

وزارة الجامعات
Ministère aux Universitaires

2ED

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE D'UN REVETEMENT D'ALLIAGES
Ni - Zn
ELABORE PAR ELECTRODEPOSITION

Proposé par :
Mme O.ABDESSEMED

Etudié par :
A.KARA-SLIMANE

Dirigé par :
Mme O.ABDESSEMED

PROMOTION : JUIN 91

وزارة الجامعات
Ministère aux Universitaires

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE D'UN REVETEMENT D'ALLIAGES
Ni - Zn
ELABORE PAR ELECTRODEPOSITION

Proposé par :
Mme O.ABDESSEMED

Etudié par :
A.KARA-SLIMANE

Dirigé par :
Mme O.ABDESSEMED

PROMOTION : JUIN 91

DEDICACES

- _ A ma mere
- _ A mon pere
- _ A mes freres
- _ A ma soeur
- _ A mourad et kamel

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Remerciements

• Ce travail a été effectué au laboratoire de métallurgie physique de l'E.N.P.

• L'occasion m'est offerte ici, à l'heure où ce mémoire s'achève pour remercier vivement Mme Ouarda Abdessamed ma promotrice pour toute l'attention, les conseils et le support constants qu'elle m'a apportée au long de ce travail.

• Que tous les enseignants du département métallurgie de l'école nationale polytechnique trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour leur contribution à ma formation.

• Je voudrais également remercier chacun de mes collègues de la promotion pour les moments agréables passés ces trois dernière année.

• Enfin, je voudrais adresser mes remerciements à Mr et Mme Kaiserli qui ont assuré avec compétence et dévouement la frappe de ce modeste mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	06
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ALLIAGES ELECTRODEPOSES	08
INTRODUCTION	08
I - PROCESSUS DE L'ELECTRODEPOSITION	10
II - PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA CODEPOSITION DES METAUX	12
II-1 - Potentiels statique et dynamique de réduction des ions	12
II-2 - Règles générales de la réduction simultanée des métaux	14
III - Rôle et influence de divers paramètres expérimentaux sur la composition de l'alliage électrodéposé.	15
III-1 - Paramètres liés à la constitution du bain	15
III-1-1 : Nature du bain	15
III-1-2 : Agents d'addition	15
III-1-3 : pH du bain	15
III-1-4 : Conductibilité du bain	15
III-2 - Paramètres opératoires	16
III-2-1 : Densité de courant	16
III-2-2 : Température	16
III-2-3 : Agitation	17
III-3 - Autres facteurs	17
III-3-1 : Pouvoir de répartition	17
III-3-2 : Pouvoir couvrant	17
CHAPITRE II - PROPRIETES DES ALLIAGES ELECTRODEPOSES	18
INTRODUCTION	18
I - Microstructure _ Aspect	18
II - Porosité	19
III - Tensions Internes	19
IV - Structure et constitution cristalline	19
CHAPITRE III - DIAGRAMME D'EQUILIBRE N ₁ -Zn	20

CHAPITRE IV - CONDITIONS EXPERIMENTALES DE L'ELECTRODEPOSITION DES ALLIAGES Ni-Zn	22
INTRODUCTION	22
I - Facteurs influençants le revêtement Ni-Zn	22
CHAPITRE V - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	33
I - Dispositif experimental	33
II - Electrodes	34
III - Pretraitement des électrodes	35
IV - Choix du bain	35
IV-1 - Mode opératoire	36
IV-2 - Bain de sulfate	36
IV-2-1 : Influence de la densité	36
IV-2-2 : Influence de la température	37
IV-2-3 : Influence du pH	38
IV-2-4 : Conditions de dépôt optimales et discussions	38
IV-3 - Bain de chlorures	39
IV-3-1 : Effet de la température	40
IV-3-2 : Effet du pH	41
IV-3-3 : Choix des conditions opératoires et discussions	42
V - Cinétique du dépôt	43
V-1 - Evolution de l'épaisseur au cours du temps	43
V-2 - Calcul de la densité de courant	43
CHAPITRE VI - MICROSTRUCTURE ET MICRODURETE DES COUCHES DEPOSEES	47
I - Etude micrographique	47
I-1 - Préparation d'échantillons	47
I-2 - Caractérisation des microstructures et interpretation	47

II – Microdureté	49
III – Conclusion	54
CHAPITRE VII – PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES REVETEMENTS	55
I – Mode opératoire	55
II – Résultats et interprétations	57
III – Conclusion	63
CONCLUSION GENERALE.	64
ANNEXES	65
BIBLIOGRAPHIE	68

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'amélioration des revêtements d'alliages électrodéposés a considérablement accru le champ de leur application notamment dans les techniques de traitements de surface. Ces alliages confèrent aux substrats des propriétés intéressantes dans divers domaines :

décoration, antifriction, revêtements magnétiques, protection contre la corrosion

Dans le domaine de la décoration, les alliages électrolytiques se présentent facilement à l'état brillant sans nécessiter l'addition d'agents brillanteurs.

Dans le domaine de l'antifriction, l'épaisseur des revêtements peut-être contrôlée de façon à éviter l'usinage des pièces.

Les revêtements magnétiques sont utilisés dans la fabrication des bandes d'enregistrement magnétiques, les mémoires de calculateurs électroniques ...

Dans le domaine de la protection contre la corrosion, où s'inscrit le dépôt d'alliages Ni-Zn, les alliages électrodéposés augmentent considérablement la résistance à la corrosion aux métaux.

Leur élaboration est aisée :

- Procédé de fabrication facile
- Ils nécessitent une basse température, ce qui n'altère pas les propriétés du substrat.

En ce qui concerne, les dépôts d'alliages Ni-Zn, les avantages présentés par cette méthode est l'obtention de couches présentant :

- Un bon aspect de surface
- Une minimisation de la teneur en nickel dans le revêtement; ce qui donne un intérêt économique au procédé.
- Une meilleure tenue à la corrosion que les revêtements de zinc.
- Des épaisseurs contrôlables
- Des duretés des couches déposées supérieures aux alliages de même nature obtenus par voie thermique, et proche de celle du Nickel pur.

Notre travail comporte d'abord une partie bibliographique qui traite :

- Les méthodes générales de l'électrodéposition
- Les propriétés des alliages électrodéposés
- Une étude sur les conditions expérimentales utilisées pour les dépôts Ni-Zn.

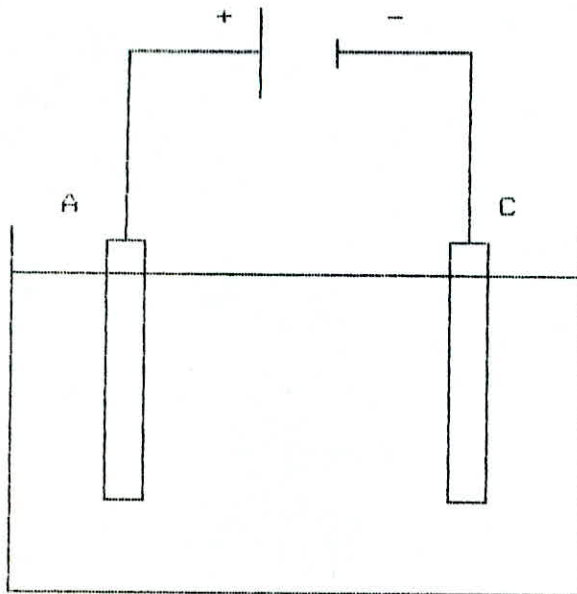
Notre partie expérimentale se compose de trois chapitres :

- 1 - Choix du bain
- 2 - Etude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la qualité des dépôts et la cinétique des dépositions
- 3 - Etude des propriétés mécanique et électrochimique de ces revêtements.

**PARTIE
THEORIQUE**

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ALLIAGES ELECTRODEPOSES

Le revêtement par voie électrolytique s'obtient sur des surfaces métalliques (cathodes) plongées dans un bain d'électrolyse contenant des ions du métal ou de l'alliage à déposer . (fig 1)



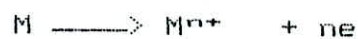
A : Anode de meme nature que le métal à déposer est polarisée positivement.

C : Cathode polarisée négativement (surface métallique à protéger).

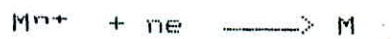
Fig 1.

Les processus se déroulant lors du dépôt électrolytique sont :

A l'anode : dissolution du métal (oxydation)



A la cathode : réduction du métal (dépôt).



Lors du dépôt, on distingue plusieurs couches à partir de la cathode (fig 2)

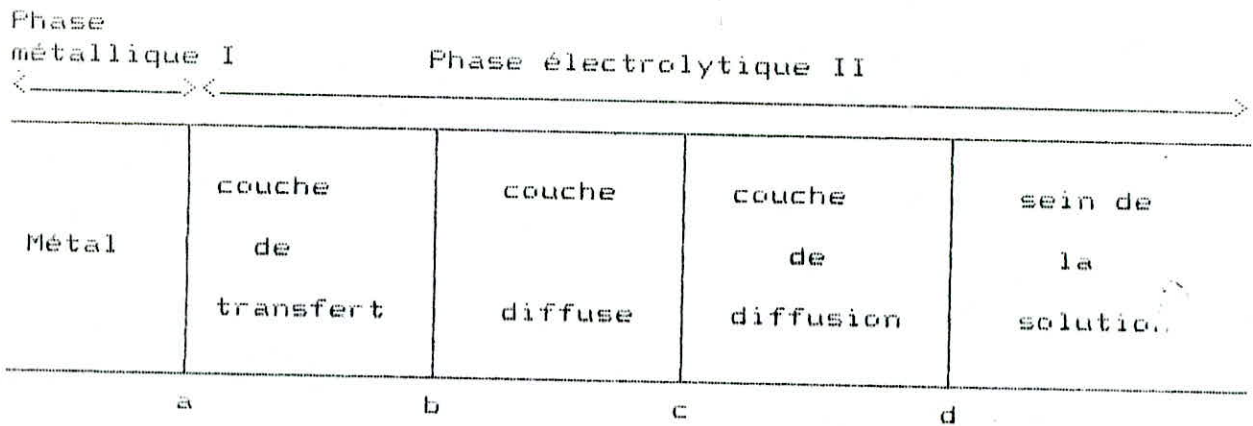


fig 2.

- ab : couche de transfert : couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent aux réactions d'électrodes.
- bc : couche diffuse : portion de solution électrolytique dans laquelle, tant à courant nul qu'à courant non nul, il existe en tout point une densité de charge et des gradients de potentiel chimique et de potentiel électrique. C'est une couche polarisée.
- cd : Couche de diffusion : portion de la solution électrolytique dans laquelle en présence de courant, la composition est différente de la phase II (sein de la solution).

Les gradients de potentiels électriques et chimiques étant légèrement plus faibles que dans la couche diffuse bc, et la densité de charge étant en tout point pratiquement négligeable ou nulle : La couche est non polarisée.

I - PROCESSUS DE L'ELECTRODEPOSITION :

Lors de l'électrodéposition d'un alliage, on distingue deux mécanismes difficilement dissociables : le transfert de charge et l'intégration de l'atome au réseau cristallin.

1 - Anciennes théories :

~~~~~

Lors du dépôt électrolytique, on prenait comme base, lors d'un processus de décharge, les étapes suivantes :

- Déshydratation de l'ion ou perte des molécules d'eau de solvatation.
- Neutralisation de l'espèce ionique par saut d'un ou plusieurs électrons du métal suivant la réaction :



- Fixation de l'atome sur un centre actif (un site de la cathode) et réunion d'un certain nombre de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation sans aucune structure d'où l'élaboration de l'édifice cristallin.

Le dépôt cathodique est le résultat de deux processus :

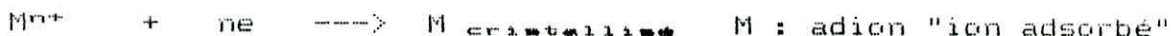
- Formation de germes
- Grossissement cristallin de ces germes

Si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à la vitesse de leur production, le dépôt se fait sous forme de gros cristaux. Dans le cas contraire, il est constitué par une agglomération de petits cristaux.

### 2 - Théories actuelles :

~~~~~

Lors de la réduction d'un cation à l'état métallique après sa neutralisation suivant la réaction :



Le processus global se décompose en deux étapes :

- Formation d'un atome neutre M adsorbé sur la cathode.
- L'incorporation de cet atome adsorbé au réseau cristallin.

La fixation d'un adion nécessite la présence d'un site d'adsorption disponible s et correspondra à l'ensemble M-s, s n'est pas nécessairement une imperfection du métal.

Le site sera libéré quand l'adion s'incorpore au réseau cristallin. Nous formulerons donc les deux étapes d'un processus de transfert-cristallisation :



L'adion diffuse vers les imperfections du métal. Il migre pour chercher sa position la plus stable où il met en commun avec la solution la plus petite surface possible.

En résumé, les anciennes théories admettent la simultanéité du transfert de charge et de la cristallisation :

L'ion se décharge directement sur une imperfection du réseau du métal.

Les théories actuelles admettent deux réactions séparées : transfert et cristallisation.

II - PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA CODEPOSITION DES METAUX :

II-1. Potentiels statiques et dynamique de réduction des ions :

On appelle potentiel statique E^* , le potentiel que prend un métal M lors de sa réduction, sans passage de courant.

Le potentiel statique est donné par la relation de Nernst.

$$E^* = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (1)$$

- E_0 : Potentiel standard
 R : Constante des gaz
 T : Température
 n : Valence de l'élément relatif
 F : Le Faraday
 a : Activité

Avec le passage d'un courant, le potentiel pris par la cathode est appelé potentiel dynamique.

En effet, lors du passage du courant, il existe une polarisation qui affecte le potentiel

$$\eta = E^{dyn} - E^* \quad (2)$$

$$E^{dyn} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a + \eta \quad (3)$$

E^{dyn} : Le potentiel dynamique

η : La surtension

Pour que deux ou plusieurs métaux soient réduits simultanément à la cathode, il faut qu'ils se trouvent sous formes ioniques avec un même potentiel de décharge.

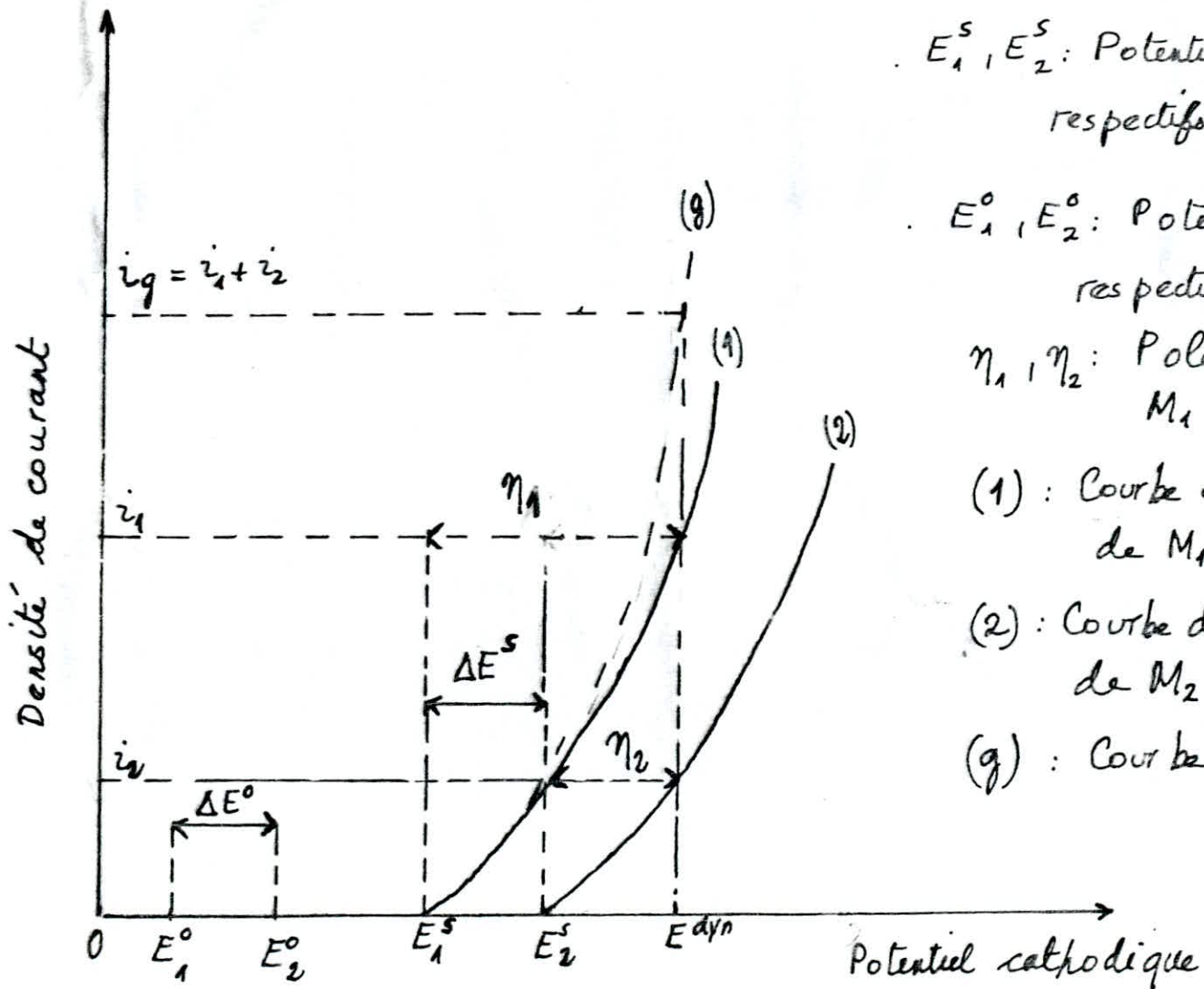
La condition de codéposition des deux métaux M_1 et M_2 revient donc à l'égalité

$$E_1^{dyn} \approx E_2^{dyn} \quad (4)$$

$$E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1 + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2 + \eta_2 \quad (5)$$

Pour que l'égalité (4) soit atteinte, il faut modifier les activités et les surtensions vu que les potentiels standards sont différents.

Fig 3 : Courbes schématiques de polarisation relatives à une réduction simultanée des métaux M_1 et M_2



E^{dyn} : Potentiel dynamique
 E_1^S, E_2^S : Potentiels statiques respectifs de M_1 et M_2

E_1^0, E_2^0 : Potentiels normaux respectifs de M_1 et M_2

η_1, η_2 : Polarizations de M_1 et M_2

(1) : Courbe de polarisation de M_1

(2) : Courbe de polarisation de M_2

(g) : Courbe globale.

Lors du passage d'un courant global i_g , le potentiel dynamique commun de décharge pour les deux métaux prend la valeur E_{dyn} .

Les vitesses de décharge respectives de M1 et M2 sont alors représentées par les densités de courants i_1 et i_2 .

II-2. Règles concernant la réduction simultanée des métaux :

La codéposition des métaux suit en général les règles suivantes [1] :

- 1 - Dans une opération en continu, si l'on fournit au bain les quantités de deux métaux dans un rapport constant $\frac{m_1}{m_2}$, le rapport correspondant du dépôt s'approchera et prendra finalement la valeur ci-dessus ($\frac{m_1}{m_2}$) :

En supposant que la concentration globale des deux métaux est gardée constante durant l'électrolyse.

- 2 - Une augmentation de la teneur en métal du constituant dans le bain accroît celle de ce métal dans le dépôt.
- 3 - Le rapport de la concentration du métal déposé préférentiellement à celle de l'autre métal est plus faible dans la couche de diffusion cathodique que dans la masse de l'électrolyte.
- 4 - Les concentrations des ions métalliques dans la couche de diffusion tendent vers leur équilibre avec les métaux constituants de l'alliage déposé.
- 5 - Une variation des conditions d'électrolyse qui rapprochent les potentiels de réduction individuels des métaux constituants accroît la teneur du métal moins noble dans l'alliage et inversement.
- 6 - Dans les systèmes où la teneur du métal le moins noble augmente avec la densité de courant, on peut garder sensiblement constante la composition du dépôt en opérant :
 - a -) A potentiel constant si les paramètres non contrôlés affectent le potentiel du métal le plus noble.
 - b -) A densité de courant constante, si ces paramètres affectent le potentiel du métal le moins noble.

Les conditions a -) et b-) seront interchangées si la teneur du métal moins noble décroît avec la densité de courant.

III - ROLES ET INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA COMPOSITION DE L'ALLIAGE ELECTRODEPOSE :

III-1. Paramètres liés à la constitution du bain :

III-1-1. Nature du bain :

Les sels principaux fournissent des ions métalliques pour la codéposition.

En général, on utilise des bains qui contiennent une concentration élevée des ions métalliques.

Une faible concentration de ces ions conduisent à une mauvaise répartition des lignes de courant .

III-1-2. Agents d'addition :

Les agents d'addition ajoutés en faibles quantités dans le bain renforcent la polarisation des métaux et favorisent leur codéposition.

Ils peuvent de plus conférer aux dépôts certaines qualités physiques : résistances mécaniques et aspect régulier ou brillant.

III-1-3. pH du bain :

Le pH du bain conditionne la nature et la stabilité des combinaisons chimiques entre les ions métalliques et d'autres ions.

D'où son action sur les cinétiques de réduction des métaux.

III-1-4. La conductibilité :

L'électrolyte, de part des raisons économiques, doit être un bon conducteur pour éviter les arborescences qui tendraient à se développer en direction de l'anode.

La résistance de la solution R_{sol}

$$R_{sol} = \rho \quad l / s \quad (6)$$

- ρ : Resistivité de l'électrolyte ($\Omega \cdot cm$)
- l : Distance entre électrodes (cm)
- s : Section du conducteur électrolytique (cm^2)

On appelle conductibilité spécifique :

$$\gamma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{sol}} \cdot \frac{l}{s} \quad (\Omega^{-1} cm^{-1}) \quad (7)$$

La conductivité augmente lorsque les concentrations et les mobilités augmentent; de ce fait, R_{sol} diminue et pour une intensité I donnée, la tension est plus faible selon la loi d'Ohm.

On bénéficie d'un gain énergétique lorsque les concentrations ioniques sont plus importantes et lorsque les ions présents ont des mobilités élevées.

III-2. Paramètres opératoires :

III-2-1. Densité du courant :

~~~~~

On rapporte l'intensité à l'unité de surface.

$$i = \frac{I}{S}$$

$I$  : Intensité du courant (A)

$S$  : Surface de la cathode du dépôt ( $\text{dm}^2$ )

$i$  : densité de courant ( $\text{A}/\text{dm}^2$ )

La densité du courant agit sur les cinétiques de réduction des métaux soit directement, en fixant le potentiel dynamique, soit indirectement, par contrôle des phénomènes de diffusion.

A partir d'une certaine densité de courant le métal le plus noble atteint presque les conditions de diffusion limite, ce qui rend prédominante la réduction du métal actif.

#### III-2-2. Température :

~~~~~

Une élévation de température de l'électrolyte peut entraîner une modification assez grande des propriétés dont dépend la composition de l'alliage.

- 1 - Augmentation de la concentration des métaux dans la couche cathodique de diffusion d'où l'augmentation de la cinétique du dépôt.
- 2 - Abaissement de la polarisation cathodique
- 3 - Modification du potentiel statique des métaux.
- 4 - Modification du rendement individuel.

III-2-3. L'agitation :
~~~~~

Elle assure l'homogénéisation de la concentration du bain par apport régulier d'ions. Elle cause aussi le départ des bulles de gaz se formant sur le dépôt en cours d'élaboration et qui sont source de piqures.

Elle favorise dans certains cas la mise en suspension de particules solides se déposant en bas du bain .

Elle réduit l'épaisseur de la double couche .

III-3 - Autres facteurs :

III-3-1. Pouvoir de répartition :  
~~~~~

Le pouvoir de répartition est l'aptitude à produire des dépôts uniformes sur une cathode dont les points sont inégalement distants de l'anode. En effet, l'épaisseur du dépôt est différente en tous points de la cathode vu la proximité ou l'éloignement de certains points de la cathode de l'anode.

III-3-2. Pouvoir couvrant :
~~~~~

Il traduit l'aptitude à couvrir le métal (cathode) de forme irrégulière et présentant une surface non plane.

## CHAPITRE II : PROPRIETES DES ALLIAGES ELECTRODEPOSES

### Introduction :

Les propriétés des alliages électrodéposés dépendent essentiellement des conditions d'électrodéposition. Ces alliages présentent une microstructure et une constitution cristalline différentes de celles des matériaux coulés. Ils sont donc sujet à des tensions internes et à une porosité. Ces caractères ont comme conséquence une modification appréciable des propriétés de l'alliage.

### I - Microstructure-Aspect :

Les alliages électrodéposés possèdent en général une microstructure très fine, avec des grains plus petits que ceux des alliages préparés par coulée.

On distingue trois types de dépôts :

#### I-1. Dépôts à cristaux ou agrégat cristallins :

Ils sont bien développés et souvent orientés suivant les lignes de courant, et parfois dirigés à partir du substrat.

#### I-2. Dépôts colonnaires :

Ou fibreux orientés par le champ électrique sous forme de faisceaux compacts de fibres parallèles aux lignes de courant.

#### I-3. Dépôts non orientés :

A grains très fins constitués dans certains cas par des strates successives parallèles au substrat.

L'aspect d'un revêtement est donné par la couleur et la brillance du dépôt .

- La couleur du dépôt, appréciée pour la décoration.
- La brillance d'un dépôt résulte du fait que la lumière tombant sur cette surface est fortement réfléchié dans une certaine direction.

## II - Porosité :

Les pores se présentent comme une initiation à la fissure, il en résulte une dégradation des propriétés mécaniques du dépôt.

L'estimation de la porosité se mesure par :

- Les essais de corrosion.
- La résistance électrique est d'autant plus faible que la porosité est grande. La porosité diminue avec une température assez élevée, une densité de courant et une forte agitation.

## III - Tensions internes :

Ce sont des contraintes de traction (d'extension) ou de compression qui font contracter ou dilater le volume d'un dépôt.

Les principales origines des tensions internes sans les dépôts :

- Effet de dislocations
- La croissance des particules
- Effet de l'hydrogène
- Substances ou atomes étrangers
- Excès d'énergie

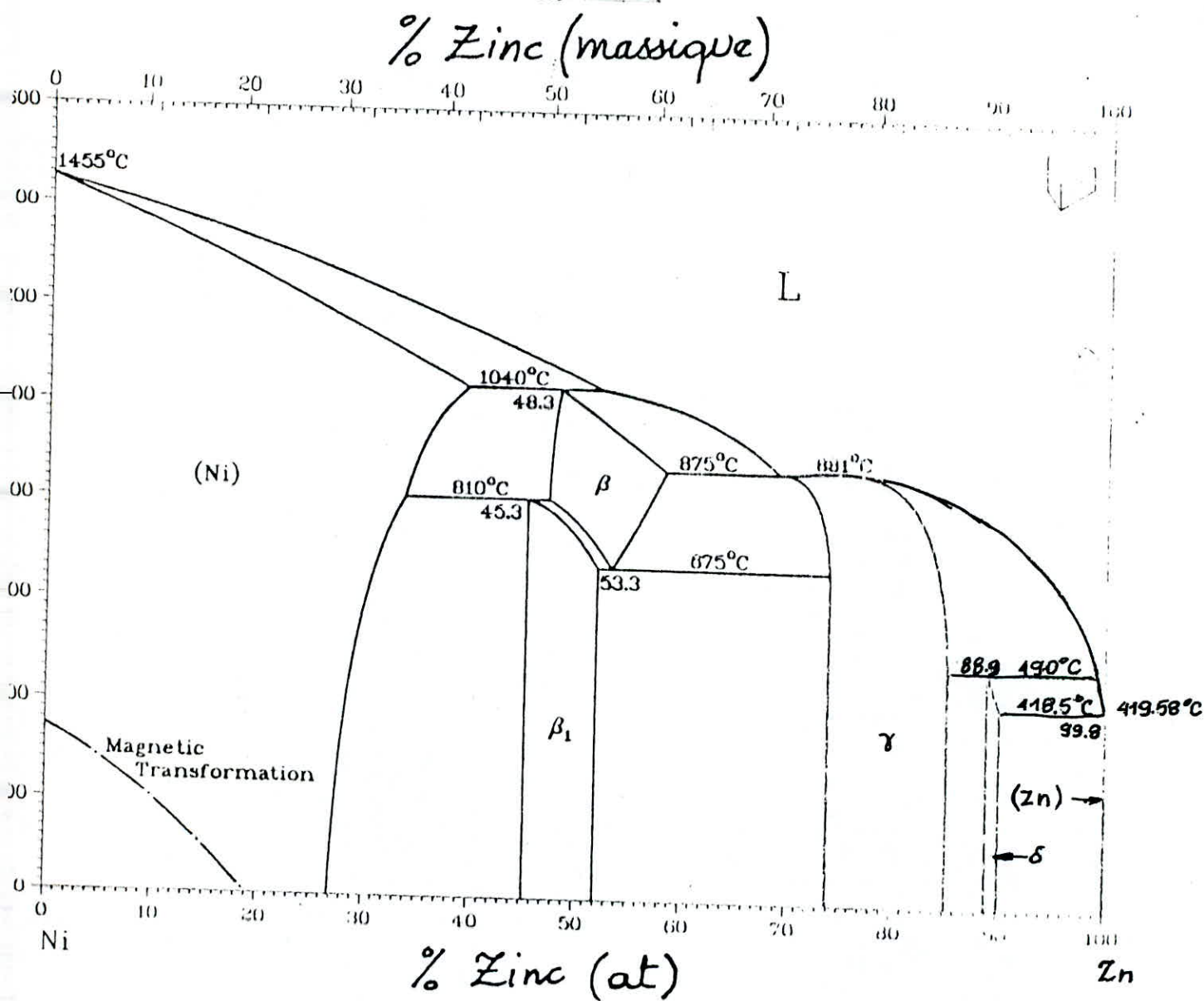
## IV - Structure et constitution cristallines :

Si dans de nombreux alliages électrolytiques, les phases cristallines formées sont les mêmes que celles préparées par les procédés thermiques, il n'en est pas de même pour beaucoup d'autres. Certains comportent des solutions solides de même lorsque les éléments constituants ne sont pratiquement pas miscibles; d'autres contiennent des phases intermétalliques nouvelles ou métastables dont l'existence normale se trouve à température plus ou moins élevée.



CHAPITRE III - DIAGRAMME D'EQUILIBRE Ni-Zn

Description du diagramme d'équilibre Ni-Zn :



Le diagramme d'équilibre Ni-Zn présenté ci-dessus fait apparaître quatre (4) phases intermétalliques outre les phases terminales.

Le tableau 1, nous montre les principales réactions, la composition en atome, la température et le type de réactions se déroulant lors du mélange du Nickel pur avec le Zinc.

| Réactions                   | composition en atome<br>(% Zn) | T(°c) | type de réaction |
|-----------------------------|--------------------------------|-------|------------------|
| $L+(Ni) == \beta$           | 52,3    39,4    48,3           | 1040  | Peritectique     |
| $\beta == \beta_1 + \gamma$ | 53,3    51,8    74             | 675   | Eutectique       |
| $(Ni)+\beta ==\beta_1$      | 33,3    47,3    45,3           | 810   | Peritectique     |

tableau 1.

Description des phases :

| phase     | composition (At%Zn) | prototype     |
|-----------|---------------------|---------------|
| (Ni)      | 0 --39,3            | Cu            |
| $\beta$   | 47,3 -- 58,3        | CsCl          |
| $\beta_1$ | 45,3 -- 51,8        | Au            |
| $\gamma$  | 47 -- 85            | $Cu_{15}Zn_8$ |
| $\delta$  | ~ 89                | $CoZn_{1,9}$  |
| (Zn)      | 100                 | Mg            |

tableau 2.

## CHAPITRE IV - CONDITIONS EXPERIMENTALES DE L'ELECTRODEPOSITION DE L'ALLIAGE Ni-Zn

### **Introduction :**

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les résultats de la littérature sur l'électrodéposition des alliages Ni-Zn.

On traitera, en détail, les conditions expérimentales pour l'élaboration d'un dépôt Ni-Zn et les facteurs influençants ce dépôt.

### **I - Facteurs influençants l'électrodéposition Ni-Zn :**

#### Bains utilisés :

La composition des divers bains utilisés pour l'électrodéposition des alliages Ni-Zn sont énumérés dans le tableau 3.

Les bains énoncés ne sont pas nécessairement les meilleurs mais sont les plus utilisés.

Ce sont des bains de chlorures ou de sulfates ; le tableau donne la formule du sel utilisé, sa concentration (g/l) dans le bain, la concentration du métal dans le bain et la masse du métal.

Les agents d'addition sont soit de l'acide acétique ou l'acide borique.

Composition du bain

| Nickel  |                                      |            |          |      | Zinc                                 |            |          |       | Autres additions   |
|---------|--------------------------------------|------------|----------|------|--------------------------------------|------------|----------|-------|--------------------|
| N° bain | formule                              | conc (g/l) | conc met | M/l  | formule                              | conc (g/l) | conc met | M/l   |                    |
| 1       | NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 300        | 75       | 1,27 | ZnCl <sub>2</sub>                    | 155        | 75       | 1,15  |                    |
| 2       | NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 300        | 75       | 1,27 | ZnCl <sub>2</sub>                    | 155        | 75       | 1,15  |                    |
| 3       | NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 300        | 75       | 1,27 | ZnCl <sub>2</sub>                    | 155        | 75       | 1,15  |                    |
| 4       | NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 80         | .        | .    | ZnCl <sub>2</sub>                    | 60         | .        | .     | NH <sub>4</sub> Cl |
| 5       | NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 300        | 75       | 1,27 | ZnCl <sub>2</sub>                    | 155        | 75       | 1,15  |                    |
| 6       | NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 240        | 59       | 1,0  | ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O | 260        | 59       | 0,9   | A.ACETIQUE         |
| 7       | NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O | 280        | 59       | 1,0  | ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O | 287        | 65       | 1,0   | A.BORIQUE          |
| 8       | NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O | 240        | 49       | 0,86 | ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O | 2,2        | 0,5      | 0,008 | A.BORIQUE          |

Tableau 3

Les conditions opératoires pour chaque bain sont données dans le tableau 4, ainsi que la teneur en Zn du dépôt obtenu.

Notons que la densité de courant est assez faible sauf pour le bain n° 6 ; le pH est faible également et les températures de travail sont relativement basses.

| N°<br>bain | densité<br>courant | temp<br>(°c) | ph      | % Zn    |          | référence |
|------------|--------------------|--------------|---------|---------|----------|-----------|
|            |                    |              |         | bain(%) | depôt(%) |           |
| 1          | 0,5                | 75           | 2,3     | 50      | 8        | [2]       |
| 2          | 5,0                | 75           | 2,3     | 50      | 75       | [2]       |
| 3          | 0,5                | 50           | 2,3     | 50      | 25       | [2]       |
| 4          | 0,5-6              | 30-35        | 5,8     | -       | -        | [3]       |
| 5          | 5,0                | 50           | 2,3     | 50      | 83       | [2]       |
| 6          | 32                 | 50           | 1,5-2,5 | 50      | 85       | [4]       |
| 7          | 2                  | 18-75        | 1,5-3,5 | 52      | -        | [5]       |
| 8          | 2                  | 20           | 2-4     | -       | -        | [6]       |

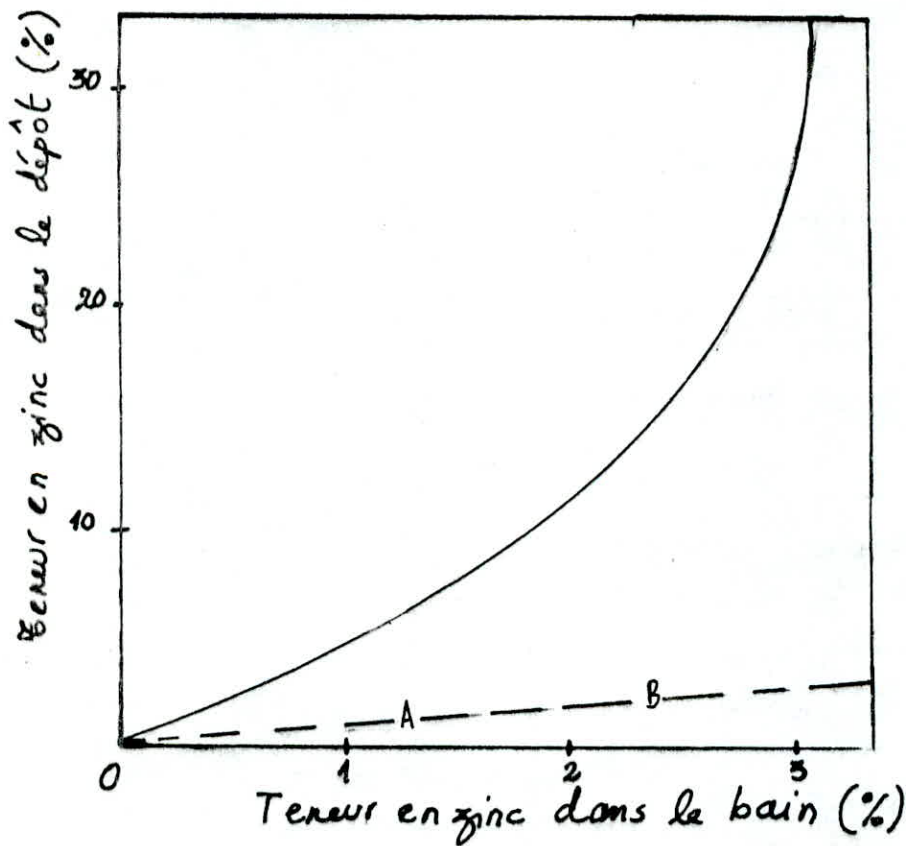
Tableau 4.

Variation de la concentration de Zn et Ni dans le bain en fonction de leurs concentrations dans le dépôt :

Les courbes ci-dessous illustrent la variation de la teneur du métal dans le bain avec la teneur du même métal dans le dépôt lors du dépôt de l'alliage Ni-Zn.

La figure 5 a été obtenue à partir du bain n° 7.

Fig 5 : Relation entre la teneur en zinc dans le bain et dans le dépôt



Bain N° 7

$$i = 2 \text{ A/dm}^2$$

$$T = 20^\circ \text{C}$$

$$\text{pH} = 2-4$$

La droite en pointillée (AB) représente la relation :

$$\% \text{ du zinc dans le dépôt} = \% \text{ Zinc dans le bain.}$$

Dans la figure 5, la courbe expérimentale se trouve au-dessus de cette droite.

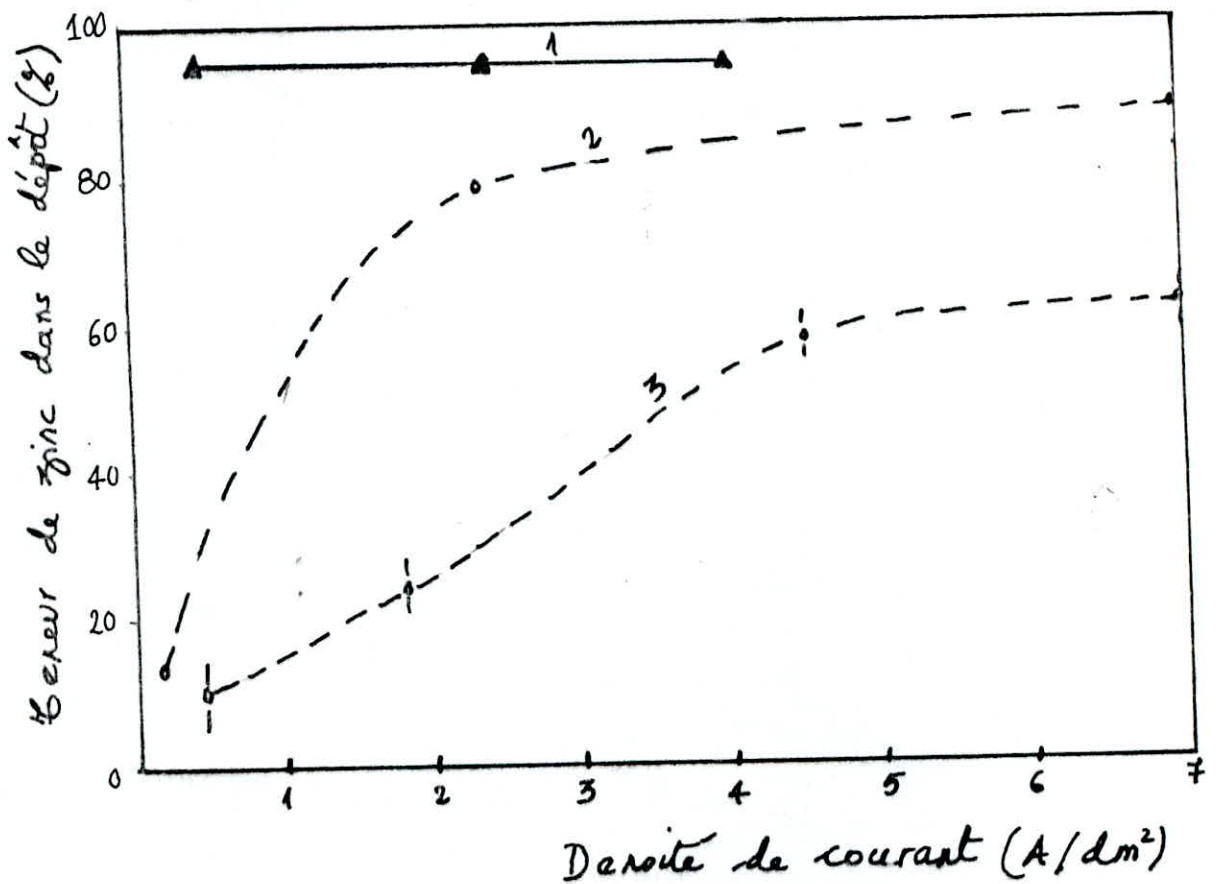
C'est à dire qu'il y a augmentation de la teneur du zinc dans le dépôt par rapport au bain.

De ce fait, l'électrodeposition de l'alliage Ni-Zn est classée parmi les codépositions anormales.

Densité de courant :

En augmentant la densité de courant, la teneur de zinc dans le dépôt augmente. A partir d'une certaine valeur, la composition du dépôt reste constante.

Fig6: Variation de la teneur en zinc dans le dépôt en fonction de la densité de courant.





Le tableau 5, montre la composition du bain (g/l) et les conditions opératoires des 3 courbes obtenues.

| courbe | alliage | n° bain    | composition bain |    | Zn(%) | t(°c) | ph  |     |
|--------|---------|------------|------------------|----|-------|-------|-----|-----|
|        |         |            | Ni               | Zn |       |       |     |     |
| 1      | Ni-Zn   | a. sulfate | 10               | 46 | 82    | 20    | -   | [7] |
| 2      | Ni-Zn   | 5          | 75               | 75 | 50    | 50    | 2,3 | [2] |
| 3      | Ni-Zn   | 2          | 75               | 75 | 50    | 75    | 2,3 | [2] |

Tableau 5

Nature du courant utilisé :

Selon la nature lors de la codéposition de l'alliage Ni-Zn, on obtient une structure du dépôt bien déterminé.

En pratique on utilise un courant continu, courant pulsé, superposition d'un courant alternatif [8] et un courant périodiquement inversé [9].

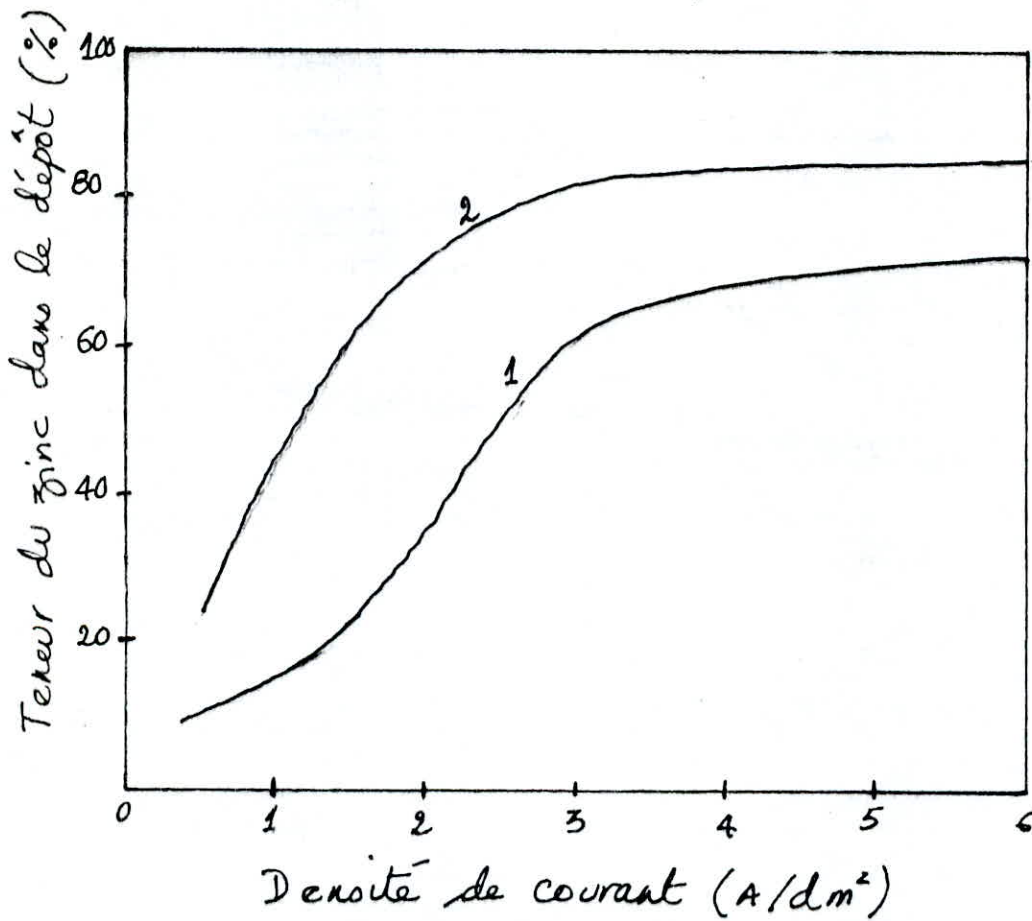
L'intérêt principal est d'augmenter la teneur du zinc dans les alliages Ni-Zn pour des densités de courant assez faibles et d'améliorer la qualité du dépôt .

L'avantage du courant pulsé se résume dans :

- des temps de traitements très courts;
- supprimer, partiellement les agents d'addition;
- diminuer les coûts du bain et de son entretien.

La température :

Fig 7 : Effet de la température sur la teneur en zinc dans le dépôt.



Courbe 1 :

$T = 75^{\circ}\text{C}$

$\text{pH} = 2,3$

Courbe 2

$T = 50^{\circ}\text{C}$

$\text{pH} = 2,3$

L'effet important de la température est la diminution de la teneur de zinc dans le dépôt selon les courbes 1 et 2 .

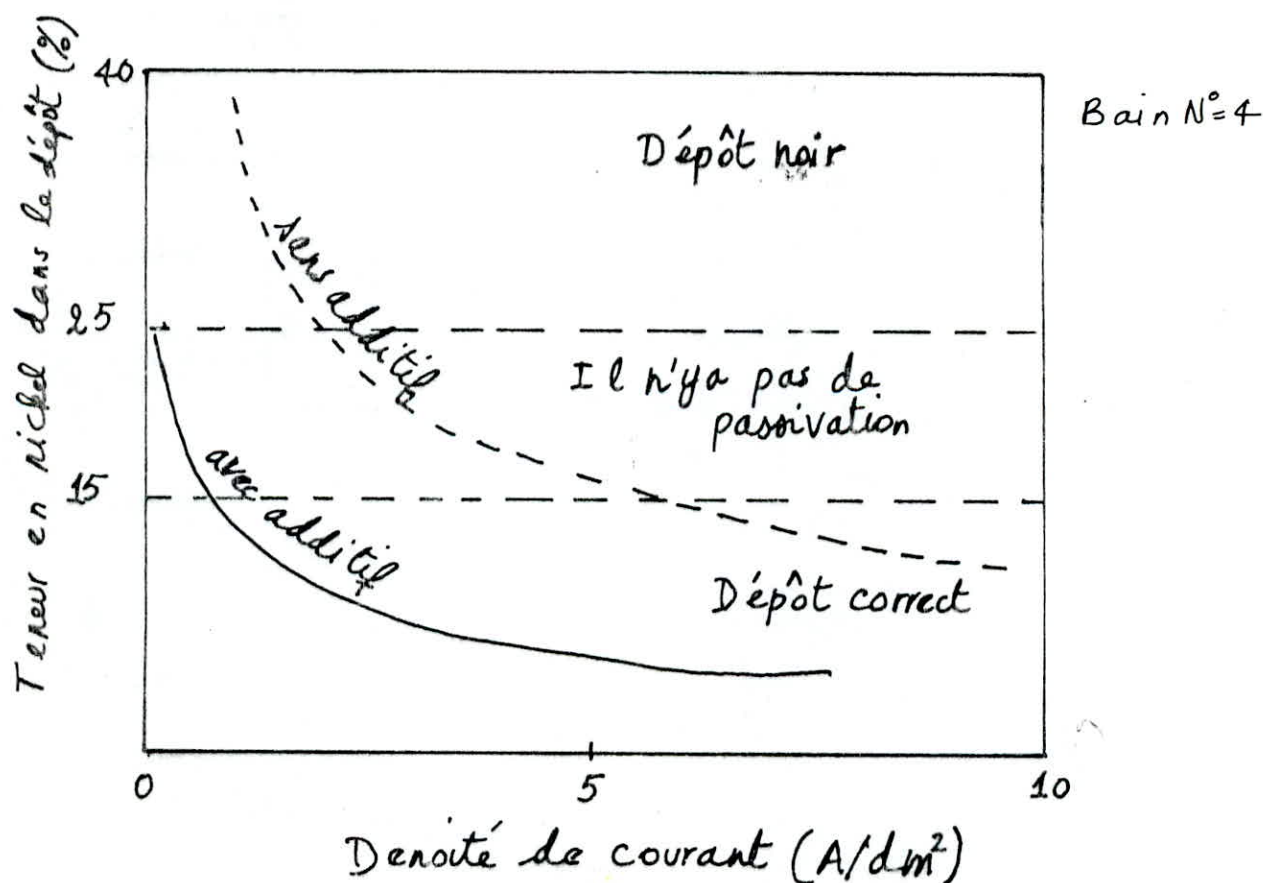
En effet, la température augmente la cinétique des réactions de réduction du métal le plus noble. D'où en élevant la température, le nickel se dépose préférentiellement.

Agents d'addition :

L'importance des agents d'addition est montré par la fig. 8 ci-dessous.

En effet, le domaine des dépôts corrects est plus large en présence des additifs.

Fig 8 : Effet des éléments d'additions sur la teneur en nickel dans le dépôt .



Selon la courbe on a :

- 0 à 15% en nickel, le dépôt a un bon aspect et présente une bonne passivation.
- de 15 à 25%, le dépôt a un aspect sombre, alors qu'il y a une mauvaise passivation.
- Au delà de 25% en nickel, le dépôt a un aspect noir. Sans agents d'addition la teneur en nickel dans le dépôt est mal répartie sur la surface de la cathode.

**PARTIE  
EXPERIMENTALE**

## CHAPITRE V : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

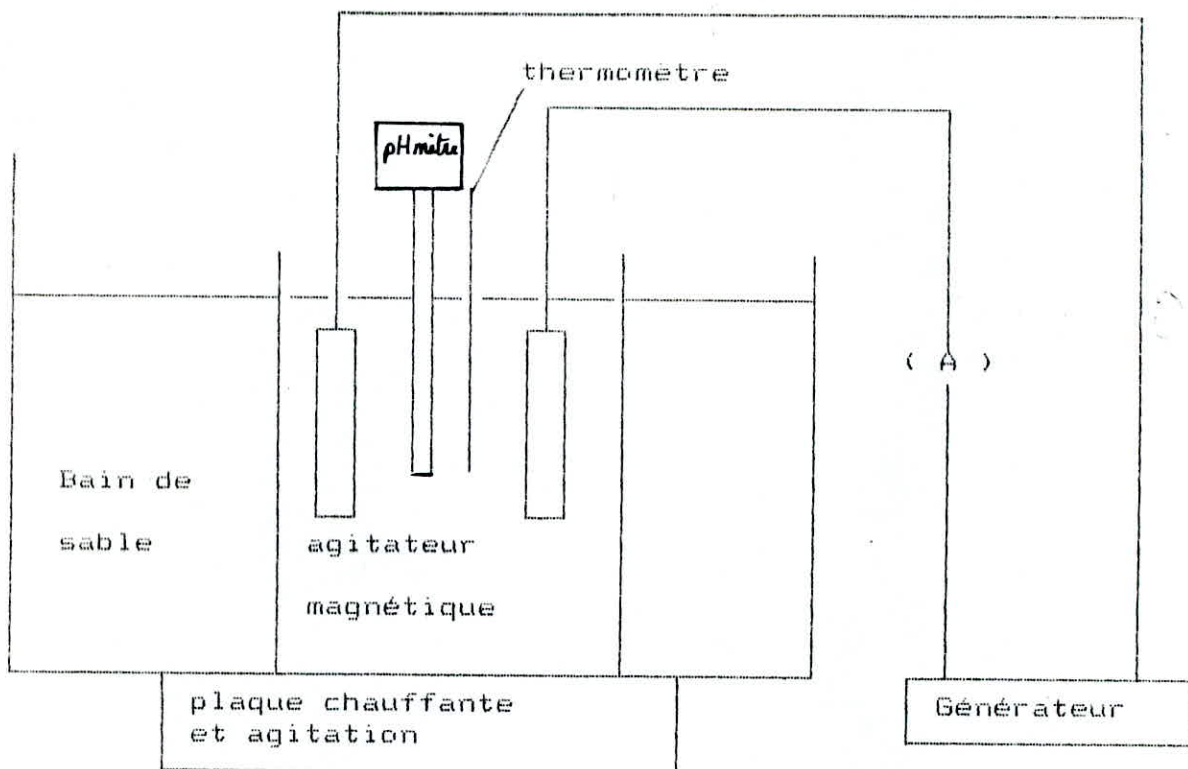


fig. 9

Pour l'élaboration des dépôts, on utilise le dispositif expérimental ( fig 9 ) un électrolyte dont la température est réglée par un bain de sable , permettant une homogénéisation de la température, et contenu dans un cristallisateur.

Celui-ci est recouvert d'une plaque en plexy-glass munie de trous pour permettre le passage des électrodes, l'électrode au calomel pour mesurer le pH, le thermomètre, l'anode et la cathode.

On place en ampère-mètre en serie avec l'alimentation pour contrôler le courant.

Ainsi, on peut enregistrer toute variation des paramètres lors du dépôt. Un agitateur magnétique couplé à une plaque chauffante assure l'apport en ions métalliques.

Les électrodes sont reliées à un générateur débitant un courant continu.

## II - Electrodes :

Anode soluble :

\*\*\*\*\*

Si l'on maintient inchangé tous les paramètres expérimentaux, la condition nécessaire pour avoir une composition constante du dépôt est de garder constante la composition chimique du bain.

Nous avons utilisé une anode soluble en nickel pur.

Celle-ci se dissout lors du passage du courant dans l'électrolyte ce qui compense l'appauvrissement en ions métallique.

Cathode :

\*\*\*\*\*

La cathode utilisée est en acier doux. Sa composition chimique selon l'analyse spectrale faite à l'U.F.R. de Rouiba a révélé :

| C    | Si   | Mn    | S    | P     | Mg    | Ni    | Cr    | Mo    | Cu    | Al    | Pb    | Fe    |
|------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,05 | 0,09 | 0,316 | 0,01 | 0,013 | 0,044 | 0,011 | 0,005 | 0,007 | 0,014 | 0,068 | 0,023 | 99,35 |

L'importance de la nature de la composition de la cathode est liée à la structure du dépôt et à son adhérence au substrat.



### III - Prétraitement des électrodes :

Anode :

\*\*\*\*\*

Décapage : le nickel est décapé dans une solution d' $H_2SO_4$  à 5% puis rincé à l'eau distillée et enfin séché.

Cathode :

\*\*\*\*\*

Le traitement comporte six (6) étapes :

- 1/ Le polissage : on effectue un polissage grossier (papier emeri 120) afin d'éliminer les oxydes apparents.
- 2/ Degraissage : on utilise une solution trichloro-éthylène à froid.
- 3/ Décapage : à l'acide chlorhydrique 6% à 65°C pendant 1 mn.
- 4/ Rincage à l'eau distillée.
- 5/ Rincage à l'alcool éthylique.
- 6/ Séchage.

### IV - CHOIX DU BAIN :

Les bains utilisés visent des dépôts ayant une forte teneur en zinc.

Les sels utilisés sont essentiellement des chlorures et des sulfates car ils assurent :

- Une bonne conductivité au sein de la solution.
- Une surtension suffisante lors du dépôt.

#### IV - 1. Mode opératoire :

Afin d'améliorer la qualité des dépôts, nous avons étudié l'influence des paramètres expérimentaux sur la microstructure, la microdureté et les propriétés électrochimiques des couches déposées.

Pour cela, nous avons procédé en faisant varier certains paramètres : la température, la densité de courant et le pH.

A chaque essai on fait varier un paramètre et on maintient les autres constants. On mesure à chaque fois, la masse initiale de la cathode ( $m_i$ ), la masse finale ( $m_f$ ) après le dépôt.

Ainsi, on détermine la masse du dépôt  $\Delta m = m_f - m_i$ .

#### IV - 2. Bain de sulfate :

On utilise le bain n°7 (tableau 1), seulement les concentrations des sels ont été divisés par 2.

##### IV - 2 - 1. Influence de la densité de courant :

Les densités de courant choisies, lors des expériences, sont en général assez faibles car aux grandes valeurs de la densité de courant, la teneur en zinc du dépôt devient stable.

| $i$ (A/dm <sup>2</sup> ) | $m_i$ (g) | $m_f$ (g) | $\Delta m$ (g) |
|--------------------------|-----------|-----------|----------------|
| 2                        | 9,835     | 9,937     | 0,102          |
| 3                        | 10,075    | 10,415    | 0,34           |
| 3,5                      | 10,675    | 10,7103   | 0,3353         |
| 4                        | 10,450    | 10,8105   | 0,3605         |

Le pH, la température et le temps sont fixés à :

$$\text{pH} = 2,5$$

$$T = 48^\circ\text{C}$$

$$t = 40 \text{ mn}$$

Les dépôts obtenus sont d'aspect ~~est~~ grisâtres, rugueux et ternes. De plus, il existe des irrégularités (en forme de tâches) qui sont uniformément répartis sur la surface du dépôt. On appellera ces tâches, hétérogénéités, dans ce qui suit.

Par contre les revêtements se faisant à  $i = 2A/dm^2$  s'avèrent les meilleurs. Donc les alliages Ni-Zn électrodéposés à bain de sulfate s'effectuent à des vitesses de dépôt assez faibles.

En outre, nous avons remarqué que les dépôts de bonne qualité possèdent une masse relativement faible.

IV - 2 -2. Influence de la température :  
 ~~~~~

Pour augmenter la cinétique de dépôt, nous avons fait varier la température dans un assez large intervalle.

Le tableau ci-dessous permet de suivre l'évolution du dépôt à différentes températures.

T (°C)	m_1 (g)	m_r (g)	Δm (g)
20	10,975	11,066	0,091
43	8,751	8,913	0,162
48	9,835	9,9373	0,102
55	10,235	10,411	0,176

Les conditions opératoires sont :

$$pH = 2,5$$

$$i = 2A/dm^2$$

$$t = 40 \text{ mn}$$

Les dépôts sont tous d'un aspect grisâtres, avec une diminution, relativement aux revêtements précédents, des hétérogénéités. L'observation des dépôts a permis d'affirmer qu'à $T = 48^\circ C$, le dépôt présente un bon état de surface et est moins hétérogènes.

On constate qu'à cette température la masse du revêtement diminue au lieu d'augmenter.

IV - 2 - 3. Influence du pH :

Nous avons utilisé des bains acides. Les pH sont sensiblement rapprochés.

pH	m_1 (g)	m_2 (g)	Δm (g)
1,6	10,840	10,936	0,096
2	10,256	10,444	0,188
2,8	10,964	11,227	0,263
3,2	11,3555	11,560	0,2045

On maintient, constants les paramètres opératoires, lors des expériences :

$$T = 48^\circ\text{C}$$

$$i = 2\text{A/dm}^2$$

$$t = 40 \text{ mn}$$

Les revêtements obtenus présentent une différence de couleur entre le centre et les bords de la cathode. Néanmoins, ceux correspondant à la plage 2 — 2,8 apparaissent plus homogènes.

IV - 2 - 4. Conditions de dépôt optimales et

Discussions :

D'après les expériences effectuées, nous avons sélectionné les conditions opératoires suivantes pour le bain de sulfate utilisé :

$$T = 48^\circ\text{C}$$

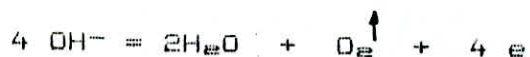
$$i = 2\text{A/dm}^2$$

$$\text{pH} = 2 - 2,8$$

Les revêtements de bonne qualité sont obtenus dans une solution acide à des températures et des densités de courant faibles.

Les réactions se produisant aux électrodes sont :

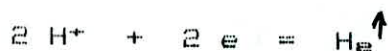
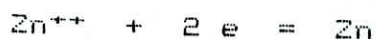
A l'anode :



L'ion hydroxyde provient de l'électrolyse de l'eau.



A la cathode :



Les faibles valeurs du pH de la solution i.e la forte concentration des ions H^+ permet d'augmenter la surtension d'hydrogène et d'obtenir ainsi un rapprochement des potentiels dynamiques des constituants du dépôt.

L'utilisation de ces températures et de cette densité de courant minimise la concentration des ions métalliques dans la couche de diffusion cathodique.

IV - 3. Bain de chlorures :

Les expériences ont été effectuées à partir du bain n°2.

Seulement la concentration des sels a été divisée par 2.

— Le chlorure de nickel (150 g/l)

— Le chlorure de zinc (75,5 g/l)

— Le chlorure d'ammonium (50 g/l)

— L'acide borique (15 g/l)

IV - 3 - 1. Effet de la température :
~~~~~

Les températures utilisées sont :

45°C, 55°C, 68°C et 75°C avec une agitation de 250/mn.

| T (°C) | $m_1$ (g) | $m_r$ (g) | $\Delta m$ (g) |
|--------|-----------|-----------|----------------|
| 45     | 12,966    | 14,4955   | 0,5295         |
| 55     | 13,1675   | 13,703    | 0,5355         |
| 68     | 10,595    | 10,9106   | 0,3156         |
| 75     | 12,4665   | 12,93     | 0,4635         |

Les conditions opératoires sont :

$$i = 5A/dm^2$$

$$pH = 2,3$$

$$t = 30 \text{ mn}$$

- Les dépôts obtenus s'améliorent au fur et à mesure que la température augmente.
- Ceux correspondants aux températures de 45°C et 55°C sont hétérogènes, d'aspect grisâtre.
- Les autres dépôts sont beaucoup plus homogènes, de couleur argenté et brillants.
- Par contre le dépôt à T = 68°C apparait comme le meilleur car il présente une surface uniforme sans hétérogénéités ni écaillages.

IV - 3 - 2. Effet du pH :  
~~~~~

Nous avons utilisé des bains acides. Le pH de la solution prend des valeurs sensiblement rapprochées.

Pour permettre de suivre l'évolution de la qualité du dépôt,

pH	m_A (g)	m_C (g)	Δm (g)
1,6	8,838	9,0737	0,2357
1,9	8,5287	8,8334	0,3047
2,4	7,9745	8,1145	0,14
2,8	10,8865	11,2645	0,378

Les conditions opératoires sont fixées à :

$$T = 68^\circ\text{C}$$

$$i = 5\text{A/dm}^2$$

$$t = 30 \text{ mn}$$

Tous les dépôts sont de bonnes qualités, ils présentent une couleur argenté et d'aspect brillant.

Certains revêtements présentent une répartition irrégulière du dépôt surtout la face cachée de la cathode.

Vu la bonne qualité du dépôt avec la densité de courant utilisé $i = 5\text{A/dm}^2$, on l'a considéré comme convenable.

IV - 3 - 3. Choix des conditions opératoires et

Discussions:

Le bain adéquat, pour l'électrodéposition des alliages Ni-Zn, à base de chlorure est sous les conditions opératoires suivantes :

$$T = 68^{\circ}\text{C}$$

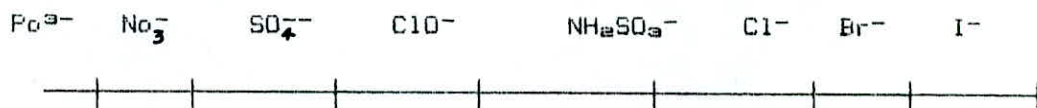
$$\text{pH} = 2,3 - 2,4$$

$$i = 5\text{A}/\text{dm}^2$$

On remarque que la température et la densité de courant sont relativement élevées à celle du bain de sulfate. Le pH est sensiblement le même.

En fait, pour un dépôt électrolytique effectué à partir d'un sel, la nature de l'anion joue un rôle important surtout les dépôts s'accompagnant d'une surtension élevée.

En général, la surtension des anions diminue suivant le schéma.



Pour les chlorures, les revêtements s'effectuent à de faible surtension des anions Cl^- .

Afin de l'augmenter, il faudrait jouer sur les paramètres expérimentaux.

En utilisant une température et une densité de courant relativement supérieures à celle des bains de sulfates :

- 1 _ On augmente la surtension des anions Cl^- ; en accélérant la vitesse des échanges ioniques au sein de la solution.
- 2 _ On évite le dégagement de chlorure, et l'évaporation d'eau. (température ne dépassant pas les T° d'évaporation) .
- 3 _ On élève, la concentration du zinc dans la double couche; ainsi on augmente la teneur de ce dernier dans le métal.

V - CINÉTIQUE DU DÉPÔT :

V - 1. Evolution de l'épaisseur au cours du temps :

Les dépôts sont faits à partir du bain n°2. Pour des raisons de l'irrégularité de l'épaisseur, nous l'avons mesurer à différentes plages pour avoir ainsi une meilleure précision.

- L'observation de l'épaisseur du dépôt se fait, après un polissage fin d'une coupe du dépôt, sur le microduremètre de laboratoire de Métallurgie de l'E.N.P.
- L'épaisseur étant la valeur moyenne des épaisseurs en différentes plages du dépôt.
- La courbe (fig.10) représente la variation de l'épaisseur en fonction du temps.

On constate que l'évolution n'est pas linéaire, ceci est due à une vitesse de dépôt non uniforme durant l'électrolyse.

La pente de la courbe aux temps au dessous de 30 mn est inférieure à celle au dessus de la valeur citée.

Les principales raisons sont l'interaction des différents types d'ions présents en solution, la modification de concentration dans la double couche et la nature de la surface cathodique.

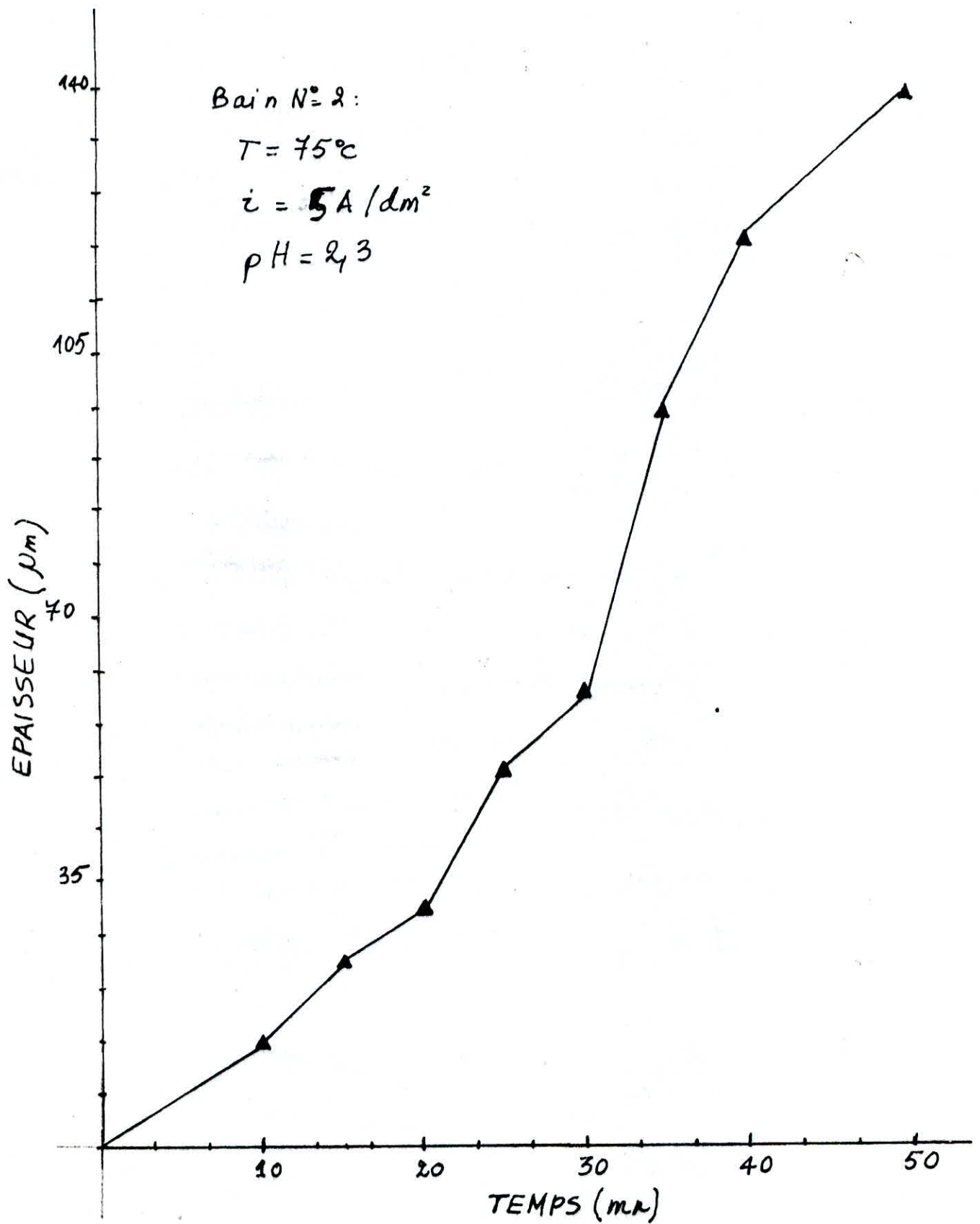
En effet, il ya une déposition préférentielle du zinc le métal le moins noble (codéposition anormale); ensuite pendant un laps de temps un appauvrissement du zinc au niveau de la double couche est crée; il en résulte un changement de la concentration en ions à la cathode, le temps d'un apport de cations du sein de la solution (par agitation ou diffusion) . Ceci conduirait à un dépôt du Nickel et ainsi le processus reprend de la même façon. On peut ainsi expliquer la structure stratifiée.

La présence d'ions étrangers peut également influencer la cinétique de réduction des métaux considérés en modifiant le degré de solvation des cations; il se passe un changement dans le processus cathodique.

V - 2. Calcul de la densité du dépôt :

Afin de déterminer le degré d'homogénéité du revêtement et la phase présente dans le dépôt, on procède au calcul de la densité.

Fig 10: Cinétique et morphologie des dépôts.



Cela revient à la détermination de la masse volumique en $[g/cm^3]$

$$\rho = \frac{\Delta m}{V} = \frac{\Delta m}{s \cdot e}$$

Δm : masse du dépôt

V : volume

s : surface du dépôt.

Les dimensions de la cathode est $(2,9 \times 1,5)$ cm.

$s = 9,43 \text{ cm}^2$

e : l'épaisseur *moyenne*.

L'incertitude relative sur la densité est donnée par :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta(\Delta m)}{m} + \frac{\Delta s}{s} + \frac{\Delta e}{e_{\text{moy}}}$$

$\Delta(\Delta m)$: l'incertitude sur la masse. Elle est donnée par la balance analytique :

$$\Delta(\Delta m) = 10^{-4} \text{ g.}$$

Δs : l'incertitude absolue sur la surface du revêtement

$$\Delta s = 0,25 \text{ mm}^2.$$

Δe : l'incertitude absolue sur l'épaisseur elle est donnée par le microduremètre et l'écart type d_{moy}

$$\Delta e = \text{lecture} + \delta_{\text{moy}}$$

L'incertitude relative sur la lecture d'une épaisseur est de : 0,0005.

Le tableau suivant permet de donner l'épaisseur moyenne du revêtement, la densité ainsi que l'incertitude absolue sur cette dernière.

Temps(mn)	M(g)	e_{moy} (μ m)	Δe (μ m)	d	Δd
10	0,093	14,25	1,382	6,920	0,680
15	0,148	24,25	3,762	6,472	1,010
20	0,21006	31,925	6,385	7,043	1,414
25	0,263	49,975	5,261	5,580	0,601
30	0,463	60,5	2,780	8,115	0,377
35	0,498	97,375	7,423	5,423	0,416
40	0,625	119,75	2,810	5,535	0,132
50	0,825	139,75	5,320	6,26	0,207

La densité moyenne du revêtement avec l'incertitude absolue calculée :

$$d_{moy} = (6,420 \pm 0,605)$$

La précision du résultat serait : $\frac{\Delta d}{d} = 9,42\%$

- Selon le tableau 4 (cf chapitre IV), la teneur du dépôt en zinc est environ 75% .
Le calcul théorique n'est pas non plus évident car il faudrait connaître les paramètres de maille et le nombre d'atomes par unité de maille de la structure cristalline.
- Tous ce que l'on peut dire est que la densité du dépôt est plus proche du Zinc ($d=7,1$) que celle du Nickel ($d=8,9$), pour montrer la forte proportion du Zinc dans le revêtement.
- L'écart plus ou moins grand, existant entre la densité du Zinc et la densité calculée est du à la présence de microporosités secrétant au cours de l'électrolyse et les inclusions d'hydrogènes s'infiltrant dans le dépôt, ce qui le rend moins dense.

CHAPITRE V — MICROSTRUCTURE ET MICRODURETE DES COUCHES DEPOSEES

I — ETUDE MICROGRAPHIQUE :

I - 1. Préparation d'échantillons :

Les revêtements d'alliages Ni-Zn observés sont issus de bains de chlorure et de sulfates.

L'étude métallographique consiste à découper l'échantillon (la cathode) transversalement et de l'enrober en coupe pour permettre de distinguer le substrat c'est à dire le métal de base et le dépôt.

Les échantillons observés ont été obtenus avec diverses conditions opératoires.

L'examen micrographique se fait après un polissage fin (patte diamantée) et une attaque de l'échantillon par une solution d'acide nitrique (1%) et d'alcool éthylique (Nital) pendant 10 secondes [2].

Nous avons également observé les surfaces des revêtements brut de dépôt sans polissage ni attaque.

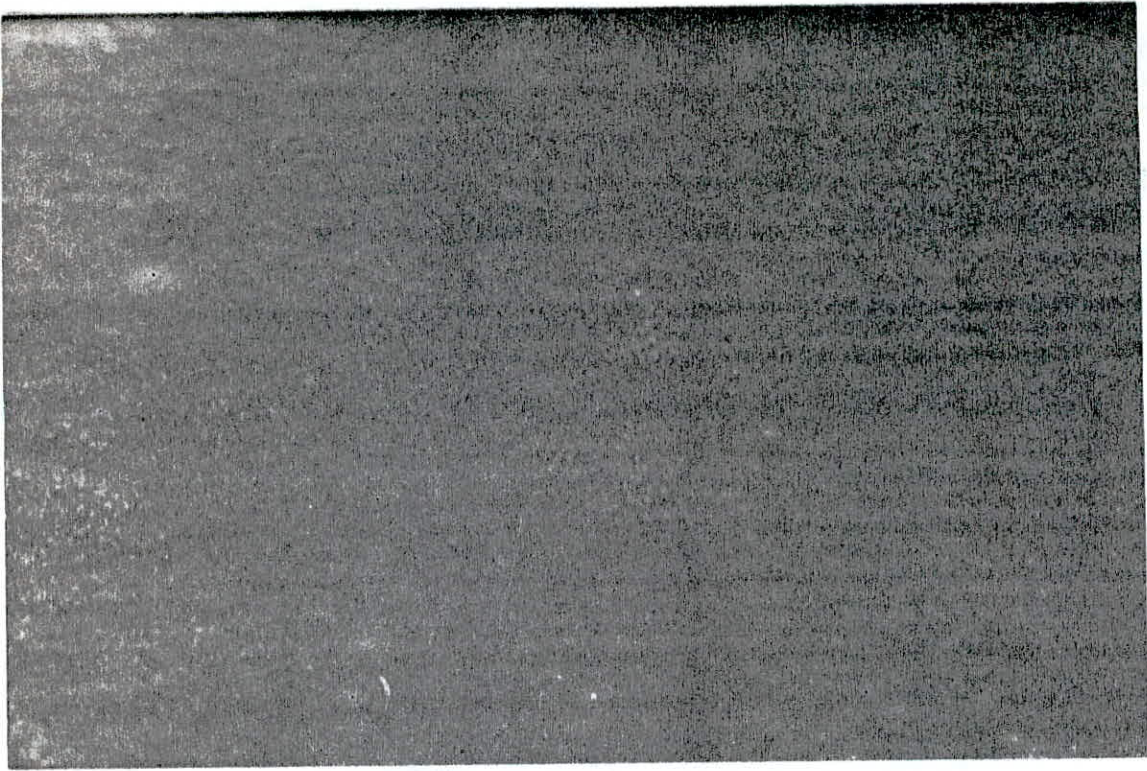
Les micrographies ont été effectuées avec un grossissement de 500.

I - 2. Caractérisation des microstructures et interprétations :

L'examen de la surface, des revêtements de chlorures et de sulfates, nous révèle :

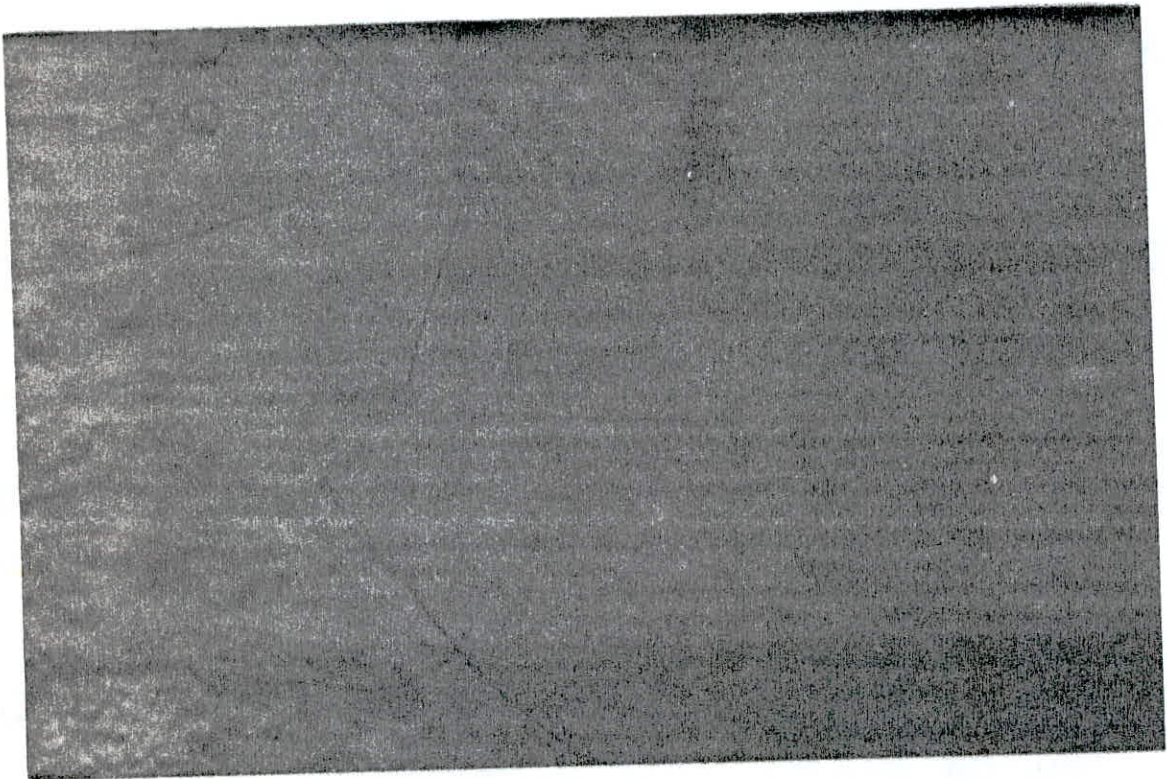
- Une surface d'aspect poreux et non uniforme du revêtement de sulfate (photo 1.).
- Une surface claire et fissurée du revêtement de chlorure (photo 2.). La présence de fissures est reliée à un temps de dépôt assez grand augmentant ainsi l'épaisseur du dépôt. Ceci provoque une forte concentration de tensions internes qui vont propager les fissures dans toutes les directions. Pour cela, il est préférable d'élaborer ces revêtements à des temps assez faibles donnant des épaisseurs faibles.

Dans ce qui suit tous les dépôts observés seront issus de bain de chlorures. En effet, ceux obtenus à partir des bains de sulfate, s'écaillent pendant le découpage, sont sombres et il est difficile de distinguer le dépôt.



G. 500

photo 1



G. 500

photo 2

Les photos 3 et 4 permettent de voir une structure stratifiée. Elle résulte de bains aux conditions suivantes.

Photo 3 T = 63°C
 i = 5A/dm²
 pH = 2,3
 t = 30 mn

Photo 4 T = 68°C
 i = 5A/dm²
 pH = 2,6
 t = 30 mn

La structure stratifiée ou périodique est constituée par des alternances de couches très minces parallèles à la surface du substrat. On constate qu'au fur et à mesure le pH augmente les couches deviennent beaucoup moins visibles. Les faibles épaisseurs des strates ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer la présence de substances étrangères vu que le grossissement est limité. Aussi, en élevant la température (photo 5) les strates ne sont plus visibles.

Selon l'examen micrographique, il apparaît que les couches ^{sont} biphasées (couleur marron et couleur sombre).

La phase prépondérante se présente avec une couleur marron après attaque, par contre l'autre phase qui apparaît à la fin du dépôt est de couleur sombre.

La phase dominante est une phase à forte teneur en zinc (phase γ) [2]. Sa présence est détectée par la fluctuation du potentiel cathodique à 5A/dm².

Ceci est confirmé par les courbes (Fig. 12) donnant la teneur du nickel dans le dépôt en fonction de la densité de courant utilisé et la courbe de polarisation à la température de travail. [2]

II - MICRODURETE :

Nous allons caractériser, les revêtements par la mesure de la microdureté des différentes phases présentes.

Les essais sont faits par le microduremètre "TESTWELL".

La mesure se fait par le calcul de la moyenne des deux diagonales de l'empreinte carrée par le pénétrateur en diamant.

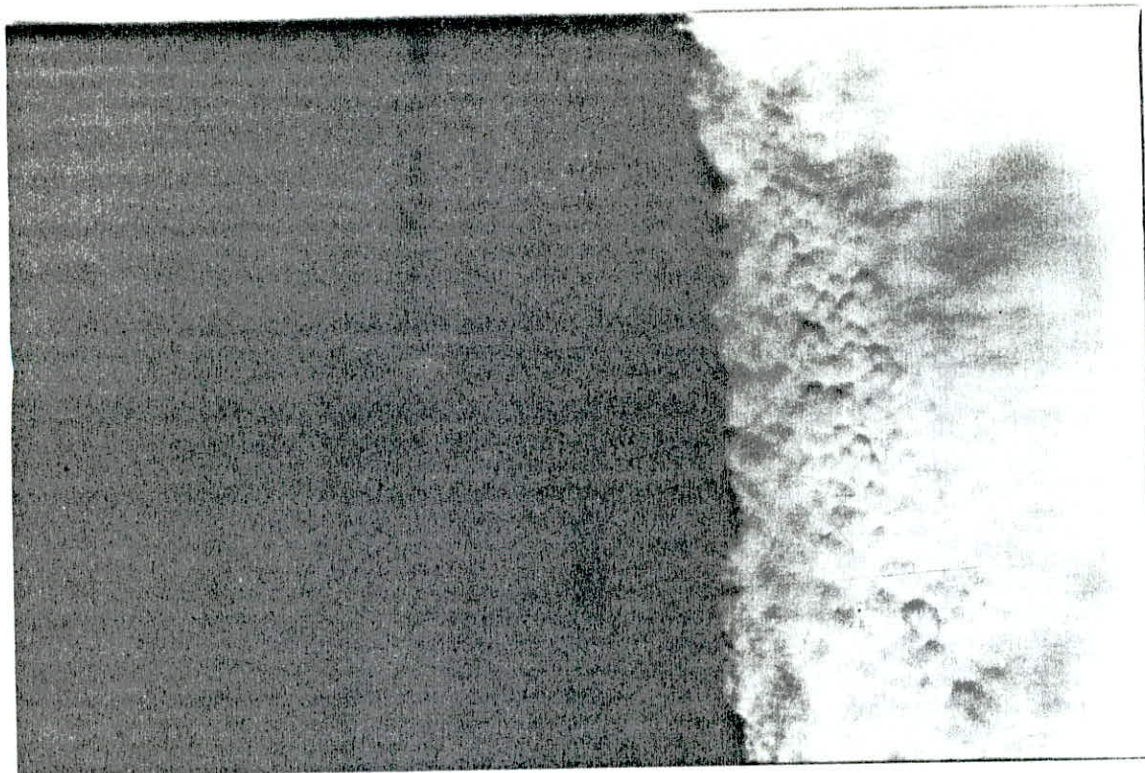
La phase de couleur sombre est difficile à mesurer, par contre celle de la phase γ nous a donné des résultats satisfaisantes.

La microdureté moyenne de la phase est de 148 HV (charge 50g).

On rappelle que celle du Ni est de : **170 HB**

L'évolution de la microdureté de la phase γ en fonction du pH est représenté sur la fig. 13 .

Il nous apparaît clairement que la microdureté augmente jusqu'à une valeur au delà de laquelle elle tend à diminuer.



G. 500

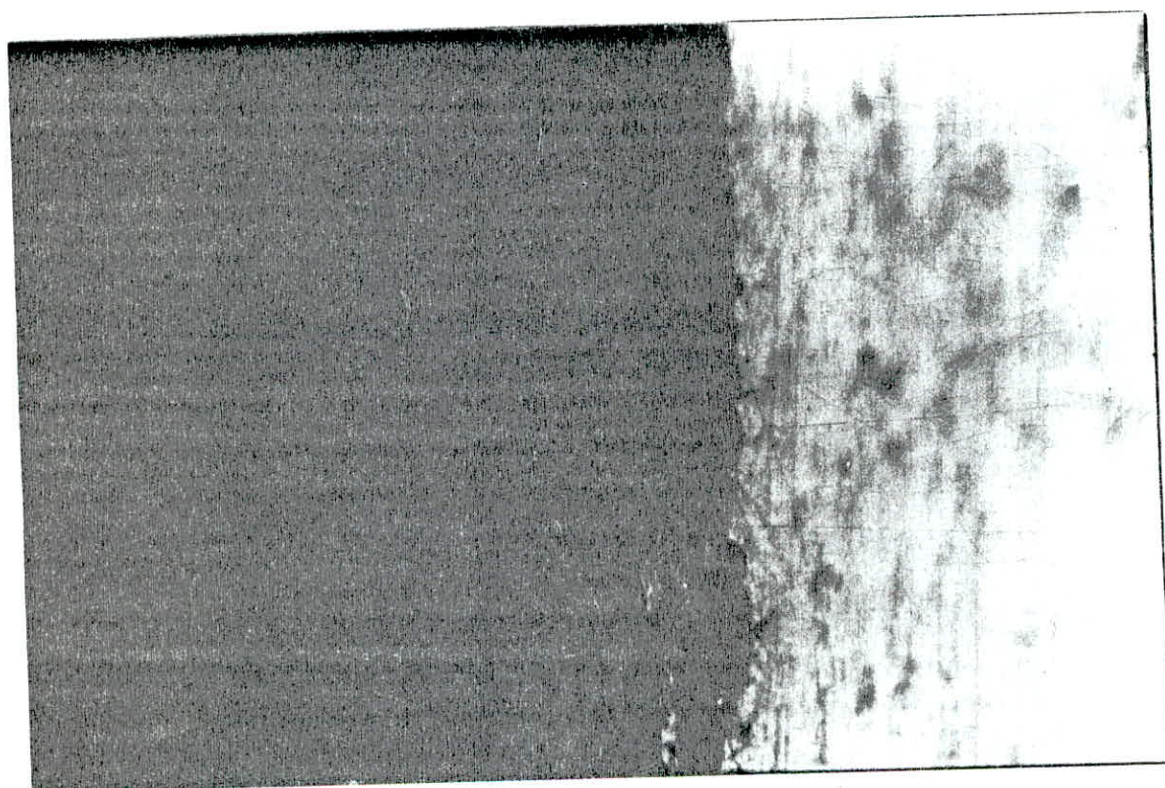
$T = 68^{\circ}\text{C}$

$\text{pH} = 2,3$

$i = 5 \text{ A/dm}^2$

$t = 30 \text{ mn}$

photo 3



G. 500

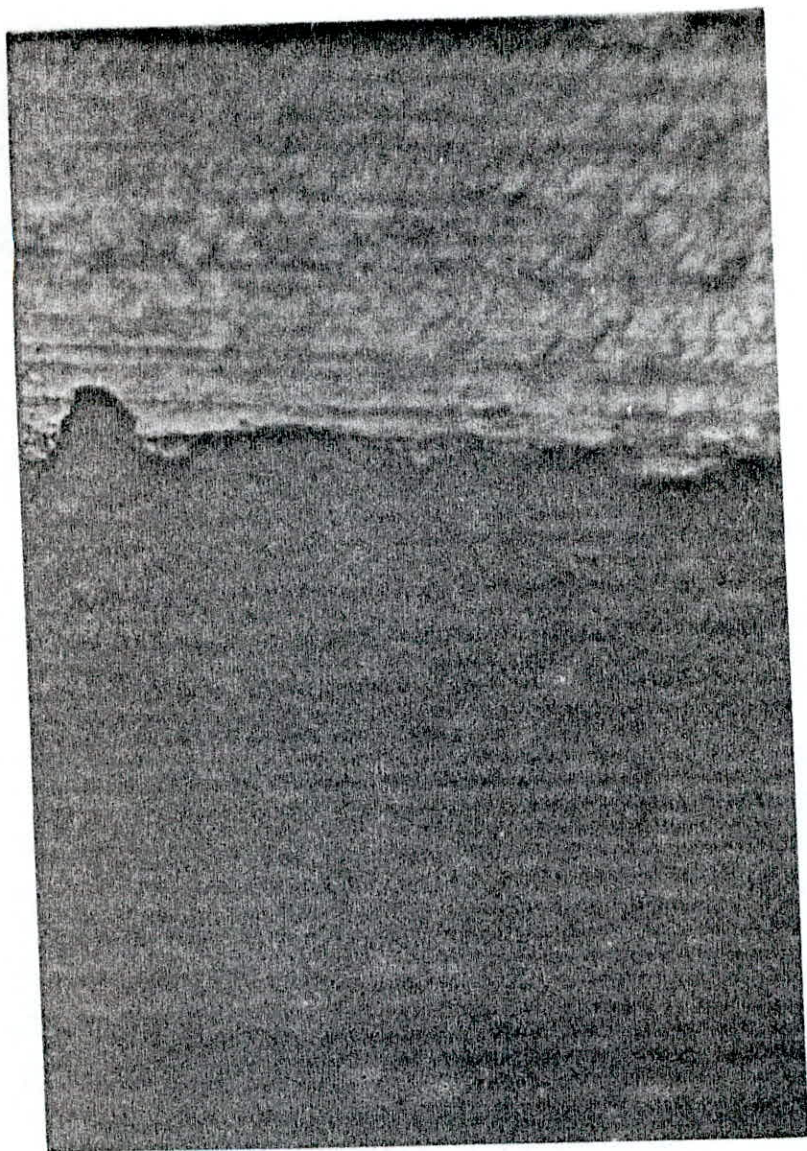
$T = 68^{\circ}\text{C}$

$\text{pH} = 2,6$

$i = 5 \text{ A/dm}^2$

$t = 30 \text{ mn}$

photo 4



G. 500

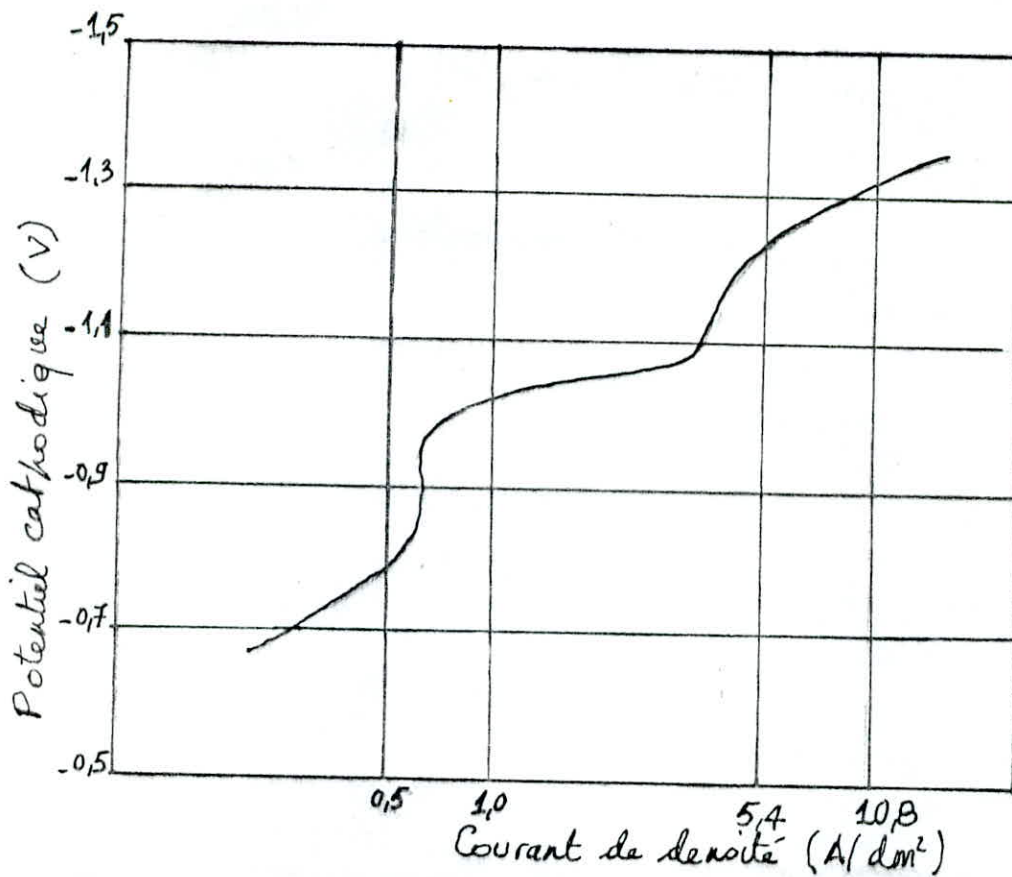
$T = 75^{\circ}\text{C}$

pH =

$i = 5 \text{ A/dm}^2$

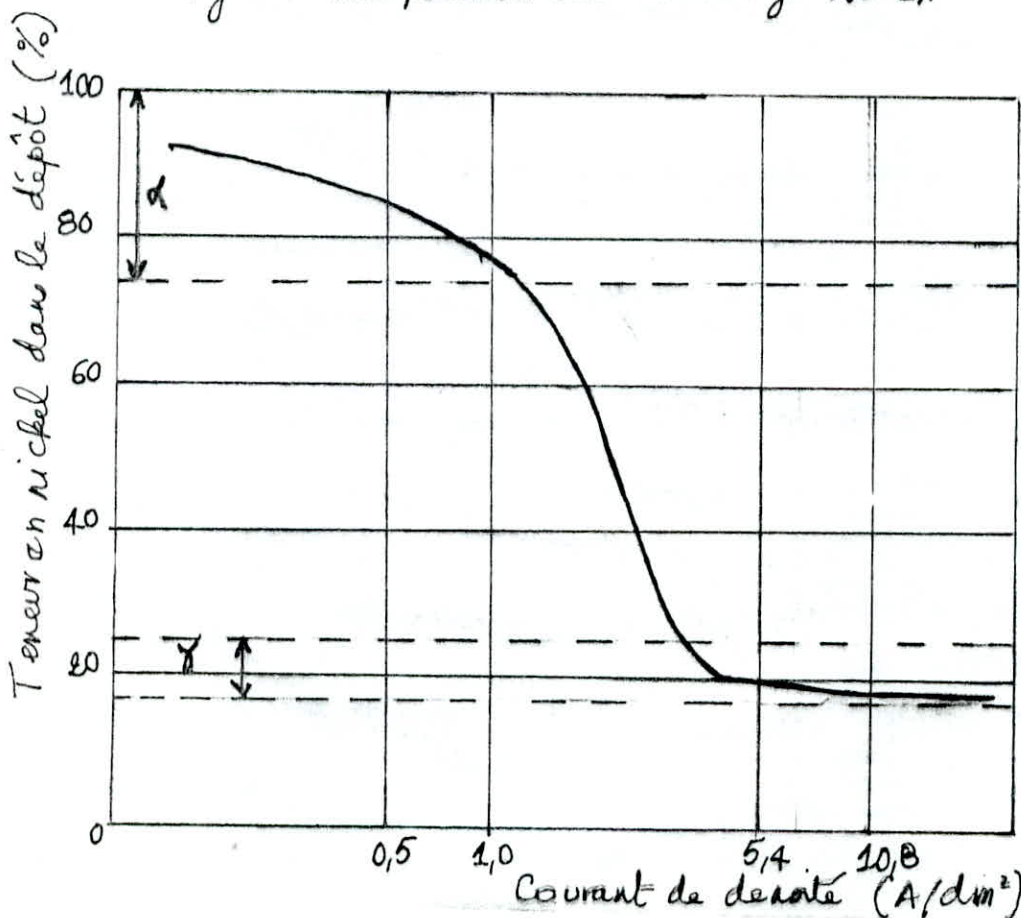
photo 5

Fig 11 : Courbe de polarisation du dépôt d'alliage Ni-Zn



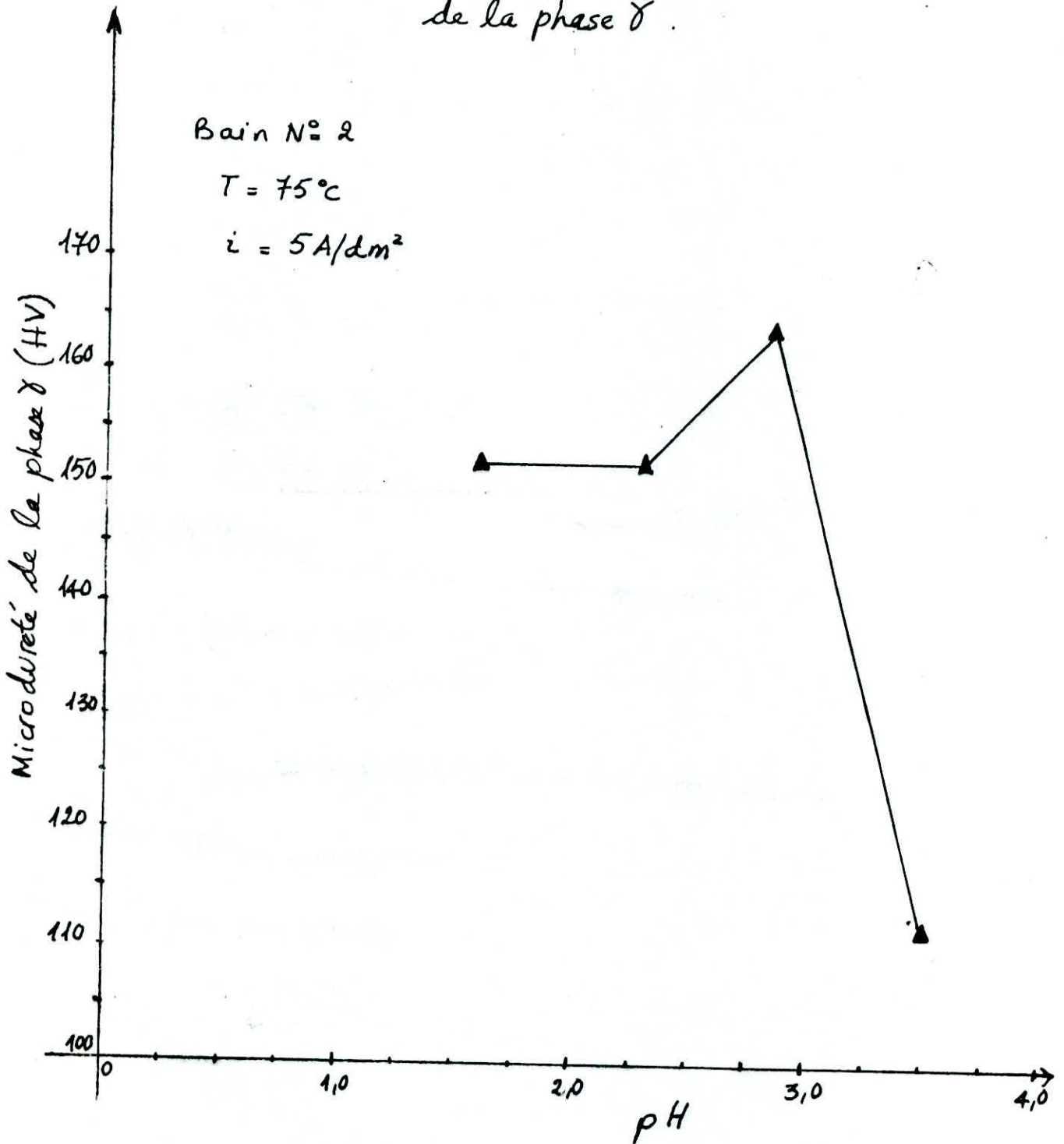
Bain N°2
 T = 75°C
 pH = 2,3

Fig 12 : Composition de l'alliage Ni-Zn



Bain N°2
 T = 75°C
 pH = 2,3

Fig 13: Effet du pH du bain sur la microdureté de la phase δ .



Ce comportement peut-être du à l'existence d'un seuil de surtension d'hydrogène au dessous duquel il y a formation de structure stratifiée donnant une microdureté relativement bonne.

Au delà de ce seuil, le dépôt se fait d'une manière anarchique (voir photo 5) donnant des revêtements mous. La diminution de la dureté au delà du seuil peut-être liée à une augmentation de la teneur du zinc dans le dépôt.

On en conclut que l'augmentation du pH favorise le dépôt du métal le moins noble.

III - CONCLUSION :

La microdureté de la phase sombre du dépôt, est difficilement mesurable et très délicate. Cela revient du fait que la phase présente beaucoup de microporosités formées lors du dépôt.

Par contre, la microdureté de la phase γ est relativement grande par rapport aux alliages élaborés par voie thermique.

Elle apparait plus homogène, les bonnes microduretés donnant une résistance mécanique intéressante sont liés à la structure et à une faible existence d'inclusions dans le dépôt.

CHAPITRE VI : PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES REVETEMENTS

Nous allons étudier la tenue à la corrosion des dépôts d'alliages Ni-Zn essentiellement obtenus à partir des bains de chlorures.

Les courbes intensité - potentiel permettent de déterminer le comportement du dépôt vis à vis d'un milieu corrosif.

Elles permettent également de calculer le courant de corrosion.

I - MODE OPERATOIRE :

L'expérience nécessite le matériel suivant :

- Un potentiostat (TACUSSEL)
- Une électrode de référence (au calomel)
- Une cellule contenant l'électrode auxiliaire (en platine circulaire)
- Un pont salin
- Une solution saline de NaCl 5% (équivalent à l'eau de mer)

Les courbes $I=f(e)$ sont enregistrées en utilisant la méthode à potentiel contrôlé.

Le potentiostat impose un potentiel à l'échantillon : ce potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de référence.

Le courant, produit à un potentiel donné, circule entre l'échantillon et l'électrode en platine. La mesure se fait par simple lecture digitale sur le potentiostat. Le montage nécessite un pont salin pour éviter la contamination de l'électrode au calomel.

Une mesure commence toujours en maintenant l'échantillon à un potentiel négatif (processus cathodique).

Toutefois, il faut éviter que les électrodes auxiliaires et de travail se touchent entre elles. Ensuite, on fait évoluer le potentiel de l'échantillon vers les valeurs positives (processus anodique).

Pour avoir des résultats comparatifs, on tracera les courbes :

$$I=f(e)$$

du zinc et du nickel purs dans la même solution. Pour cela, ils subiront un prétraitement avant le début de l'expérience :

Pour le zinc pur décapage à l'aide chlorhydrique à 3% .

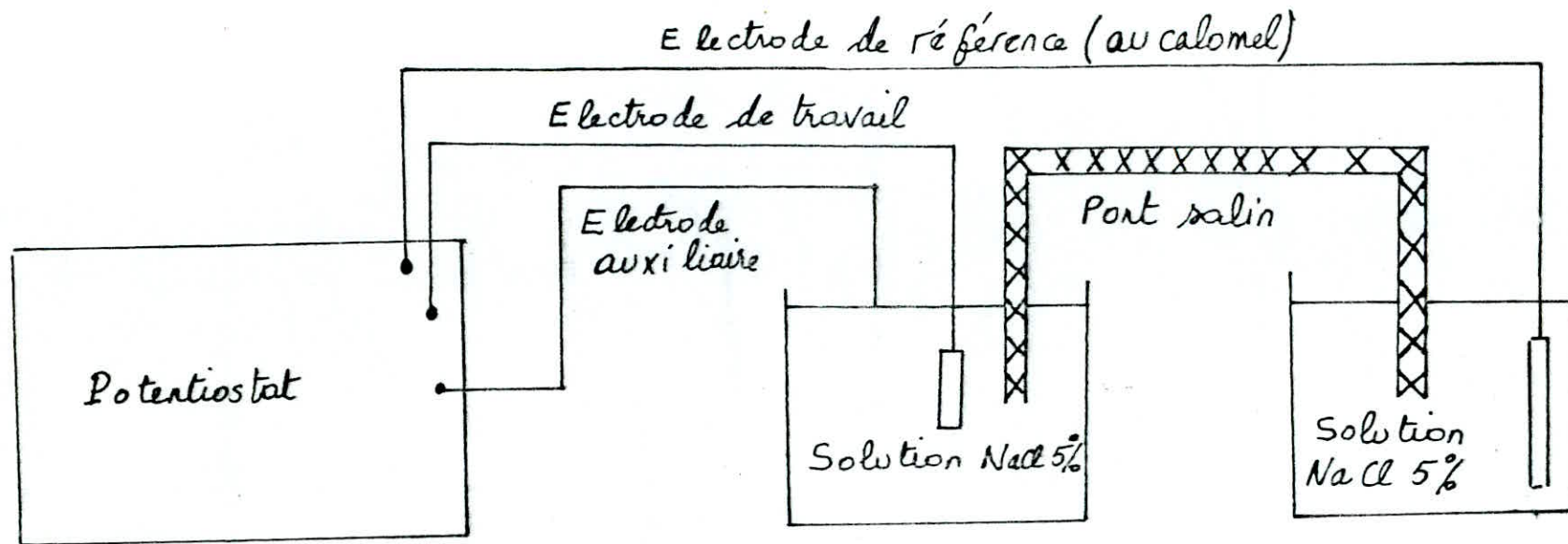


Fig 14 : Montage de l'expérience Intensité-potentiel.

Pour le nickel pur décapage à l'aide sulfurique à 5% .

L'échantillon du dépôt utilisé est issu du bain de chlorure avec les conditions opérations suivantes :

$$T = 68^{\circ}\text{c}$$

$$i = 5\text{A}/\text{dm}^2$$

$$\text{pH} = 2,3$$

$$t = 30 \text{ mn}$$

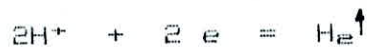
II - RESULTATS ET INTERPRETATIONS :

Les courbes intensité-potentiel (fig.15) font apparaitre trois parties importantes correspondant à trois processus différents :

— Processus cathodique :
~~~~~

Les différentes valeurs des potentiels donnés, provoquent ce processus en donnant des intensités négatives : l'électrode de travail ne subit aucune oxydation.

La réaction qui a lieu est la réduction des ions d'hydrogène



La passivation : En augmentant le potentiel, il y a formation d'un film isolant probablement un oxyde stable, empêchant la dissolution du dépôt et des métaux (cela permet de déterminer le potentiel de dissolution ou de corrosion).

— Processus anodique :  
~~~~~

Les valeurs des potentiels augmentent ainsi que celles des intensités devenant positives, dû à la dissolution du film d'oxyde. La couche devient plus mince et on aura l'oxydation des deux métaux et du dépôt.

À ce stade, on atteint le potentiel de réduction de l'oxygène. Il survient lors de la décomposition de la couche d'oxyde, un dégagement d'oxygène suivant la réaction :



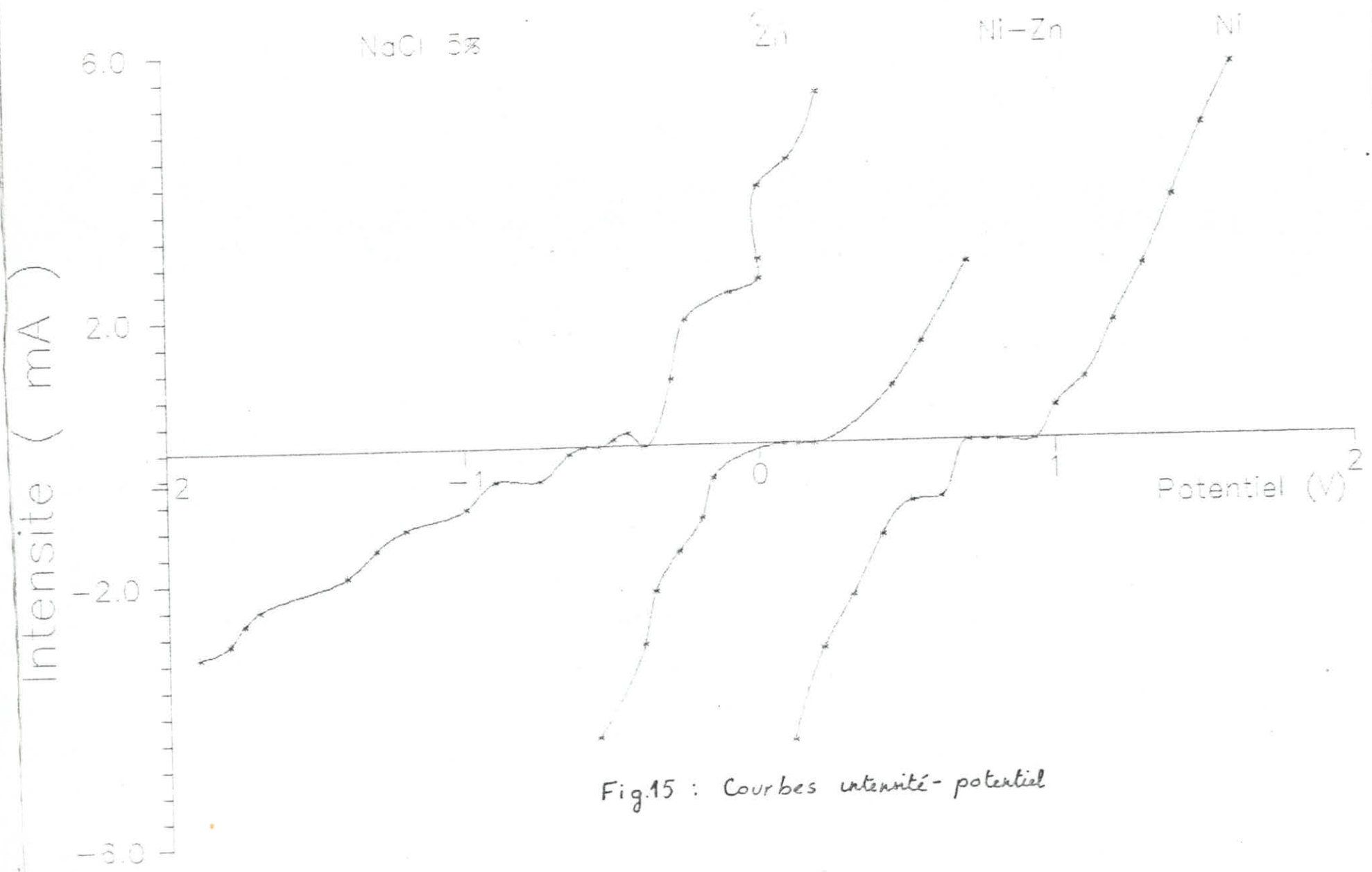


Fig.15 : Courbes intensité-potentiel

Les courbes Intensité-potentiel peuvent nous donner les renseignements suivants :

1 ** Le potentiel de dissolution du revêtement est de 0,13 v, valeur comprise entre celle du zinc (-0,5 v) et celle du nickel (0,815 v).

2 ** Les trois espèces se passivent, mais le dépôt d'alliages Ni-Zn a un petit palier de passivation, cela est peut être lié à :

- * La présence de fissures (inclusions d'atomes étrangers dans le dépôt qui le font dilater par suite propager les fissures dans toutes les directions).

- * Une mauvaise cristallisation de la phase présente dans le dépôt.

- * L'agitation peut intervenir pour augmenter ce palier et diminuer la vitesse de corrosion. En effet, elle permet une homogénéisation de la concentration, ainsi on retardera la dissolution de l'électrode de travail (le dépôt).

3 ** On calcule le courant de corrosion, en utilisant les courbes de TAFEL en traçant les courbes $e=f(\log |i|)$.

L'extrapolation des courbes au potentiel de dissolution permet d'obtenir le courant de corrosion :

Fig. 16a: Courbe, du zinc, de Tafel

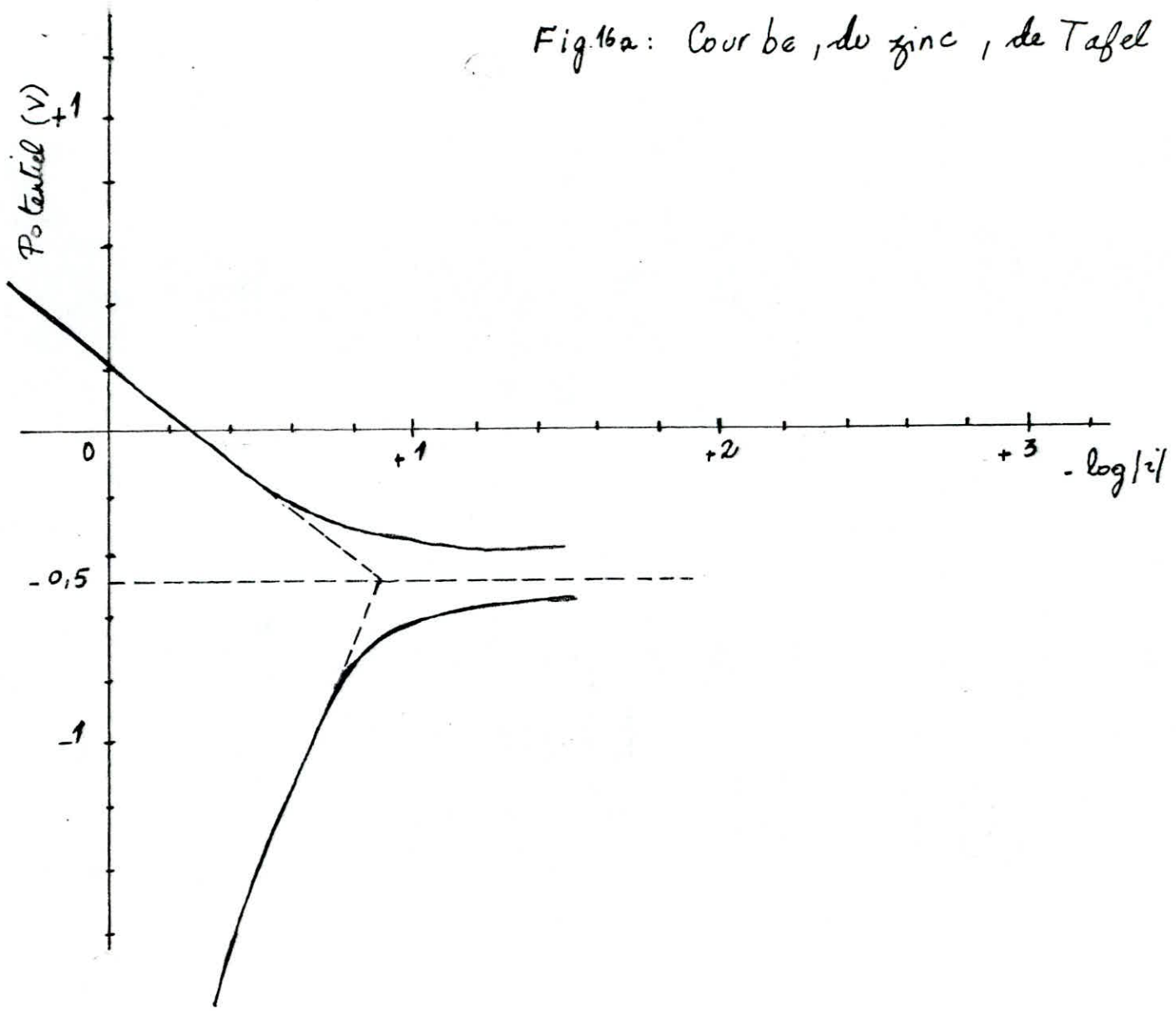


Fig. 16b: Courbe de Tafel du dépôt
Ni-Zn

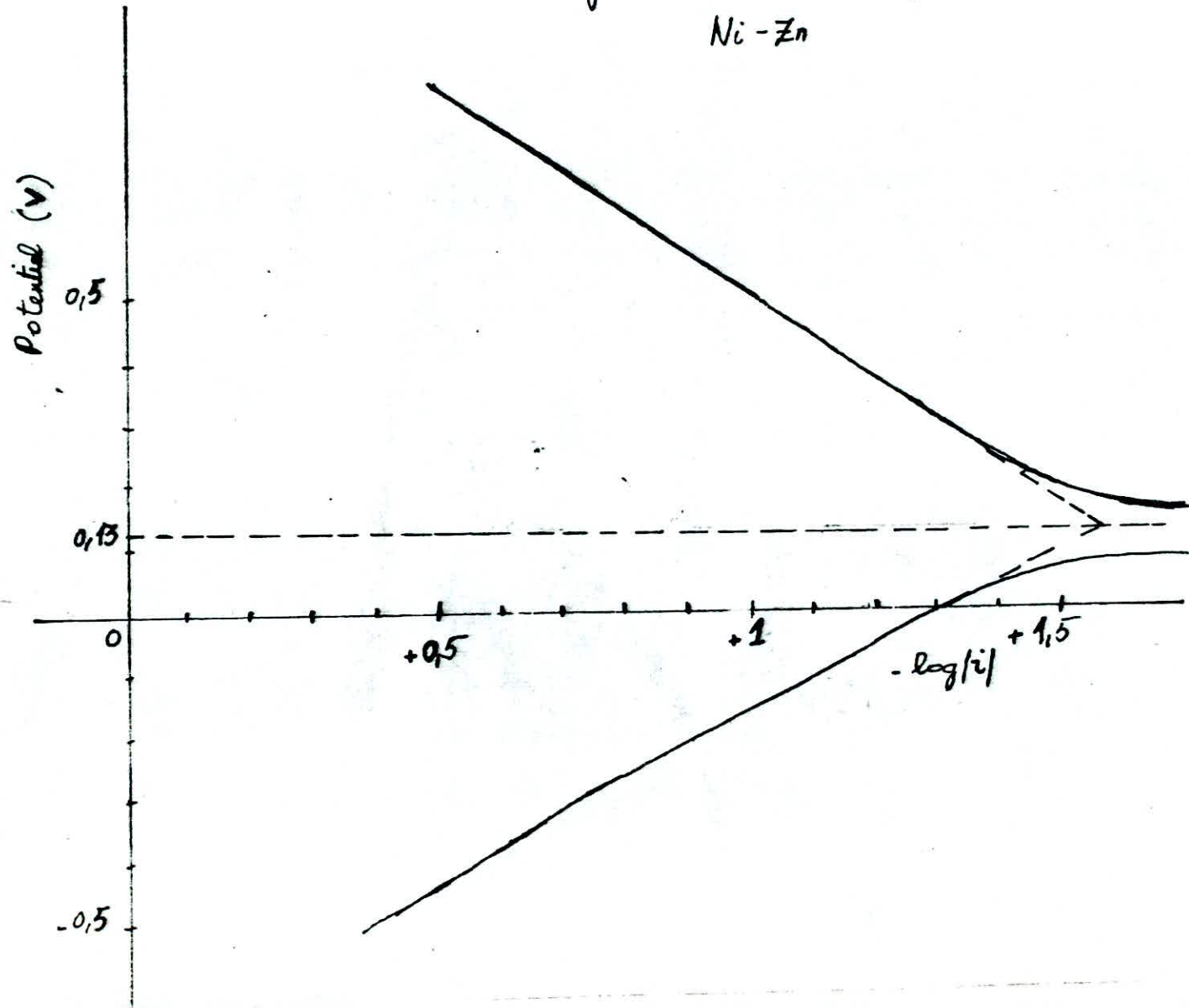
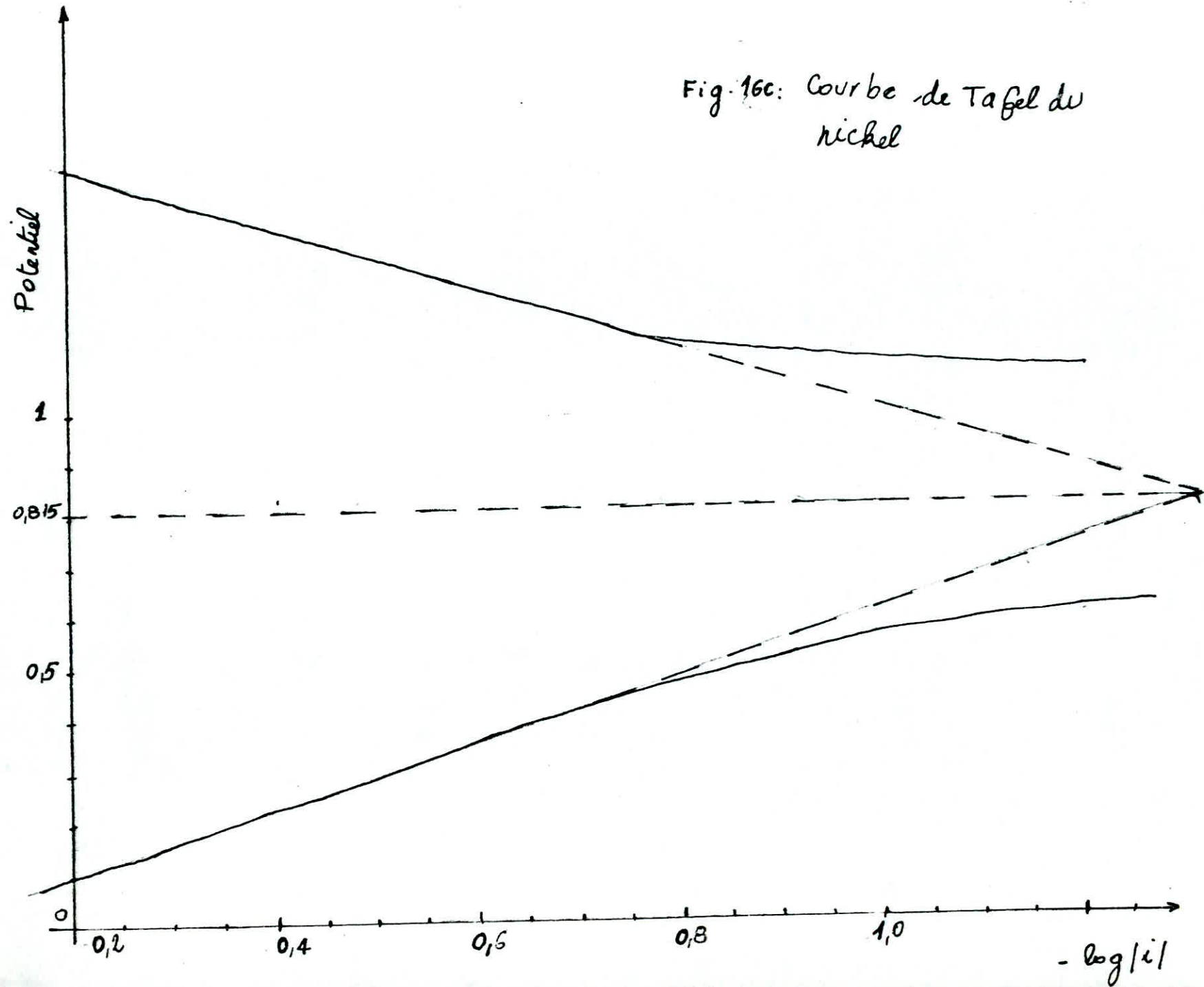


Fig. 16c: Courbe de Tafel du nickel



Le tableau ci-dessous, nous donne les valeurs du potentiel de dissolution et le courant de corrosion.

Espèce	Potentiel de corrosion (v)	Intensité du courant de corrosion (mA/cm ²)
Zinc	- 0,5	0,129
Ni-Zn	0,13	0,105
Nickel	0,815	0,084

Le courant de corrosion du dépôt prend une valeur intermédiaire entre celle du zinc et celle du nickel.

Cela prouve que le revêtement présente une vitesse de corrosion relativement faible (% au zinc) grâce à la présence de nickel.

Toutefois les valeurs des courants sont assez élevées (% aux données dans la bibliographie (ex : Ni-Mo 40 μ A.cm⁻² dans une solution saline)).

III - CONCLUSION :

Le comportement électrochimique des revêtements montre qu'ils sont plus résistants que les revêtements de zinc.

En effet, ils présentent un potentiel de dissolution positif sur l'échelle des potentiels lui conférant ainsi une position assez noble ($E_d = 0,13$ v).

La vitesse de corrosion, proportionnelle au courant de corrosion, est intermédiaire entre celle du zinc et du nickel.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE :

L'étude que nous avons effectuée consiste d'abord en une recherche bibliographique des bains d'électrodéposition des alliages Ni-Zn; ensuite, trouver les conditions opératoires optimales permettant l'obtention de dépôts de bonnes qualités. Les bains sont à base de sulfate ou de chlorure. Notre choix s'est porté sur les chlorures car ils favorisent:

- une amélioration de l'état de surface (dépôt argenté et brillant)

- une assez bonne tenue à la corrosion

Cependant, au cours des expériences nous avons été confronté à des problèmes pratiques comme par exemple:

- les difficultés d'ajustement du pH,

- une mauvaise stabilisation du courant, surtout dans les bains de sulfates,

- la présence d'hétérogénéités dans la surface du dépôt ainsi que les fissures, et

- la non-reproductibilité de certains résultats.

Néanmoins, la maîtrise des paramètres expérimentaux (pH, densité de courant et température) ainsi que la durée du dépôt a permis de sélectionner les dépôts de bonne qualité des dépôts noirs et pulvérulents. Les premiers sont obtenues à partir de bains acides (pH = 2.3 - 2.4), avec des températures assez élevées (de l'ordre de 75° C) et des densités de courants faibles (5 A/dm²).

La micrographie, nous a révélé une structure stratifiée et biphasée. Les strates devenant moins visibles au fur et à mesure que la température augmente. La microdureté de la phase prépondérante est de 143 HV proche de celle du Nickel.

Pour mieux caractériser ces revêtements et afin d'établir une relation avec leurs propriétés, il est souhaité d'effectuer une analyse quantitative.

Cette étude a permis de mettre en évidence un revêtement qui peut se substituer à des revêtements de Zinc en procurant au substrat une bonne protection.

Afin d'améliorer cette protection, en éliminant les fissures présentes à la surface, on propose d'effectuer un traitement thermique de recuit sous atmosphère contrôlée (sous vide ou atmosphère non oxydante).

ANNEXES

Annexe I

Classification des potentiels normaux
(% à l'électrode d'hydrogène)

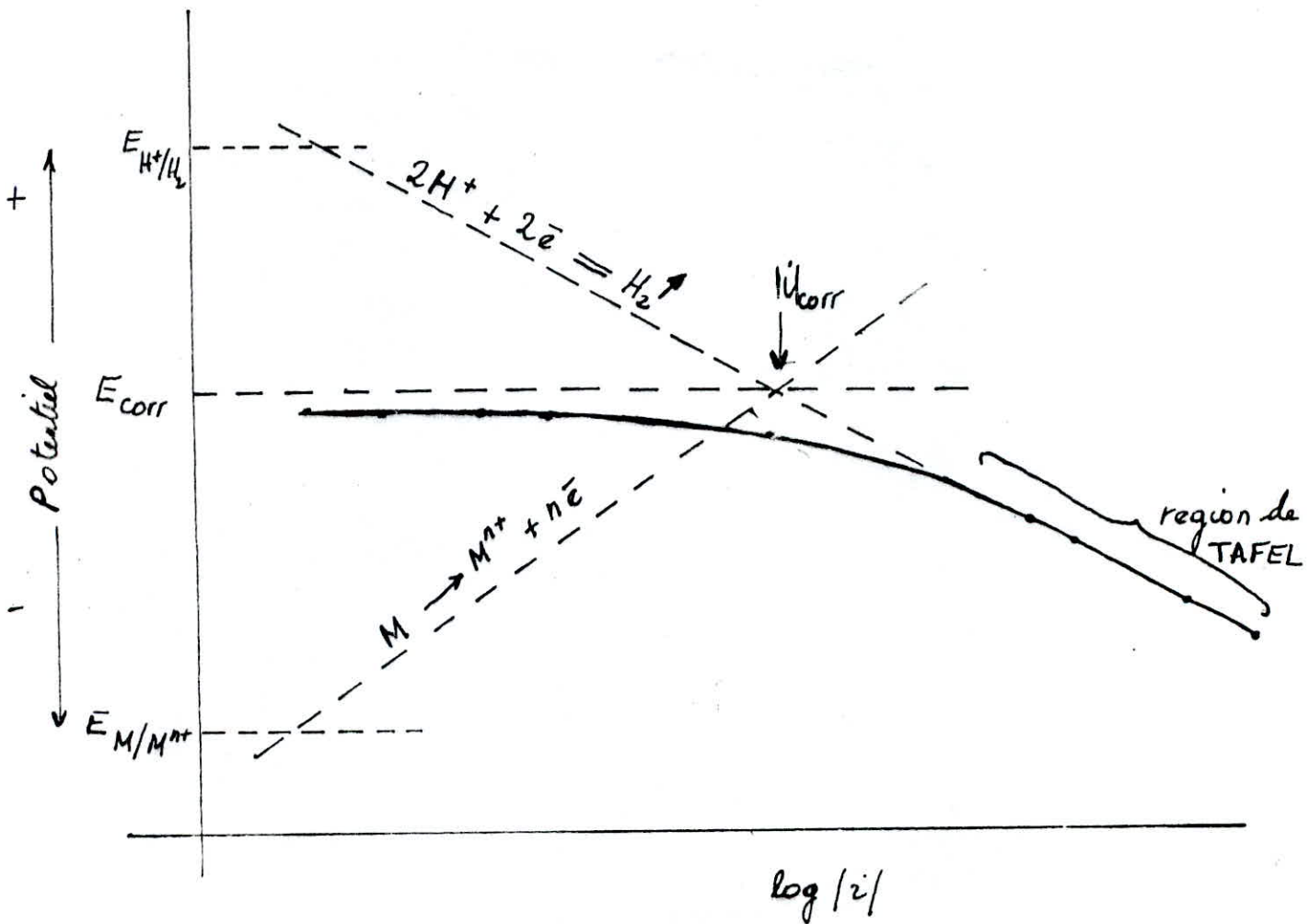
Réactions d'électrodes	potentiels normaux de réduction E° (volt) à 25°C
$Al^{3+} + 3e = Al$	- 1,66
$Ti^{2+} + 2e = Ti$	- 1,63
$Zr^{2+} + 4e = Zr$	- 1,53
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	- 0,763
$Cr^{3+} + 3e = cR$	- 0,74
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	- 0,440
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	- 0,403
$Co^{2+} + 2e = Co$	- 0,277
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	- 0,250
$2H^+ + 2e = H_2$	0,000
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,337
$Ag^+ + e = Ag$	0,800
$Pd^{2+} + 2e = Pd$	0,987
$Pt^{2+} + 2e = Pt$	1,2
$Au^{3+} + 3e = Au$	1,50

Annexe III

Determination de l'intensité du courant de corrosion :

Il est impossible de mesurer directement la valeur instantanée du courant de corrosion (alors qu'on peut atteindre facilement celle du potentiel de corrosion).

En traçant la courbe $\text{Log } I = f(E)$, on peut déterminer le courant de corrosion, en extrapolant la droite de Tafel cathodique ou anodique jusqu'au potentiel de dissolution ou de corrosion.



Chaque phénomène élémentaire peut se présenter par la relation de Tafel ($E = a + b \text{Log } |i|$)

References bibliographies

_ Revues et articles _

- [1] A. Brenner
Electrodeposition of alloys. Academic Press 1963 p:40-79
- [2] B.Lustman
Study of deposition potentiels and microstructures of electrodeposited Nickel - Zinc. Trans.Electrochem. 1943 p363-375
- [3] Y. Lantaires
Le point sur les zinc alliés. Galvano-Organo.(Oct) 1989 n°599
- [4] D.H. Schantz
Electroplated corrosion. U.S.Patent 2,419,231. 1947
- [5] V. De. Nora
Studies of the electrodeposition of alloys of Nickel-Zinc alloys Met.ital (32). 1940. p:187-192
- [6] E. Raub and F. Elser
The structure of electrodeposition alloys. Metalloberfläche (11).1957. p:164-168
- [7] E.P Schoch and A.Hirsch
The electrolytic deposition of Nickel-Zinc alloys. Trans.Am.Electrochem.(11). 1907 P135-152
- [8] H.C Cocks
Trans.Faraday.Soc (24) 1925.p:348-358
- [9] N.W. Hovey and J.L. Griffin
J. Electrochem. Soc. (102) 1955
- Revue Corrosion COR.VOL. 20 N°4 JUIN-JUILLET 1972
- Revue Corrosion COR.VOL. 20 N°4 AOUT-SEPTEMBRE 1971
- Revue Corrosion
- Revue Galvano-Organo N° 599 OCTOBRE 1989
- J. Besson
Precis de thermodynamique & cinétique électrochimique (1984)
- L. Lacourcelle : Lutte contre la corrosion (1970)
- Technique de l'ingenieur M 1591 (Revêtement métallique par voie électrolytique)
- UHLIG
Corrosion et protection (1970)

