



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

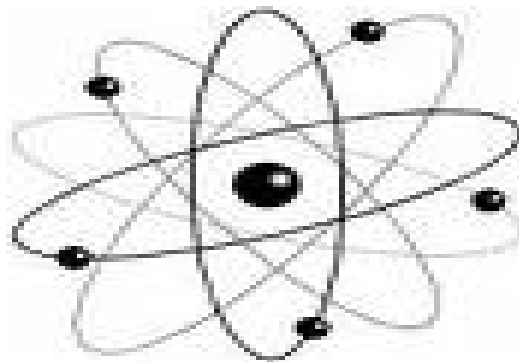


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

**Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés
Par Voie Electrochimique**

Présenté par:

AMER MEKKAOUI

Devant le Jury Composé par :

| | | | |
|------------------------------|--------------------------|--|--------------------------|
| <i>SAID EL-AKEL</i> | <i>M.C. « A »</i> | <i>Université Mohamed Khider- Biskra</i> | <i>Président</i> |
| <i>SAIED CHAHINEZ</i> | <i>M.C. « B »</i> | <i>Université Mohamed Khider- Biskra</i> | <i>Rapporteur</i> |
| <i>SAAD RAHMANE</i> | <i>M.C. « A »</i> | <i>Université Mohamed Khider - Biskra</i> | <i>Examineur</i> |

Année Universitaire
2012-2013

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail:

À ma petite famille,

À ma grande famille,

À mes amies.

REMERCIEMENTS

Premièrement, je remercie *ALLAH* le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.

La grand merci à mon encadreur *Dr. SAJAD CHAHINEZ* pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils et remarques.

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement Monsieur *CHALA ABDELWAHEDE, BEN TRAHE HAMZA, OUHBEB NORDINE, SAIDA SEGHIROU*, l'ingénieur *GASSMI IBRAHIME* et ainsi à tous ceux qui nous ont aidé, de près ou de loin, à accomplir ce travail. Je remercie Monsieur *SAJD EL-AKEL* pour l'attention qu'il a manifesté à ce travail et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je souhaite également remercier Monsieur *SAAD RAHMANE* d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce modeste travail.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades *Allag Abdel Krim, Ardjani Sehame, A.Rahil, K.Djamel, B.youssef...* pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers leurs conseils et leur soutien, et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du Filière de *PHYSIQUE* qui ont attribué à ma formation.

Enfin je tiens à exprimer mes reconnaissance à tous mes amis et collègues, pour le soutien moral et matériel

SOMMAIRE

| | |
|-----------------------|--|
| Dédicaces | |
| Remerciement | |
| Sommaire | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Introduction générale | |

CHPITRE I : Etude bibliographique sur les revêtements

| | |
|---|----------|
| I.1. NTRODUCTION..... | 1 |
| I.2.LES REVETEMENTS..... | 1 |
| I.2.1. Les revêtements métalliques..... | 1 |
| I.2.1.1. Les revêtements anodiques (ou les sacrificielles)..... | 1 |
| I.2.1.2. Les revêtements cathodiques (ou les nobles)..... | 2 |
| I.2.2.Techniques de revêtement métallique..... | 2 |
| I.2.2.A.Revêtement métallique par voie sèche..... | 2 |
| I.2.2.A.1.Les dépôts en phase vapeur..... | 2 |
| I.2.2.A.2.Les dépôts par projection à chaud..... | 3 |
| I.2.2.B.Revêtement métallique par voie humide..... | 4 |
| I.2.2.B.1.Les dépôts électrolytiques..... | 4 |
| I.2.2.B.2.Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques)..... | 4 |
| I.2.2.B.3. Les dépôts par immersion..... | 5 |
| I.2.2.Revêtement non métallique..... | 5 |
| I.2.2.1. Peinture..... | 5 |
| I.2.2.1.1 Peintures primaires..... | 5 |
| I.2.2.2. Peintures de finition..... | 5 |

CHPITRE II :Généralité sur l'électrodéposition et préparation de surface

| | |
|--------------------------------|----------|
| II.1. INTRODUCTION..... | 7 |
|--------------------------------|----------|

| | |
|--|-----------|
| II.2. CINETIQUE D'ELECTRODEPOSITION..... | 7 |
| II.3. RELATION DE NERNEST..... | 8 |
| II.4. METHODE COULOMETRIQUE (DISSOLUTION ANODIQUE)..... | 9 |
| II.4.1. Loi de faraday..... | 9 |
| II.5. FACTEURS D'UN DEPOT ELECTROLYTIQUE..... | 10 |
| II.5.1. Température | 10 |
| II.5.2. Agitation de l'électrolyse..... | 10 |
| II.5.3. pH du bain..... | 10 |
| II.5.4. La densité de courant..... | 10 |
| II.5.5. Conductibilité de l'électrolyte..... | 11 |
| II.5.6. Nature de l'électrolyte..... | 11 |
| II.5.7. Concentration de l'électrolyte..... | 11 |
| II.5.8. Métal de base..... | 11 |
| II.6. MECANISME DE FORMATION DES DEPOTS COMPOSITES..... | 12 |
| II.6.1. Transfert de masse..... | 13 |
| II.6.2. Transfert de charge..... | 13 |
| II.6.3. Cristallisation | 14 |
| II.7. PROPRIETES ET STRUCTURE DES DEPOTS..... | 14 |
| II.8. ELECTRODEPOSITION DE NICKEL PUR..... | 14 |
| II.8.1. Caractéristiques physico-chimiques du nickel..... | 14 |
| II.8.1.1 Propriétés physiques..... | 15 |
| II.8.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques..... | 16 |
| II.8.2. NICKELAGE ELCTROCHIMIQUE..... | 17 |
| II.8.2.1. Principes généraux..... | 17 |

| | |
|--|-----------|
| II.8.2.2.Les différents bain de nickelage..... | 19 |
| II.8.2.2.1.Bain au sulfate (Watt)..... | 19 |
| II.8.2.2.2.Bain au chlorure..... | 20 |
| II.8.2.2.3.Bain au sulfamate..... | 21 |
| II.8.2.2.4.Nickelage au tonneau..... | 22 |
| II.8.2.2.5.Nickelage noir..... | 23 |
| II.8.2.2.5. Nickelagedur..... | 24 |
| II.8.2.2.6.Produits d'addition..... | 24 |
| II.9.THEORIES DE CODEPOSITION..... | 25 |
| II.10. PREPARATION DE SURFACE..... | 26 |
| II.10.1. Dégraissage..... | 26 |
| II.10.1.1.Dégraissage chimique..... | 27 |
| II.10.1.2. Dégraissage électrolytique..... | 27 |
| II.10.1.3. Paramètres de dégraissage électrolytique..... | 28 |
| II.10.1.3.1. Agitation..... | 28 |
| II.10.1.3.2. Temps de traitement..... | 28 |
| II.10.1.3.3. Concentration du dégraissant..... | 28 |
| II.10.1.3.4. Températures de traitement..... | 28 |
| II.10.1.4. Dégraissage U. V- Ozone..... | 29 |
| II.10.2.Réactions aux électrodes..... | 29 |
| II.10.2.1. Rappels élémentaires d'électrochimies..... | 29 |
| II.10.2.1.1. Réactions cathodiques..... | 29 |
| II.10.2.1.2. Réactions anodiques..... | 30 |
| II.10.3.Décapage..... | 30 |

| | |
|--|----|
| II.10.3.1. Décapage mécanique..... | 30 |
| II.10.3.2. Décapage chimique..... | 30 |
| II.10.3.3. Décapage électrochimique | 31 |
| II.10.4.Polissage..... | 31 |
| II.10.4.1. Le polissage mécanique..... | 31 |
| II.10.4.2. Le polissage chimique..... | 31 |
| II.10.4.3. Le polissage électrochimique..... | 31 |
| II.10.5. Dégazage..... | 32 |
| II.10.6. Lavage, rinçage, séchage..... | 32 |

CHPITRE III :Elaboration, Caractérisation et Résultats

| | |
|--|-----------|
| III.1.INTRODUCTION..... | 33 |
| III.1.ELABORATION DES DEPOTS..... | 33 |
| III.1.1.Les produits chimiques..... | 33 |
| III.1.2.Matériels utilisés..... | 33 |
| III.1.3.Materiaux..... | 34 |
| III.1.3.1. Substrat utilisé..... | 34 |
| III.1.3.2 Plaques de Nickel..... | 34 |
| III.1.3.3 Particules solides utilisés..... | 34 |
| III.1.4.Procédure expérimentale..... | 35 |
| III.1.5.Préparation des électrodes..... | 35 |
| III.1.5.1. Polissage mécanique..... | 35 |
| III.1.5.2. Dégraissage électrolytique..... | 36 |
| III.1.5.3. Décapage chimique..... | 37 |

| | |
|---|-----------|
| III.1.5.4. Rinçage..... | 37 |
| III.1.6.Bain électrolytique..... | 37 |
| III.1.7.Choix du bain..... | 37 |
| III.1.8.Bain de nickel pur..... | 37 |
| III.1.9.Electrodéposition de nickel..... | 39 |
| III.1.10.Co-déposition de Ni-TiO ₂ | 39 |
| III.2.CARACTERISATION DES DEPOTS..... | 40 |
| III.2.1.Mesure de l'adhérence au substrat..... | 40 |
| III.2.2.Diffraction des rayons X (DRX)..... | 40 |
| III.2.2.A. Principe d'analyse..... | 40 |
| III.2.2.B. Détermination des propriétés structurales..... | 42 |
| III.2.2.C. Détermination de la taille des cristallites..... | 42 |
| III.2.2.Microscopie Electronique à Balayage(MEB)..... | 43 |
| III.2.3.micro-duromètre..... | 45 |
| III.2.3.1.EssaiKnoop..... | 46 |
| III.2.3.2.Principe..... | 47 |
| III.3.RESULTATS ET DISCUSSION..... | 47 |
| III.3.1. Adhérence..... | 48 |
| III.3.2.Étude morpho-structurel des dépôts composites Ni-TiO ₂ | 48 |
| III.3.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)..... | 48 |
| III.3.2.2.Morphologie des couches électrodéposées..... | 50 |
| III.3.3.Etude de propriétés mécaniques..... | 55 |
| III.3.3.1. Epaisseurs des dépôts..... | 55 |
| III.3.3.2. Méthode de la microdureté..... | 56 |
| Conclusion générale. | |
| Références bibliographiques. | |

LISTE DE FIGURES

Chapitre I :

| | |
|---|---|
| Fig. (I.1): Revêtement anodique..... | 1 |
| Fig. (I.2) : Revêtement cathodique..... | 2 |
| Fig. (I.3): Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique..... | 3 |
| Fig. (I.4) : Différents type des revêtements..... | 6 |

Chapitre II :

| | |
|--|----|
| Fig. (II.1): Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse..... | 8 |
| Fig. (II.2) : Courbe de polarisation..... | 9 |
| Fig. (II.3) : Interphase métal-solution..... | 12 |
| Fig. (II.4) : Illustration des différentes étapes du transfert de charge..... | 14 |
| Fig. (II.5) :Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène..... | 16 |
| Fig. (II.6) : Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 °C..... | 17 |
| Fig. (II.7) : Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel)..... | 18 |
| Fig. (II.8) : Le procédé de codéposition électrolytique NI/ TiO ₂ | 26 |

Chapitre III :

| | |
|--|----|
| Fig. (III.1) : Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique..... | 36 |
| Fig. (III.2) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique..... | 36 |
| Fig. (III.3) :Schéma de montage de décapage chimique..... | 37 |
| Fig. (III.4) : Schéma de montage d'électrodéposition..... | 39 |
| Fig. (III.5) :Famille de plans cristallins en condition de Bragg..... | 41 |
| Fig. (III.6): diffractomètre du type Bruker-Axs type D8..... | 41 |
| Fig. (III.7) : Principe d'une diffraction à deux cercles..... | 42 |
| Fig. (III.8) :Illustration montrant la définition de β à partir de la courbede diffraction des rayons X..... | 43 |
| Fig. (III.9) : Vue schématique du Microscope Electronique à Balayage..... | 44 |
| Fig. (III.10) : Microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV..... | 44 |
| Fig. (III.11) : Mesure directe de l'épaisseur d'undépôt de nickel à partir l'image obtenue par MEB..... | 45 |
| Fig. (III.12) : Micro-duromètre de type Wolpert Wilson Instruments model 402UD..... | 46 |
| Fig. (III.13) : La forme de pénétrateur..... | 46 |
| Fig. (III.14) : La forme de l'empreinte..... | 47 |

| | |
|---|----|
| Fig. (III.15) : Spectres de diffraction des rayons X des revêtements de nickel en différentes concentrations de TiO ₂ | 48 |
| Fig. (III.16) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel pur. a : X500 fois ; b : X1000 fois ; c : X2000 fois..... | 50 |
| Fig. (III.17) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 5 g/l TiO ₂ . d : X500 fois ; e : X1000 fois ; f : X2000 fois..... | 51 |
| Fig. (III.18) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 10 g/l TiO ₂ . g : X500 fois ; h : X1000 fois ; i : X2000 fois..... | 52 |
| Fig. (III.19) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 15 g/l TiO ₂ . j : X500 fois ; k : X1000 fois ; l : X2000 fois..... | 53 |
| Fig. (III.20) : Morphologie d'un dépôt électrolytique à un grandissement 500 fois de a : Nickel pur ; b: Ni-5g/l TiO ₂ ; c : Ni-10g/l TiO ₂ ; d : Ni-15g/l TiO ₂ | 54 |
| Fig. (III.21) : Variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de TiO ₂ | 55 |
| Fig. (III.22) : Variation de la masse de TiO ₂ dans le dépôt en fonction de la concentration de TiO ₂ | 56 |
| Fig. (III.23) : Variation de la micro dureté des dépôts composites électrodéposés en fonction de la concentration de particules solides..... | 57 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau(II.1): Les différentes propriétés de nickel..... | 15 |
| Tableau(II.2): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfate..... | 20 |
| Tableau(II.3): Les compositions chimiques de bains de nickelage au chlorure..... | 21 |
| Tableau(II.4): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfamate..... | 22 |
| Tableau(II.5): Les compositions chimiques de bains de nickelage au tonneau..... | 23 |
| Tableau(II.6): Les compositions chimiques de bains de nickelage noir..... | 24 |
| Tableau(III.1) : Les compositions chimiques du substrat utilisé..... | 34 |
| Tableau(III.2) : Les différentes propriétés deTiO ₂ | 35 |
| Tableau (III.3) Composition du bain de nickelage pur..... | 38 |
| Tableau(III.4): Les orientations en différent concentrations de TiO ₂ | 49 |
| Tableau(III.5): Epaisseur en différentes concentrations de TiO ₂ | 55 |
| Tableau(III.6): La masse de TiO ₂ dans le dépôt en différentes concentrations de TiO ₂ | 56 |
| Tableau(III.7): La dureté en différentes concentrations de TiO ₂ | 57 |



Introduction générale



INTRODUCTION GENERALE

Les traitements de surface réalisés par voie humide représentent aujourd'hui, et pendant longtemps encore sans doute, l'essentiel du marché des traitements et revêtements de surfaces des matériaux métalliques.

La notion de traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée. Elle consiste à améliorer les propriétés à la surface par dépôt d'un film. Cette couche appelée revêtement, peut être utilisée afin d'augmenter la dureté, d'assurer la protection contre la corrosion ou d'améliorer les propriétés physiques particulières ou, en fin à usage décoratif.

Les procédés de dépôts par voie humide sont tous des procédés nécessitant le trempage de la pièce à traiter dans un bain contenant le matériau à déposer. Ils peuvent requérir le passage d'un courant électrique pour entraîner une réaction d'oxydoréduction : ce sont les traitements électrolytiques, ou sont le fruit de réactions chimiques : ce sont les traitements chimiques.

Le besoin d'améliorer ces revêtements pour des propriétés bien meilleur a permis le développement des dépôts électrolytiques composites, par l'incorporation de particules solides dans ces dépôts.

Plusieurs auteurs ont codéposé une grande variété d'oxydes comme (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_3), de carbures (SiC , TiC) et des nitrures (Si_3N_4) avec la matrice du Nickel, cuivre, Zinc.. .

Les composites électrodéposés sont utilisés dans des domaines très variés de la haute technologie industrielle aux composants électroniques à l'industrie traditionnelle comme la mécanique générale, textiles et l'alimentation et encore l'industrie pétrolière.

L'étude de l'électrodéposition des dépôts métalliques, ayant incorporées des particules inertes, est un sujet de grand intérêt pour beaucoup de chercheurs et relatif nouveau [1,2,3,4]. Pour cela, l'intérêt pour les dépôts composites Ni-TiO₂ a beaucoup augmenté en comparaison avec les dépôts du nickel pur.

L'utilisation des particules de TiO₂ est une variante peu chère à cause de leur accessibilité et du fait qu'ils améliorent la résistance à la corrosion, la dureté, mais aussi les propriétés photo-catalytiques des dépôts [5]. Pourtant, dans la littérature il n'y a pas beaucoup d'informations concernant le système Ni-TiO₂ du point de vue mécanisme d'électrodéposition et de corrosion.

Dans ce contexte, l'étude présente a eu comme objectif, la préparation et la caractérisation des dépôts composites Ni-TiO₂ sur un support d'acier doux, en utilisant un bain de nickelage acide dans lequel ont été introduites en suspension les particules de TiO₂ avec différentes concentrations.

Le procédé électrolytique utilisé dans ce travail présente plusieurs avantages :

(i) contrôle précis de l'épaisseur du dépôt, (ii) contrôle de vitesse de dépôt, (iii) modification des conditions de dépôts par courant continu ou courant pulsé, (iv) dépôt réalisable à la température ambiante et (v) dispositifs disponibles au laboratoire.

Les procédures de dépôt des matériaux composites ont été examinées en particulier par modification de la concentration de nanoparticules dans l'électrolyte [5].

Le mémoire est structuré en trois chapitres, débutés par une introduction générale et clôturé par une conclusion générale et la bibliographie.

Dans le premier chapitre une étude bibliographique concernant les différentes techniques de revêtements a été réalisée.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'électrodéposition d'une façon générale et au dépôt électrolytique du nickel en particulier.

Pour le troisième chapitre une synthèse des couches sera élaborée ainsi que les différents résultats obtenus.



***Chapitre 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LES REVETEMENTS***



I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on va présenter les différents types de revêtements (revêtements métalliques et non métalliques) et les techniques de revêtements métalliques dans un milieu sec et dans un milieu humide.

I.2. LES REVÊTEMENTS

I.2.1. Les revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques [7].

I.2.1.1. Les revêtements anodiques (ou les sacrificielles)

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .

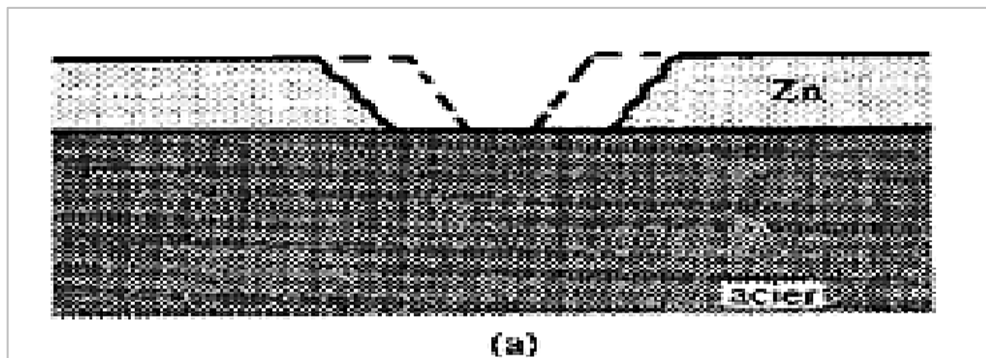


Fig. (I.1): Revêtement anodique.

I.2.1.2. Les revêtements cathodiques (ou les nobles)

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier.

En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique «sur grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

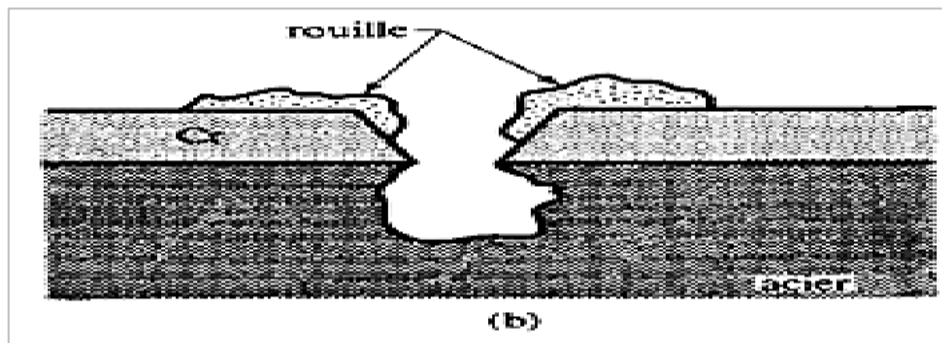


Fig. (I.2) : Revêtement cathodique.

I.2.2. Techniques de revêtement métallique

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe nous décrirons brièvement les méthodes les plus couramment employées[8].

I.2.2.A. Revêtement métallique par voie sèche

I.2.2.A.1. Les dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD pour Physical Vapour Deposit), soit par voie chimique (dépôt CVD pour Chemical Vapour Deposit). Parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente (3 à 30 nm.min⁻¹) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement.

Le principe de ce mode de dépôt : dans une enceinte à vide, contenant une faible pression d'un gaz (argon), on applique une tension de l'ordre de 2000 V entre la cible (cathode) et le substrat à revêtir (anode). Il en résulte un plasma et le champ électrique accélère les ions Ar^+ du plasma vers la cible qu'ils vont heurter. Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat.

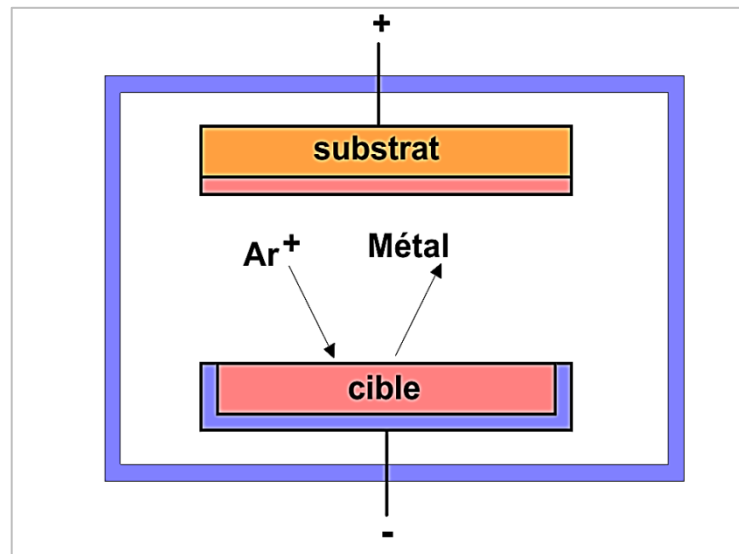


Fig. (I.3): Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique.

Dans les procédés CVD, on utilise un mélange de gaz contenant un composé volatil du matériau à déposer et un réducteur comme par exemple l'hydrogène ou le méthane. Quand on introduit ce mélange dans l'enceinte de réaction, le composé volatil se réduit à la surface du substrat pour former le dépôt. Ce type de réaction s'effectue en général à température élevée qui favorise la diffusion du dépôt. Par exemple, on réalise un dépôt de carbure de titane des températures comprises entre 800 et 1100°C selon la réaction [9]



I.2.2.A.2. Les dépôts par projection à chaud

La matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, est fondue au chalumeau ou à l'arc et projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet. Les épaisseurs déposées vont de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres avec une porosité résiduelle de 1 à 10% [9].

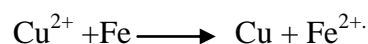
I.2.2.B.Revêtement métallique par voie humide

I.2.2.B.1.Les dépôts électrolytiques

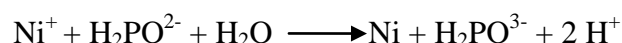
Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau de métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution. C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches[10].

I.2.2.B.2.Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. Dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction



Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur selon la réaction



Dans le cas d'une argenture, on utilise comme agent réducteur le glucose ou le formol. L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères[9].

I.2.2.B.3. Les dépôts par immersion

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tel que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'inter diffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence [10].

I.2.2.Revêtement non métallique

Il s'agit principalement des peintures et des matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités, imperméabilité à l'eau et aux gaz, grande adhérence, stabilité chimique.

I.2.2.1. Peinture : il est nécessaire d'appliquer successivement deux types de peinture :

I.2.2.1.1 Peintures primaires

Elles sont le plus souvent à base de minium Pb_3O_4 , l'huile de lin servant de liant. Ce procédé est utilisé depuis très longtemps mais on connaît encore assez mal le mode d'action du minium. On emploie également les peintures glycéro-Phtaliques au chromate de zinc. Elles assurent une très bonne protection d'une part à cause de leur adhérence et de leur imperméabilité, d'autre part grâce à l'action électrochimique du zinc qui exerce une protection cathodique.

I.2.2.2. Peintures de finition

La peinture de finition sert à protéger la peinture primaire, destinée plus particulièrement à éviter la corrosion, et à donner aux structures métalliques un aspect agréable [11].

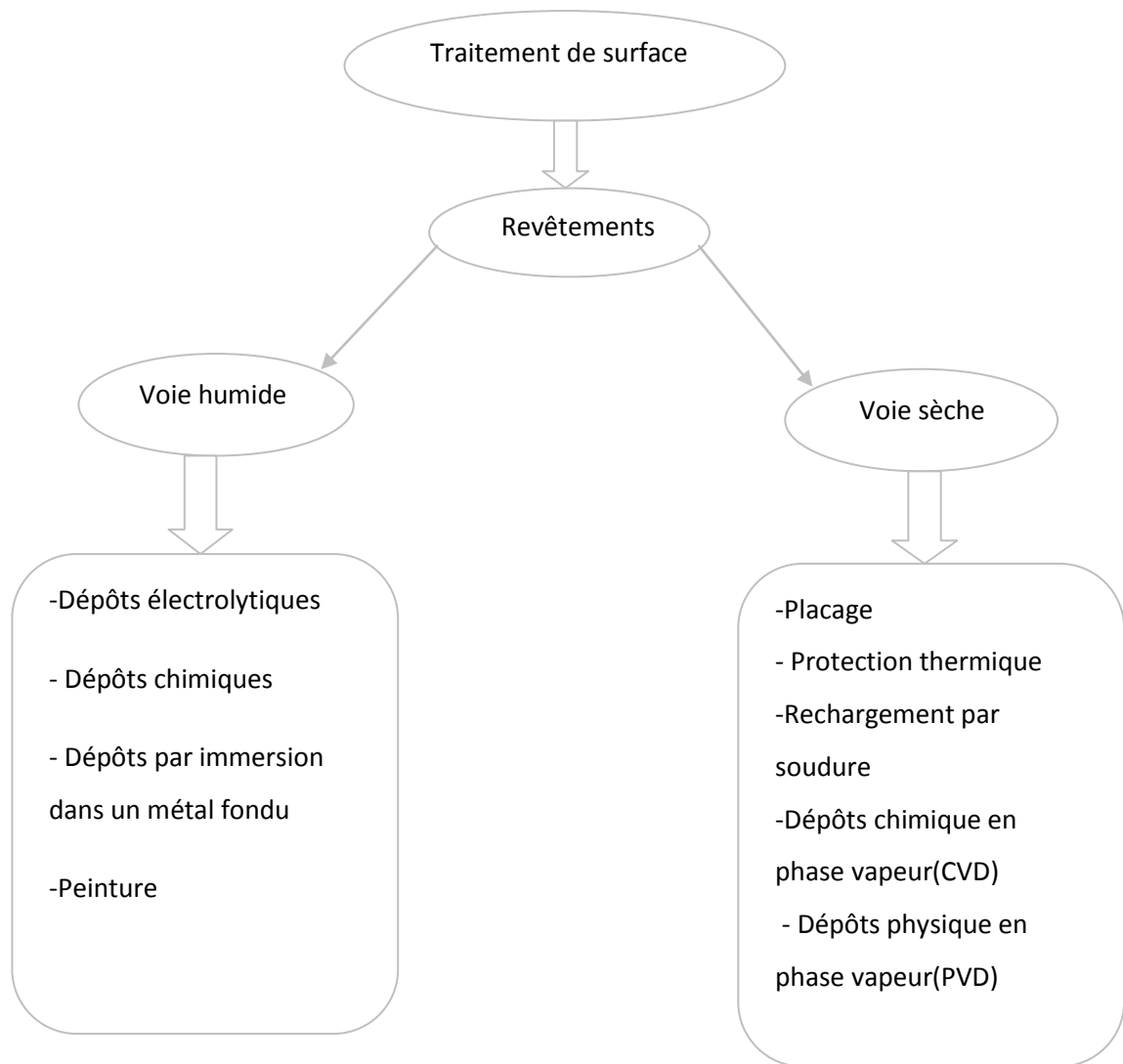


Fig. (I.4) : Différents type des revêtements [12].



***Chapitre2: GENERALITE SUR
L'ELECTRODEPOSITION ET PREPARATION
DE SURFACE***



II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on exposera premièrement des généralités sur l'électrodéposition (cinétique d'électrodéposition ; les différent lois et relation de cette technique ;...). 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, en présentera les étapes de préparation du surface (dégraissage ; décapage ; polissage ;...).étapes nécessaires avant tout dépôt.

II.2. CINETIQUE D'ELECTRODEPOSITION

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure (II.1), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agenttampon, des agents complexant ou des additifs, ...

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [13].

L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique [14].

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface [15,16].dont:

- la résistance à la corrosion ;
- l'aspect (mat, semi-brillant, brillant...) ;
- les propriétés optiques ;
- la soudabilité ; conductibilité, résistance de contact ;
- la dureté ;
- la ductilité ;
- la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement.

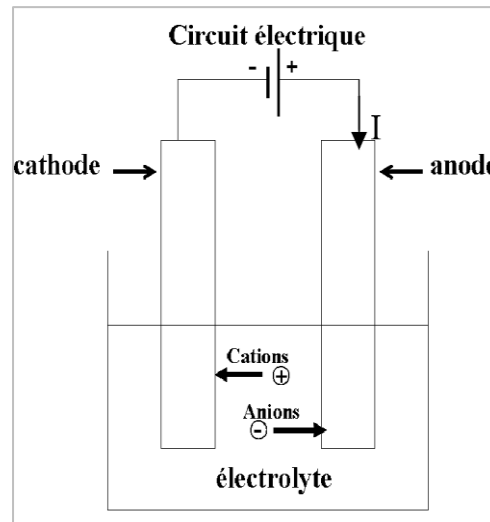


Fig (II.1): Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [13].

II.3. RELATION DE NERNEST

L'échelle des potentiels représentés sur la fig. (II.2) reporte les potentiels d'équilibre dans les conditions standard (1 atm, 25 °C, activité 1M/l). Mais en réalité, dans une expérience d'électrodeposition, les conditions de travail sont différentes des conditions standard. On définit alors un autre potentiel à l'aide de l'équation de Nernst et s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle permet de relier la potentielle thermodynamique (ou d'équilibre) E d'un couple redox en solution à son potentiel standard E_0 en fonction des concentrations de ses espèces en solution et de leur température [17]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)}$$

E_0 : potentiel standard pris dans la condition standard (donné par les tables).

F : Constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

n : nombre d'électron mis en jeu.

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹K⁻¹).

T : température (K).

a : (ox ou red activité de l'espèce)

Lorsqu'on applique à une électrode un potentiel inférieur à son potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction de réduction et la polarisation est dite cathodique. Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction d'oxydation et la polarisation est anodique. La courbe donnant le courant (I) en fonction du potentiel (E) est appelée courbe de polarisation fig. (II.2).

Le supplément de tension η s'appelle surtension.

Le supplément de tension η s'appelle surtension.

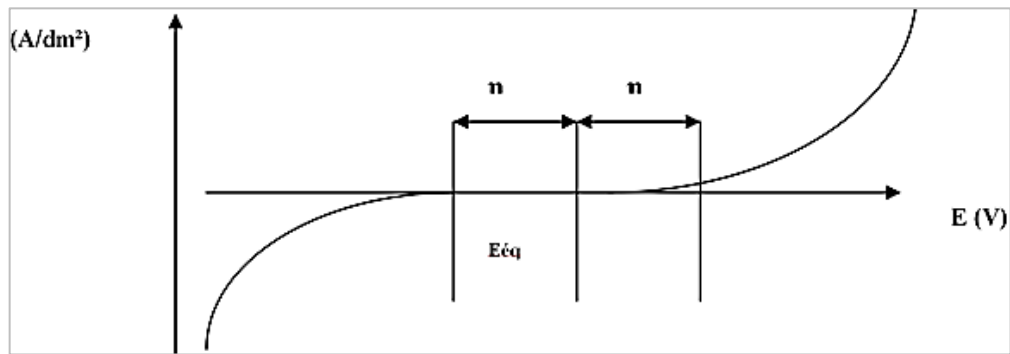


Fig. (II.2) : Courbe de polarisation [17].

II.4. METHODE COULOMETRIQUE (DISSOLUTION ANODIQUE)

II.4.1. Loi de faraday

Cette méthode consiste en une dissolution électrolytique, localisée, du revêtement métallique avec mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la dissolution (norme NFA91-111). La masse du revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t$$

Avec $m = \rho \cdot s \cdot e$, ρ (g/cm^3) masse volumique

s (cm^2) surface du substrat,

e (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

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

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{s} \cdot t$$

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

II.5. FACTEURS D'UN DEPOT ELECTROLYTIQUE

II.5.1. Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. 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. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [16].

II.5.2. Agitation de l'électrolyse

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion[19].

II.5.3. pH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, 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 [20,21].

II.5.4. La densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [22].

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.5.5. 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.5.6. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [24].

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 (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits.

II.5.7. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents.

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent[23].

II.5.8. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie[23].

II.6. MECANISME DE FORMATION DES DEPOTS COMPOSITES

La région interphase métal–solution peut se représenter selon le schéma de la figure (II.3) [25].

Dans la zone (ac) ou couche double, se produisent les phénomènes d'électrodes ; dans la zone (cd) les phénomènes de diffusion.

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue :

- L'apport de l'ion hydraté, du sein de la solution jusqu'à l'électrode.
- Le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin.

Ces deux mécanismes difficilement dissociables et encore mal connus, interviennent lorsque l'ion hydraté se trouve dans la zone ac, au niveau de l'électrode.

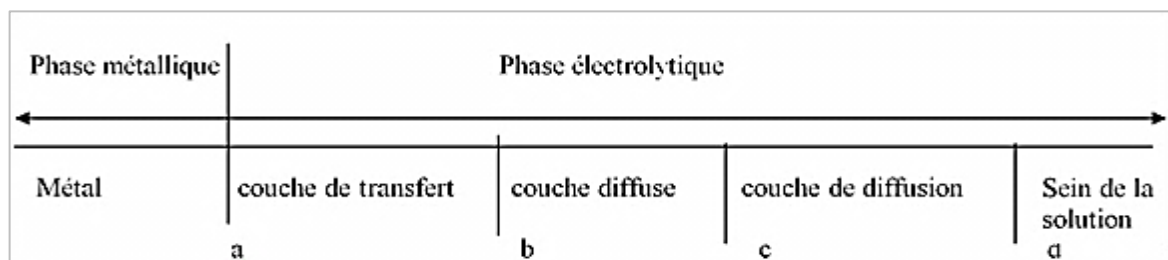


Fig. (II.3) : Interphase métal-solution.

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 électrique et de potentiel chimique.

cd : couche de diffusion : portion de solution électrolytique dans laquelle, en présence de courant, la composition est différente de celle de la phase II ; les gradients de potentiels électrique et chimique étant légèrement plus faibles que dans la couche diffuse bc, et la densité de charge étant en tout point pratiquement négligeable ou nulle.

Alors la co-déposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de particules solides dans le dépôt cathodique. Ces particules solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par voie

mécanique. Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode.

II.6.1. Transfert de masse

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

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

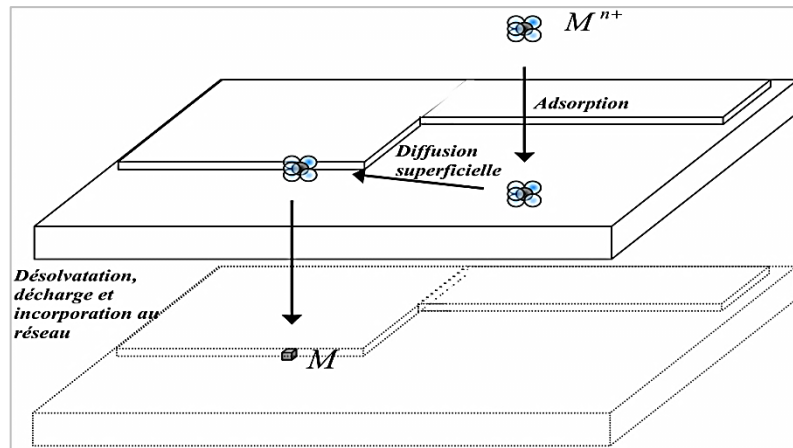
***La diffusion** : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro-active, à la cathode.

***La convection** : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...[26].

II.6.2. Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type **Van Der Waals** (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions[26].

Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de **Bockris** [27,28]. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de **Bockris** estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adatom. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La fig(II.4) résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de **Bockris**[26].



Fig(II.4) : Illustration des différentes étapes du transfert de charge[26].

II.6.3.Cristallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [26].

II.7. PROPRIETES ET STRUCTURE DES DEPOTS

Ces caractéristiques dépendent de très nombreux paramètres, composition d'électrolyte, présence d'additifs spécifiques ou d'impuretés, conditions d'électrolyte (agitation, et parfois post traitement : Thermiques, usinages, autres dépôts.). La qualité et la stabilité d'un bain de dépôt chimique ne peuvent être obtenues que par un ajustage précis d'un certain nombre de paramètres [25].

II.8. ELECTRODEPOSITION DE NICKEL PUR

II.8.1. Caractéristiques physico-chimiques du nickel

Le nickelage constitue le procédé de revêtement électrolytique le plus répandu tant par les quantités utilisées que par le 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.

L'application la plus fréquente (95%) du nickelage reste le revêtement mince pour sa résistance à la corrosion et son aspect décoratif associé au chromage décor, d'où les nombreux procédés de nickelage brillant ou nivelant en usage industriel.

Cependant, le nickelage épais et fonctionnel se développe en raison de la flexibilité du procédé qui permet d'ajuster les performances du dépôt en fonction des applications requises : dureté, résistance à la corrosion, ce dépôt étant associé ou non à d'autres dépôts métalliques ou non métalliques (nickel composite)[25].

II.8.1.1 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)[25].

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[25].

II.8.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation + 2. Il peut se présenter au degré + 3 et très exceptionnellement au degré + 4. Au degré d'oxydation 2, le nickel 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 couple Ni/Ni²⁺ correspondant à la réaction $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ est égal à $-0,25/\text{ESH}$. Fig. (II.5)

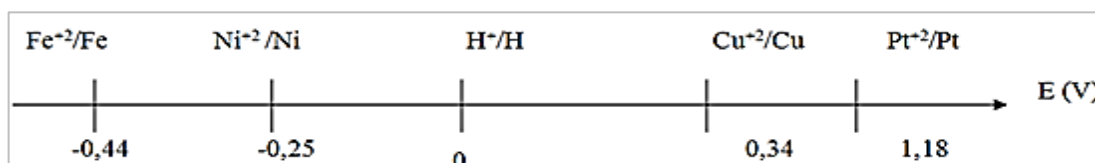


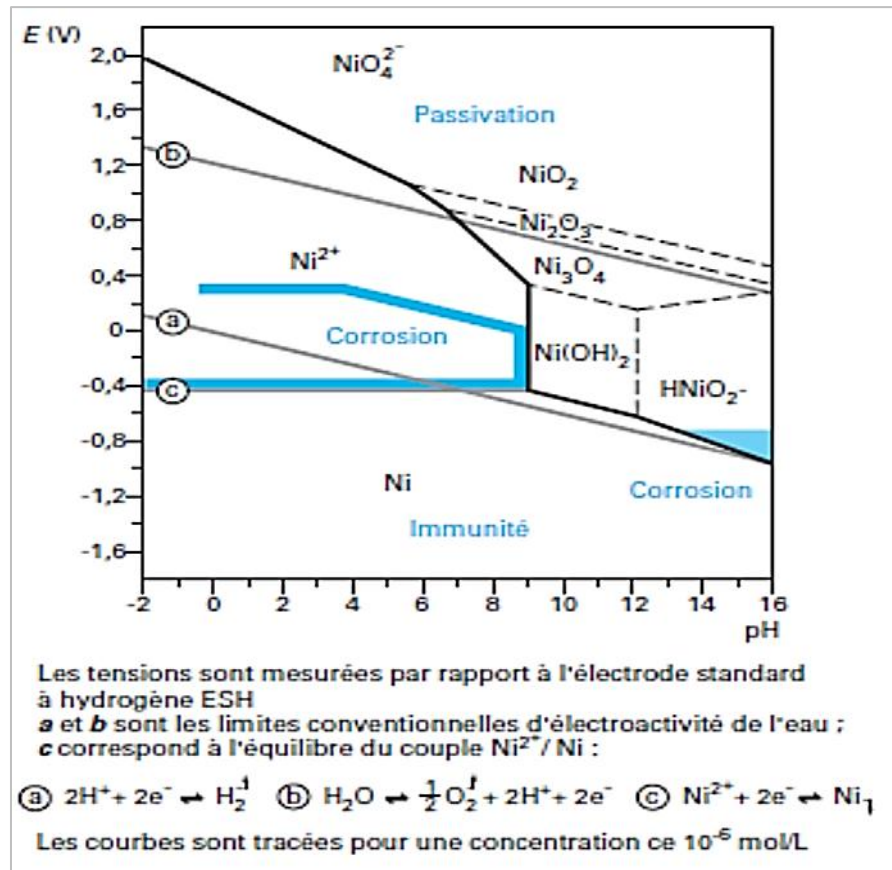
Fig. (II.5) : Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène [12].

Le diagramme d'équilibre tension-pH (fig. (II.6)) [25]. 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 qui, pour l'acide nitrique, peut être accentuée par la présence d'acide fluorhydrique ou d'eau oxygénée.

Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700°C, à l'ammoniaque (jusqu'à 400°C) [25]. Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir dépassivant. L'hydroxyde Ni(OH)₂ (vert clair) présente un produit de solubilité à 20°C d'environ 10⁻¹⁶: il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe Ni(NH₃)₆(OH)₂.



Fig(II.6) : – Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 °C[25].

II.8.2.NICKELAGE ELCTROCHIMIQUE

II.8.2.1. 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 [25].

✓ Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni^{++} puisque entièrement dissociés.

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 $\mu\text{m} / \text{min}$ par A / dm^2 et pour 100% de rendement.

La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97 % entre pH 2 et 6 [25].

✓ Réaction électrochimique

Pour réaliser une réaction électrochimique, il faut placer le couple M^{n+}/M en dehors de sa situation d'équilibre. Ainsi, le polariser, afin de modifier la valeur d' E_{eq} .

La polarisation consiste à appliquer une nouvelle tension E au couple M^{n+}/M . On définit la différence $E - E_{\text{eq}}$ comme étant la surtension d'électrode, cette grandeur s'exprime en volts et notée : $\eta = E - E_{\text{eq}}$

Le système réagit vers un nouvel état d'équilibre.

Ceci induit une réaction électrochimique qui implique une fonction à l'électrode.

La fonction anodique ou cathodique dépend donc du signe de la surtension [29].

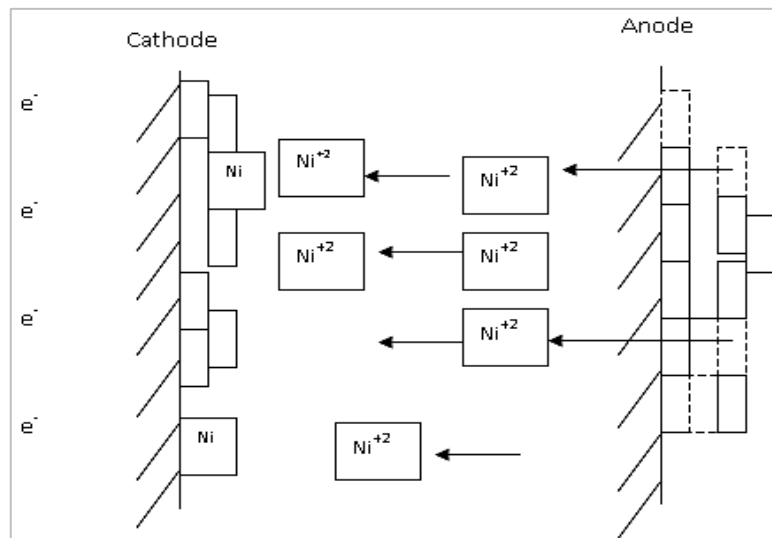
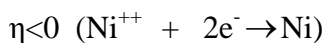
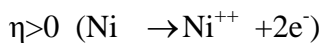


Fig. (II.7) : Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel)[30].

II.8.2.2. 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**,
- 3-les bains au **sulfamate de nickel**.
- 4-les solutions à base de **fluoroborate de nickel**.

II.8.2.2.1.Bain au sulfate (Watt) :

L'apport en ions nickel : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dont la solubilité dans l'eau est élevée (570 g/L à 50°C). Concentration dans les bains est comprise entre 150 et 400 g/L.

L'augmentation de la concentration en sel métallique permet d'accroître la densité de courant limite \implies de travailler à des vitesses de déposition plus élevées.

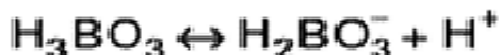
En présence de sulfates, les anodes en nickel tendent à se passiver en formant un oxyde de nickel noirâtre qui a tendance à gêner la dissolution du nickel

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

\implies Ajout NiCl_2 , NH_4Cl , NaCl .

\implies Cette introduction de chlorure a aussi pour effet d'augmenter la conductibilité des bains et le pouvoir de répartition. Le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5.

Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts \implies contrôle le pH par addition de produits \implies l'acide borique (H_3BO_3) permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



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

Il a également un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du nickel.

| Bains de nickelage au sulfate | | | |
|---|------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Paramètre | watts | Watts semi-brillant | 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 |
| Acide borique 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.

Si l'on souhaite accroître la densité de courant maximale limite du bain (et donc les vitesses de déposition) \implies augmente la teneur en chlorure de nickel,

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 [25].

II.8.2.2.2. Bain au chlorure:

*La conductibilité de ces bains étant plus élevée

*La répartition du dépôt est meilleure

*La tension entre les électrodes est plus faible.

*Les ions chlorure dépassivent le nickel lors d'interruptions de courant \implies une bonne adhérence du dépôt lors de la reprise.

*Les dépôts obtenus ont des contraintes internes élevées et sont fragiles.

Un bain de pré-nickelage, le bain de Wood, peut être utilisé pour déposer une sous-couche sur les aciers inoxydables (épaisseur de l'ordre de 1 à 3 μm), la dé-passivation de la surface

des aciers inoxydables par les ions chlorures pouvant être améliorée en faisant précéder la phase cathodique d'un traitement anodique de 2 min à 1 ou 2 A/dm²[25].

| 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 |
| Acide borique H₃BO₃ | 28à30g/l | |
| Acide chlorhydrique HCl | | 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.

II.8.2.2.3.Bain au sulfamate :

Le constituant principal de ce bain est le sulfamate de nickel Ni(NH₂SO₃)₂·4H₂O qui permet d'obtenir des concentrations élevées en nickel.

Il existe une formulation particulière dite Ni-speed pour laquelle la solubilité du sulfamate est de 650 g/L contre 450 g/L pour un bain normal.

En utilisant ce type de bain, on peut travailler avec des densités de courant cathodique allant jusqu'à 50 A/dm² en utilisant une agitation adaptée. Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique (NH₂SO₃H) et de carbonate de nickel (NiCO₃).

| Bains de nickelage au sulfamate | | | | |
|--|---|--------------------------|--------------------------|--|
| paramètre | | sulfamate | Ni-speed | |
| sulfamate de nickel | Ni(NH₂SO₃)₂·4H₂O | 250 à 450 g/l | 550 à 650 g/l | |
| Chlorure de nickel | NiCl₂·6H₂O | 5 à 30 g/l | 5 à 15 g/l | |
| Acide borique | H₃BO₃ | 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.

La principale utilisation de ces bains découle :

De son bon pouvoir couvrant,

Des vitesses de déposition nettement supérieures à celles des bains au sulfate.

Des contraintes internes résiduelles réduites, ce qui autorise et favorise son utilisation pour réaliser des dépôts de nickel épais (en évitant la formation de nodules).

Un autre atout : pouvoir contrôler, sans ajout d'additifs, l'intensité des contraintes résiduelles grâce aux paramètres de nickelage température et densité de courant cathodique [25].

II.8.2.2.4. Nickelage au tonneau :

Cette technique est employée pour pièces de faible taille en une seule charge \Rightarrow réduit ainsi le coût d'exploitation.

Ce processus engendre des interruptions de courant en cours de déposition.

⇒ Employer des bains qui ne provoquent pas la passivation du nickel.

| bains de nickelage au tonneau | | |
|---|-----------------------|---|
| Paramètre | Bains 1 | Bains2 |
| Sulfate de nickel NiSO₄, 6H₂O | 150 g/l | 250 g/l |
| Chlorure de nickel NiCl₂, 6H₂O | | 50g/l |
| Sulfate de sodium Na₂SO₄ | 150 g/l | 50 g/l(ou MgSO ₄) |
| Sulfate de magnésium MgSO₄ | 20 g/l | 180 g/l (ou Na ₂ SO ₄) |
| Chlorure de sodium NaCl | 30 g/l | 30à50g/l |
| Acide borique H₃BO₃ | 30 g/l | 40 g/l |
| Température | 30 à 40 C | 40 à 50 C |
| Densité de courant cathodique | 0.5 A/dm ² | 0.3 A/dm ² |
| PH | 5 à 5.5 | 5.2 à5.8 |

Tableau(II.5): Les compositions chimiques de bains de nickelage au tonneau.

La conductivité doit être élevée afin d'augmenter la pénétration du bain Electrolyte

⇒ tout chlorure est recommandée dans le cas du nickelage en tonneau immergé [25].

II.8.2.2.5.Nickelage noir :

En ajoutant des sels de zinc au sel de nickel

⇒ Co-déposition de sulfures de zinc (ZnS) et de nickel (NiS) qui confère une couleur noire au dépôt.

Ces revêtements sont utilisés à des fins décoratives et optiques.

Le nickel noir a une mauvaise résistance à la corrosion et à l'abrasion : c'est un traitement de finition que l'on applique sur une sous-couche de nickel mat ou brillant.

| bains de nickelage noir | | |
|---|-----------------------|------------------------|
| Paramètre | Tout Sulfate | Tout chlorure |
| Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ | 100 g/l | |
| Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ | | 75 g/l |
| Sulfate d ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 15 g/l | |
| Chlorure d'ammonium NH_4Cl | | 30 g/l |
| Sulfate de zinc ZnSO_4 | 22 g/l | |
| Chlorure de zinc ZnCl_2 | | 30 g/l |
| Thio cyanate de sodium NaCNS | 15 g/l | 15 g/l |
| Température | 26 à 32 C | ambiante |
| Densité de courant cathodique | 0.2 A/dm ² | 0.15 A/dm ² |
| PH | 5.5 à 6 | 3.5 à 5.5 |

Tableau(III.6): Les compositions chimiques de bains de nickelage noir.

Délicat d'emploi : à cause de la sensibilité des bains au sulfate aux variations de densité de courant et au PH \Rightarrow faut bien contrôler les paramètres de nickelage si on veut maîtriser l'uniformité de la coloration [25].

II.8.2.2.5. Nickelage dur

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 [25].

II.8.2.2.6. Produits d'addition :

L'inclusion d'hydrogène provoque la formation dans le revêtement de nickel de petites piqûres. Pour supprimer ces défauts en ajout d'un agent d'addition dit **agent mouillant** qui diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode ; facilite l'évacuation du gaz hydrogène en diminuant la taille des bulles et par suite diminue le **risque de piqûration**.

Les additifs les plus courants sont :

*Le laurylsulfate de sodium .

*L'acide polyfluorosulfonique stable en milieu acide .

*L'acide polyfluoroalkylphosphorique stable en milieu alcalin concentré.

II.9.THEORIES DE CODEPOSITION

Avant d'entamer l'historique de la codéposition électrolytique de particules, il paraît indispensable de définir cette codéposition le plus précisément possible.

Le terme «codéposition» est en fait un terme général propre à la galvanisation mais auquel on donne dans la littérature différents sens. Il s'emploie par exemple lors de la déposition électrolytique d'alliages. Au départ de bains contenant des sels de métaux différents, un alliage est obtenu lorsque la réduction simultanée (=codéposition) de différents ions métalliques a lieu.

L'incorporation d'ions complexés présents dans les bains est également rapportée dans la littérature sous la dénomination « codéposition ».

Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique.

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.

Une telle codéposition est par exemple la codéposition de complexes de cobalt dans des dépôts électrolytiques d'or. Ceci a permis le développement de dépôts qui possédant une excellente résistance à l'usure.

La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de particules solides dans le dépôt cathodique.

A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes, des carbures... Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode suite à la réduction des ions métalliques présents dans le bain d'électrolyse [30, 31, 32].

Dans notre travail on a codéposé des particules solides de dioxyde de titane (TiO_2). Etant un choix justifié. Les composites à matrice métallique renforcés par les particules de TiO_2 présentent un comportement photo-catalytique intéressant avec une amélioration significative des propriétés mécaniques. Les revêtements composites Ni- TiO_2 sont largement utilisés dans les applications de piles à combustible en particulier dans l'électro-oxydation du méthanol. **Baghery et al.** Les revêtements nanocomposites de Ni- TiO_2 ont des performances sur la corrosion et l'usure [33]. La microdureté des revêtements

composites Ni-TiO₂ est significativement améliorée comparés aux revêtements de nickel pur à cause des grains qui sont dispersés dans le dépôt. Les particules de TiO₂ 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-TiO₂ ont montré une plus grande résistance à l'usure due principalement à une plus grande dureté et faible coefficient de frottement.

La présence de particules de TiO₂, agissent comme une barrière physique à l'initiation et le développement de la corrosion de défauts et aussi il inhibe la corrosion localisée, résultant une amélioration de la résistance à la corrosion des revêtements composites nickel[35].

Le mécanisme du dépôt composite est représenté d'une façon schématisée dans la Fig. (II.8).

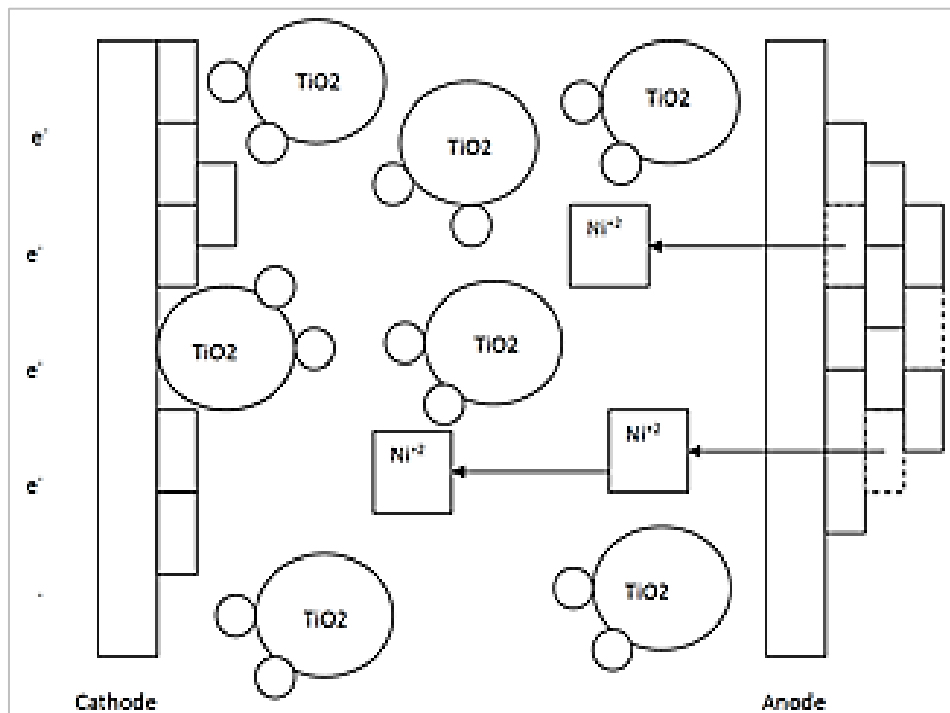


Fig. (II.8) : Le procédé de codéposition électrolytique Ni/ TiO₂[34].

II.10. PREPARATION DE SURFACE

II.10.1. Dégraissage

Cette technique est évidemment utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non gras qui souillant la surface. Très et « trop » souvent, c'est la seule méthode de traitement de la surface avant tout revêtement. Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique

II.10.1.1. Dégraissage chimique

Il est très souvent utilisé, mais pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur.

Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories. D'une part, les dégraissant à base de solvants organiques (trichloréthylène, perchloréthylène, benzène,...) qui assurent un prédégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude ...) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe. Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. Après un dégraissage, il faut éliminer tous les produits et ceux formés lors des réactions. Cette étape est très importante, car il n'est pas toujours facile d'éliminer ces produits comme par exemple les composés colloïdaux hydrophiles. Aussi, les conséquences d'un mauvais dégraissage peuvent être plus catastrophiques que celles de la pollution initiale.

II.10.1.2. Dégraissage électrolytique

La différence principale avec le dégraissage chimique réside dans le fait que la solution aqueuse de dégraissage est utilisée comme électrolyte dans une cellule où les pièces à dégraisser sont placées soit en position d'anode, soit en position de cathode. Au niveau de ces électrodes, il se produit un dégagement gazeux, oxygène à l'anode, hydrogène à la cathode. Ces dégagement, générateurs d'une agitation locale, associés aux propriétés dégraissantes du bain, assure un excellent nettoyage de la surface et des microfissures sous-jacentes.

Cette technique donne de très bons résultats, cependant certains effets secondaires sont parfois néfastes (formation d'oxydes à l'anode, attaque du métal par la solution basique à la cathode, fragilisation du substrat par hydrogène, redéposition d'impuretés à partir de bain pollué).

Pour pallier ces inconvénients, il existe des systèmes qui permettent d'alterner périodiquement les polarités des pièces à dégraisser. Les principaux produits alcalins utilisés sont là encore, la soude caustique, les carbonates, les phosphates et divers silicates, etc. Le choix du bain, comme pour le décapage chimique, est lié à la nature du substrat à nettoyer.

II.10.1.3. Paramètres de dégraissage électrolytique

II.10.1.3.1. Agitation :

Les forces mécaniques sont très importantes dans le dégraissage où elles interviennent à tous les stades pour mettre le métal continuellement en contact avec de la solution fraîche, arracher les salissures, enfin les maintenir dispersées. Elles sont donc été l'objet d'études approfondies qui ont permis à Bacon et Smith d'aboutir à la relation suivante:

$$S = K(CFT)^n$$

Avec, S : efficacité du dégraissage (pourcentage de souillure éliminée), K : constante, C : concentration du détergent, F : force mécanique, T : temps: exposant compris entre 0 et 1. Elle montre que l'efficacité du dégraissage S est une fonction croissante de F. Pratiquement, l'agitation permet de différencier très nettement les différents modes d'application du dégraissant : immersion, aspersion, lance haute pression[36].

II.10.1.3.2. Temps de traitement :

Dans la pratique, celui-ci est souvent imposé par la cadence de l'installation déjà existences. Il est de quelques secondes à quelques minutes en aspersion et de quelques dizaines de minutes en immersion.

II.10.1.3.3. Concentration du dégraissant :

Elle dépend essentiellement du type de traitement est de l'ordre de 5 à 10 g/ l pour l'aspersion, il faut monter de 20 à 100g/l pour l'immersion, de manière à compenser le manque d'effet mécanique.

II.10.1.3.4. Températures de traitement :

Une température élevée est encore actuellement un atout appréciable de la détergence ; si l'abaissement de tension interfaciale qu'elle procure est négligeable devant le pouvoir des tensions actives, elle accélère les réactions de saponification et surtout elle ramollit les huiles épaisses et visqueuses ainsi que les cires et les graisses qui, sans cet effet, seraient très difficiles à retirer de la surface.

II.10.1.4. Dégraissage U. V- Ozone

Il est aussi possible de supprimer certains contaminants organiques par l'action combinée du rayonnement ultraviolet et de l'ozone. Cette action combinée permet la rupture des liaisons organiques et contribue à leur oxydation sous forme d'eau et de dioxyde de carbone. Ces produits formés sont plus facilement éliminés par la suite.

II.10.2. Réactions aux électrodes

II.10.2.1. Rappels élémentaires d'électrochimies

En solution, les ions soumis à un champ électrique se déplacent sous l'effet de l'attraction du celui-ci entre les électrodes. Les anions se déplacent vers le pôle positif (anode) et les cations à l'inverse des anions se déplacent vers le pôle négatif (cathode). La solution est alors conductrice, ce sont les ions donc équivalent à un courant d'intensité i donné par la relation suivante:

$$I = \frac{\chi \cdot S \cdot E}{L}$$

Où : I : intensité du courant en (A).

E : différence de potentiel entre deux électrodes en (V).

L : longueur de la cellule d'électrolyse (cm).

S : surface des électrodes (cm²).

χ : conductivité de la solution ($\Omega \cdot \text{cm}$)-1.

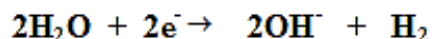
La conductivité de la solution dépend de l'aptitude des ions de migrer. Cette dernière varie avec plusieurs paramètres et plus particulièrement de la concentration saline et de la température.

On considère que le domaine de résistivité usuelle des bains de dégraissage électrolytique se situe entre 5 et 10 ($\Omega \cdot \text{Cm}$).

II.10.2.1.1. Réactions cathodiques

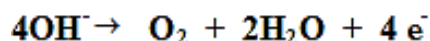
Les cations attirés au pôle négatif (cathode) provoquent le dégagement d'hydrogène et quelque fois le dépôt des métaux dissous présent au sein de l'électrolyte [37].

- Dégagement d'hydrogène : en présence des cations Na^+ , l'électrolyte de la solution de soude se traduit par la réduction de l'eau.



II.10.2.1.2. Réactions anodiques

Les anions migrent vers le pôle positif et se déchargent. Parmi les principales espèces réactives, seules les hydroxydes donnent naissance au dégagement d'oxygène selon la réaction suivante [37].



Les radicaux hydroxydes proviennent principalement de l'alcalinité de la solution puisque l'eau est faiblement dissociée. L'oxygène naissant facilite la détergence en oxydant, puissamment, les impuretés organiques de surface, à savoir corps gras, savons et inhibitrices. Ces produits agissent en milieu acide. Ils protègent les parties cathodiques du métal. L'action de l'acide s'exerce alors sur les parties anodiques oxydées.

Le dégraissage électrolytique doit alors s'adapter aux conditions particulières de ce traitement selon le métal à dégraisser.

II.10.3. Décapage

II.10.3.1. Décapage mécanique

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Les vocables spécifiques de décalaminage, dérochage, dépassivation, désoxydation, dérouillage, avivage, activation, sont souvent utilisés en pratique industrielle. Le décapage mécanique, réalisé par broyage, grattage, sablage, grenailage, microbillage... s'effectue soit à sec, soit en phase humide (sablage humide). Dans ce dernier cas, un agent passivant est ajouté à l'eau afin de « freiner » la réactivité de l'atmosphère environnante avec la surface fraîchement mise à nu.

II.10.3.2. Décapage chimique

Par dissolution des couches adhérentes sur la surface et/ou du substrat sous-jacent, le décapage chimique conduit au même résultat que le décapage mécanique. On utilise un bain acide pour les pièces en acier ou en titane et un bain alcalin pour les pièces en alliages

d'aluminium. Les bains acides contiennent souvent des adjuvants tensioactifs et des inhibiteurs, dits bloquants, qui évitent l'attaque excessive du substrat lorsque la surface est partiellement et localement décapée.

II.10.3.3. Décapage électrochimique

Dans le bain, généralement acide, la pièce est placée en situation d'anode. En plus de l'effet mécanique favorable du dégagement gazeux, ce procédé permet un meilleur contrôle des conditions de décapage et un gain de productivité [38].

II.10.4. Polissage

II.10.4.1. Le polissage mécanique

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...). Il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le **polissage « en vrac »**, au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces.

II.10.4.2. Le polissage chimique

Le polissage chimique correspond à une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir (par exemple pour l'acier peu allié : solution aqueuse d'acide oxalique et d'eau oxygénée).

II.10.4.3. Le polissage électrochimique

Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation.

Il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique, « perturbent » la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales. Une **restauration physico-chimique**, par un traitement

thermique, est parfois nécessaire pour diminuer par exemple le niveau de contraintes en surface. Dans le cas du polissage électrochimique et surtout chimique, un post-traitement de **dégazage** thermique est souvent recommandé [39].

II.10.5. Dégazage

Tout traitement en bain alcalin et surtout acide est susceptible d'entraîner l'adsorption d'atomes d'hydrogène sur la surface et leur absorption, puis leur diffusion rapide (sous forme protonique) dans la structure, pouvant conduire alors à divers modes de fragilisation par l'hydrogène, dont la sévérité dépend de la « susceptibilité » du matériau traité et des conditions de chargement. Un dégazage par étuvage, de préférence sous vide, immédiatement après le traitement, permet d'éviter cette détérioration d'ordre mécanique. Cette opération est nécessaire aussi, lors de la réalisation d'un dépôt sous vide, mais cette fois avant traitement, pour supprimer tout risque de dégazage non contrôlé : la désorption trop brutale des divers gaz adsorbés sur la surface pouvant entraîner le décollement du revêtement [39].

I.10.6. Lavage, rinçage, séchage

Les opérations de **lavage et de rinçage** permettent d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elles sont particulièrement nécessaires dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, ces derniers comportant généralement plusieurs étapes successives d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le lavage et le(s) rinçage(s) devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain, les quantités de sels ou molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et ainsi à la qualité du traitement.

Par ailleurs, de nombreux traitements nécessitent un support « sec ». Il s'agit là d'une notion toute relative, lorsqu'on sait que les dernières molécules d'eau adsorbées sur une surface sont difficiles à éliminer, même à des températures bien supérieures à 100°C.

Un séchage à l'air pulsé, sec et chaud (entre 110 et 150°C), pendant 5 minutes est souvent recommandé. Des précautions doivent être prises dans le cas d'air comprimé, car le compresseur peut entraîner une contamination de l'air par de très fines gouttelettes d'huile [39].



***Chapitre 3: ELABORATION,
CARACTERISATION, RESULTATS ET
DISCUSSION***



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 (rayons X, micro-dureté, etc.) et ce en fonction des différentes concentrations des particules solides.

III.1. ELABORATION DES DEPOTS

III.1.1. Les produits chimiques

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

Chlorure de Nickel hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)

Chlorure de sodium (NaCl)

Acide borique (H_3BO_3)

Hydroxyde de sodium (NaOH)

Carbonate de sodium (Na_2CO_3)

Acidesulfurique (H_2SO_4)

Acidechlorhydrique (HCl)

III.1.2. Matériels utilisés.

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.

thermomètre

III.1.3.Materiaux

III.1.3.1. Substrat utilisé

Comme substrat, nous avons utilisé les plaques rectangulaires de type d'acier doux. Le tableau suivant donne la composition chimique du substrat utilisé (en pourcentage massique).

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

Tableau(III.1) : La composition chimique du substrat utilisé.

III.1.3.2 Plaques de Nickel

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

III.1.3.3 Particules solides utilisés

Les particules solides utilisées sont des fines particules de dioxyde de titane (TiO₂) avec les propriétés suivantes :

| Proprieties chimiques | |
|----------------------------------|---|
| Formule brute | TiO₂ |
| Masse molaire | 79.866 ± 0.002g/mol O:40.07 % ;Ti:59.93 % |
| Proprieties physiques | |
| Température de fusion | 1855°C |
| Température de ébullition | 2500 à 3000°C |
| Solubilité | Peu sol dans HF , HNO₃ concentré , H₂SO₄ concentré . Insol dans l'eau, dans HCl , HNO₃ dilué . |
| Masse volumique | 3.9-4.3g/cm³ |
| Taille de grain | 53.013 nm |

Tableau(III.2) : Les différentes propriétés de TiO₂[33,34].

III.1.4.Procédure expérimentale

Avant toute déposition, les substrats ont subi un traitement de surface. Les particules de TiO₂ sont de 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.

III.1.5.Préparation des électrodes

III.1.5.1. 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 (Figure:III.1).



Fig. (III.1) :Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.

III.1.5.2. Dégraissage électrolytique

Un circuit intensistatique 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/dm^2 et à une température d'environ $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure:III.2).

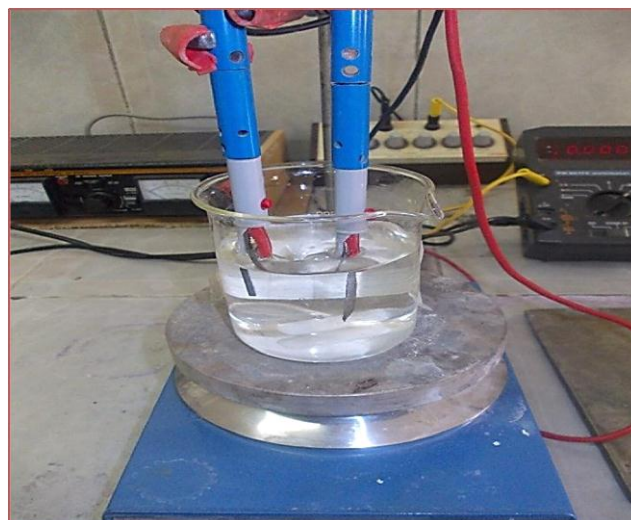


Fig. (III.2) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.

III.1.5.3. 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 2 min, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon (Figure :III.3).

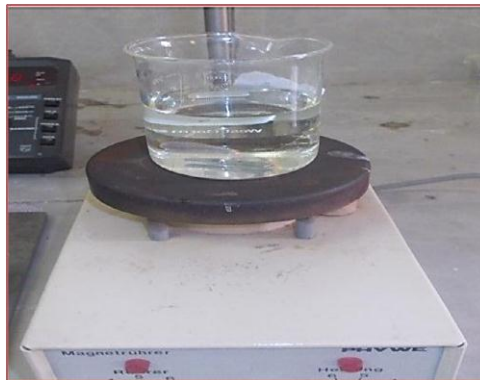


Fig. (III.3) : Schéma de montage de décapage chimique.

III.1.5.4. Rinçage

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

III.1.6. Bain électrolytique

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

III.1.7. Choix du bain

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

- Coût faible.
- Bon rendement.

III.1.8. Bain de nickel pur

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

| Composition | Concentration (g/l) | Concentration (mol/l) |
|--|---------------------|-----------------------|
| NiCl₂. 6H₂O | 23,771 | 0,1 |
| NH₄Cl | 21,4 | 0,4 |
| H₃BO₃ | 18,5433 | 0,3 |
| NaCl | 5,85 | 0,1 |

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

1. La source principale d'ions 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 (H₃BO₃) faiblement ionisé : $H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+$.
 - 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 [Ni(OH)₂]. Son effet est maximal autour de pH 4±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 [25].

III.1.9. Electrodeposition de nickel

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, fig. (III.4). 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'électrodeposition.

L'électrodeposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre de 4A/dm^2 , un pH qui égale environ 4 et une température d'environ de $50\text{ }^\circ\text{C}$.



Fig. (III.4) : Schéma de montage d'électrodeposition.

III.1.10. Co-déposition de Ni-TiO₂

Nous avons ajouté 5, 10 et 15 g/l de TiO₂ respectivement au bain précédent. Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant (24-48) heures pour obtenir une bonne dispersion.

III.2.CARACTERISATION DES DEPOTS

III.2.1.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.

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 [14].

III.2.2.Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées.

III.2.2.A. Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure III.5). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec :

$d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

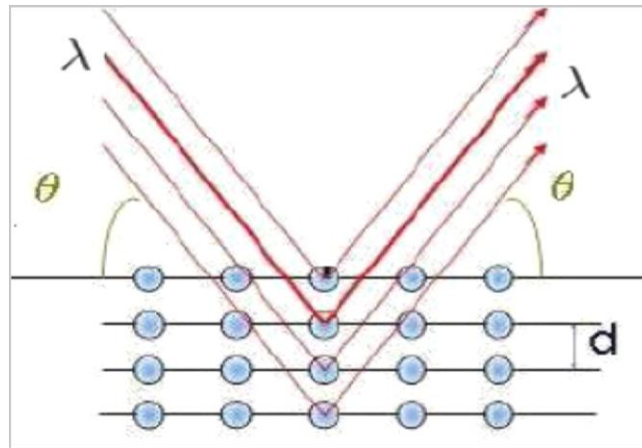


Fig. (III.5) : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [40].

La relation de Bragg comporte trois paramètres : d_{hkl} , θ et λ . Le terme d_{hkl} est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX [41]:

θ fixé, λ variable: la méthode de LAUE.

λ fixé, θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Pour étudier les caractérisations structurales de différentes couches minces qui sont dites précédentes, on a utilisé le diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8 qui est représenté sur la figure suivante:



Fig. (III.6): diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8.

Ce diffractomètre est caractérisé par: les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.541838 \AA , avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA .

Le schéma de l'appareillage est présenté dans la fig(III.7)

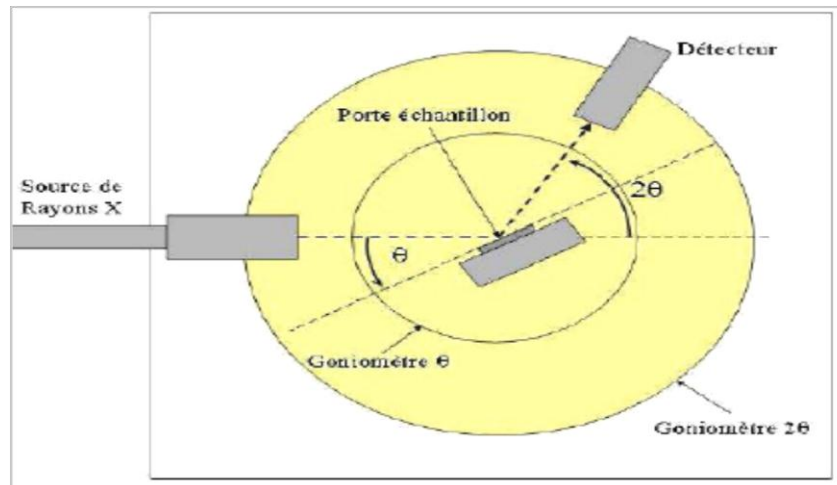


Fig. (III.7) : Principe d'une diffraction à deux cercles [40].

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode de diffraction à deux cercles, on obtient un diffracto-gramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter-réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

III.2.2.B. Détermination des propriétés structurales

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. La contrainte est l'un de ces paramètres.

III.2.2.C. Détermination de la taille des cristallites

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [42,43]. donnée par la relation :

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta}$$

où : D : est la taille moyenne des cristallites ($[D] = \text{nm}$).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (figure III.8); en anglais FWHM (Full width half maximum).

θ : est l'angle de diffraction en degrés.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

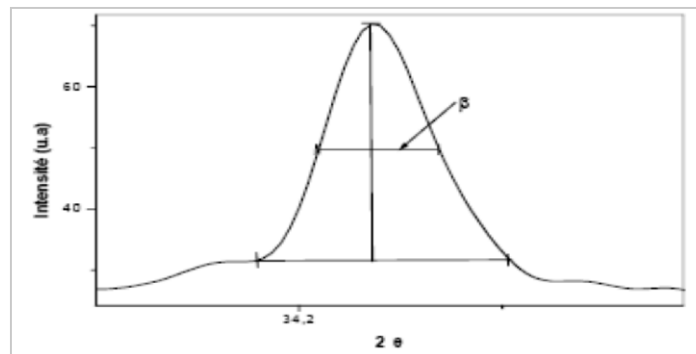


Fig. (III.8) : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

III.2.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence des défauts. Cette technique nous permet aussi de déterminer l'épaisseur de nos couches en exploitant les images de la coupe perpendiculaire de la couche mince [44].

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière où l'échantillon est bombardé par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). La présentation schématique du principe est illustrée sur la figure (III.9).

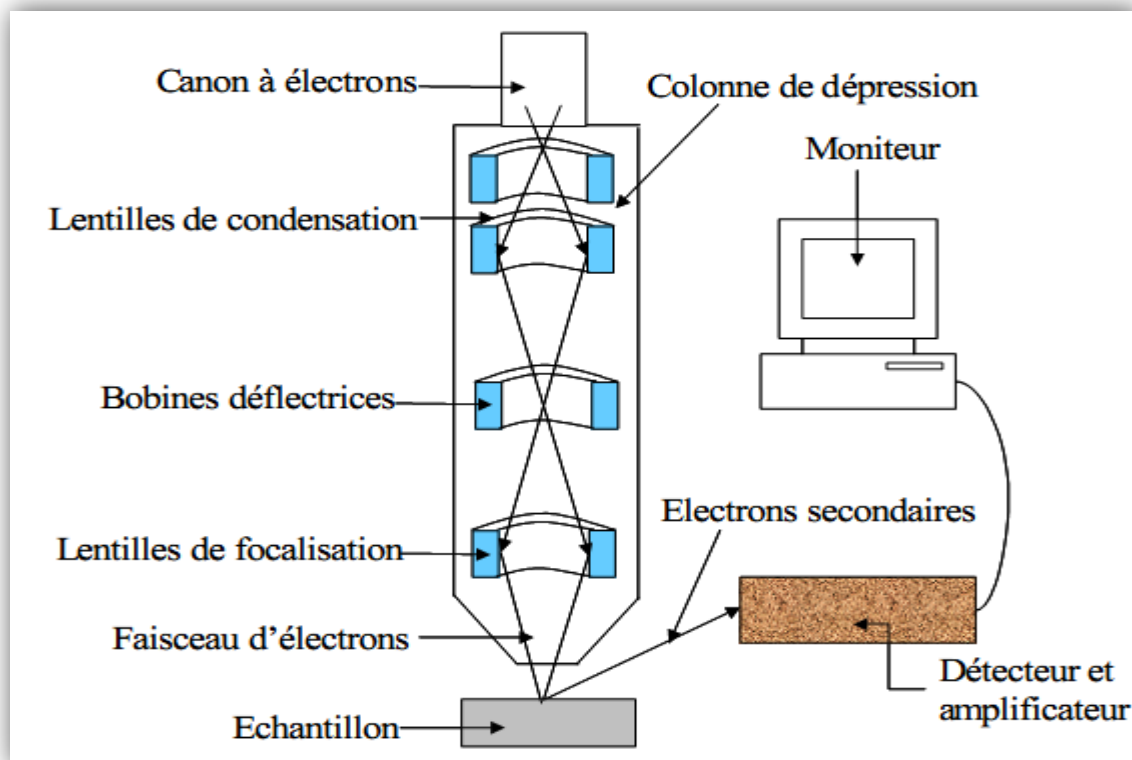


Fig. (III.9): Vue schématique du Microscope Electronique à Balayage[44].

Pour nos études nous avons utilisé l'appareil de type « JEOL, model JSM 6390LV microscope électronique à balayage » de l'université de BISKRA.



Fig. (III.10):Microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV.

●**l'épaisseur** :On peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir la micrographie MEB ,à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre (Figure III.11).

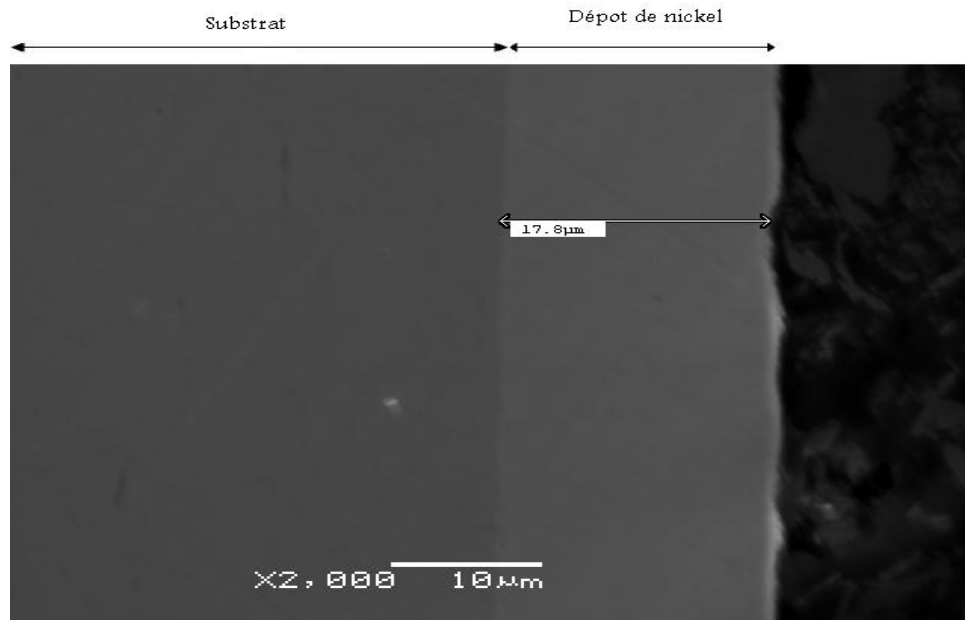


Fig. (III.11): Mesure directe de l'épaisseur d'un dépôt de nickel à partir l'image obtenue par MEB.

III.2.3.micro-duromètre

Après avoir analysé la qualité des revêtements et reconnu leurs structures par le biais des méthodes décrites ci-dessus, dans cette partie on va caractériser les revêtements en mesurant leurs micro-duretés. Pour cela, on utilise généralement des essais de rebondissement ou de pénétration. Dans notre cas, on a utilisé des essais de pénétration. Ces essais ont l'avantage d'être plus simples à réaliser et de donner des résultats reproductibles.

Réalisés sous très faible charge, les essais de micro-dureté permettent des mesures très localisées. A l'aide d'un micro-duromètre, on peut par exemple déterminer la dureté d'une phase donnée dans un échantillon polyphasé ou celle d'un échantillon très fragile et mince. Le micro-duromètre qu'on a utilisé est de type Wolpert Wilson Instruments model 402UD.au département de physique de l'université de Biskra (Fig. (III.12)).



Fig. (III.12) : Micro-duromètre de type Wolpert Wilson Instruments model 402UD.

III.2.3.1.Essai Knoop

Cet essai Knoop est un essai réalisé avec un cône en diamant taillé en forme de pyramide à base de losange et dont la grande diagonale est 7.11 fois plus grande que la petite. L'angle correspondant à la grande diagonale est de $173^{\circ}30'$ tandis que l'angle formé par les petites diagonales est de 130° .

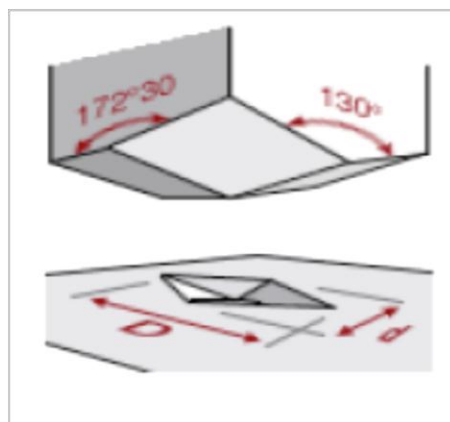


Fig. (III.13): La forme de pénétrateur[45].

III.2.3.2.Principe

Les charges sur le diamant appliquées sont inférieures à 1 kgf et sont en rapport avec la nature de l'essai. On mesure l'empreinte laissée par la grande diagonale, au moyen d'un microscope spécial. La taille de l'empreinte est comprise entre 0,01 et 0,1 mm ($L = 7l$ et $H = L/30$).

Si on mesure la longueur de l'empreinte à l'aide d'un microscope, la dureté de Knoop est donnée par la formule suivante :

$$HK = 14229 (F/D^2)$$

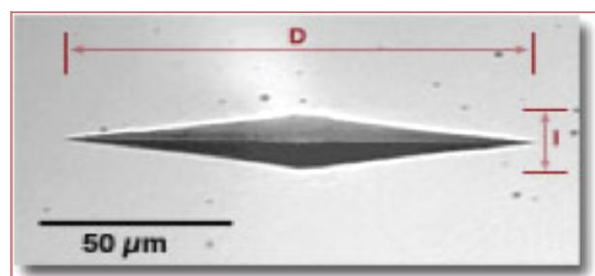


Fig. (III.14): La forme de l'empreinte [45].

F : charge appliquée en kilogramme-force

D : diagonale de l'empreinte en millimètres

En unités SI

$$HK_{GPa} = 139,54 (FN / Dm^2)$$

L'avantage de l'essai Knoop est de permettre de tester des matériaux très durs mais néanmoins très fragile. Ce procédé est le même que l'essai Vickers, mais grâce à la géométrie de son diamant très spécifique, il permet des contrôles sur des pièces de très petite taille[45].

La dureté Knoop est notée **HK**

III.3.RESULTATS ET DISCUSSION

Tous les dépôts sont effectués aux conditions opératoires

T = 50 °C, pH = 4, t = 30 min, J = 4A/dm².

Mode d'agitation : magnétique.

L'électrodéposition du nickel et les couches codé-posées en présence des particules solides de TiO_2 .

III.3.1. Adhérence

Le test de choc thermique pour différentes couches nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

III.3.2. Étude morpho-structurel des dépôts composites Ni- TiO_2

III.3.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)

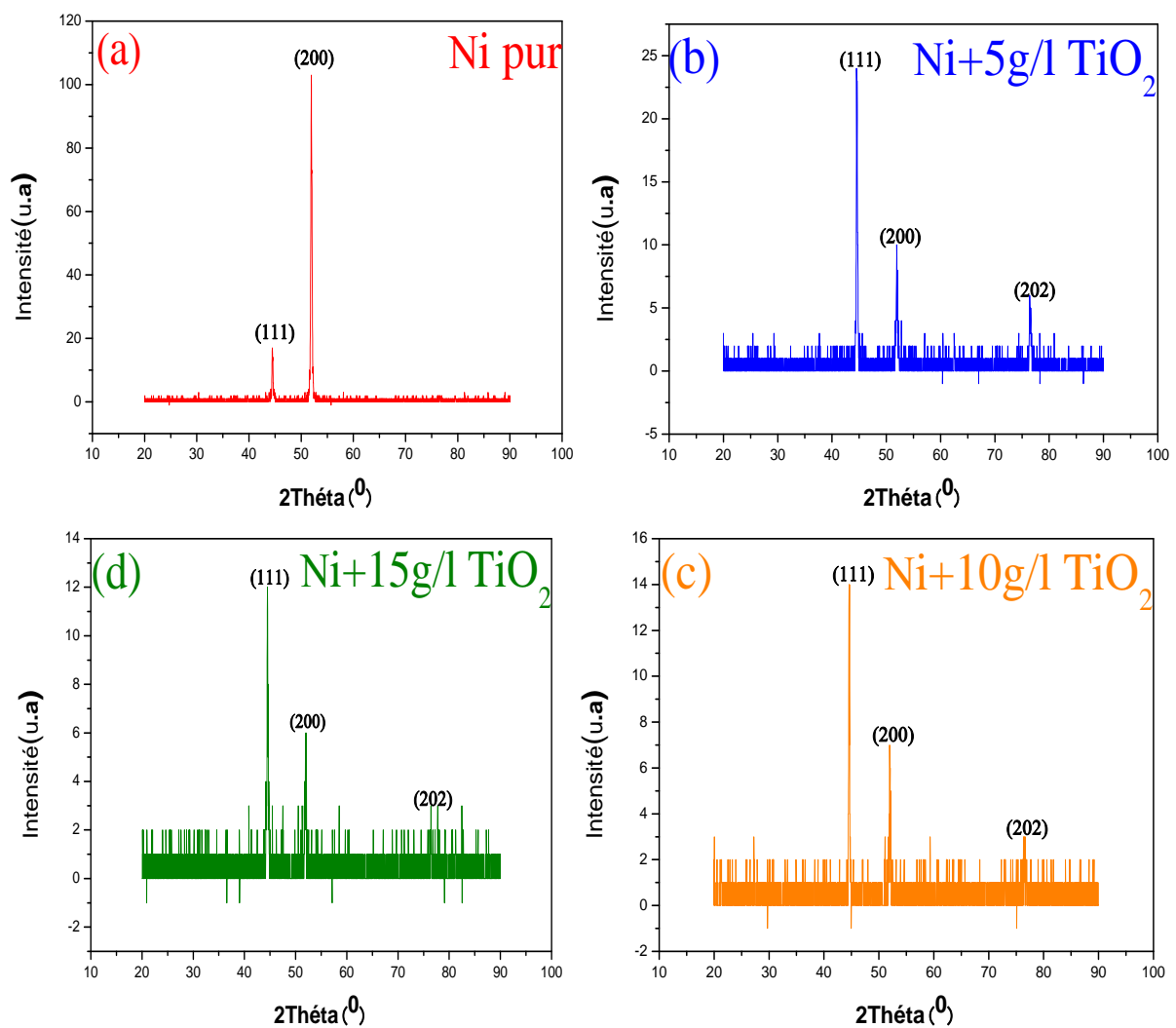


Fig. (III.15): Spectres de diffraction des rayons X des revêtements de nickel en différentes concentrations de TiO_2 .

Dans le tableau (III,4) nous citons les différents pics trouvés et leur angles et leur orientations :

| (hkl) | (111) | | (200) | | (202) | |
|---|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|
| Concentration de TiO ₂ (g/l) | 2θ (°) | Intensité (u.a) | 2θ (°) | Intensité (u.a) | 2θ (°) | Intensité (u.a) |
| 0 | 44.46 | 17 | 51.94 | 103 | | |
| 5 | 44.56 | 23 | 51.96 | 10 | 76.52 | 6 |
| 10 | 44.6 | 14 | 51.89 | 7 | 76.48 | 3 |
| 15 | 44.56 | 12 | 51.99 | 5 | 76.51 | 3 |

Tableau(III.4): Les orientations en différentes concentrations de TiO₂.

Pour obtenir les indices de Miller des plans de nos couches, nous avons utilisé le fiché ASTM de nickel et de dioxyde de titane.

À partir des spectres de diffraction des rayons X de nos dépôts on peut dire : Un faible décalage des pics qui traduit par la création des contraintes.

La Figure (III, 16, a) : montre un spectre de DRX obtenu à partir d'un revêtement de nickel pur et les orientations préférentielles des pics (111),(200).

Les Figures (III, 16, b), (III, 16, c) et (III, 16, d): représentent successivement les revêtements de 5g/l ,10g/l et 15g/l. Dans ces spectres, en présence du TiO₂ dans le bain de nickelage l'orientation préférentielle des cristaux de Ni change, le pic de diffraction (200) de Ni diminue, pendant que le pic de diffraction (111) augmente en intensité par rapport au dépôt de Ni (fig. III.15) .On constate une diminution remarquable des intensités des pics avec l'augmentation de concentration de TiO₂, ce qui est probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur. Alors que, les pics de TiO₂ sont difficilement détectés pour toutes les concentrations de TiO₂ (le pic (202)).

La compacité augmente avec l'augmentation de la concentration de TiO₂(ou la quantité de particules solides ajoutée). Qui est tout à fait en accord avec les travaux antérieurs [6,46].

III.3.2.2. Morphologie des couches électro déposées

L'examen de la morphologie des dépôts électro déposés, obtenus à partir du bain de chlorure de nickel pour une densité de courant $J = 4 \text{ A/dm}^2$, une durée de 30 minutes, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus sont présentés si dessous :

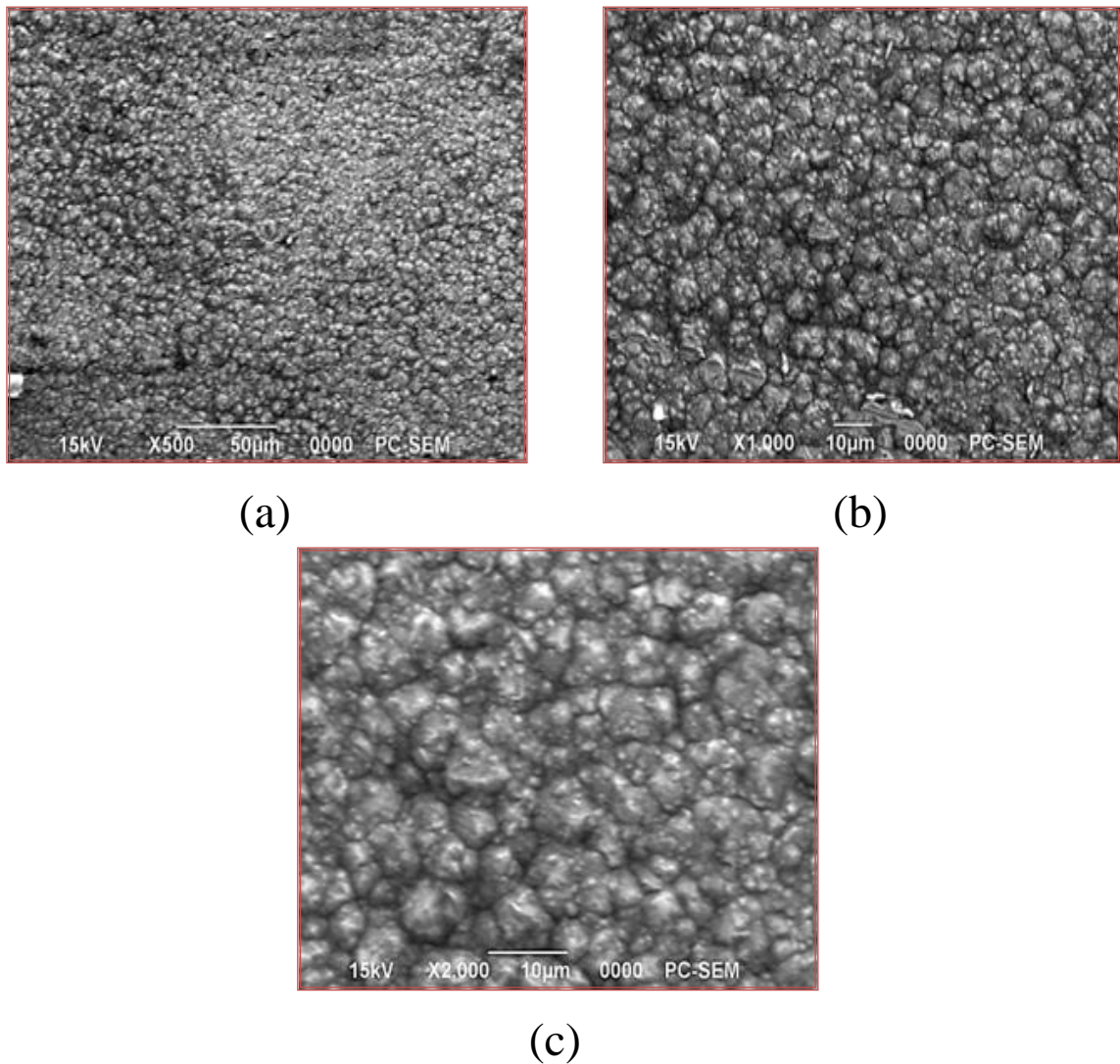
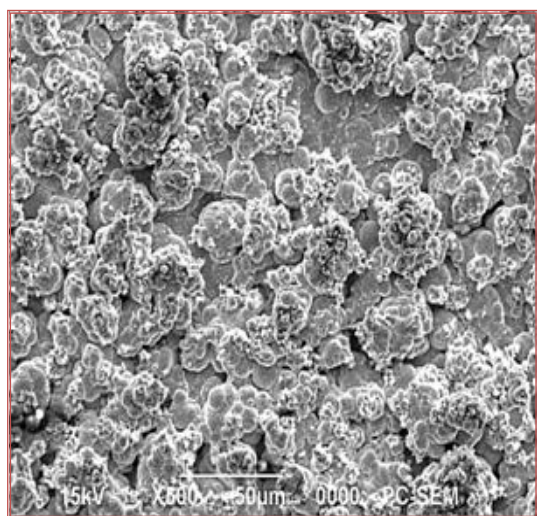
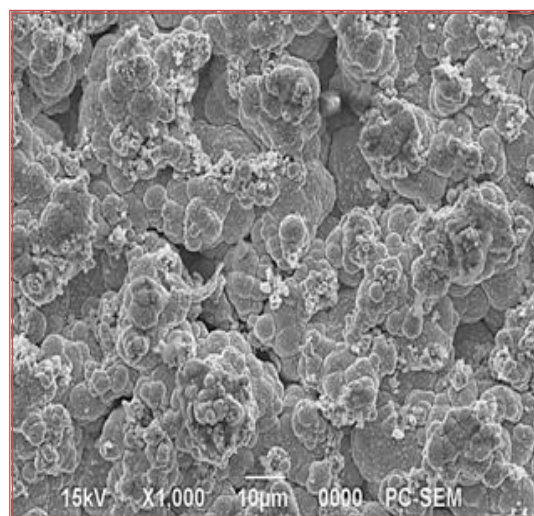


Fig. (III.16) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel pur.

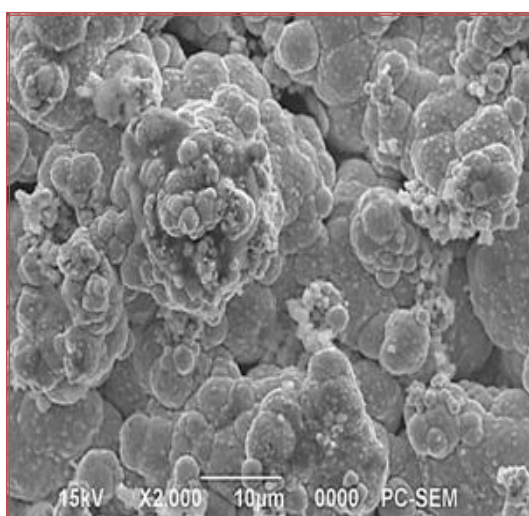
a : X500 fois ; b : X1000 fois ; c : X2000 fois.



(d)



(e)



(f)

Fig. (III.17) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 5 g/l TiO₂.

d : X500 fois ; e : X1000 fois ; f : X2000 fois.

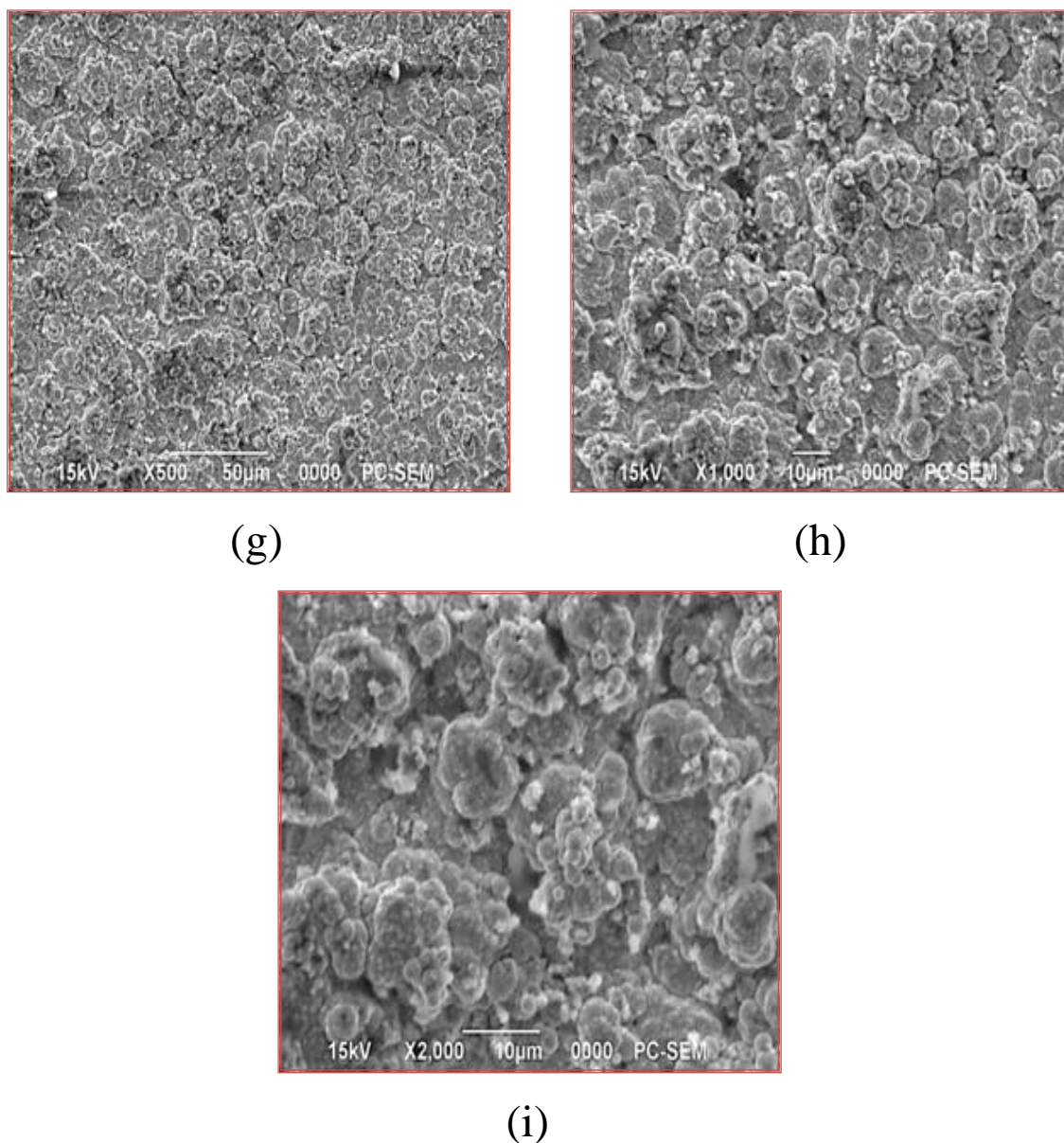


Fig. (III.18) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 10 g/l TiO₂.

g : X500 fois ; h : X1000 fois ; i : X2000 fois.

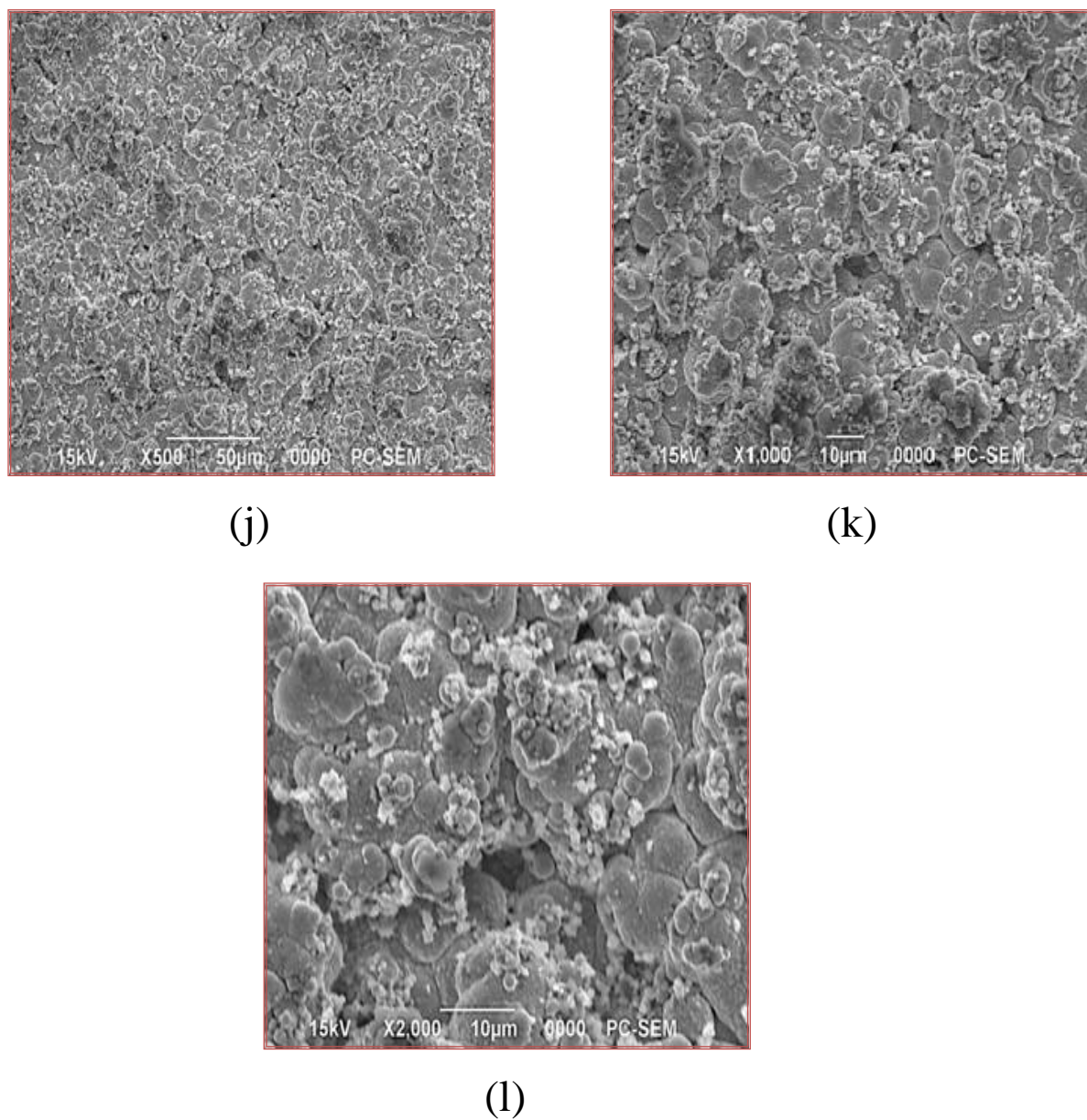
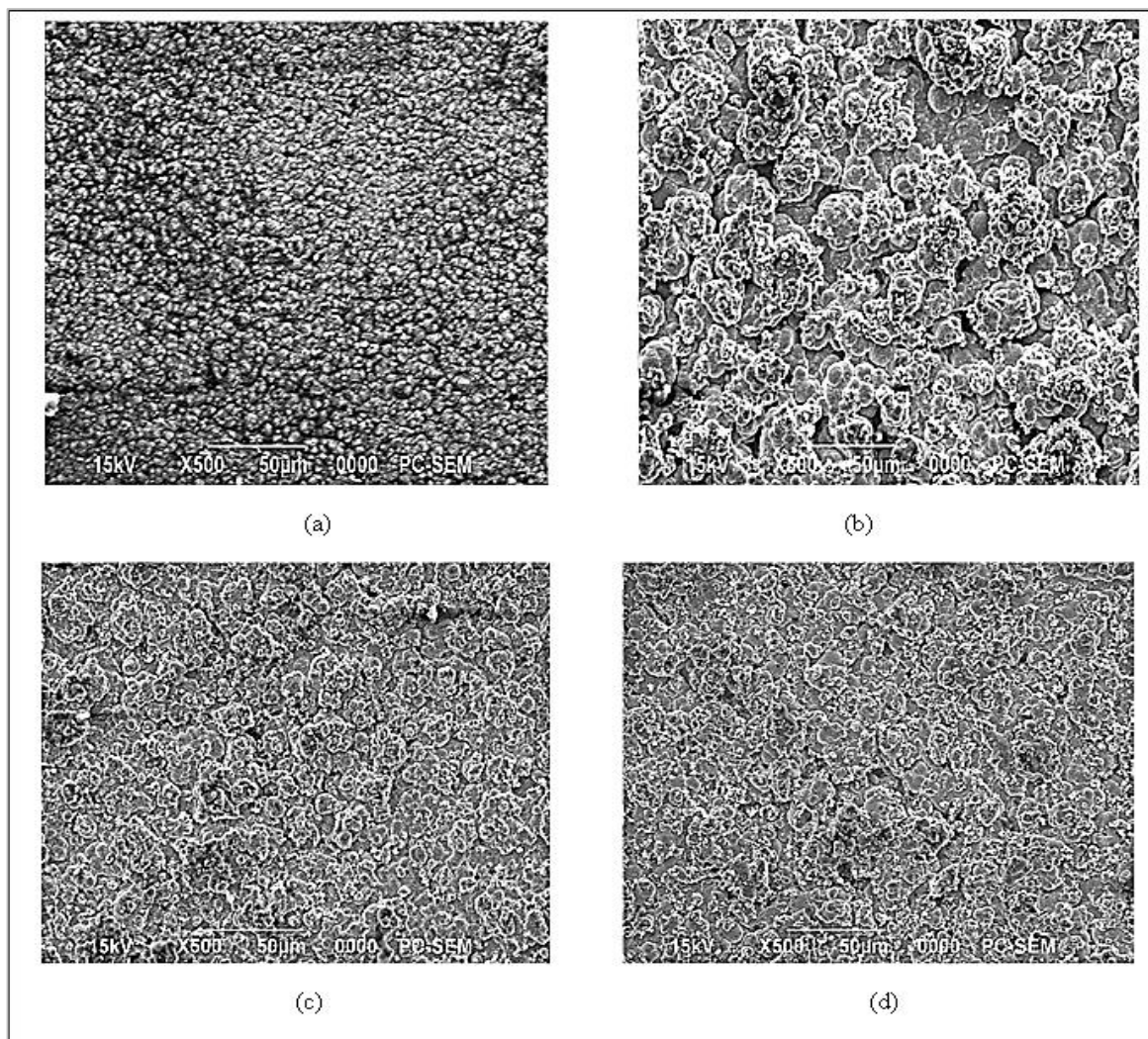


Fig. (III.19) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 15 g/l TiO₂.

j : X500 fois ;k :X1000 fois ;l : X2000 fois.



**Fig. (III.20) : Morphologie d'un dépôt électrolytique à un grandissement 500 fois de
a : Nickel pur ; b :Ni-5g/l TiO₂; c : Ni-10g/l TiO₂ ; d :Ni-15g/l TiO₂.**

On observe que la morphologie des dépôts de nickel, obtenus en présence des différentes concentrations de nanoparticules de TiO₂ dans les bains de nickelage, change comme résultats de l'incorporation des nanoparticules dans le dépôt [47]. La granulation des dépôts est fine, grâce aux nanoparticules incorporées qui assurent plusieurs sites de nucléation.

En ce qui concerne la taille des grains de nickel, on observe une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la concentration de TiO₂. Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, cette tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du TiO₂. Qui est en accord avec les résultats obtenue par [6,48].

III.3.3. Etude de propriétés mécaniques

III.3.3.1. Epaisseurs des dépôts

Les mesures d'épaisseur des revêtements déposés ont été déterminées par la microscopie électronique à balayage (par Visiomètre « logiciel »).

| Echantillons | Epaisseurs (μm) |
|--------------------------------------|------------------------------|
| Dépôt de nickel pur | 17.45 |
| Dépôt de nickel+5g/l TiO_2 | 19.33 |
| Dépôt de nickel+10g/l TiO_2 | 20.21 |
| Dépôt de nickel+15g/l TiO_2 | 22.77 |

Tableau(III.5): Epaisseur en différentes concentrations de TiO_2 .

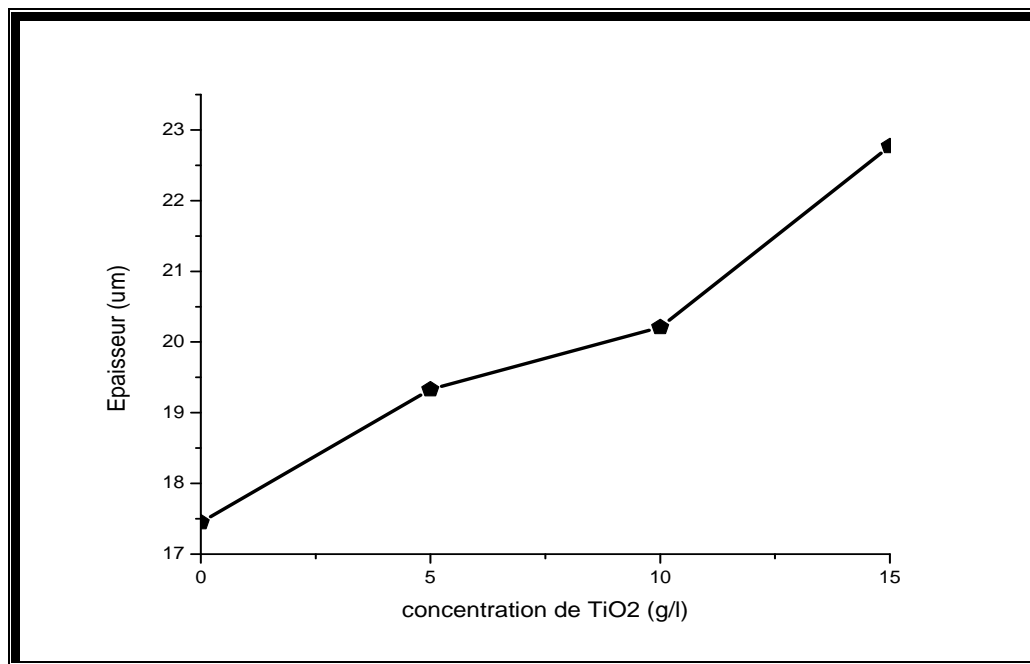


Fig. (III.21) : Variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de TiO_2 .

On constate que l'épaisseur du dépôt augmente avec l'augmentation de la quantité des particules solides (TiO_2) ajoutées, ceci est dû à l'élévation du taux de TiO_2 dans la couche. Quiest en accord avec les résultatsobtenus par [46, 47, 49,50].

| Dépôt de | Masse de TiO ₂ (g) |
|----------------------------|-------------------------------|
| Ni pur | 0 |
| Ni+5g/l TiO ₂ | 0.0021 |
| Ni+ 10 g/lTiO ₂ | 0.0046 |
| Ni+15 g/lTiO ₂ | 0.0058 |

Tableau(III.6):La masse de TiO₂ dans le dépôt en différentes concentrations de TiO₂.

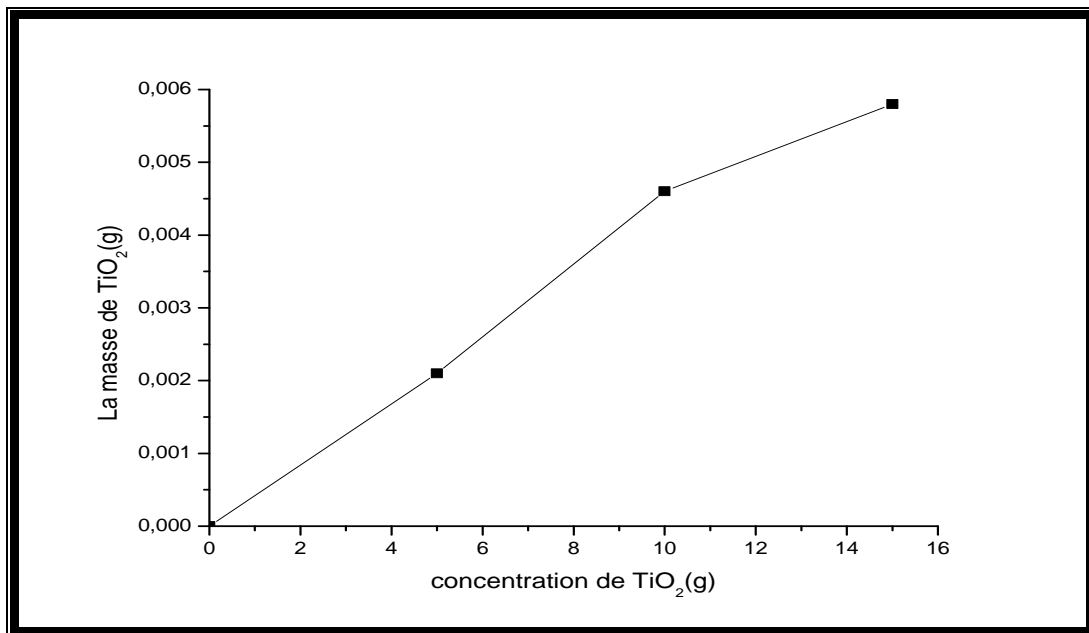


Fig. (III.22) : Variation de la masse de TiO₂ dans le dépôt en fonction de la concentration de TiO₂.

On observe que la masse de TiO₂ dans le dépôt augmente avec l'augmentation de concentration de TiO₂, ceci est du probablement que la quantité de TiO₂ augmente dans le dépôt.

III.3.3.2. Méthode de la micro-dureté

Les mesures de contrôle des propriétés mécaniques des couches de nickel électro déposées, en présence des particules de TiO₂, sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau (III.7) Valeurs de la micro-dureté en dureté de Vickers (HV) et dureté de Khnoop (HK) des différents dépôts électro déposées.

| Echantillon | dureté (HK) | dureté (HV) |
|--|--------------|--------------|
| Substrat | 170.2 | 170.2 |
| Dépôt de nickel pur | 285 | 273.7 |
| Dépôt de nickel pur+5g/l TiO ₂ | 370.8 | 364 |
| Dépôt de nickel pur+10g/l TiO ₂ | 389.2 | 380.4 |
| Dépôt de nickel pur+15g/l TiO ₂ | 411.5 | 399.9 |

Tableau(III.7):La dureté en différentes concentrations de TiO₂.

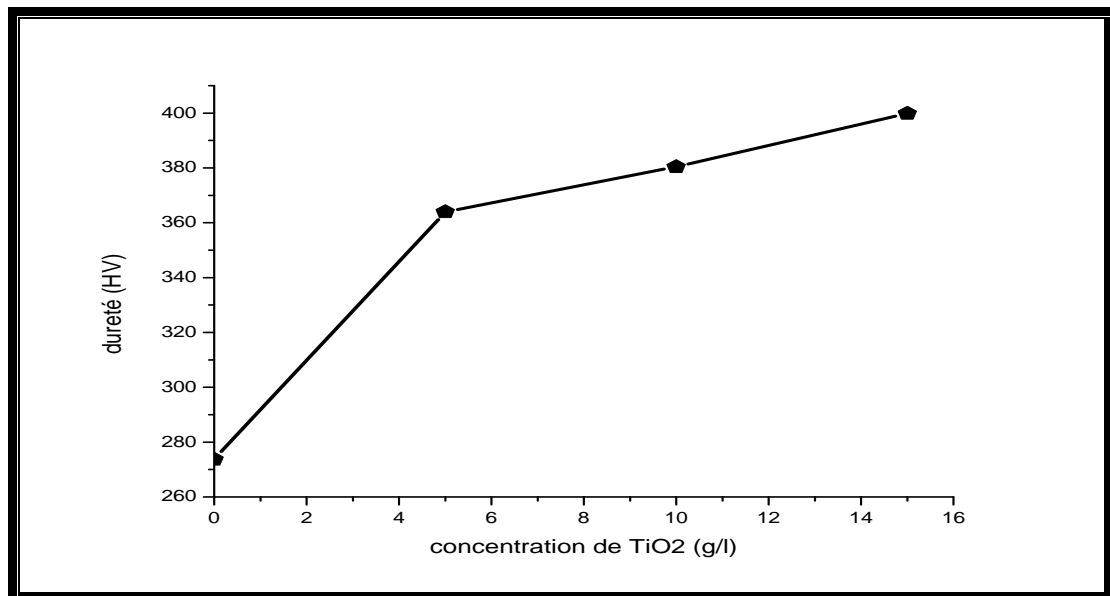


Fig. (III.23): Variation de la micro dureté des dépôts composites électro déposés en fonction de la concentration de particules solides.

Ces résultats montrent que, les revêtements préparés à partir du bain choisi possèdent une bonne dureté, et l'addition de particules solides (TiO₂) dans la matrice de nickel augmente la micro-dureté, et on remarque la dureté maximale est obtenues pour 15g/l TiO₂.

Cette augmentation est due essentiellement à l'augmentation de la concentration de particules solides (TiO₂), et par conséquent améliore les propriétés mécaniques des dépôts [46, 47,50].



Conclusion générale



CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail une étude expérimentale des revêtements composites nickel-dioxyde de titane a été menée. Pour cela, l'influence des concentrations de TiO_2 a fait l'objet principal. Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats d'acier préalablement traités, ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles le choc thermique, la diffraction par rayons X, la mesure de micro-duretés et la microscopie électronique à balayage.

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

- ❖ Le test de qualité de dépôt (choc thermique) effectué pour tous les dépôts électrodéposés nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.
- ❖ La diffraction de rayons X montre que, la structure est bien cristalline et elle est C.S. La cristallisation est parfaite ; les pics sont très bien résolus. Le dépôt de nickel pur montre les orientations préférentielles des pics (111) et (200). On peut aussi remarquer une diminution des intensités des pics avec l'augmentation de concentration de TiO_2 , ce qui est due probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur. Alors que, les pics de TiO_2 sont difficilement détectés pour toutes les concentrations de TiO_2 (le pic (202)).
- ❖ La morphologie des dépôts, examinée par microscopie électronique à balayage, possède une structure métallique homogène et compacte. De plus, pour les revêtements codéposés, il apparaît qu'aux conditions d'élaboration choisies, un haut degré de codéposition est obtenu. Tout le substrat est recouvert de façon homogène par des particules solides (TiO_2) dispersées dans la matrice métallique.
- ❖ Les pièces revêtues sont de bonne épaisseur. L'incorporation de dioxyde de titane dans le bain permet de faire croître l'épaisseur des revêtements.
- ❖ Le test de micro-dureté, sur les différents revêtements électro déposés, a montré que ces derniers possèdent une bonne dureté, qui augmente avec l'addition de particules solides dispersées dans la matrice métallique. Cette augmentation est due essentiellement à l'augmentation de la concentration de particules solides (TiO_2), et qui a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques des dépôts.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Kondo, A.O. Z. Tanaka, *Electrodeposition of Zinc-SiO₂ Composite*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000 147(7) p. 2611.
- [2] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*. *Surface & Coatings Technology*, 2006 20, p. 371.
- [3] B.M. Praveen, T.V. Venkatesha, *Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings*. *Applied Surface Science*, 2008. 254: p. 2418.
- [4] B.J. Hwang, C.S. Hwang, *Mechanism of codeposition of silicon carbide with electrolytic cobalt*, *Journal of the Electrochemical Society*, 1993. 140(4): p. 979.
- [5] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, *Analysis of the electrolytic codeposition of nonbrowian particles with metals*, *Journal of the Electrochemical Society*, 1992. 139(2): p. 413.
- [6] M. A. A. Vlasa, «*Revêtements composites obtenus par voie électrochimique*», Thèse de doctorat, Université Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie et Université de Franche-Comté, Besançon, France, 30 Septembre 2011.
- [7] H. Uhlig, *Corrosion et protection*, DUNOD, 1970.
- [8] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, 3ème Edition, Masson, Paris, 1969.
- [9] A. Galerie, *Traitements de surface en phase vapeur. Traité Mécanique et ingénierie des matériaux*, Hermès Science Publications, 400 p. (2002).
- [10] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.
- [11] H. Ben Temam «*Synthèse par voie Electrochimique de Revêtements Composites Constitués d'une Matrice de Nickel et d'une Dispersion de Particules Solides* », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 23 Juin 2007.
- [12] W. Herzallah, «*Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodéposés en Présence d'Inhibiteurs Organiques* », mémoire de magister, Université Mohamed Khider de Biskra, 2006.
- [13] A. Godon «*Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique* », thèse Doctorat de l'Université de La Rochelle, 03 décembre 2010.
- [14] NF A91-111. 11. 76, *Revêtements Métalliques, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales*.

- [15] R. Roberle, M. Rscanlon, R.C. Camarata and P.C. Searson, *Processing and Hardness Of Electrodeposited Ni/Al₂O₃ Nanocomposition*, *Appl. Phys.* 1.66 (1), 2 January 1995.
- [16] S. Glastone, *Electrochimie des Solutions*, Félix Alcan, Paris, 1963.
- [17] C. Rochaix, *Electrochimie*, "Thermodynamique-cinétique", Nathan.
- [18] R. Levy, M. Saurat, *Contrôle des revêtements en production industrie, technique de l'ingénieur 4-1989*, pp M 1680.
- [19] L. Lacourcelle, *Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction »*, *technique de l'ingénieur 4-1989*, pp M 1591.
- [20] D. Landot, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [21] P. Piessen, *Chromatation, techniques de l'ingénieur 4-1989*, pp M1555.
- [22] R. H. Rousselot, *Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes*, DUNOD, 1959.
- [23] Y. Badé, *Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage*, M 1610, *Technique de l'ingénieur*, 2000.
- [24] L. Andropov, *Electrochimie Théorique*, Moscou, 1965
- [25] Y. Bade, *Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique « Nickelage »*, *technique de l'ingénieur*, 4-1989, M 1610.
- [26] M. Jérémy «*Electrodéposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage Co_xPt_{1-x}*», thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 12 Juillet 2004
- [27] J. Bockris, G.A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York (1967) p27.
- [28] J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochimica Acta*, 3 (1961) p340
- [29] S. Audisio, U. Gillet, A. Galarie, H. Mazille, *Traitement de surface et protection contre la corrosion*, Ecole d'été, Aussois, 1987.
- [30] J. P. Cellis, J. R. Roos, *Les perspectives d'avenir des dépôts composites*, *Oberfläche surface* 24, Heft 10, pp352-357, 1993.
- [31] J. P. Celis, J. Fransear, J. R. Roos, *La synthèse et le comportement trichologique de revêtements électrolytiques de Nickel composite contenant de l'huile*, *Matériaux et techniques*, Vo.1-2, pp5-8, 1995.
- [32] *Electrodéposition of alloys*, Academic Press, New York, 1963.
- [33] P. Baghery, et al., "Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 3804-3810, 2010.

- [34] S. A. Lajevardi and T. Shahrabi, "Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings," *Applied Surface Science*, vol.256, pp. 6775-6781, 2010.
- [35] T. Borkar «*Electrodeposition of Nickel Composite Coatings*», these Bachelor of Engineering in Mechanical Engineering Mumbai University Mumbai, Maharashtra, India, 2007.
- [36] G. Garnier, *Dégraissage chimique, technique de l'ingénieur*, 4-1989, pp. M 1451.
- [37] J.J Dupart, *Dégraissage électrolytique, techniques de l'ingénieur*, 4-1989, pp. M 1454.
- [38] Y. Cetre, V. Brege, P. Eichner et M. Senac, *Traitements et Revêtements de surface dans l'industrie chimique : présentation d'un guide de choix*, p.717-725.
- [39] A. B. Vannes et C. Langlade-bomba, *Peut-on choisir un traitement superficiel à partir de considérations tribologiques*, p.147-166.
- [40] A. Fouchet, "Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé", *Thèse de doctorat, université de Caen*, (2006).
- [41] S. Hariech «*Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique (CBD)* », *Thèse de magister, université Constantine*, (2009).
- [42] L. A. Goodman, *RCA Rev*, 35, 613, (1974).
- [43] C. M. Lampert *Sol. Energy Mater*, 6-11, (1981).
- [44] Ca. Matei Ghimbeu «*Préparation et Caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques semi-conducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques* », *thèse docteur de l'Université Paul Verlaine de Metz* ,19 Novembre 2007
- [45] *La dureté, cours pdf, site internet: <http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/>*
- [46] W Shao, D Nabb, N Renevier, I Sherrington and J K Luo, *International Conference on Structural Nano Composites (NANOSTRUC 2012)*
- [47] A.Vlasa, S.Varvara, A.Pop, C. Bulea, L.M. Muresan *Electrodeposited Zn-TiO₂ nanocomposite coatings and their corrosion behavior. Journal of Applied Electrochemistry*,2010. 40(8): p. 1519.
- [48] C M Praveen Kumar and T V Venkatesha, *Phys. Scr.* 86 (2012) 015804 (8pp).
- [49] M. S. Ali Eltoun, A. M. Baraka, M. Saber M. and EL-fatih A. Hassan, *International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering*, Vol.2, No. 4, July 2011.
- [50] H. Ben Temam, L. Zeroual, A. Chala, S. Rahmane, *Plasma process and Polymers* 2007, 4, S618–S621.

ملخص:

قمنا في هذا العمل بإجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليفات المعدنية المركبة نيكل- ثاني أكسيد التيتان . هذه التغليفات تم الحصول عليها باستعمال طريقة كهروكيميائية انطلاقا من حمام كلوريد النيكل على قطعة من الفولاذ الهش المعالجة مسبقا . استعملنا في هذه الدراسة عدة طرق لاختبار التغليفات المنجزة كالاشعة السينية ؛ قياس مستوى الصلابة ؛ نوعية التلاصق ومن ثم قياس السمك (بواسطة برنامج الفيزيومتر) و مورفولوجية السطح بواسطة المجهر الالكتروني الماسح .يفضل هذه الاختبارات تعرفنا على بنية التغليفات وتركيبها الكريستالوغرافية وكذا نوعية التلاصق الجيدة لها .كما بينت الاختبارات أن إضافة ثاني أكسيد التيتان إلى الحمام يؤدي إلى تحسين نوعية الغلاف ؛ والملاحظ أن الزيادة في قيمة تركيز ثاني أكسيد التيتان تؤدي إلى زيادة صلابة الطبقة المحضرة .

Résumé:

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale des revêtements composites nickel dioxyde de titane. Ces revêtements ont été réalisés par électrodéposition à partir du bain à base de chlorure de nickel sur des substrats d'acier préalablement traités. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pour étudier ces revêtements, à savoir la diffraction par rayons X, la qualité d'adhérence, la mesure de micro-duretés en enfin la mesure d'épaisseur (par Visiomètre « logiciel ») et la morphologie des couche par microscopie électronique à balayage. Grâce à cette étude, plusieurs résultats, ont été obtenues. Entre autre, on a pu obtenir la morphologie des revêtements ainsi que leurs structures cristallographiques. Les revêtements et ont une très bonne adhérence. On a aussi constaté que l'addition du dioxyde de titane dans les bains électrolytiques permet également d'améliorer la qualité des revêtements. L'augmentation de la concentration de TiO_2 augmente significativement la dureté des couches électro déposées.