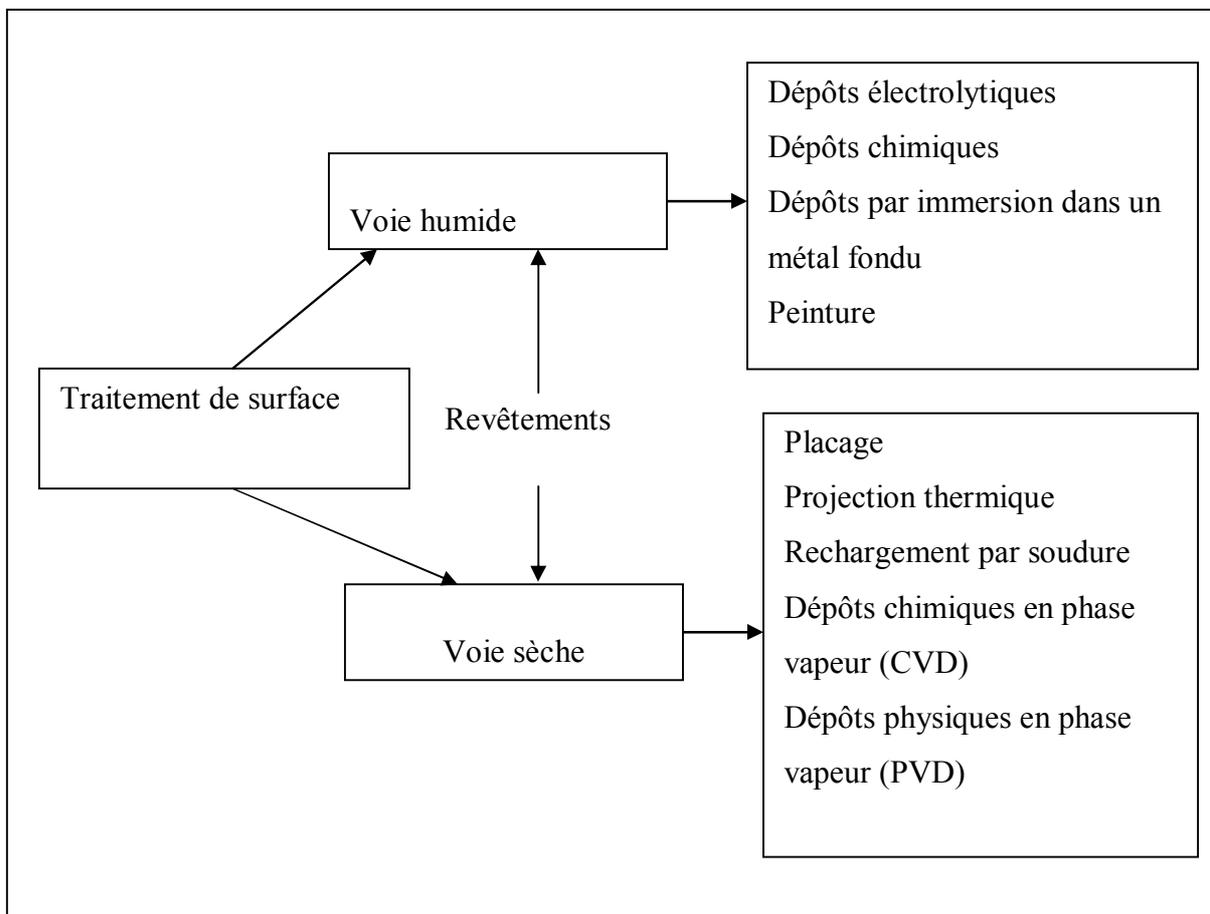


### III.1. INTRODUCTION

Les techniques qui consistent à obtenir par voie électrolytique, sur une surface conductrice, un ou plusieurs revêtements métalliques, composés d'un ou plusieurs métaux, relèvent de la galvanotechnique. Ces opérations ont pour but de conférer au métal certaines propriétés de surfaces telles que : la résistance à la corrosion, l'aspect (mat, semi-brillant, brillant, satiné...), les propriétés optiques, la soudabilité, la conductibilité, la résistance de contact, la dureté, la ductilité, la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement, la rugosité, la tenue au vide et les non-toxicité,...

Le dépôt électrolytique s'élabore lorsque la pièce, en contact avec un électrolyte approprié, est suffisamment polarisée négativement et dont l'anode polarisée positivement étant soluble ou insoluble.

Pour protéger un métal envers l'oxydation ou la corrosion, il existe plusieurs méthodes [17].



**Fig. (III.1) Différents types des revêtements.**

On utilise la technique d'électrodéposition puisqu'elle est moins coûteuse et peut être appliquée à la fabrication des substrats de géométrie complexe.

### III.2. CINETIQUE D'ELECTRODEPOSITION

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface métallique. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple : l'électrode à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse pour jouer le rôle d'une cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques fig. (III.1). 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 [18].

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface [19,20] 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.

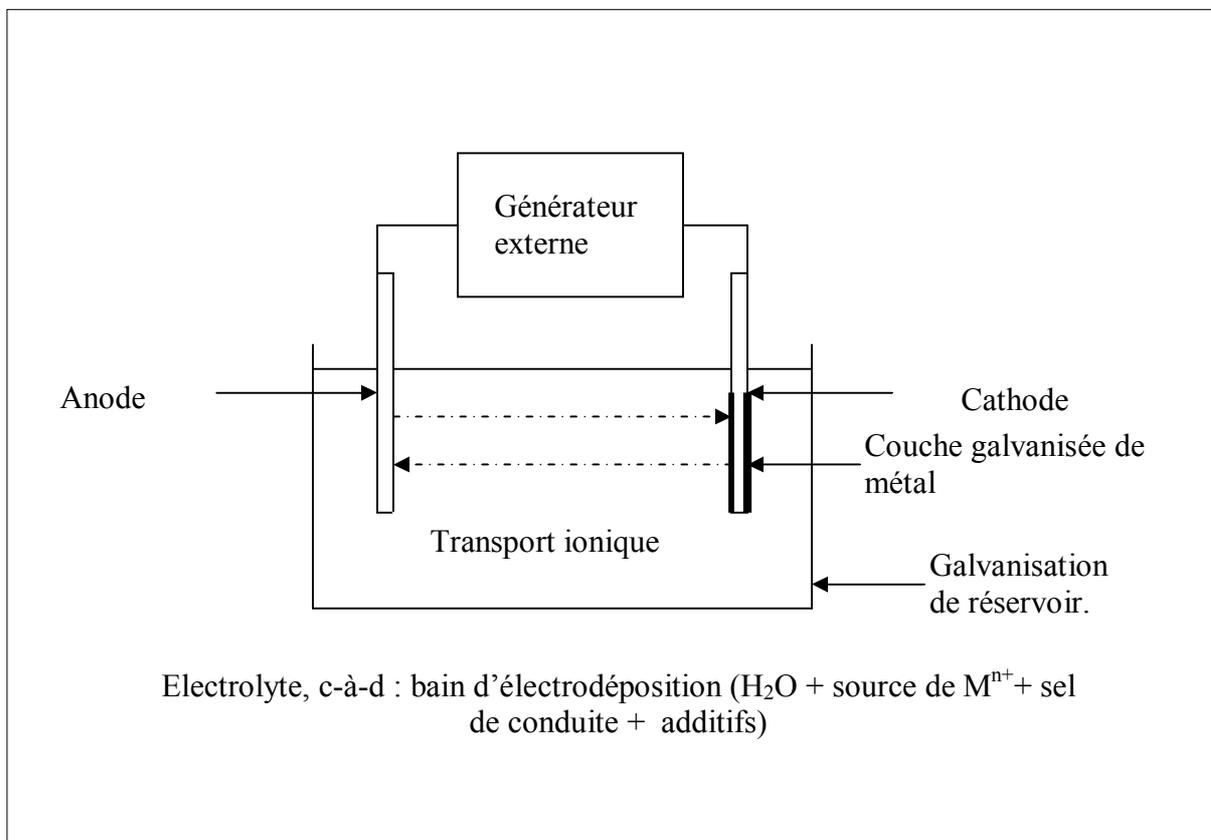


Fig (III.2) Schéma d'une cellule électrolytique [21].

### **III.3. ELECTRODEPOSITION DE NICKEL PUR**

#### **III.3.1. Caractéristiques du nickel**

##### **III.3.1.1. Introduction**

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) [22].

##### **III.3.1.2. 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). Les principales constantes physiques utiles sont reportés dans le tableau suivant[22] :

Tableau (III.1) Constantes physiques du nickel

Symbole.....	Ni
Masse atomique.....(u)	58,71
Masse volumique.....(g/cm <sup>3</sup> )	8.907
Température de fusion.....(C°)	1453
Coefficient de dilatation.....(K <sup>-1</sup> )	12,8.10 <sup>6</sup> à 20 °C
Conductivité thermique..... (w.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	94 à 0 °C
Résistivité électrique .....(μΩ.cm)	7,2 à 20 °C .
Résistance à la rupture Rm.....(M Pa)	350
Limite d'élasticité Re.....(M Pa)	150
Allongement A.....(%)	30 à 40
Dureté.....(HV)	150
Température de curie.....(°C)	359
Cristallisation.....	cubique à faces centrées
Champ coercitif H <sub>c</sub> (1) .....(A/m)	280 à 480
(Fer).....(A/m)	50 à 80
Alimentation à surtension (1).....(T)	0,61
(Fer).....(T)	2,61

### III.3.1.3. Propriétés électrochimiques

Le nickel présente le degré d'oxydation +II et exceptionnellement +IV. Métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde NiO qui le passive, alors que l'eau pure est sans action sur lui.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni<sup>2+</sup> (-0,25 V/EHN) le rend plus noble que le fer (-0,44 V), juste au dessus du cobalt (-0,28 V). Mais du fait de la forte irréversibilité de la réaction  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$  et une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel (=1), le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieux alcalin, neutre ou même légèrement acide) en absence d'oxydant et de complexant.

Sur le domaine pH = 2 à pH = 5, domaine de travail des électrolytes de nickelage et aux concentrations généralement utilisées [23], ces deux réactions se produisent quasiment simultanément (en théorie jusqu'à pH voisin de 4, le dégagement d'hydrogène se produit avant le dépôt de nickel).

Les acides sulfurique et chlorhydrique dilués ne corrodent que lentement le nickel au contraire des acides phosphorique et nitrique où l'attaque est accentuée.

Toute fois la passivation est aisée en phase anodique (solution non chlorurée) ou en présence de certains oxydants.

Le nickel peut former de nombreux complexes, par ordre de stabilité croissante : chlorurés, aminés, oxaliques, cyanurés [22].

### III.4. ELECTROLYTES DE NICKEL

#### III.4.1. Introduction

Les revêtements métalliques constituent l'un des moyens de la protection anti-corrosion. Plusieurs possibilités sont offertes pour les réaliser, parmi lesquelles la voie électrochimique à partir d'une phase aqueuse, sous ses deux variantes essentielles :

- l'électrolyte pour élaborer les revêtements électrolytiques,
- le dépôt chimique.

Dans les deux cas, on cherche à provoquer une réaction de réduction.

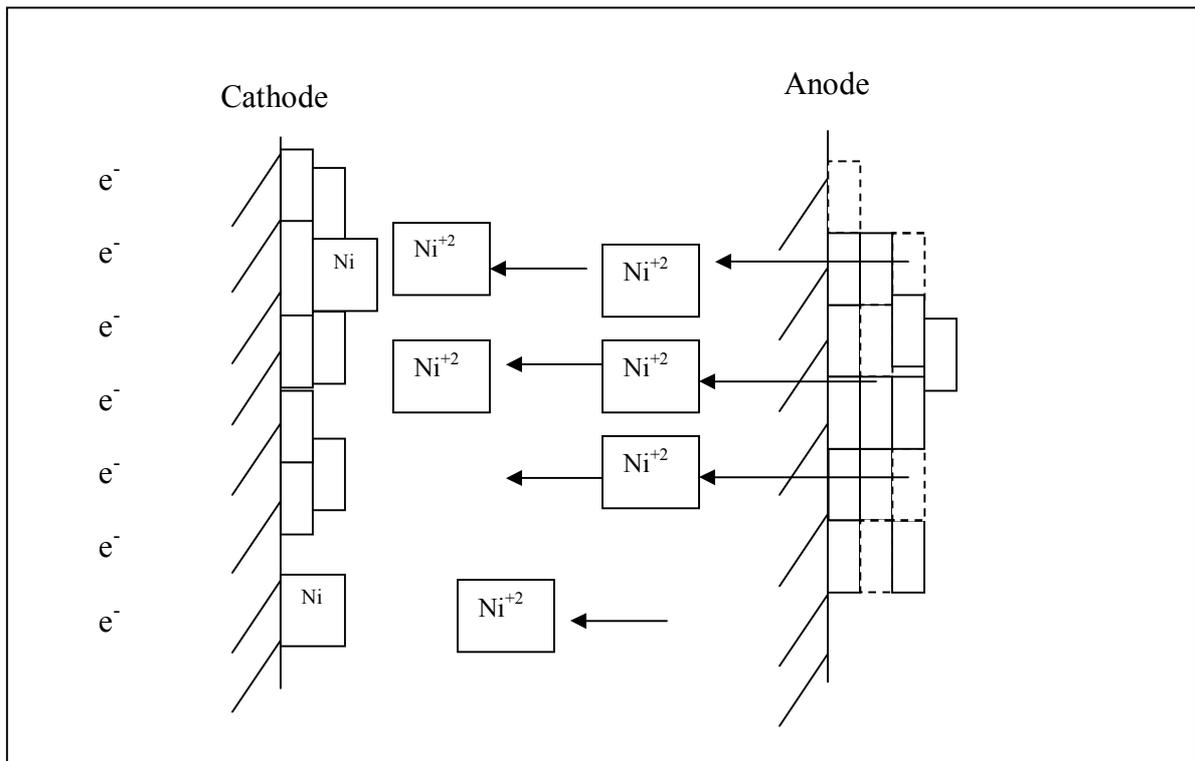
- Au plan le plus général, cette réaction s'écrit :  $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$  où  $M^{n+}$  est un cation métallique, ainsi dans notre cas nous allons obtenir des dépôts par voie électrolytique[13].

Les dépôts de nickel s'effectuent à partir des solutions de sels simples : sulfate, chlorure, sulfamate. Ces dépôts peuvent être mats ou brillants, durs ou tendres, ductiles ou tendus.

De nombreux additifs, souvent brevetés, apportent une incomparable flexibilité au procédé [5].

Le procédé de dépôt électrolytique, le caractère et les propriétés du dépôt dépendent en grande partie de la nature de l'anion du sel utilisé comme électrolyte. Ces effets sont liés au changement de l'activité du cation du métal déposé (le pôle négatif) de la formation des complexes entre le cation et l'anion utilisés [24].

Les bains d'électrodépositions utilisés par la préparation des différentes compositions anioniques avec une concentration optimale de la composition du bain seront utilisés pour réussir la déposition de la poudre du nickel à partir de bain de sulfate [25].



**Fig. (III.3) Le procédé de dépôt électrolytique (nickel pur) [36]**

#### III.4.2 Electrolyte au sulfate de nickel

Cet électrolyte[22] a servi et sert encore de bases à la plupart des bains industriels modernes semi-brillant et brillantes, il est beaucoup plus connu sous l'appellation de bain de watts et couvre une gamme de concentrations variant selon le tableau (III-2) [22].

Tableau (III-2) Composition des électrolytes au sulfate de nickel

Constituant	Gamme de teneur g/l	Teneur moyenne g/l
Sulfate de nickel $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	150 à 400	260
Chlorure de nickel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20 à 80	40
ou équivalent en NaCl	10 à 40	10 à 40
Acide borique $H_3BO_3$	15 à 60	40
pH	3 à 5	4

La source principale d'ions  $\text{Ni}^{++}$  est constituée par le sulfate de nickel. Son coût relativement modéré, sa stabilité tant à l'anode qu'à la cathode, sa bonne solubilité (570 g/l à 50 °C) favorise son usage industriel. Un accroissement de la teneur en  $\text{Ni}^{++}$  permet de plus hautes densités de courant et une meilleure conductivité de l'électrolyte, alors que sa diminution provoque une chute du rendement cathodique.

La fonction du chlorure de nickel est de favoriser la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Il accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique. Ces effets s'accroissent avec la teneur en chlorure.

L'acide borique faiblement ionisé :



agit comme un tampon dans les électrolytes de nickelage. Il agit en régulant le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde de nickel ; son effet est maximal autour de pH  $4 \pm 1$ .

Une variante du bain de watts est l'électrolyte tout sulfate de composition et de condition de fonctionnement :

Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ .....	240 à 300 g/l.
Sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	0 à 20g/l.
Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....	30 à 40 g/l.
pH.....	3 à 5.
Densité de courant cathodique (selon l'agitation) .....	2 à 10A/dm <sup>2</sup> .
Température.....	35 à 50 °C.

Ce procédé permet de travailler avec des anodes insolubles en plomb pour le nickelage interne de pièces creuses par exemple.

### III.4.3 Electrolytes à fortes teneurs en chlorure

L'amélioration de la conductivité, du pouvoir de répartition et des rendements apportés par les ions chlorures sont caractéristiques de ce type d'électrolytes. De plus, dans le cas d'agitation, la densité de courant limite de dépôt est plus haut qu'avec un électrolyte au sulfate[22].

Tableau (III-3) Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes à fortes teneurs en chlorure.

Type de bain		Mixte chlorure/sulfate	Tout chlorure	Chlorure acétate
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	g/l	200	300	135
Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	g/l	80 à 100		
Acétate de nickel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	g/l			105
Acide borique	g/l	40	30	
pH		3 à 3,5	2,0	4,5 à 4,9
Température	(°C)	60	60	30 à 50
Densité de courant cathodique	A/dm <sup>2</sup>	2 à 10	2,5 à 13	2 à 10
Rapport surfacique anode /cathode		1/1 à 2/1		

#### III.4.4 Electrolytes au sulfamate de nickel

Les bains constitués avec ces sels  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$  hautement solubles permettent de hautes vitesses de nickelage et se caractérisent par une relative simplicité de maintenance et des dépôts de nickel peut tendus, ductiles et de bonne résistance (propriétés indispensables pour des dépôts épais à haute caractéristiques mécaniques).

Ce type d'électrolytes fonctionne de manière similaire à celui au sulfate avec l'acide borique comme tampon et éventuellement du chlorure ou du bromure pour favoriser la dissolution anodique[22].

De nombreuses variantes de formulation existent selon les performances recherchées.

Tableau (III-4) Composition des électrolytes au sulfamate de nickel

Type de bain	Sans Chlorure	Au chlorure	Haute vitesse
Sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....g/l.	450	270 à 330	600 à 780
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....g/l		30 à 45	6 à 18
Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....g/l	30	30 à 45	36 à 48
pH.....	3 à 5	3,5 à 4,2	4,0
Température ..... °C	40 à 60	25 à 70	60 à 70
Densité de courant cathodique .....(A/dm <sup>2</sup> )	15 à 32	2 à 15	5 à 85
Rapport surfacique anode /cathode	1,5 /1 à 3/1 selon agitation et densité de courant.		
Agitation et filtration	indispensables		

#### \*Autres électrolytes de nickelage

Certaines formulations ont été développées pour répondre à des applications particulières, mais les fonctions des constituants de base (sulfate de nickel et acide borique) restent les mêmes[22].

#### III.4.5. Nickelage au tonneau

Les bains de watts et au chlorure conviennent tout à fait pour ce type d'application, pourvu que la conductivité soit suffisante pour assurer un nickelage correct sur l'ensemble des pièces en rotation et compenser la résistance que constitue la paroi du tonneau perforé.

Dans certains cas difficiles (pièces très compactes ou tonneau à faible perforation), on ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium ou le sulfate de sodium, améliorant la conductivité du bain[22].

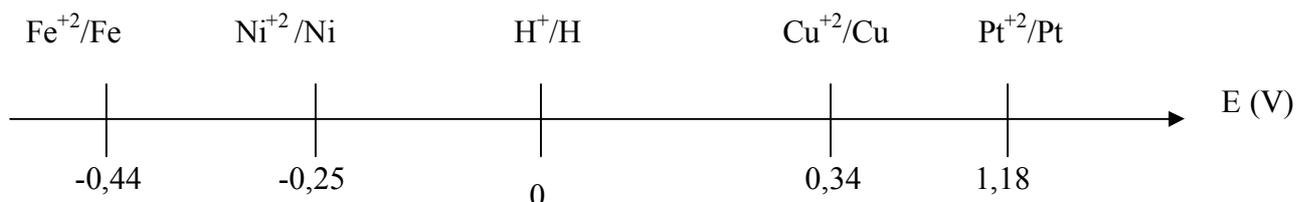
#### III.4.6. Nickelage dur

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° [22].

### III.4.7. Nickelage noir

Ce procédé est largement tombé en désuétude depuis qu'est apparu le chromage noir, plus aisément contrôlable et qui donne un revêtement plus noir et de meilleure tenue au frottement et à la corrosion [22].

### III. 5. RELATION DE NERNEST



**Fig. (III.4) Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène.**

L'échelle des potentiels représentés sur la fig. (III-4) 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 le potentiel 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[26] :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)} \quad (III.1)$$

$E_0$ : potentiel standard pris dans les conditions standard (donné par les tables).

$F$  : Constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>).

$n$  : nombre d'électron mis en jeu.

$R$  : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>).

$T$  : 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. (III.5).

Le supplément de tension  $\eta$  s'appelle surtension.

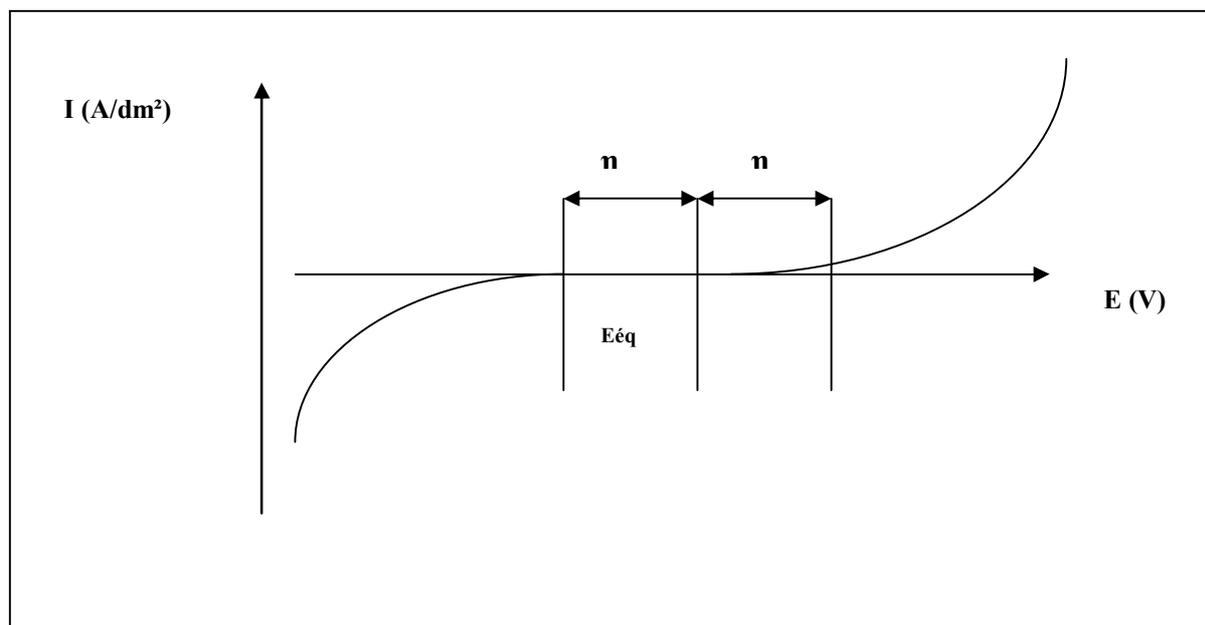


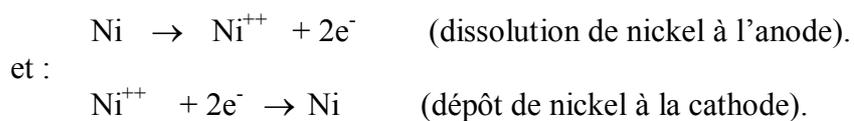
Fig. (III.5) Courbe de polarisation[26].

### III.6. PRINCIPE

#### III.6.1. 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 :



Réactions liées quantitatives par la loi de Faraday qui donne une équivalence de 1,095g de nickel par  $0,205 \mu m / min$  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 [22].

### III.6.2. Réaction électrochimique

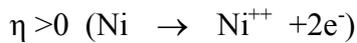
Pour réaliser une réaction électrochimique, il faut placer le couple  $M^{n+}/M$  en dehors de sa situation d'équilibre. Ainsi, le polariser, afin de modifier la valeur de  $E_{eq}$ .

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

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[13].



### III.7. MECANISME DE FORMATION DES DEPOTS COMPOSITES

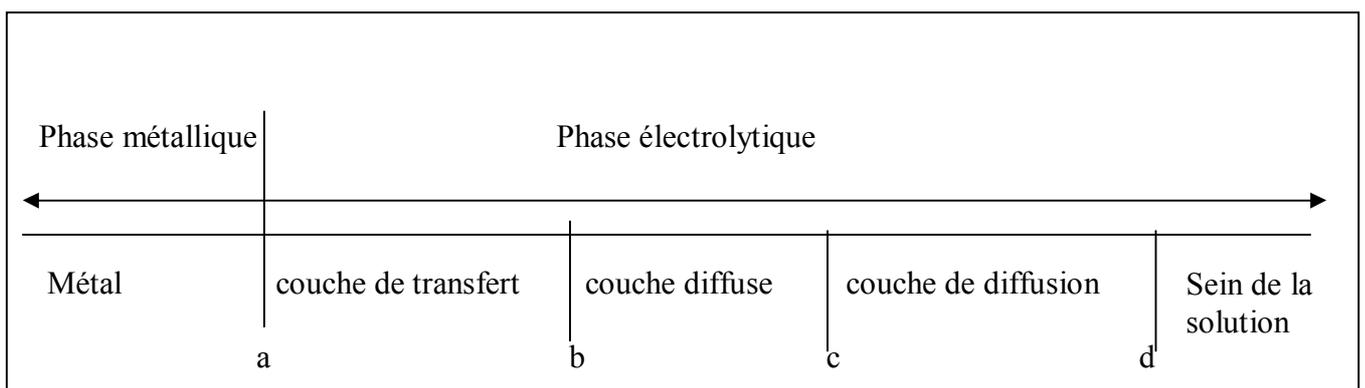
La région interphase métal-solution peut se représenter selon le schéma de la figure (III.6) [22].

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. (III.6) 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 codéposition 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.

### **III.7.1. Transport de masse**

Le transport de masse peut se faire suivant trois modes : migration, convection et diffusion[27].

#### **III.7.1.1. Migration**

Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique ; le déplacement des particules chargées sous l'influence de ce champ s'appelle la migration. Ce mode de transport n'affecte que les espèces ioniques contrairement aux deux précédents modes qui affectent toutes les espèces présentes dans la solution

#### **III.7.1.2. Convection**

C'est le mouvement des espèces sous l'influence d'un gradient de force comme l'agitation mécanique ou la température. L'agitation de la solution peut être réalisée soit par l'électrode elle-même : cas d'une électrode à disque tournant ou par un barreau magnétique.

#### **III.7.1.3. Diffusion**

C'est le déplacement d'une espèce sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique, un gradient de concentration par exemple. En effet, les réactions électrochimiques induisent des

variations de concentration au voisinage des électrodes à cause de l'appauvrissement de la solution au niveau de l'interface électrode/électrolyte où les espèces en solution se cristallisent pour former la phase solide.

La diffusion réapprovisionne l'interface en espèces électroactives et permet la poursuite de l'électrolyse.

### III.7.2. Transfert de charge et intégration au réseau cristallin

- **Théories actuelles**

Les théories actuelles sur la formation des dépôts confirment le processus dit de neutralisation. En effet, il a été remarqué que le centre de l'ion positif se trouve lors de cette réaction situé à plusieurs angströms du réseau cristallin. Au cours du transfert de charge, il ne se formerait pas d'atomes proprement dits.

En fait, on schématise le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution comme suit :



M ne représente peut-être pas un atome, on le désigne sous le nom d'adion, par abréviation d'ion adsorbé.

Après sa formation sur un site plan, l'adion diffuse vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer ; l'imperfection peut être une dislocation du métal ou une maille incomplète du cristal. L'anion migre pour chercher sa position la plus stable.

En résumé, les anciennes théories admettent que le transfert de charges et la cristallisation s'accomplissent simultanément : l'ion se décharge sur une imperfection du métal. Les théories actuelles admettent deux réactions séparées : transfert et cristallisation, l'ion se décharge en n'importe quel point d'une surface et diffuse vers un point privilégié pour s'intégrer au réseau cristallin[28].

### III.8. 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[22].

### III.9. CARACTERISTIQUES DU METAL DEPOSE ELECTRIQUEMENT

Le phénomène d'électrocristallisation n'est pas encore bien compris : de nombreuses recherches sont en cours sur ce sujet, en particulier pour expliquer le faciès du métal en cours de croissance. Cependant, il est certain que le dépôt électrolytique se fait à partir de germes naissant sur certains points de la cathode.

Assez souvent, ces germes sont peu nombreux et vont se développer perpendiculairement à la surface de la cathode, car les filets de courant se dirigent de préférence vers eux car la distance anode – cathode est plus courte. Comme l'anode et la cathode sont toujours proches à quelques centimètres pour diminuer la résistance du bain, dans ces conditions on peut avoir un court-circuit. Les cristaux ont la forme de dendrites : le plus souvent ils se détachent assez facilement de la cathode.

Dans la plupart des cas, un dépôt compact micro-cristallin est désiré. Il faut que les germes se multiplient à la surface de la cathode, en évitant le développement préférentiel de quelques dendrites. C'est une question de composition de l'électrolyte (nature et concentration des sels, pH, ...) de température, de densité de courant, d'agitation du bain.

C'est là, la deuxième raison qui nécessite l'ajustement et le maintien du bain à une composition bien déterminé. Les perturbations de composition et hétérogénéité du bain proviennent :

- De l'augmentation de la concentration en impuretés dans le cas d'électrolyse à anode soluble ;
- De l'abaissement de la concentration en ions utiles dans le cas d'électrolyse d'une solution et évolution du pH quand il ya formation d'hydrogène ;
- De l'hétérogénéité due à l'appauvrissement cathodique et anodique, à l'apport d'eau par les ions hydratés tant à l'anode qu'à la cathode ;
- De la disparition de certains adjuvants du fait de leur électrolyse (sels d'ammonium par exemple) [1].

### **III.10. FACTEURS D'UN DEPOT ELECTROLYTIQUE**

#### **III.10.1. 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 [20].

#### **III.10.2. 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[29].

#### **III.10.3. 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 [9,30].

#### **III.10.4. 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 [31].

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.

### III.10.5. 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 [32].

### III.10.6. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [33].

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  $\text{AgNO}_3$ ) 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.

### III.10.7. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, 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[32].

### III.10.8. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épitactiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie[32].

### III.11. METHODE COULOMETRIQUE (DISSOLUTION ANODIQUE)

#### III.11.1. 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 :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (\text{III.2})$$

avec  $m = \rho \cdot s \cdot e$  ,  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) masse volumique

$s$  (cm<sup>2</sup>) 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[34] :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{s} \cdot t \quad (\text{III.3})$$

$M$ ,  $n$ ,  $\rho$  sont des paramètres qui dépendent du matériau.

### III.12. 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.

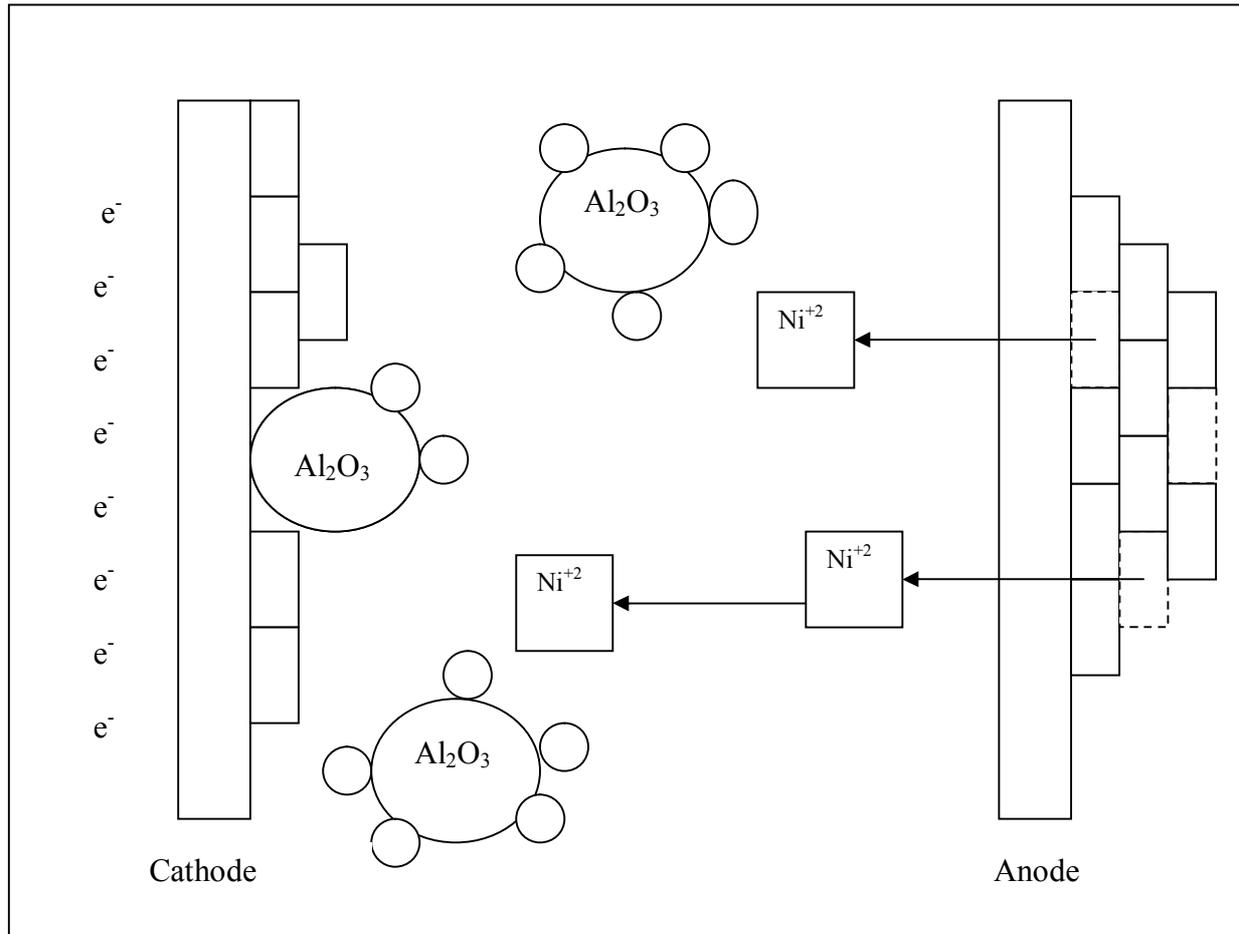
Une telle codéposition est par exemple la codéposition de complexes de cobalt dans des dépôts électrolytiques d'or. Ceci a permis le développement de dépôts qui possèdent une excellente résistance à l'usure.

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 tels que l'alumine et la silice, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium et ainsi que des polymères.

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[35,36,37].

Le mécanisme du dépôt composite est représenté d'une façon schématisée dans la Fig. (III. 7).



**Fig. (III.7) Le procédé de codéposition électrolytique Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [36]**

### III.13. DEPOTS COMPOSITES METAL-PARTICULES

Des dépôts réalisés en régime électrodéposés en présence de particules minérales (oxydes, carbures...) ou organiques (téflon, PFTE...) en suspension dans l'électrolyte, confirment l'amélioration structurale des couches obtenues.

### III.14. DEPOTS COMPOSITES EN PRESENCE D'ADDITIFS ORGANIQUES

Les dépôts électrolytiques de nickel obtenus avec les bains décrits ci-avant sont normalement mats et, pour obtenir une finition brillante, doivent être polis mécaniquement. Les additifs incorporés aux solutions de nickelage pour produire des dépôts brillants se distinguent selon leur fonction : relaxation de contraintes (additifs I), brillance ou affineur de cristallisation (additifs II), nivelant, mouillabilité[22].

➤ **Remarque**

Les propriétés et la structure du nickel déposé dépendent de l'électrolyte et des agents d'addition, qui modifient largement la cristallisation et donc la finesse du grain, la brillance ou la porosité du dépôt [38].

### III.15. CONCLUSION

Dans la littérature, on utilise des poudres de combinaison très résistantes qui améliorent la résistance à l'usure des dépôts métalliques. La combinaison Ni-  $Al_2O_3$  offre des avantages particuliers par rapport aux autres combinaisons, car un tel revêtement de dispersion est réalisé à faible prix de revient et la capacité de produire un dépôt d'une taille de grain très petite par électrodéposition [39]. Aussi, elle permet l'obtention d'une amélioration importante des propriétés mécaniques du revêtement de nickel car le nickel s'oxyde difficilement et il est protégé par une couche mince et il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée, l'eau de ville et même l'eau de mer.

Dans notre travail, on parlera de la fabrication des couches de type Ni- $Al_2O_3$  par déposition électrochimique où les particules  $Al_2O_3$  sont de diamètre de quelques micromètres dispersés dans la matrice de nickel. Ces particules forment alors une suspension stable et bien dispersée dans la solution.