles que la dureté, la fragilité, la ductilité, la résistance à l'usure et les tensions internes constituent des caractéristiques très importantes pour la qualité d'un dépôt électrolytique.

L'emploi d'un certain revêtement, dans une application particulière, dépend de sa résistance aux actions extérieures dont ses qualités mécaniques. Celles-ci varient fortement avec les conditions d'électrolyse, la composition de la solution, la présence ou l'absence des substances tensioactives, la granulométrie des particules électrodéposés, etc...

En outre, des études ont montré que les propriétés mécaniques d'un métal électrodéposé se diffèrent essentiellement des propriétés du métal déposé par un autre procédé.

La méthode utilisée est celle de VICKERS qui est l'une des plus précises méthodes pour la détermination de la microdureté des couches minces. L'empreinte laissée dans la surface à essayer par une pyramide en diamant à base carrée, permet d'accéder à l'indice de microdureté de VICKERS (H_v).

La valeur de la microdureté d'un revêtement est obtenue en prenant la moyenne de cinq mesures au minimum[34].



Fig(IV.4) Microduremetre de type AFFRI.

IV.17. LA POROSITE

Deux cas sont à distinguer, selon la nature du couple revêtement-substrat. Lorsque le dépôt a un potentiel de corrosion inférieur à celui du métal de base, ce dernier est protégé en cas de corrosion, au détriment du revêtement (protection cathodique : zinc sur acier par exemple), la recherche de porosités n'est pas indispensable dans ces conditions. Au contraire, lorsque le revêtement a un potentiel de corrosion supérieur à celui du métal de base, la présence de porosités peut entraîner une corrosion importante du support par effet galvanique. Dans ce cas, il est possible d'augmenter l'épaisseur de dépôt jusqu'à disparition totale des porosités (à partir de 30 µm dans le cas du nickel).

Le choix des méthodes de contrôle de la continuité du revêtement doit tenir compte de la dimension de défaut à mettre en évidence. Les zones non revêtues ou bien les porosités de grande dimension peuvent être simplement examinées à l'œil nu. Mais si les pores sont de dimension submicroscopique, leur mise en évidence est délicate, la plupart des techniques utilisées dans ce cas relèvent essentiellement du domaine de la recherche (mesure de la résistance de polarisation) [42].

IV.17.2. Microscopie optique (MO)

Les sections polies de matériau sont observées à l'aide d'un microscope optique, équipé du contraste de Normaski, les images sont acquises numériquement. Son intérêt est double, suivant l'agrandissement de l'optique choisi (de 100 à 2000 fois) : d'une part, l'agencement des renforts et les défauts structuraux (fissures) sont observés d'un faible et moyen agrandissement, d'autre part, la morphologie et la texture des renforts et des précipités et secondes phases de la matrice sont révélées d'un fort agrandissement.

Les zones potentielles d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau sont d'abord choisies au microscope optique. Une observation plus fine au microscope électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux θ [34].



Fig(IV.5) Microscope optique de type Hund.

IV.17.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les propriétés et la structure du Nickel déposé et de la couche Ni- Al_2O_3 codéposée dépendent de l'électrolyte, des conditions d'électrolyse, et des agents d'addition qui modifient le processus de cristallisation et enfin de la granulométrie des particules déposées.

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

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

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



Fig(IV.6) Microscope électronique à balayage de type Philips.

IV.18. CONCLUSION

Le contrôle des revêtements métalliques peut s'effectuer par de nombreuses façons. Dans la liste des essais, il est préférable de choisir ceux essentiellement représentatifs des conditions d'utilisation de la pièce.