

République Algérienne Démocratique et Populaire



**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique**



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA

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

Département des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Thèse

Pour obtenir

Le diplôme de Doctorat en Physique

Option : **Physique des Couches Minces**

Par

Amer MEKKAOUI

Thème

**ELECTRODEPOSITION ET CARACTERISATION DES COUCHES
MINCES NANOSTRUCTUREES A BASE D'OXYDES**

Soutenue le: 21 / 11 / 2018 devant le jury:

Pr. Abdelouahad CHALA	Professeur	Université de Biskra	Président
Dr. Chahinez SIAD	MC-A	Université de Biskra	Rapporteur
Pr. Boubakeur BENHAOUA	Professeur	Université d'El-Oued	Examineur
Pr. Hachemi BEN TEMAM	Professeur	Université de Biskra	Examineur

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé au sein de laboratoire de Physique des couches minces et applications à Université de Biskra.

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu le Tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce travail.

En premier, je voudrais remercier ma famille pour tout le soutien apporté pendant ces années et jusqu'ici. En second, je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse.

*Je tiens à remercier particulièrement Madame **Siad Chahinez**, Maître de conférence à l'université de Biskra, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour la qualité de son encadrement, pour m'avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il ma apporté, son soutien constant et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ces mois. Grace à vous j'ai beaucoup appris.*

*Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur **Chala Abdelouahed**, Professeur à l'université de Biskra, de m'avoir faire l'honneur de présider le jury. Je l'en remercie très sincèrement.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Ben Haoua Boubaker**, Professeur à l'université d'El-oued, pour sa réception dans son laboratoire et aussi d'avoir accepté d'être examinateur de mon travail.*

*Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur **Ben Temam Hachemi**, Professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepté d'être examinateur de mon manuscrit.*

Je remercie sincèrement tous mes collègues du Laboratoire de Physique des couches minces et applications et je remercie évidemment toutes mes amies qui m'ont

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

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Fig. (I.1)	Corrosion de fer en milieux aqueux .	5
Fig. (I.2)	Les différents types d'étape d'une réaction électrochimique .	8
Fig. (I.3)	Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).	11
Fig. (I.4)	Courbe $\log I = f(E)$ et droites de Tafel .	12
Fig. (I.5)	Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).	13
Fig. (I.6)	Courbe de polarisation anodique idéalisé de nickel pur dans des solution de sulfate de nickel sans chlorure .	15
Fig. (I.7)	La corrosion uniforme .	18
Fig. (I.8)	Corrosion par piqûres .	19
Fig. (I.9)	La corrosion intergranulaire .	19
Fig. (I.10)	Corrosion sous contrainte.	20
Fig. (I.11)	Corrosion par crevasses.	21
Fig. (I.12)	Revêtement anodique (cas du zinc sur acier).	24
Fig. (I.13)	Revêtement cathodique (cas du nickel sur l'acier) .	24
Fig. (I.14)	Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse .	26
Fig. (I.15)	Courbe de polarisation .	27
Fig. (I.16)	Interphase métal-solution .	30
Fig. (I.17)	Illustration des différentes étapes du transfert de charge .	31
Fig. (I.18)	Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène .	34
Fig. (I.19)	Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 °C .	34
Fig. (I.20)	Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel) .	36
Fig. (I.21)	Le procédé de codéposition électrolytique NI/ TiO ₂ .	43
Fig. (II.1)	Dispositif d'électrodéposition .	54
Fig. (II.2)	Famille de plans cristallins en condition de Bragg .	55
Fig. (II.3)	Principe d'une diffraction à deux cercles .	56
Fig. (II.4)	Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X .	56

Fig. (II.5)	Vue schématique du microscope électronique à balayage .	58
Fig. (II.6)	Mesure directe de l'épaisseur d'un dépôt de nickel à partir l'image obtenue par MEB.	58
Fig. (II.7)	La forme de pénétrateur .	59
Fig. (II.8)	La forme de l'empreinte .	59
Fig. (II.9)	Dispositif expérimental du test de polarisation.	60
Fig. (II.10)	Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement.	60
Fig. (III.1)	Spectres de diffraction des rayons X des revêtements de nickel en différentes concentrations de TiO ₂ .	65
Fig. (III.2)	Variation de la taille des grains en fonction de la concentration de TiO ₂ .	67
Fig. (III.3)	Morphologie d'un dépôt électrolytique à un grandissement 2000 fois de a : Ni pur ;b : Ni+15g/l TiO ₂ ;c : Ni+20g/l TiO ₂ ; d : Ni+25g/l TiO ₂ .	68
Fig. (III.4)	Spèctre d'EDS du dépôt de Nickel contenant 15 g/l TiO ₂ .	69
Fig. (III.5)	Spèctre d'EDS du dépôt de Nickel contenant 20 g/l TiO ₂ .	70
Fig. (III.6)	Spèctre d'EDS du dépôt de Nickel contenant 25 g/l TiO ₂ .	70
Fig. (III.7)	Variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de TiO ₂ .	72
Fig. (III.8)	Variation de la masse de TiO ₂ dans le dépôt en fonction de la concentration de TiO ₂ .	73
Fig. (III.9)	Variation de la micro dureté des dépôts composites électro déposés en fonction de la concentration de particules solides.	74
Fig.(III.10)	Courbes de polarisations en milieu 3.5 Na Cl des dépôts : (a) Contre Ni Pur ; (b) Pour Ni + 5 g/l TiO ₂ ; (c) Pour Ni + 10 g/l TiO ₂ ; (d) Pour Ni +15 g/l TiO ₂ ; (e) Pour Ni + 20 g/l TiO ₂ ; (f) Pour Ni +25 g/l TiO ₂ .	75
Fig. (III.11)	Courbes de polarisations en milieu 3.5 Na Cl des dépôts à l'échelle semi logarithmique et avec l'extrapolation des droites de Tafel : (a) Pour Ni Pur ; (b) Pour Ni + 5 g/l TiO ₂ ; (c) Pour Ni +10 g/l TiO ₂ ;(d) Pour Ni +15 g/l TiO ₂ ; (e) Pour Ni +20 g/l TiO ₂ ; (f) Pour Ni +25 g/l TiO ₂ .	76

Fig.(III.12)	Courbe de polarisation des revêtements de Ni + TiO ₂ ,échelle semi logarithmique .	77
Fig.(III.13)	Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de TiO ₂ .	78
Fig.(III.14)	Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de TiO ₂ .	79
Fig.(III.15)	Variation de la perte de masse en fonction de la concentration de TiO ₂ .	81
Fig.(III.16)	Variation du taux de corrosion en fonction de la concentration de TiO ₂ .	81
Fig.(III.17)	Courbe de polarisation (courant / tension) en milieu NaCl 3.5% :(a) : pour ph=4, (b) : pour ph=6, (c) et pour ph=8 .	83
Fig.(III.18)	Représentation de Tafel de la courbe de polarisation en milieu NaCl 3.5% :(a) : pour ph=4, (b) : pour ph=6, (c) : pour ph=8 et (d) : pour ph=4, 6, 8 .	84
Fig.(III.19)	Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de PH .	84
Fig.(III.20)	Variation de la résistance de polarisation en fonction de la PH.	85
Fig.(IV.1)	Effet de la fréquence sur la structure de phase des revêtements composites Ni-TiO ₂ produits à densité de courant de crête constante (4 A/dm ²) et rapports cycliques (50%).	88
Fig. (IV.2)	Variation de la taille des grains en fonction du fréquence .	90
Fig. (IV.3)	Morphologie d'un dépôt électrolytique à un agrandissement 2000 fois de a : F = 1 Hz ; b : F = 10 Hz ; c : F = 100 Hz ; d : DC .	90
Fig. (IV.4)	Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO ₂ (1 Hz) .	91
Fig. (IV.5)	Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO ₂ (10 Hz) .	92
Fig. (IV.6)	Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO ₂ (100 Hz) .	92
Fig. (IV.7)	Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO ₂ (DC) .	92
Fig. (IV.8)	Effet de la fréquence sur (a) la microdureté des revêtements composites et (b) le pourcentage volumique de particules de TiO ₂ codéposées, à une densité de courant de crête constante de 4 A/dm ² et un rapport cyclique de 50%.	93

Fig. (IV. 9)	Courbes de polarisations en milieu 3.5 Na Cl des dépôts à l'échelle semi logarithmique et avec l'extrapolation des droites de Tafel : (a) Pour F=1Hz ; (b) Pour F=10Hz; (c) Pour F=100 Hz ;(d) Pour courant direct (DC) .	95
Fig.(IV.10)	Courbe de polarisation des revêtements à l'échelle semi logarithmique.	96
Fig.(IV.11)	Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la fréquence .	97
Fig.(IV.12)	Variation de la résistance de polarisation en fonction de la fréquence .	98
Fig.(IV.13)	Variation de la perte de masse en fonction de la fréquence .	100
Fig.(IV.14)	Variation de le taux de corrosion en fonction de la fréquence .	100
Fig. (IV.15)	Effet du cycle de fonctionnement sur la structure de phase des revêtements composites Ni-TiO ₂ produits à densité de courant de crête constante (4 A/dm ²) et fréquence (10 Hz).	102
Fig. (IV.16)	Variation de la taille des grains en fonction du rapport cyclique .	103
Fig. (IV.17)	Morphologie d'un dépôt électrolytique à un grandissement 2000 fois de a : Ni-TiO ₂ (25 %);b : Ni-TiO ₂ (50 %) ;c : Ni-TiO ₂ (75 %); d : Ni-TiO ₂ (DC).	104
Fig. (IV.18)	Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO ₂ (25 %).	105
Fig. (IV.19)	Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO ₂ (50 %).	105
Fig. (IV.20)	Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO ₂ (75 %) .	106
Fig. (IV.21)	Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO ₂ (DC) .	106
Fig. (IV.22)	Effet du rapport cyclique sur (a) la microdureté des revêtements composites et (b) le pourcentage volumique de particules de TiO ₂ déposées, à une densité de courant de crête constante de 4A/dm ² et une fréquence de 10 Hz.	107
Fig. (IV.23)	Courbes de polarisations en milieu 3.5 Na Cl des dépôts à l'échelle semi logarithmique et avec l'extrapolation des droites de Tafel : (a) Pour RC = 25 % ; (b) Pour RC = 50 % ; (c) Pour RC = 75 % ; (d) Pour courant direct (DC) .	108
Fig.(IV.24)	Courbe de polarisation des revêtements de échelle semi	109

logarithmique .

Fig.(IV.25)	Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction du rapport cyclique (RC) .	109
Fig.(IV.26)	Variation de la résistance de polarisation en fonction de le rapport cyclique (RC).	110
Fig.(IV.27)	Variation de la perte de masse en fonction du rapport cyclique (RC) .	111
Fig.(IV.28)	Variation du taux de corrosion en fonction du rapport cyclique (RC) .	112

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau(I.1)	Potentiel standard d'électrode E_0 par rapport à l'électrode d'hydrogène pour quelques métaux à 25 C°.	7
Tableau(I.2)	Les différentes propriétés de nickel .	33
Tableau(I.3)	Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfate.	37
Tableau(I.4)	Les compositions chimiques de bains de nickelage au chlorure.	38
Tableau(I.5)	Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfamate.	39
Tableau(I.6)	Les compositions chimiques de bains de nickelage au tonneau.	39
Tableau(I.7)	Les compositions chimiques de bains de nickelage noir.	40
Tableau(II.1)	La composition chimique du substrat utilisé.	51
Tableau(II.2)	Les différentes propriétés de TiO_2 .	51
Tableau (II.3)	Composition du bain de nickelage pur.	53
Tableau (III.1)	Les orientations en différentes concentrations de TiO_2 .	66
Tableau (III.2)	Epaisseur en différentes concentrations de TiO_2 .	71
Tableau (III.3)	La masse de TiO_2 dans le dépôt pour différentes concentrations de TiO_2 .	72
Tableau (III.4)	La microdureté pour différentes concentrations de TiO_2 .	73
Tableau (III.5)	Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation .	77
Tableau (III.6)	Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 20 jours .	80
Tableau (III.7)	Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 30 jours .	80
Tableau (III.8)	Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation .	84
Tableau (IV.1)	les conditions expérimentales.	87
Tableau (IV.2)	Les orientations pour différentes fréquences .	88

Tableau (IV.3)	Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation.	96
Tableau (IV.4)	Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 20 jours .	99
Tableau (IV.5)	Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 30 jours .	99
Tableau (IV.6)	Les orientations en différentes rapport cyclique .	102
Tableau (IV.7)	Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation .	107
Tableau (IV.8)	Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 20 jours .	110
Tableau (IV.9)	Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 30 jours .	110

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

Les aciers trouvent une large application dans de nombreux secteurs industriels grâce à leurs propriétés variées. Pour protéger la surface de l'acier, plusieurs méthodes protectrices existent, les plus importants sont l'utilisation des dépôts métalliques comme Ni, Zn et Cu... [1]. Il se trouve que pour de tels dépôts, le procédé électrolytique présente plusieurs avantages : contrôle précis de l'épaisseur, contrôle de la vitesse de dépôt, dépôt réalisable à la température ambiante et dispositif disponible et simple [2].

La codéposition, par voie électrochimique, de particules fines dans une matrice métallique a fait l'objet de recherches intenses durant ces dernières années [3]. La présence de ces particules comme les oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), les carbures (SiC , TiC) et les nitrures (Si_3N_4) [4] modifient la structure et la composition du revêtement en lui conférant, à la carte, de nouvelles propriétés et fonctionnalités. La matrice métallique peut ainsi voir sa dureté, sa résistance à la corrosion et encore bien d'autres propriétés augmentées par le choix adéquat des particules incluses [3]. 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, les textiles et l'alimentation et encore l'industrie pétrolière.

Les dépôts électrolytiques de nickel, réalisés par électrolyse de solutions aqueuses de différents types de sels suivant l'application envisagée et les caractéristiques des dépôts que l'on cherche à produire, représentent une activité industrielle importante : la consommation de nickel électrolytique est largement supérieure à la consommation des autres métaux classiquement utilisés industriellement pour les autres types de revêtements électrolytiques tels que le cuivre, le chrome, le zinc...etc.

Le dépôt de nickel combiné avec un dépôt de chrome est le revêtement de surface le plus courant pour conserver un aspect décoratif aux pièces revêtues. Depuis le développement des bains de nickelage brillant, le nickel est également très utilisé directement sans opération mécanique de polissage en sous-couche associé avec le chrome pour des applications variées: ameublement, plomberie, décoration, automobile, articles de sport ...etc. [5].

Le besoin d'améliorer les revêtements du Nickel pur pour une meilleure résistance à la corrosion, a permis le développement des dépôts électrolytiques composites, par l'incorporation de particules solides, dans la structure du nickel, tel que le matériau à base de titane qui offre une haute solidité [6] et une bonne résistance à la corrosion, et aussi l'oxyde de Titane (TiO_2) qui est un composé dur, stable chimiquement et peu chère [7].

Dans ce contexte, l'étude présente a eu comme objectif, la préparation et la caractérisation des dépôts composites Ni- TiO_2 sur un support d'acier doux, en utilisant un bain de nickelage acide dans lequel ont été introduites en suspension les particules de TiO_2 avec différentes concentrations ; différents pH avec deux modes de courants continus: direct et pulsé .

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 direct ou 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].

La thèse est structurée en quatre chapitres, débutée par une introduction générale et clôturée 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 et quatrième chapitre, une synthèse des couches sera élaborée ainsi que les différents résultats obtenus et leurs interprétations seront présentés.

CHAPITRE I
GENERALITE SUR LA
CORROSION ET
L'ELECTRODEPOSITION

Introduction

Dans ce chapitre on exposera premièrement des généralités sur la corrosion et quelques moyens de protection des métaux. Et à la deuxième partie de ce chapitre on parlera à l'électrodéposition (cinétique d'électrodéposition ; les différentes lois et relations de cette technique ;...) et plus spécifiquement sur l'électrodéposition du nickel et la codéposition qui est l'objectif de notre travail.

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

I.1. Définition

La corrosion désigne l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. La corrosion représente donc tout processus de dégradation des matériaux métalliques, ou de leurs propriétés, par suite d'une réaction avec le milieu environnant. En effet, les métaux ou leurs alliages ne sont en général pas stables thermodynamiquement dans leur environnement (eau de mer par exemple) et tendent plus ou moins à retourner à l'état d'oxydes ou d'autres composés, métaux précieux mis à part. Il s'agit donc d'un phénomène naturel [8].

La corrosion d'un métal correspond à une oxydation de ce métal qui le transforme en ions. Les ions ainsi formés peuvent se retrouver dans des solides ioniques (cas de la corrosion sèche) ou en solution (cas de la corrosion en milieu humide ou aqueux) [9]. Les propriétés physiques et chimiques de ces produits sont importantes, car elles influencent ensuite la vitesse de la corrosion [10].

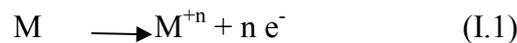
D'une façon générale, les différents phénomènes de corrosion 'mécanique humide' qui se traduisent par une grande diversité de formes d'attaque, sont tous d'origine électrochimique. Cela signifie que la corrosion est le résultat d'un ensemble de réactions électrochimiques (c'est-à-dire mettant en jeu des électrons, aussi bien que des espèces chimiques neutres : atomes et molécules, ou chargées : ions) se déroulant à l'interface d'une phase métallique et d'une phase aqueuse [11].

On définit la corrosion électrochimique lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile ; un courant électrique circule entre anodes et cathode et les zones qui constituent les anodes sont laquées. Il est important de noter que le produit final de corrosion se développe en général à une certaine distance de la zone corrodée, dans la région où se rencontrent les produits élémentaires de corrosion anodique et cathodiques [12].

I.2. Nature électrochimique de la corrosion

En milieu aqueux, la corrosion est un phénomène électrochimique qui met en présence un alliage métallique et un électrolyte, c'est-à-dire un milieu liquide capable de conduire l'électricité. Elle se traduit par le passage d'ions métalliques en solution. La nature électrochimique de la corrosion en milieu aqueux d'un métal M de valence n qui se corrodé est le siège de deux réactions simultanées: [13]

- ❖ **La réaction anodique d'oxydation** : qui correspond à la dissolution du métal dans la solution ou électrolyte avec libération d'électrons :



- ❖ **La réaction cathodique de réduction** : d'un oxydant dissous dans la solution s'écrit de manière générale :



Lorsqu'un métal M (par exemple Fer) est mis en contact avec un milieu aqueux figure (I.1).

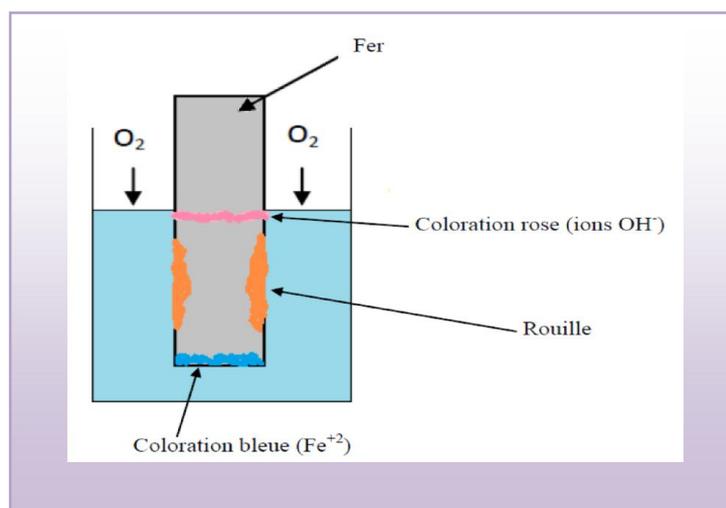
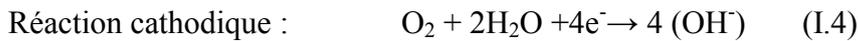
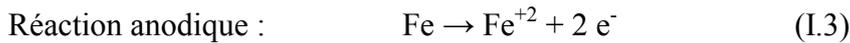


Fig. (I.1) : Corrosion du fer en milieu aqueux.

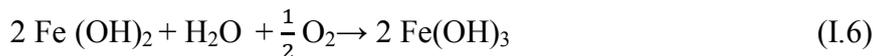
Les réactions pour une solution neutre ou alcaline s'écrivent: [14]



Les produits de ces deux réaction réagissent alors ensemble pour donner de hydroxyde ferreux, soit



L'hydroxyde ferreux précipite mais, puis qu'il est instable, il s'oxyde en hydroxyde ferrique, communément appelée rouille; ainsi :



En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont [15]:

- Les protons solvates.
- L'oxygène dissous.

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

- Des cations métalliques oxydants: par exemple Fe^{+3}
- Des anions oxydants: par exemple NO^{-2} , OCl^{-} .
- Des gaz oxydants: par exemple O_3 et Cl_2 .

Le passage des ions M^{+n} en solution est limité dans le temps car pour quitter le métal, ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui se trouvent déjà en solution et l'attraction des électrons en excès qui chargement négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode [12].

I.2.1. Potentiel d'une électrode

I.2.1.1. potentiel d'équilibre

C'est le potentiel que prend un métal par rapport la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal [12]. La thermodynamique permet de le calculer en utilisant la relation de Nernst (I.7):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \frac{[\text{a}_{\text{ox}}]}{[\text{a}_{\text{red}}]} \quad (\text{I.7})$$

- E_0 : le potentiel standard du métal.
- R : la constante des gaz parfaits.
- T : la température.
- F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- n : nombre des électrons échangés.
- a_{ox} : activité de l'espèce oxydant.
- a_{red} : activité de l'espèce réactant.

Tableau (I.1), où on trouve les potentiels standard de quelques métaux par rapport à l'électrode d'hydrogène.

Tableau (I.1) : Potentiel standard d'électrode E_0 par rapport à l'électrode d'hydrogène pour quelques métaux à 25 C° [8].

Métal	Réaction	E_0 (V)
Or	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{+++} + 3 e^-$	+ 1,50
Platine	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{++} + 2 e^-$	+ 1,19
Argent	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$	+ 0,78
Mercure	$2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++} + 2 e^-$	+ 0,79
Cuivre	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2 e^-$	+ 0,34
Hydrogène	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2 e^-$	0
Plomb	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2 e^-$	- 0,13
Étain	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{++} + 2 e^-$	- 0,14
Nickel	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{++} + 2 e^-$	- 0,25
Cadmium	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{++} + 2 e^-$	- 0,40
Fer	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + 2 e^-$	- 0,44
Chrome	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+++} + 3 e^-$	- 0,74
Zinc	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + 2 e^-$	- 0,76
Titane	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{++} + 2 e^-$	- 1,63
Aluminium	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{+++} + 3 e^-$	- 1,66
Magnésium	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + 2 e^-$	- 2,37

- Les métaux situés en bas de liste (extrémité active) sont les plus réactifs et donc les moins résistants à la corrosion (sous réserve des phénomènes de passivation).
- Les métaux situés en haut de la liste (extrémité noble) sont les plus résistants à la corrosion.

I.2.1.2. Potentiel de corrosion

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

réactif. C'est une grandeur complexe, mais qui donne des renseignements très utiles sur le fonctionnement des piles qui interviennent dans les phénomènes de corrosion [12].

I.2.2. Polarisation et surtension

Lorsque dans un système métal-milieu une seule réaction d'électrode se produit à la surface, on qualifie ce système d'électrode simple. Le potentiel au repos correspond au potentiel que prend spontanément une électrode, en l'absence d'un courant externe. Pour une électrode simple, le potentiel au repos équivaut au potentiel réversible E_{rev} .

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos, un courant électrique traverse l'interface électrode -électrolyte. La surtension η correspond à l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode.

$$\eta = E - E_{rev} \quad (I.8)$$

Une surtension positive indique qu'un courant anodique traverse l'interface ; négative elle signifie un courant cathodique. Le plus souvent, plusieurs d'électrode peuvent avoir lieu simultanément dans un système métal-milieu. Un tel système est appelé électrode mixte [15].

I.3. Vitesse des réactions de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard [9]. Les différents types d'étape qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés dans le schéma de la figure (I.2.)

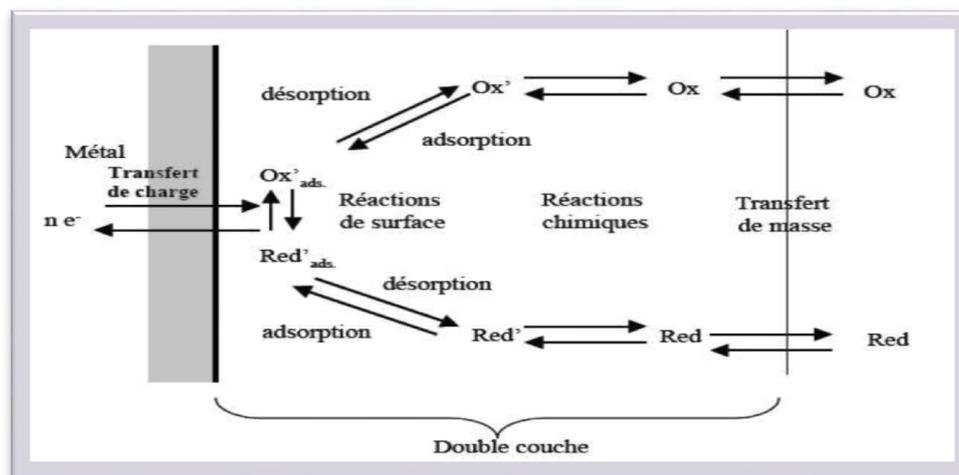


Fig. (I.2) : Les différents types d'étape d'une réaction électrochimique [17].

La double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis à vis du métal. C'est une zone préférentielle des ions et des molécules de solvant autour du métal.

L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre. Les processus d'une réaction d'oxydoréduction sont :

- Le transfert de charge.
- Le transfert de masse.
- Des réactions chimiques.
- Des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.

On s'intéresse beaucoup plus au transfert de charge et transfert de masse [18].

I.3.1. Transfert de charge

Il se produit à la surface du métal dans l'interface électrode-électrolyte sont limitées par la vitesse du transfert de charges [18]. Dans cette situation, l'équation de Butler-Volmer exprime une relation entre le potentiel interracial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interracial de la forme :



L'équation de Butler-Volmer permettant de relier le courant interfacial débité par le couple redox en fonction du potentiel électrochimique, s'écrit de la manière suivante:

$$I = I_a - I_c = nFK_{\text{Red}}C_{\text{Red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFK_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \quad (\text{I.10})$$

I : Courant global de la réaction,

I_a : Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

I_c : Courant cathodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

α : Facteur de symétrie,

n : nombre d'électrons échangés,

F : Constante de Faraday,

K_{re} , K_{ox} : Constantes de vitesse des réactions élémentaires au niveau de la surface de l'électrode,

C_{red} : Concentration de l'espèce Red au niveau de la surface de l'électrode,

C_{ox} : Concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode,

E : Potentiel,

R : Constante des gaz parfaits,

T : Température.

A l'équilibre, $E=E_{rev}$ et le courant global est nul. $|I_a|=|I_c|=|I_0|$. I_0 est appelé courant d'échange du couple redox considéré. Avec $\eta=E-E_{rev}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} , on a:

$$I = I_a - I_c = I_0 \left(\text{Exp} \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \text{Exp} \left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right) \right) \quad (\text{I.11})$$

$$I_0 = n F K_{Red} C_{Red} \text{Exp} \left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{rev} \right) = n F K_{Ox} C_{Ox} \text{Exp} \left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E_{rev} \right) \quad (\text{I.12})$$

I.3.1.1. Résistance de polarisation

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (I.12) par leurs développements limités au premier ordre. On obtient alors :

$$I = I_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \left(1 - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right] \quad (\text{I.13})$$

$$I = I_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (\text{I.14})$$

z : nombre d'électrons échangés,

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et, par analogie avec la loi d'Ohm, on définit la résistance de polarisation R_p par [19]:

$$R_p = \frac{RT}{I_0 n F} \quad (\text{I.15})$$

I.3.1.2. Droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (I.12) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré sur la figure (I.3) où l'on a représenté l'évolution des densités de courant anodique I_a et cathodique I_c (appelées courbes élémentaires de polarisation) ainsi que la courbe globale de polarisation en fonction du potentiel E .

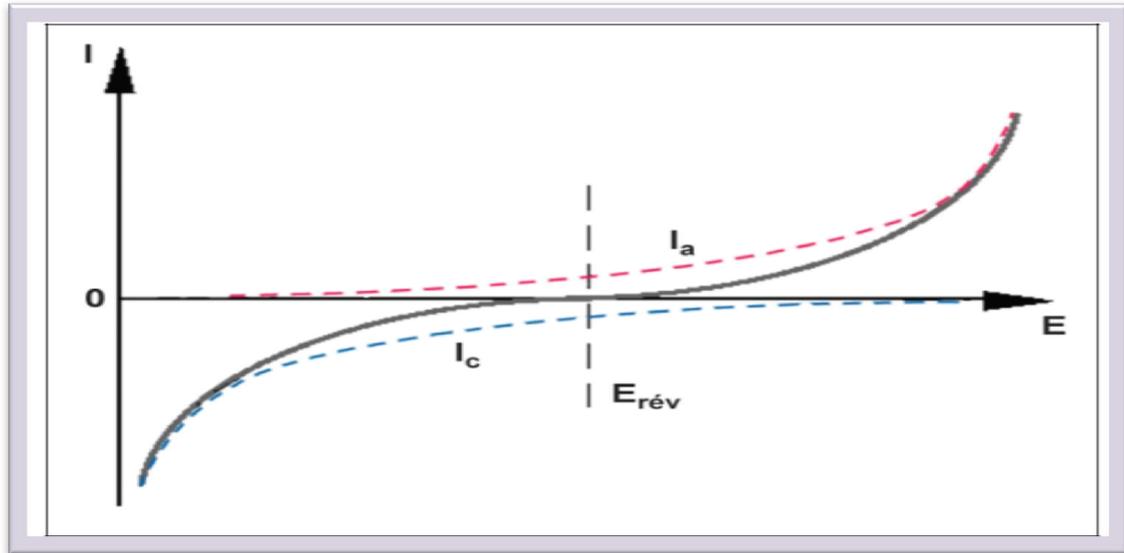


Fig. (I.3) : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$I = I_0 \text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a \right) \quad (\text{I.16})$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \text{Exp} \left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_c \right) \quad (\text{I.17})$$

Dans les relations (I.16) et (I.17) on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \quad (\text{I.18})$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \frac{I_c}{I_0} \quad (\text{I.19})$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log I_a = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log I_0 \quad (\text{I.20})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log I_c = -\frac{\eta_c}{2,3\beta_c} + \log I_0 \quad (\text{I.21})$$

Les relations (I.20) et (I.21) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (I.12). La représentation $\log I_0$ en fonction du potentiel appliqué E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de Tafel (11) et (12) qui correspond à $|I_a|=|I_c|=|I_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E=E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure (I.4). Les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

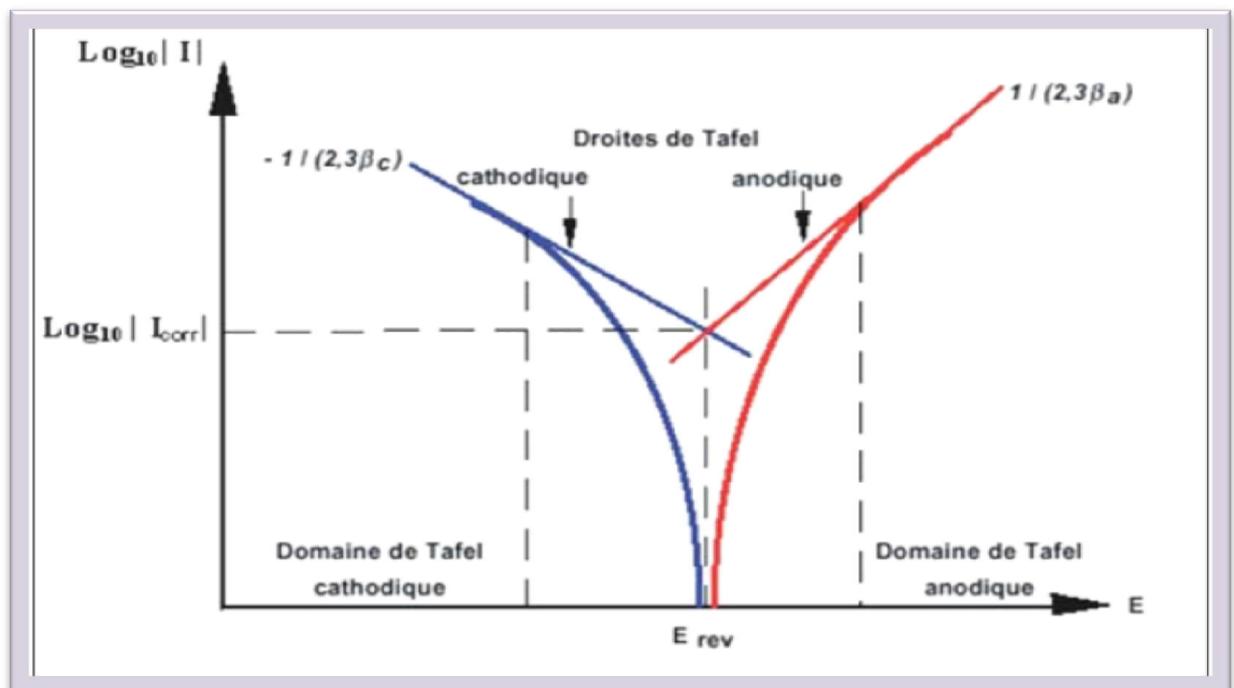


Fig. (I.4) : Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) et l'autre la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) comme illustré sur la figure (I.5).

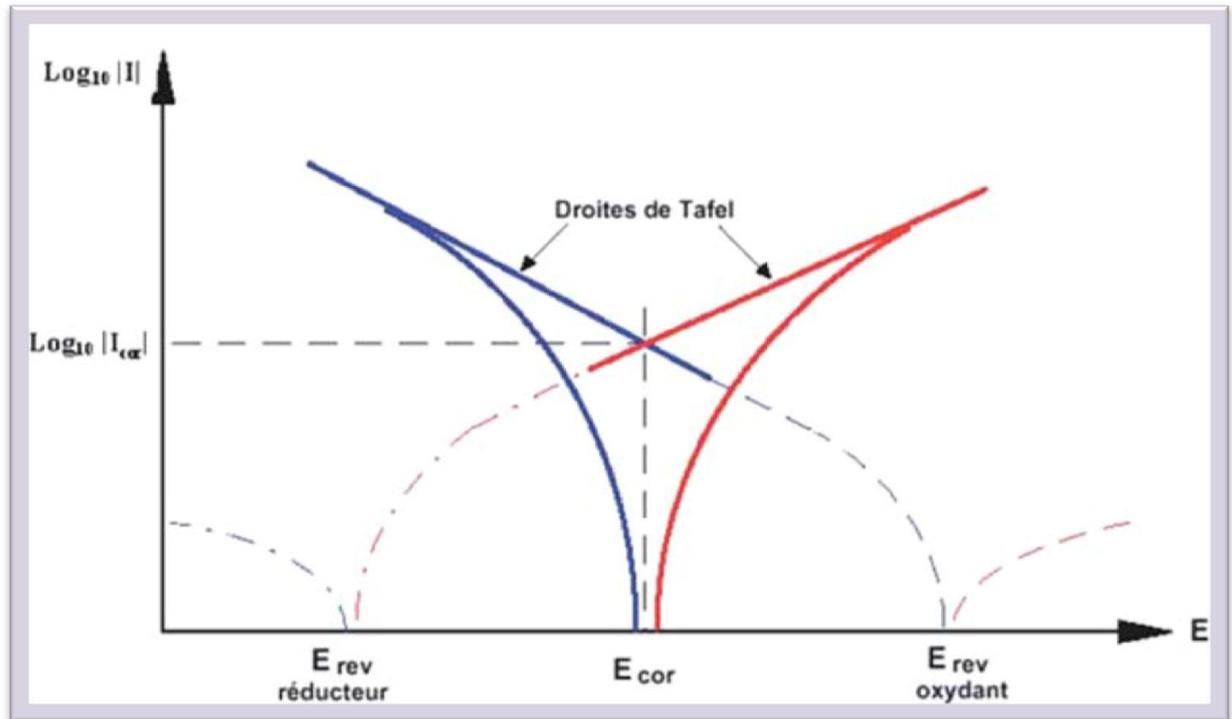


Fig. (I.5) : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).

Au lieu des expressions "courant d'échange à l'équilibre I_0 " et "du potentiel réversible d'électrode E_{rev} ", on utilisera dans ce cas "densité de courant de corrosion I_{corr} " et "potentiel de corrosion E_{corr} " qui sera tel, qu'en l'absence de courant extérieur, on aura égalité des valeurs absolues des densités de courants anodique de dissolution et cathodique de réduction.

La courbe obtenue porte le nom de courbe de polarisation. Cette courbe (en traits pleins sur la figure (I.5)) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. L'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel E_{corr} , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant.

On donc :

$$I = I_{\text{corr}} \left[\text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{\text{corr}}) \right) - \text{Exp} \left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} (E - E_{\text{corr}}) \right) \right] \quad (\text{I.22})$$

La résistance de polarisation, R_p s'exprime par :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_{E_{\text{corr}}} \quad (\text{I.23})$$

La relation de Stem et Geary permet alors de lier R_p à la vitesse de corrosion:

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{\text{corr}}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{I.24})$$

La représentation de la figure (I.5) et la relation (I.24) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion [19].

I.3.2. Le transport de masse

C'est le transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. Les modes de transports sont la migration, la diffusion et la convection. Fréquemment, il existe une différence de concentration des réactifs et des produits entre la surface de l'électrode et le sein de l'électrolyte. Cela provoque une surtension qui dépend, entre autres, de la vitesse de transport des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte. La convection désigne le mouvement macroscopique d'un fluide sous l'effet d'une force mécanique ou de la gravitation. Le fluide adjacent à une surface solide ne subit aucun mouvement de convection [18]. Le flux de diffusion de l'espèce i s'exprime alors par la loi de Fick (I.25).

$$\phi_i = - D_i \text{grad } C_i \quad (\text{I.25})$$

Soit avec

$$I = \pm z F D_i \frac{C_0 - C_e}{\delta} \quad (\text{I.26})$$

Où δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion, C_0 la concentration de l'espèce en solution et C_e sa concentration à la surface de l'électrode. Le signe (\pm) traduit la convention courant anodique positif et courant cathodique négatif. Lorsque la concentration en espèce est nulle à la surface de l'électrode, on obtient la valeur limite de la densité de courant [19].

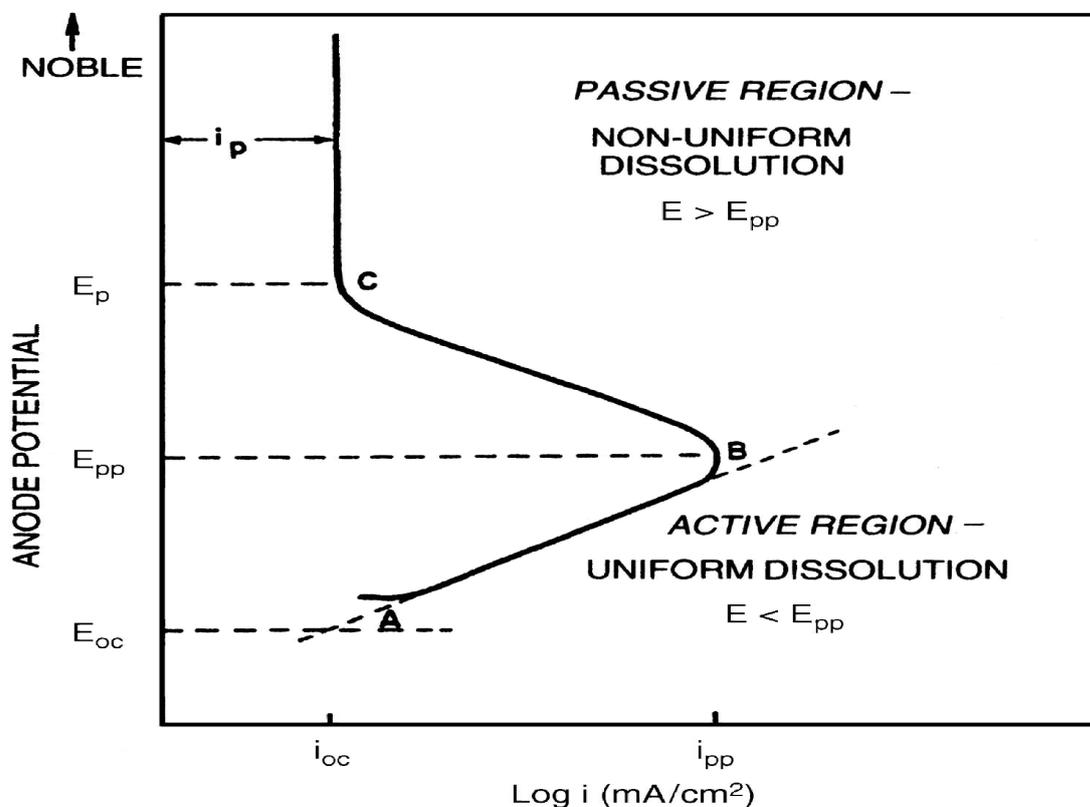
$$I_{\text{lim}} = \pm z F D_i \frac{C_0}{\delta} \quad (\text{I.27})$$

I.4. Phénomène de passivité

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi-inactive par formation d'une couche de passivation. Si on admet que la couche de passivation est un oxyde, les diagrammes de Pourbaix (ε -pH)

permettent de définir des domaines de passivité possible. Cependant cet oxyde étant souvent différent d'un composé stable, thermodynamiquement défini, les diagrammes (ε -pH) ne peuvent être considérés comme rigoureux: ils permettent malgré tout de fournir une vue d'ensemble des propriétés de passivité et de corrosion des métaux.

Pour amener un métal dans son domaine de passivation, on peut utiliser un potentiostat imposant au matériau une tension de valeur convenable. On peut aussi utiliser un oxydant dans des conditions telles que le point de corrosion du système soit dans le domaine de passivation du métal: la corrosion ne se fera alors qu'avec une vitesse très faible correspondant à (I passif) et en général négligeable [20] fig. (I.6).



E_{oc} : le potentiel en circuit ouvert;

E_{pp} : le potentiel de passivation ou critique

E_p : potentiel de passivation;

i_{oc} : la densité de courant de corrosion

i_{pp} : densité de courant de passivation;

i_p : densité de courant dans la région passive.

AB: est la zone active

BC: la région de la transition active-passive

C : le début de la région passive.

Fig. (I.6): Courbe de polarisation anodique idéalisée de nickel pur dans des solutions de sulfate de nickel sans chlorure [21].

I.5. Essais de corrosion

Il y a deux types d'essais servant à déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide.

- **Les essais par immersion:** dans un tel essai, on mesure la perte de poids des échantillons après un temps d'exposition défini (la méthode de masse perdue).
- **Les essais par électrochimie:** dans les cas contrôlés par des réactions de transfert de charges (Méthode potentiodynamique). On distingue deux techniques expérimentales [15]:
 - ✓ l'extrapolation des droites de Tafel,
 - ✓ la mesure de la résistance de polarisation.

I.5.1. Méthode potentiodynamique

La méthode la plus utilisée pour le phénomène de corrosion électrochimique est la méthode du potentiel constant (stable) ou méthode potentiodynamique. La polarisation anodique dans les tests potentiodynamiques est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux et peut être considérée comme des tests accélérés de corrosion.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat différents potentiels entre l'électrode de travail (à étudier) et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode. Un potentiostat est une source de courant qui, au moyen d'un amplificateur, maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égal à la valeur désirée par l'opérateur [15].

La densité de courant i est égale au courant mesuré I , divisé par la surface A de l'électrode de travail:

$$i = I / A \quad (I.28)$$

I.5.2. Méthode de la masse perdue

La pesée avant et après immersion prolongée dans un milieu corrosif devait donner une indication sur le degré de corrosion. A priori, c'est une méthode simple, elle donne des informations très rapides à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes, cependant elle est limitée [22].

I.5.2.1. Théorie de la masse perdue

La formule suivante exprime le taux de corrosion [22] :

$$\text{Taux} = \frac{\Delta m}{S.t} .365 \quad (\text{I.29})$$

Le taux de corrosion est exprimé en $\text{g/cm}^2 \cdot \text{an}$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

m_1 : masse de l'échantillon avant le test en (g),

m_2 : masse de l'échantillon après le test en (g),

S : surface exposée de l'échantillon en (cm^2),

t: temps de l'exposition en (jours).

La vitesse des réactions d'électrode dépend du potentiel. Par ailleurs, elle varie linéairement avec la densité de courant selon la loi de faraday [15] :

$$I_{\text{corr}} = nF \cdot \frac{\Delta m}{M.t} \quad (\text{I.30})$$

Où

I_{corr} : densité de courant de corrosion en A/cm^2 .

n : nombre d'électrons transférés pendant la réaction.

F: nombre de faraday 96500 C/mol.

Δm : Perte de masse en (g).

M : masse moléculaire en (g/mol).

t : temps en secondes.

I.6. Différentes formes de corrosion

Si les processus élémentaire de la corrosion métallique humide sont toujours les même, la morphologie de l'attaque peut prendre des formes très diverses, résultant de la répartition. Des zones anodique et cathodique à l'interface métal - électrolyte et, éventuellement, de l'interaction d'autres phénomènes (électrique, mécanique biologique...) avec la corrosion. Le classement suivant peut en être donné [11] :

- La corrosion uniforme.
- La corrosion localisée.

I.6.1. Corrosion uniforme (Corrosion généralisée)

Il s'agit d'une attaque à peu près uniforme en tout point de la surface du matériau (Fig. I.7). Cette forme de corrosion n'est pas particulièrement dangereuse parce qu'elle peut être prévue par des essais de corrosion et suivie, car elle produit une usure du matériau facilement mesurable [8].

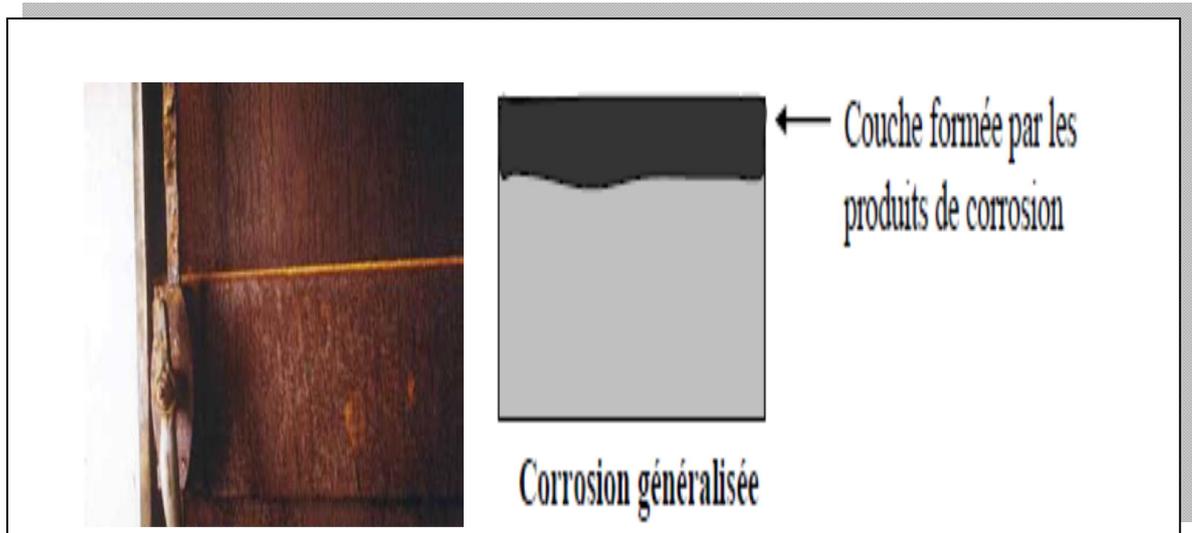


Fig. (I.7) : La corrosion uniforme

I.6.2. Corrosion localisée

Elle provient de la localisation des zones anodiques en certains endroits de l'interface, pour des raisons d'hétérogénéité dans le métal ou dans l'électrolyte. La pénétration de la corrosion est d'autant plus rapide que le rapport de la surface anodique sur la surface cathodique est faible [11].

I.6.2.1. Corrosion par piqûres

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [23] fig. (I.8).

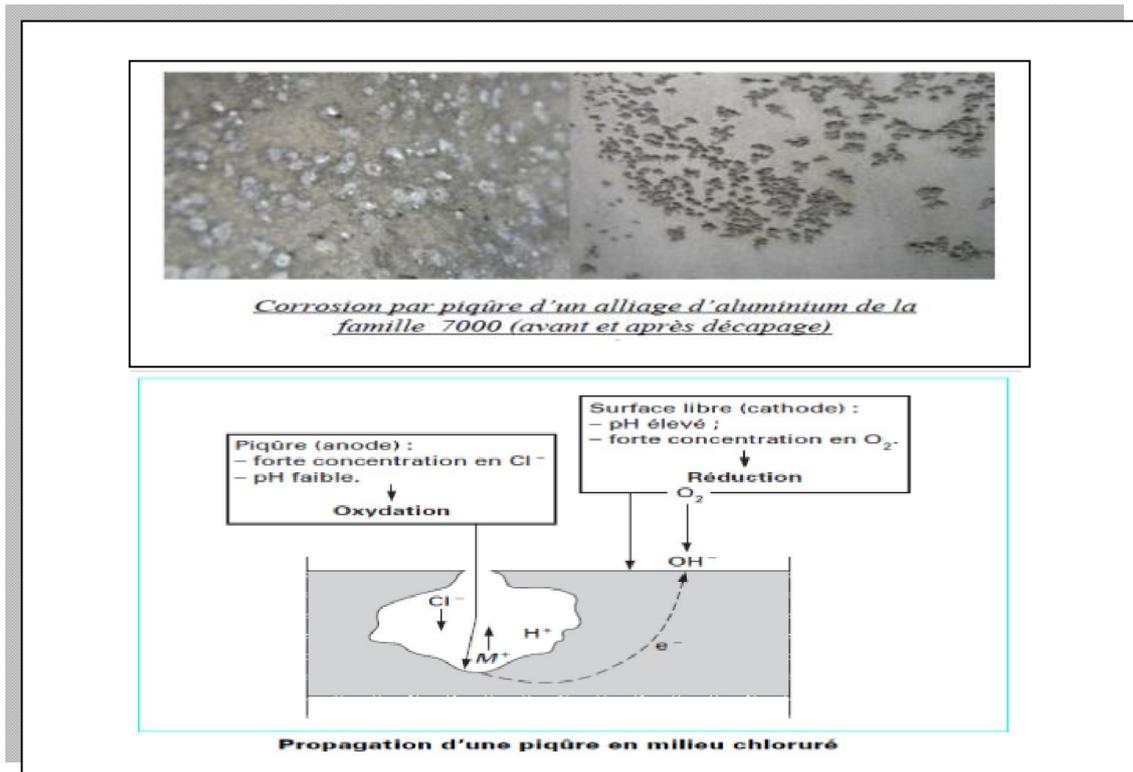


Fig. (I.8) : Corrosion par piqûres

I.6.2.2. Corrosion intergranulaire: (intercristalline)

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique [15]. C'est un type de corrosion particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaque soit faible, les caractéristiques mécaniques du métal sont altérées car les fissures ainsi produites affaiblissent le métal [12].

Par exemple ; l'acier inoxydable austénitique sensibilisées à chaud par précipitation du carbure de chrome aux joints des grains [11] fig.(I.9) .

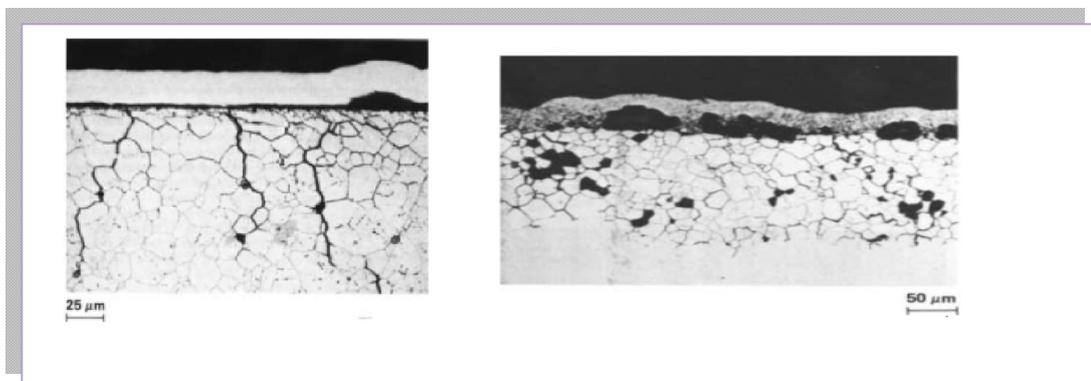


Fig. (I.9) : La corrosion intergranulaire

I.6.2.3. Corrosion sous contraintes

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement surnois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte [19] fig. (I.10).

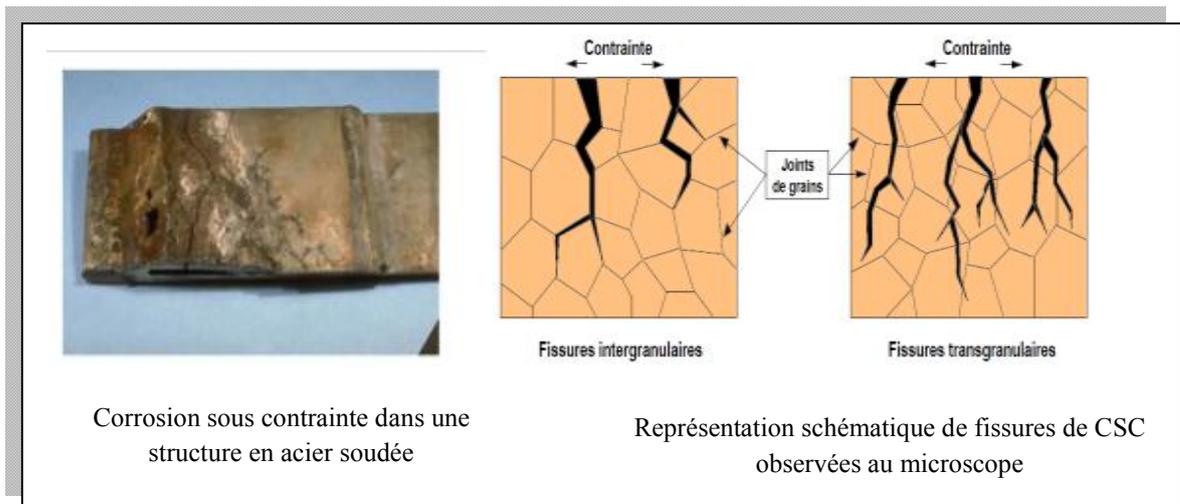


Fig. (I.10) : Corrosion sous contraintes

I.6.2.4. Corrosion par crevasses (caverneuse)

Il s'agit alors d'une corrosion qui se manifeste au niveau des interstices existant entre une pièce métallique et une autre pièce, métallique ou non, entre lesquelles l'électrolyte peut séjourner [12].

Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse) n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres. La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer [11] fig. (I.11).

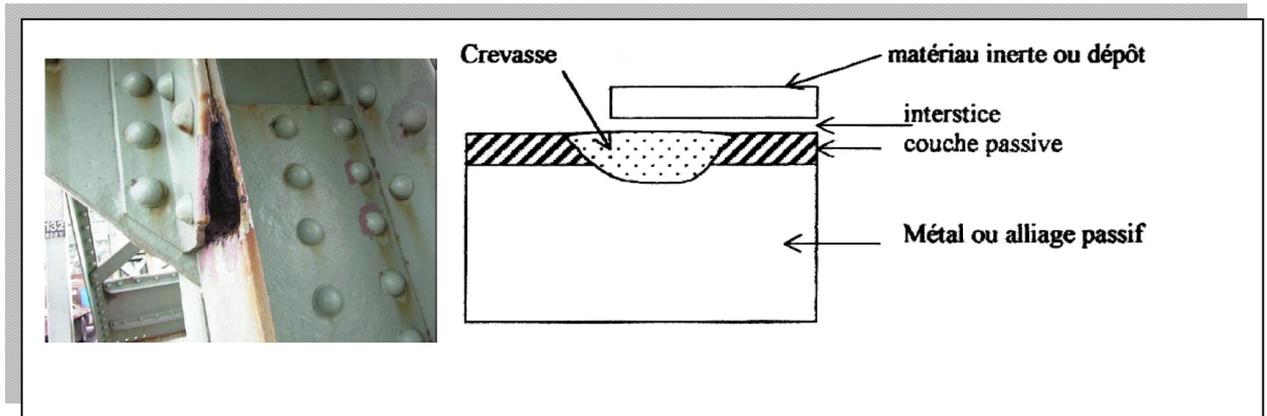


Fig. (I.11) : Corrosion par crevasses.

I.6.2.5. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux [15]. Cela signifie que cette forme se traduit par l'accélération de la corrosion du métal le moins noble quand celui-ci est en continuité électrique avec un métal plus noble, exposé au même électrolyte [11].

I.6.2.6. Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [15].

I.7. Protection contre la corrosion

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, le milieu agressif d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires [16].

I.7.1. Modification du milieu

En ce qui concerne l'environnement, la plupart du temps il est impossible de modifier sa nature, seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion [9]. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature. On peut définir plusieurs modes d'action principaux. Voici quelques types :

I.7.1.1. Inhibiteur anodique

L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec le cation provenant de l'oxydation du métal, un composé insoluble. Ainsi, le phosphate de sodium est un inhibiteur de la corrosion du fer par une solution aqueuse de chlorure de sodium, grâce à la formation de phosphate de fer sur les anodes [12].

I.7.1.2. Inhibiteur cathodique

Le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble. Ainsi le chlorure de magnésium est un inhibiteur de la corrosion du fer dans l'eau de mer en formant de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ sur les cathodes [12].

I.7.1.3. Inhibiteur mixte

Ils agissent sur les anodes et sur les cathodes. Ainsi, l'hydrogénocarbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et d'hydroxyde de calcium sur les cathodes [12].

I.7.2. Traitement de surface

Si on choisit le métal comme paramètre sur lequel on doit agir pour minimiser le processus de corrosion, plusieurs choix se présentent.

I.7.2.1. Protection électrochimique

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles local. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible [12]. Deux types de protection :

I.7.2.1.1 Protection cathodique

a- Protection par anode réactive ou sacrificielle:

Le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode dans la pile ainsi formée. Si le potentiel que prend le métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus produire [12].

b- Protection par courant imposé

Dans ce mode de protection, on fait passer un courant dans une pile constituée par le métal à protéger placé à la cathode, et une anode inerte. L'intensité du courant doit être

suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction élémentaire anodique n'a pas lieu [12].

I.7.2.1.2. Protection anodique

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [18].

I.7.2.2. Protection par revêtement

I.7.2.2.1. Protection par revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On les applique aussi sur d'autres substrats comme le cuivre et laiton, à l'instar des revêtements de chrome sur les robinets d'eau ou les revêtements d'or sur les contacts électriques des circuits imprimés. Les revêtements métalliques, outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure.

Différents techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques. Voici les plus importantes [15]:

- ✓ L'électrodéposition,
- ✓ La déposition chimique, l'immersion dans du métal liquide,
- ✓ La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD),
- ✓ La déposition par projection au pistolet.

a. Revêtement anodique

Dans ce cas, le métal à protéger est la cathode, et si une destruction locale du revêtement se produit, la corrosion concernera le revêtement, et non le métal qui restera ainsi protégé. Plus le milieu corrosif est conducteur, moins l'étanchéité du revêtement a besoin d'être parfaite. Le zinc et le cadmium constituent, sur le fer, des revêtements anodiques [19] fig. (I.12).

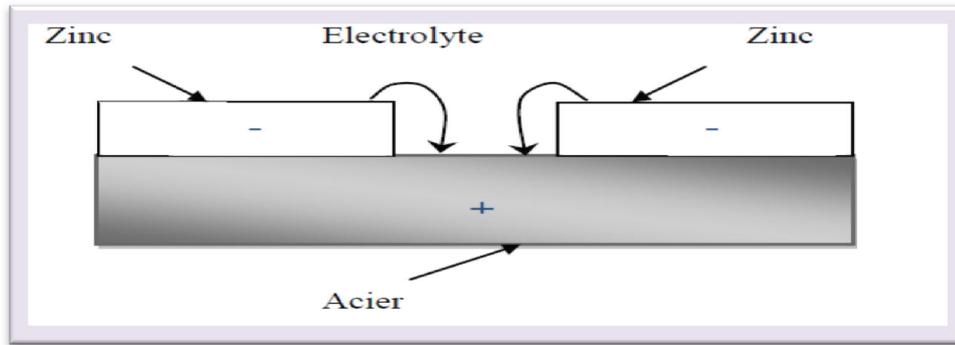


Fig. (I.12) : Revêtement anodique (cas du zinc sur acier).

b- Revêtement cathodique

Dans le cas d'un revêtement de nickel par exemple, le fer constitue l'anode de la pile [12]. L'inconvénient majeur de ce type de revêtement est que la plus faible détérioration du revêtement, en mettant à nu le métal à protéger, conduit à une corrosion par piqûres. L'épaisseur des revêtements doit être relativement importante pour éviter toutes les porosités [19] fig. (I.13).

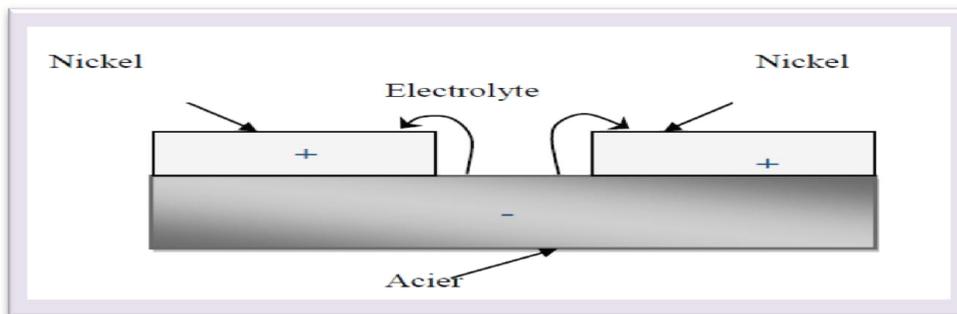


Fig. (I.13) : Revêtement cathodique (cas du nickel sur l'acier).

I.7.2.2.2. Protection par revêtements non métalliques

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 et stabilité chimique [12].

a- Peintures

Il est nécessaire d'appliquer successivement deux types de peinture :

- Peinture primaire : elles sont le plus souvent à base de minium Pb_3O_4 .

- Peinture de finition : la peinture de finition sert à protéger la peinture primaire, destinée plus particulièrement à éviter la corrosion ,et à donner aux structures métallique un aspect agréable.

b- Matières plastiques:

Le revêtement par les matières plastiques se fait de la façon suivante : la pièce à revêtir est préchauffée puis saupoudrée avec les grains de matières plastiques ou plongée dans un lit fluidisant de la poudre [12].

I.8. Rappels théoriques sur l'électrodéposition

I.8.1. Cinétique 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 (I.14)), 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 agent tampon, 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 [24].

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 [25].

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface [26-27] 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.

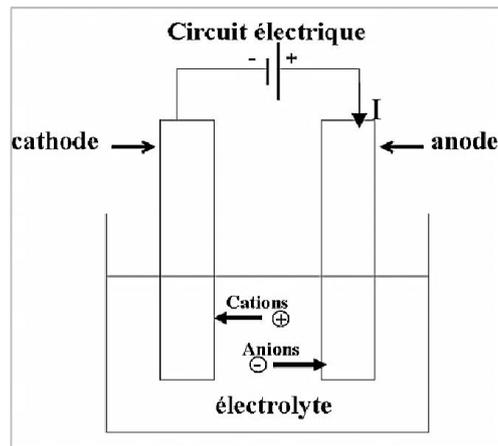


Fig. (I.14): Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [24].

I.8.2. Relation de Nernst

L'échelle des potentiels représentés sur la fig. (I.15) reporte les potentiels d'équilibre dans les conditions standard (1 atm., 25 °C, activité 1M/l). Mais en réalité, dans une expérience d'électrodéposition, 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 [28]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)} \quad (I.31)$$

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. (I.15).

Le supplément de tension η s'appelle surtension.

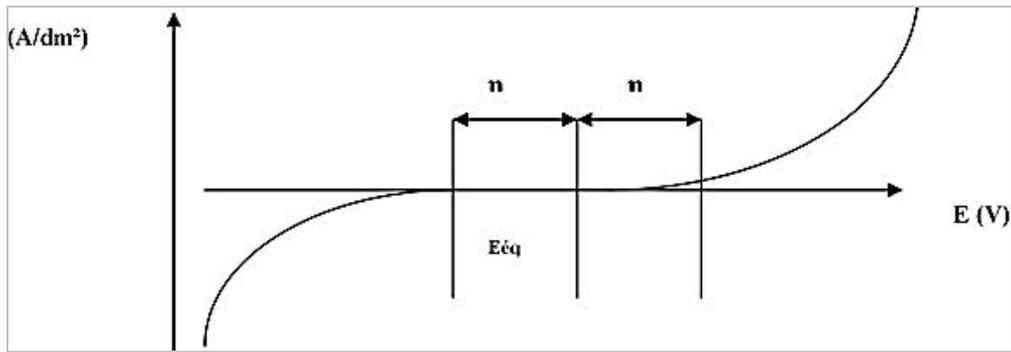


Fig. (I.15) : Courbe de polarisation [28].

I.8.3. Méthode coulométrique (dissolution anodique)

I.8.3.1. 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 :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (\text{I.32})$$

Avec $m = \rho \cdot s \cdot e$; ρ (g/cm³) masse volumique

s (cm²) 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 [29] :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{s} \cdot t \quad (\text{I.33})$$

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

I.8.4. Facteurs d'un dépôt électrolytique

I.8.4.1. 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 micro cristallisation. 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 [27].

I.8.4.2. 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 [30].

I.8.4.3. 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 [31-32].

I.8.4.4. 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 [33].

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.

I.8.4.5. 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 [34].

I.8.4.6. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [35].

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.

I.8.4.7. 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 [34].

I.8.4.8. 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 [34].

I.8.5. Mécanisme de formation des dépôts composites

La région interphase métal-solution peut se représenter selon le schéma de la figure (I.16) [36].

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.

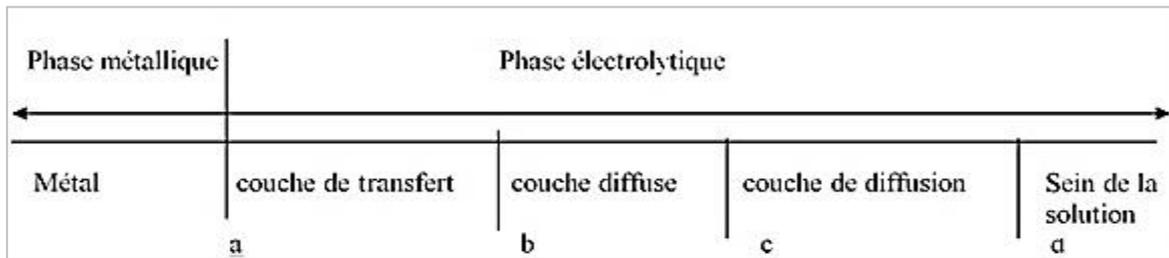


Fig. (I.16) : Interphase métal-solution.

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.

I.8.5.1. 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...etc [37].

I.8.5.2. 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 [37].

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 [38-39]. 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 désolvent 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'adatome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure (I.17) résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris [37].

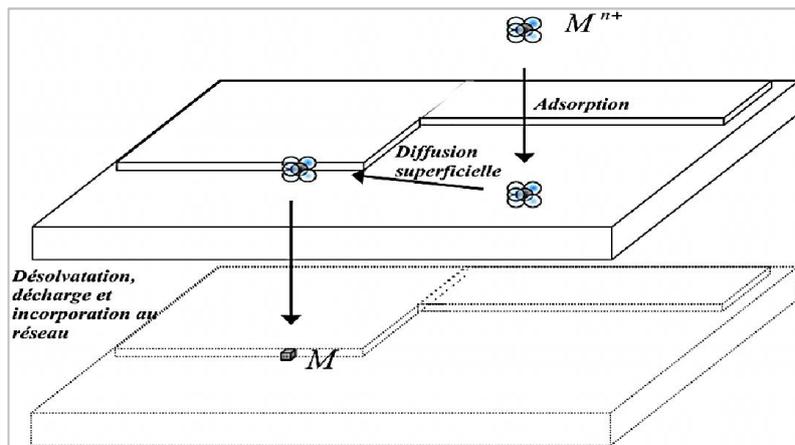


Fig. (I.17) : Illustration des différentes étapes du transfert de charge [37].

I.8.5.3. 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 [37].

I.8.6. Propriétés et structures des dépôts

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 [36].

I.8.7. Electrodeposition de nickel pur

I.8.7.1. 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) [36].

I.8.7.1.1 Propriétés physiques

Le nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux : fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse etc., mais, par la voie électrolytique, le nombre de métaux et d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints : cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain. Le nickel présente un léger ferromagnétisme (27% par rapport au fer) [36].

Donc les propriétés physiques de nickel sont données dans le tableau (I.1):

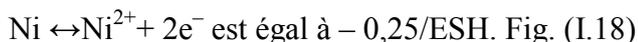
Tableau(I.2): Les différents propriétés du Nickel [36].

Symbol	Ni
Masse volumique	8,9 g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Température 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
Limite d'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 %

I.8.7.1.2 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 :



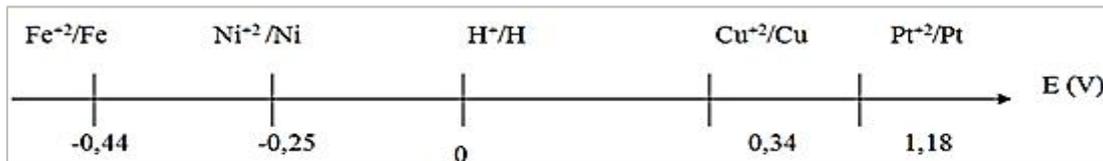


Fig.(I.18) : Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène [23].

Le diagramme d'équilibre tension-pH (fig. (I.19)) [36]. 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 passif 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) [36]. Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir de passivant. 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.

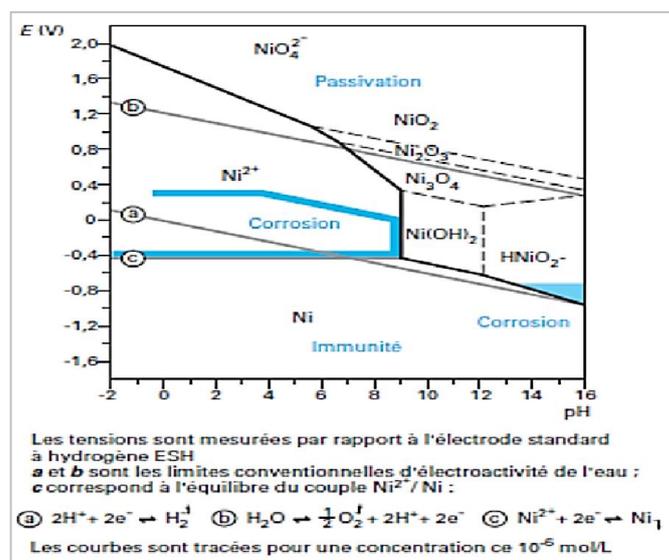


Fig.(I.19) : Diagramme tension - pH du système nickel/eau à 25 °C [36].

I.8.7.2. Nickelage électrochimique

I.8.7.2.1. 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 [36].

✓ 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 1,095 g de nickel par 0,205 μm/min par A/ dm² et pour 100 % de rendement.

La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97 % entre pH 2 et 6 [36].

✓ Réaction électrochimique

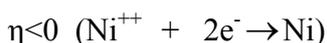
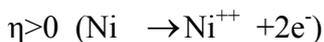
Pour réaliser une réaction électrochimique, il faut placer le couple Mⁿ⁺/M en dehors de sa situation d'équilibre. Ainsi, le polariser, afin de modifier la valeur d'E_{eq}.

La polarisation consiste à appliquer une nouvelle tension E au couple Mⁿ⁺/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 [40].



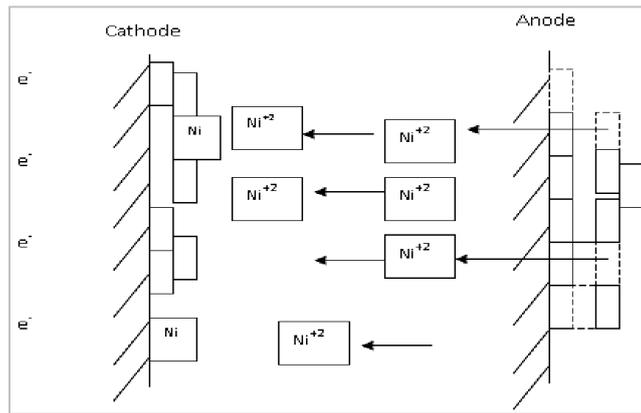


Fig. (I.20) : Procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel) [41].

I.8.7.2.2. Les différents bains 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 bain 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.

I.8.7.2.2.1. Bain au sulfate (Watts) (Tableau(I.3)) :

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.

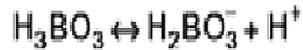
En présence de sulfates, les anodes en nickel tendent à se passiver en formant un oxyde de nickel noirâtre qui a tendance à gêner la dissolution du nickel

\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.

Tableau(I.3): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfate.

Bains de nickelage au sulfate			
Paramètre	Watts	Watts semi-brillant	Chlorure- Sulfate
Sulfate de nickel $NiSO_4, 6H_2O$	220 à 280 g/l	200 à 300 g/l	150 à 225 g/l
Chlorure de nickel $NiCl_2, 6H_2O$	35 à 65 g/l	30 à 50g/l	150 à 225 g/l
Acide borique H_3BO_3	35 à 45g/l	30 à 40g/l	30 à 45g/l
Coumarine	g/l	0.4 à 0.6g/l	g/l
Sel de sodium du sulfate d'alcool laurique	g/l	0.2 à 0.5g/l	g/l
Température	45 à 55 C	50 à 60 C	40 à 55 C
Densité de courant cathodique	2 à 10 A/dm ²	3 à 5 A/dm ²	2.5 à 15 A/dm ²
PH	3 à 5		1.5 à 2.5

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 [36].

I.8.7.2.2.2. Bain au chlorure (Tableau(I.4)):

- *La conductibilité de ces bains étant plus élevée
- *La répartition du dépôt est meilleure
- *La tension entre les électrodes est plus faible.

*Les ions chlorures 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/dm^2 [36].

Tableau(I.4): Les compositions chimiques de bains de nickelage au chlorure.

Bains de nickelage au Chlorure		
Paramètre	Tout chlorure	Pré-nickelage au chlorure (bain de Wood)
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	280 à 300 g/l	100 à 250 g/l
Acide borique H_3BO_3	28 à 30 g/l	
Acide chlorhydrique HCl		85 à 125 cm^3/l
Température	60 à 65 °C	20 à 30 °C
Densité de courant cathodique	3 à 8 A/dm^2	3 à 10 A/dm^2
pH	2 à 2.3	1 à 1.5

I.8.7.2.2.3. Bain au sulfamate (Tableau(I.5)) :

Le constituant principal de ce bain est le sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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/dm^2 en utilisant une agitation adaptée. Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) et de carbonate de nickel (NiCO_3).

Tableau(I.5): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfamate.

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

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 [36].

I.8.7.2.2.4. Nickelage au tonneau (Tableau(I.6)) :

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

Ce processus engendre des interruptions de courant en cours de déposition \implies Employer des bains qui ne provoquent pas la passivation du nickel.

Tableau(I.6): Les compositions chimiques de bains de nickelage au tonneau.

bains de nickelage au tonneau		
Paramètre	Bain 1	Bain 2
Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 g/l	250 g/l
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		50 g/l
Sulfate de sodium Na_2SO_4	150 g/l	50 g/l (ou MgSO_4)

Sulfate de magnésium MgSO ₄	20 g/l	180 g/l (ou Na ₂ SO ₄)
Chlorure de sodium NaCl	30 g/l	30 à 50g/l
Acide borique H ₃ BO ₃	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 à 5.8

La conductivité doit être élevée afin d'augmenter la pénétration du bain \implies Electrolyte tout chlorure est recommandée dans le cas du nickelage en tonneau immergé [36].

I.8.7.2.2.5. Nickelage noir (Tableau(I.7)) :

En ajoutant des sels de zinc au sel de nickel \implies 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.

Tableau (I.7): Les compositions chimiques de bains de nickelage noir.

Bain de nickelage noir		
Paramètre	Tout Sulfate	Tout chlorure
Sulfate de nickel NiSO ₄ , 6H ₂ O	100 g/l	
Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O		75 g/l
Sulfate d ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄	15 g/l	
Chlorure d'ammonium NH ₄ Cl		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

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 [36].

I.8.7.2.2.5. 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 [36].

I.8.7.2.2.6. 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 lauryl sulfate de sodium.
- *L'acide poly fluoro sulfonique stable en milieu acide.
- *L'acide polyfluoroalkyl phosphorique stable en milieu alcalin concentré.

I.8.8. Theories de codéposition

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 électrolytes 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 [41-43].

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 [44]. La microdureté des revêtements composites Ni- TiO_2 est significativement améliorée comparés aux revêtements de nickel pur à cause des grains qui sont dispersés dans le dépôt. Les particules de TiO_2 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- TiO_2 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 TiO_2 , 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 [46].

Le mécanisme du dépôt composite est représenté d'une façon schématisée dans la Fig. (I.21).

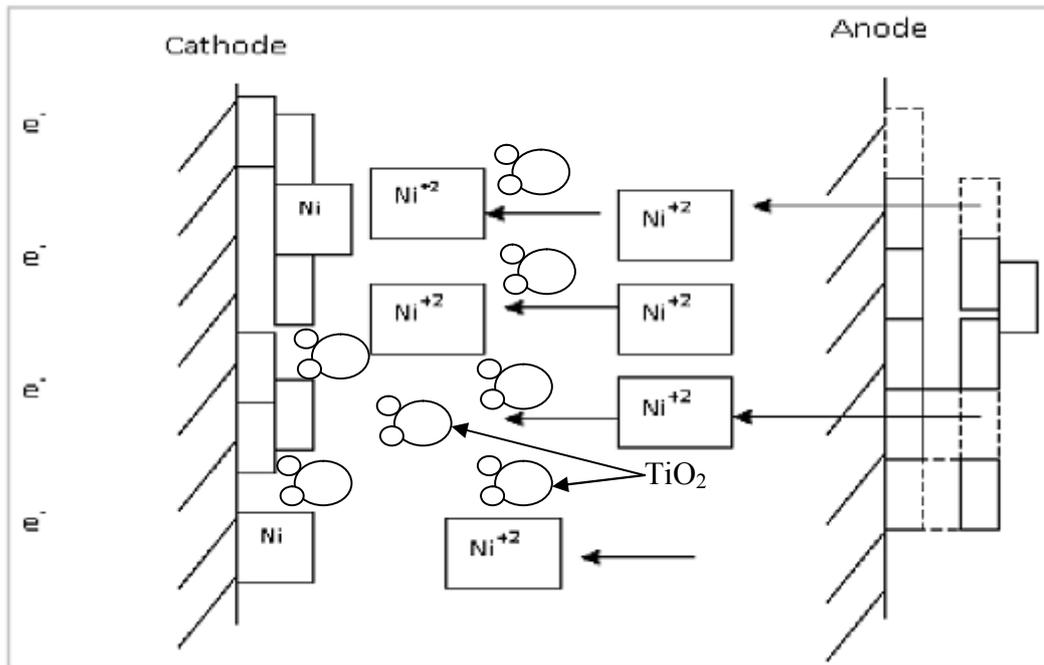


Fig. (I.21) : Le procédé de codéposition électrolytique Ni/ TiO₂ [45].

I.8.9. Préparation de la surface

I.8.9.1. 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

I.8.9.1.1. 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 dégraissants 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.

I.8.9.1.2. 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.

I.8.9.1.3. Paramètres de dégraissage électrolytique

I.8.9.1.3.1. 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 (I.34):

$$S = K(CFT)^n \quad (I.34)$$

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].

I.8.9.1.3.2. 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.

I.8.9.1.3.3. 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 100 g/l pour l'immersion, de manière à compenser le manque d'effet mécanique.

I.8.9.1.3.4. Température 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.

I.8.9.1.4. 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.

I.8.9.2. Réactions aux électrodes

I.8.9.2.1. 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 (I.35):

$$I = \frac{\chi \cdot S \cdot E}{L} \quad (\text{I.35})$$

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.

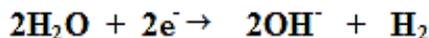
La conductivité de la solution dépend de l'aptitude des ions de migrer. Cette dernière varie avec plusieurs paramètres et plus particulièrement de la concentration saline et de la température.

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

I.8.9.2.1.1. Réactions cathodiques

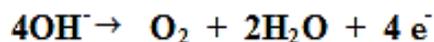
Les cations attirés au pôle négatif (cathode) provoquent le dégagement d'hydrogène et quelque fois le dépôt des métaux dissous présent au sein de l'électrolyte [48].

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



I.8.9.2.1.2. 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 [48].



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.

I.8.9.3. Décapage

I.8.9.3.1. 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, dé passivation, désoxydation, dérouillage, avivage, activation, sont souvent utilisés en pratique industrielle. Le décapage mécanique, réalisé par brossage, 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.

I.8.9.3.2. 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.

I.8.9.3.3. 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 [49].

I.8.9.4. Polissage

I.8.9.4.1. 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.

I.8.9.4.2. 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).

I.8.9.4.3. 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 [50].

I.8.9.5. 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 [50].

I.8.9.6. 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 [50].

CHAPITRE II
METHODES ET
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

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.

II.1. Elaboration des dépôts

II.1.1. 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)

Acide sulfurique (H_2SO_4)

Acide chlorhydrique (HCl)

II.1.2. Matériel utilisé

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.

II.1.3. Matériaux

II.1.3.1. Substrat utilisé

Comme substrat, nous avons utilisé des plaques rectangulaires de type d'acier doux. Le tableau suivant donne la composition chimique du substrat utilisé (en pourcentage massique) tableau (II.1).

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

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

II.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.

II.1.3.3. Particules solides utilisés

Les particules solides utilisées sont des fines particules de dioxyde de titane (TiO_2) avec les propriétés suivantes tableau (II.2):

Tableau (II.2) : Les différentes propriétés de TiO_2 [44,45].

Propriétés chimiques	
Formule brute	TiO_2
Masse molaire	79.866 ± 0.002 g/mol O:40.07 % ; Ti:59.93 %
Propriétés physiques	
Température de fusion	1855 °C
Température d'ébullition	2500 à 3000 °C
Solubilité	Peu sol dans HF, HNO_3 concentré, H_2SO_4 concentré. Insoluble dans l'eau, dans HCl, HNO_3 dilué.
Masse volumique	3.9 - 4.3 g/cm ³
Taille de grain	53.013 nm

II.1.4. Procédure expérimentale

Avant toute déposition, les substrats ont subi un traitement de surface. Les particules de TiO_2 sont de quelques dizaines de nanomètres. La solution est soumise à l'agitation pendant 48 h pour assurer une bonne dispersion des particules. Les conditions d'élaboration sont déterminées en fonction des propriétés recherchées.

II.1.5. Préparation des électrodes

II.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.

II.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 $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

II.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.

II.1.5.4. Rinçage

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

II.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.

II.1.7. Choix du bain

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

- Coût faible.
- Bon rendement.

II.1.8. Bain de nickel pur

Le tableau (II.3) récapitule la composition et les concentrations utilisées pour les différents dépôts électrolytiques :

Tableau (II.3) : Composition du bain de nickelage pur[16].

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

1. La source principale d'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 : H₃BO₃ ⇌ H₂BO₃⁻ + 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 [36].

II.1.9. Electrodeposition de nickel

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

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

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

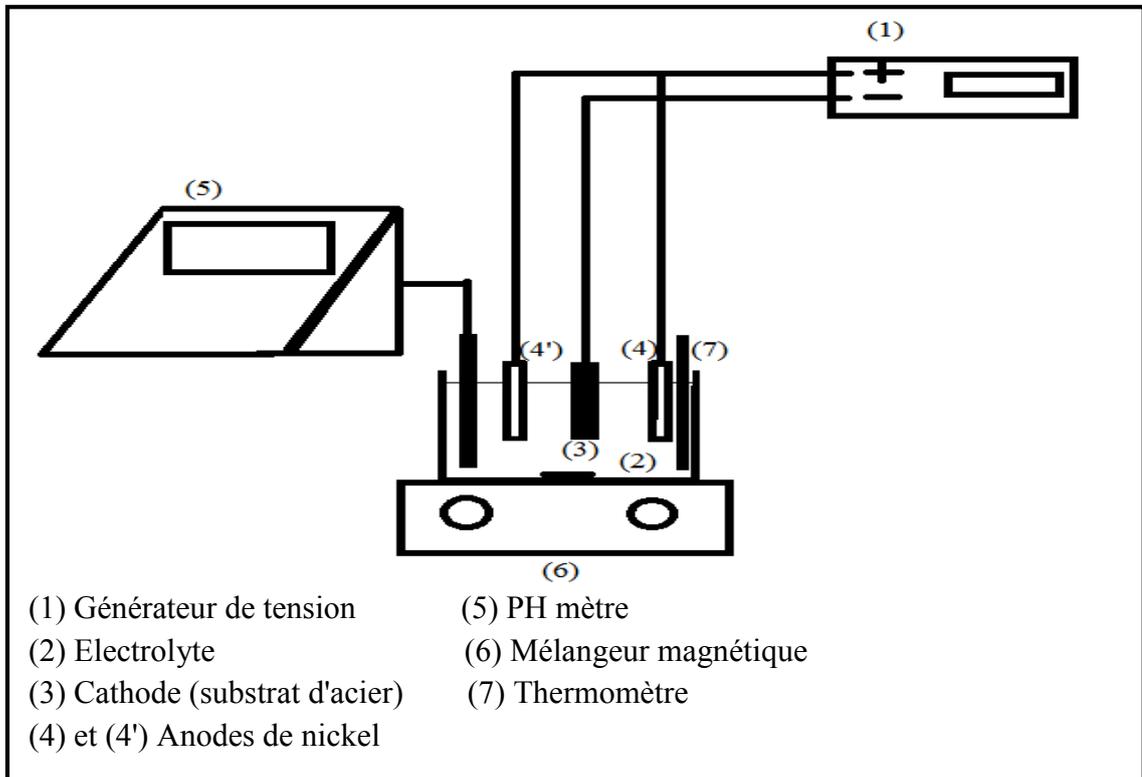


Fig. (II.1) : Dispositif d'électrodéposition.

II.1.10. Co-déposition de Ni-TiO₂

Nous avons ajouté 5, 10, ..., 25 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.

II.2. Caractérisation des dépôts

II.2.1. Mesure de l'adhérence

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 [25].

II.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.

II.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 II.2). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

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.

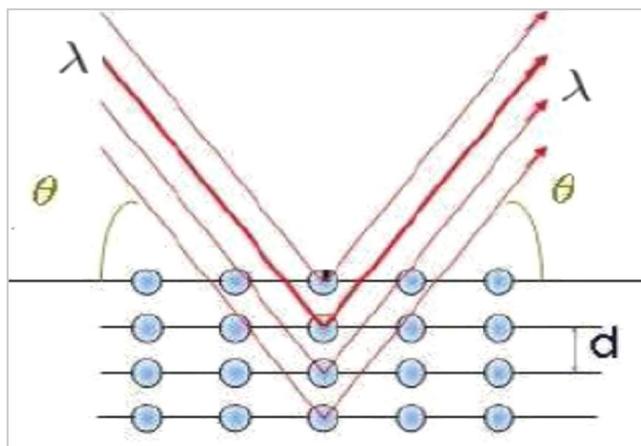


Fig. (II.2) : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [51].

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 [52]:

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 précédent, on a utilisé le 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 $\text{Cu}_{K\alpha}$, ayant une longueur d'onde de $1,541838 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.

Le schéma de l'appareillage est présenté dans la fig (II.3)

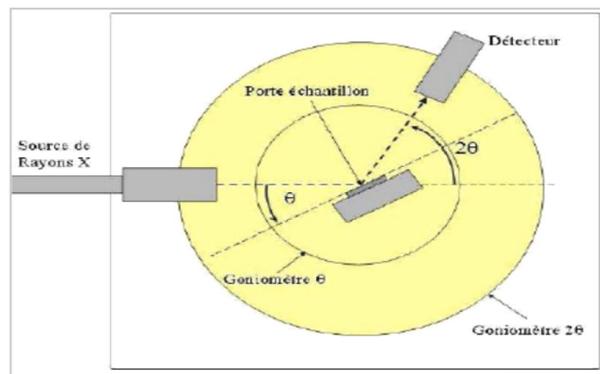


Fig. (II.3) : Principe d'une diffraction à deux cercles [51].

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode de diffraction à deux cercles, on obtient un diffractogramme 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.

II.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.

II.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 [53-54] donnée par la relation :

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

où : D : est la taille moyenne des cristallites ([D] = nm).

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ (figure II.4); 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.

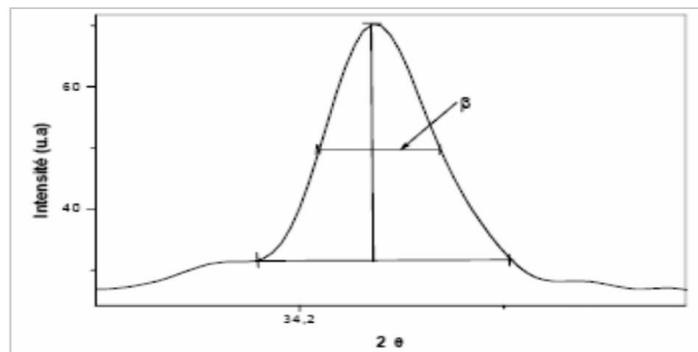


Fig.(II.4) : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie électronique 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 [55].

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 (II.5).

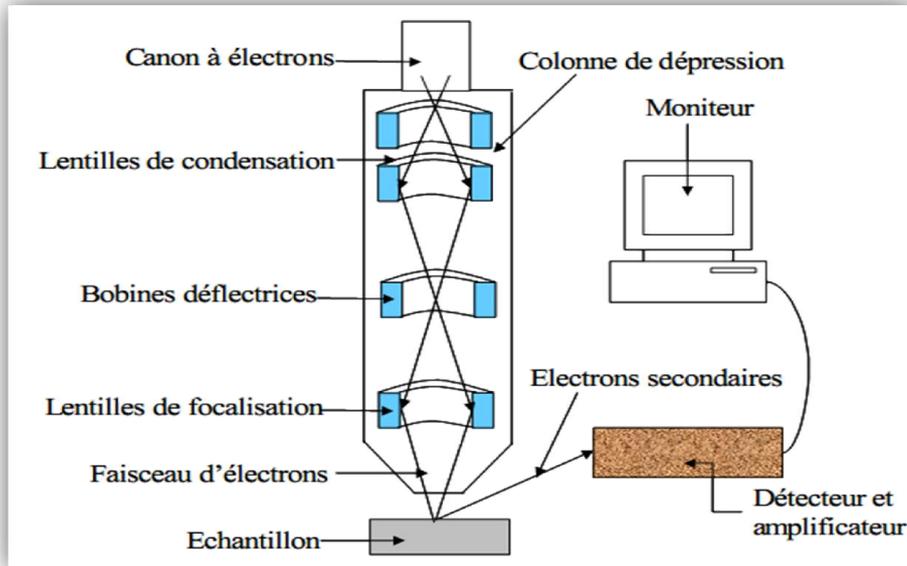


Fig.(II.5): Vue schématique du microscope électronique à balayage [55].

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

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 II.6).

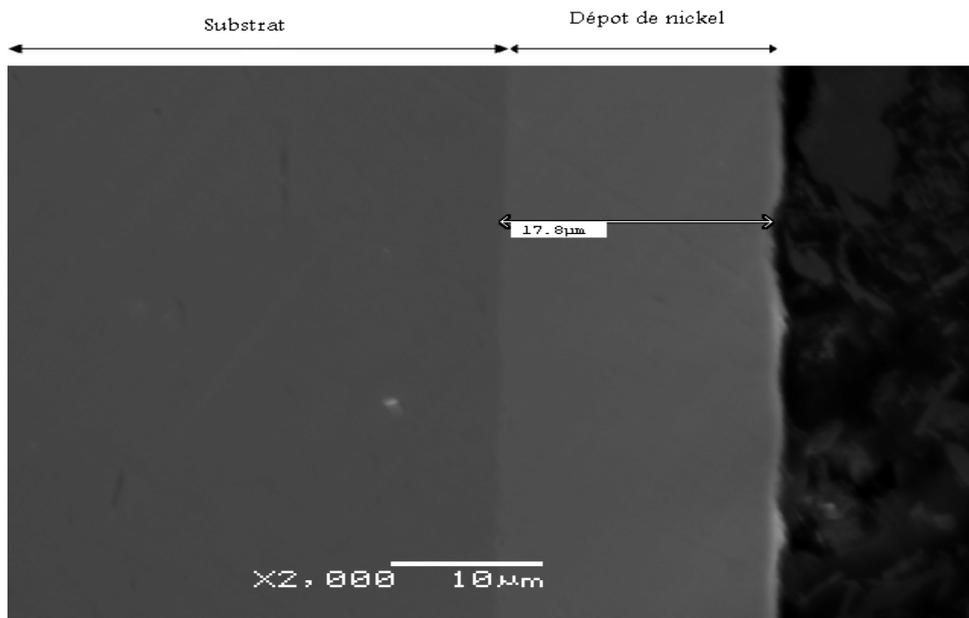


Fig. (II.6): Mesure directe de l'épaisseur d'un dépôt de nickel à partir d'une image obtenue par MEB.

II.2.3. Microduromètre

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 microduretés. 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 microduromètre, 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 microduromètre qu'on a utilisé est de type Wolpert Wilson Instruments model 402UD au département de physique de l'université de Biskra.

II.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.(II.7)).

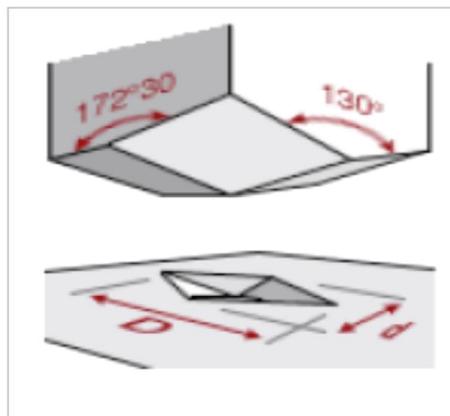


Fig.(II.7): La forme de pénétrateur [56].

II.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 ($L=71$ et $H = L/30$).

Si on mesure la longueur de l'empreinte à l'aide d'un microscope fig.(II.8), la dureté de Knoop est donnée par la formule (II.3):

$$HK = 14229 (F/D^2) \quad (II.3)$$

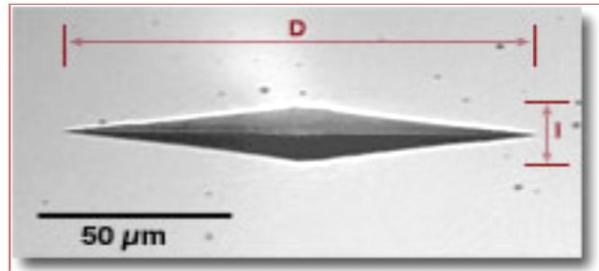


Fig. (II.8): La forme de l'empreinte [56].

F : charge appliquée en kilogramme-force

D : diagonale de l'empreinte en millimètres

En unités SI

$$HK \text{ (GPa)} = 139,54 (FN / Dm^2) \quad (II.4)$$

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 [56].

La dureté Knoop est notée HK

II.3. Etude du comportement à la corrosion des revêtements

L'amélioration de la résistance des dépôts électrodéposés et des couches codéposées à la corrosion électrochimique en milieu agressif est l'un des objectifs les plus importants en galvanoplastie. Les méthodes utilisées pour l'investigation de la cinétique du processus de corrosion des dépôts composites ont été en particulier la méthode potentiodynamique et la méthode de la masse perdue.

II.3.1.Méthode potentiodynamique

Une seule face des échantillons doit être polarisée, et laissée nue, alors que le reste a été recouvert d'une couche de vernis. Le milieu agressif est toujours la solution de NaCl à 35 g/l.

Pour la détermination de la courbe de polarisation $i = f(E)$, on applique, à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (PGZ 301), différents potentiels entre l'électrode de travail (à

étudier) et l'électrode de référence (électrode au calomel saturé). Ensuite, on mesure le courant stationnaire entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (électrode de platine) pour une vitesse de balayage 5 mV.s^{-1} . Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre à double paroi.

Le schéma de principe du système est montré sur la figure (II.9).

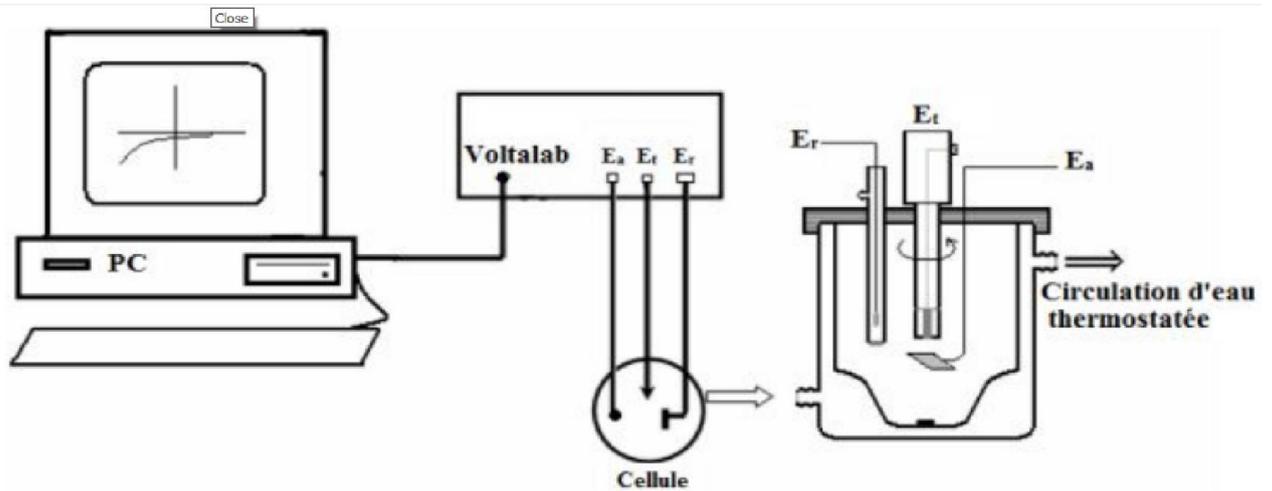


Fig.(II. 9): Dispositif expérimental du test de polarisation.

Le potentiostat est équipé par un micro-ordinateur et les données sont traitées par logiciel VoltaMaser4. Les pentes de Tafel cathodiques (b_c) et anodiques (b_a) et les densités de courant et potentiel de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion figure (II.10) et les résultats de la résistance de polarisation (R_p) calculée à partir de la relation (I.24), en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

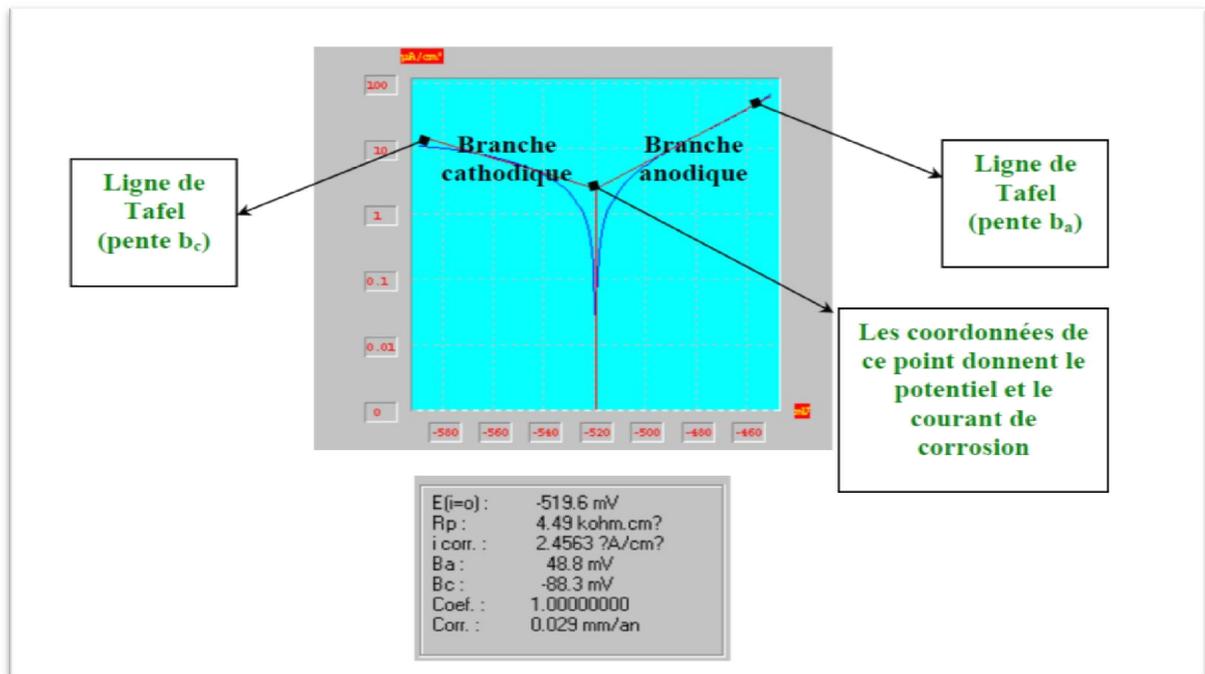


Fig. (II.10): Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement.

II.3.2. Méthode de la masse perdue

La procédure des essais de la perte de masse se présente dans les étapes suivantes: Chaque échantillon est plongé dans un bêcher contenant une solution de NaCl (35 g/l = 0,6 M) à la température ambiante, et le pH du milieu est d'environ 6,11. La surface d'immersion (S) de chaque échantillon est 2 cm² et la partie restante est enrobée d'une couche de vernis pour ne pas être attaquée par le milieu agressif.

Après une période d'immersion de 20 et 30 jours, les échantillons sont rincés avec l'eau distillée, séchés puis pesés par la balance électronique. Afin de déterminer la masse perdue et le taux de corrosion à partir de la relation (I.29), pour chaque échantillon.

RESULTATS ET
DISCUSSIONS

CHAPITRE III
ELECTRODEPOSITION
DES COUCHES NI-TIO₂
PAR COURANT
DIRECT DC

Introduction

Dans ce chapitre, 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 et différents valeurs de pH (en utilisant un courant direct).

III. Étude des revêtements composites Ni-TiO₂ sur acier

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 [57-60]. L'intérêt pour les dépôts composites Ni-TiO₂ a augmenté beaucoup en comparaison avec les dépôts de nickel pur, à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et tribologiques, de l'adhérence meilleure des couches ultérieures de peinture et d'une protection anticorrosive supérieure du substrat d'acier [57]. 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 et la résistance, mais aussi la lubrification, le magnétisme et les propriétés photo catalytiques des dépôts [61]. 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 des dépôts composites Ni-TiO₂ sur un support d'acier, en utilisant un bain de nickelage acide dans lequel ont été introduites en suspension les particules de TiO₂. L'effet de concentration de particules de TiO₂ sur le processus d'électrodéposition du nickel a été investigué par les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation) et par des analyses morpho-structurales, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie des rayons X avec émission d'énergie (EDX) et la diffraction des rayons X (XRD). La caractérisation du comportement électrochimique des dépôts nous a permis une évaluation de leur résistance à la corrosion par l'intermédiaire des courbes de polarisation et des résultats de la masse perdue, mais aussi par des analyses morpho-structurales MEB-EDS.

III.1. Électrodéposition des dépôts composites Ni-TiO₂

III.1.1. Influence de la concentration de TiO₂

Tous les dépôts sont effectués aux conditions opératoires suivantes :

T = 50 °C, pH = 4, t = 30 min, J = 4 A/dm², Mode d'agitation : magnétique

III. 1.1.1. caractérisations des revêtements composites

III.1.1.1.1. Adhérence

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

III.1.1.1.2. Étude morpho-structurale des dépôts composites Ni-TiO₂

III.1.1.1.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

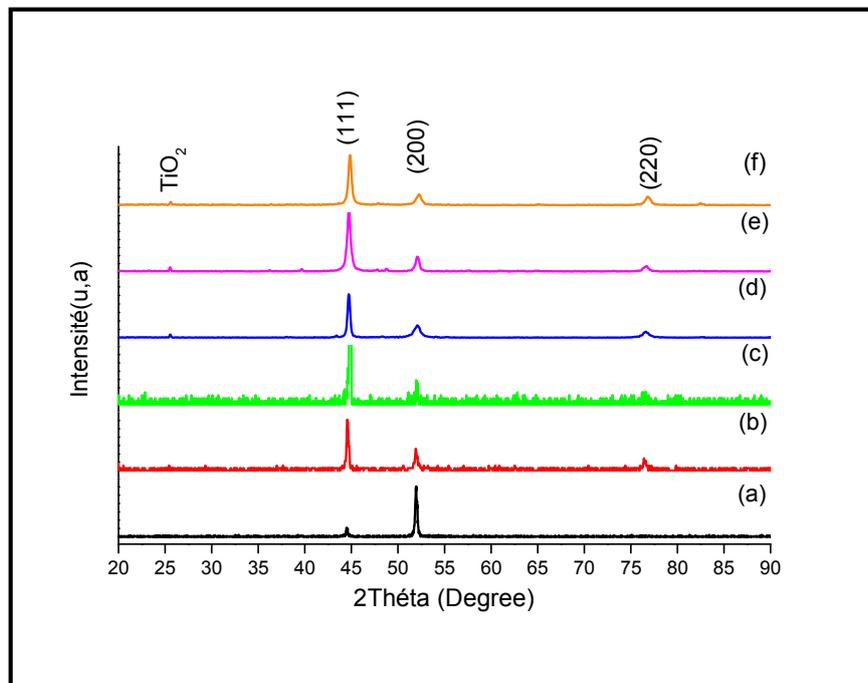


Fig. (III.1): Spectres de diffraction des rayons X des dépôts de (a) : Nickel pur ; (b) : Ni+5g/l TiO₂ ; (c) : Ni+10g/l TiO₂ ; (d) : Ni+15g/l TiO₂ ; (e) : Ni+20g/l TiO₂ ; (f) : Ni+25g/l TiO₂ .

Dans le tableau (III.1) nous citons les différents pics trouvés, leurs angles et leurs orientations :

Tableau (III.1): Les orientations pour différentes concentrations de TiO₂.

(hkl)	(110)	(111)	(200)	(220)
Concentration de TiO ₂ (g/l)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)
0		44.46	51.94	
5		44.56	51.96	76.52
10		44.6	51.89	76.48
15	25.53	44.56	51.99	76.51
20	25.51	44.70	52.07	76.62
25	25.62	44.84	52.29	76.77

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

Le spectre (III.1.a.) montre un spectre de DRX obtenu à partir d'un revêtement de nickel pur et les orientations préférentielles sont les (111), (200).

Les spectres (III.1.b), (III.1.c), (III.1.d), (III.1.e) et (III.1.f) représentent successivement les revêtements de 5 g/l, 10 g/l, 15 g/l, 20 g/l et 25 g/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.1)). On constate une diminution remarquable des intensités des pics avec l'augmentation de la concentration de TiO₂, ce qui est dû probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur.

Mais la remarque ici, est que l'augmentation de concentration de TiO₂ conduit à l'apparition à chaque fois d'un nouveau pic (TiO₂) sur les spectres c.-à-d. germination de plus de particules (TiO₂).

La compacticité augmente avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ (ou la quantité de particules solides ajoutée). Qui est tout à fait en accord avec des travaux antérieurs [2-6].

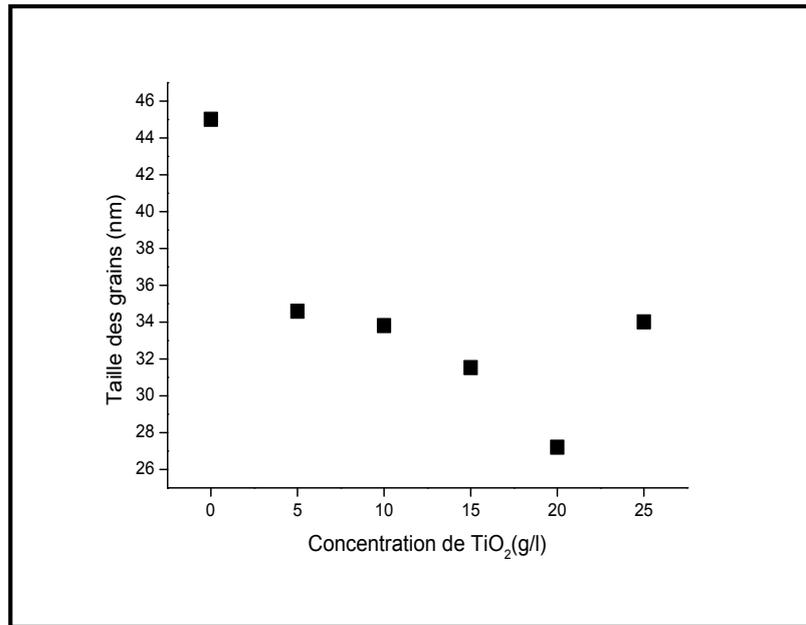


Fig. (III.2): Variation de la taille des grains en fonction de la concentration de TiO₂.

En ce qui concerne la taille des grains du nickel pour les dépôts composites obtenus dans la figure (III.2), de la du calcul mi-hauteur du pic de diffraction (111) [62-63], on observe qu'elle est influencée par la concentration des particules. Avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ dans le bain de nickelage on observe une diminution de la taille des grains de nickel (45.01 nm pour le Ni pur, 34.59 nm pour Ni-5g/l TiO₂, 33.81 nm pour Ni-10g/l TiO₂, 31.53 nm pour Ni-15g/l TiO₂ et 27.21 nm pour Ni-20g/l TiO₂) [64]. Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, on observe une tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence de TiO₂.

III.1.1.1.2.2. Morphologie des couches électrodéposées

Les résultats obtenus sont présentés si dessous (fig. (III. 3)):

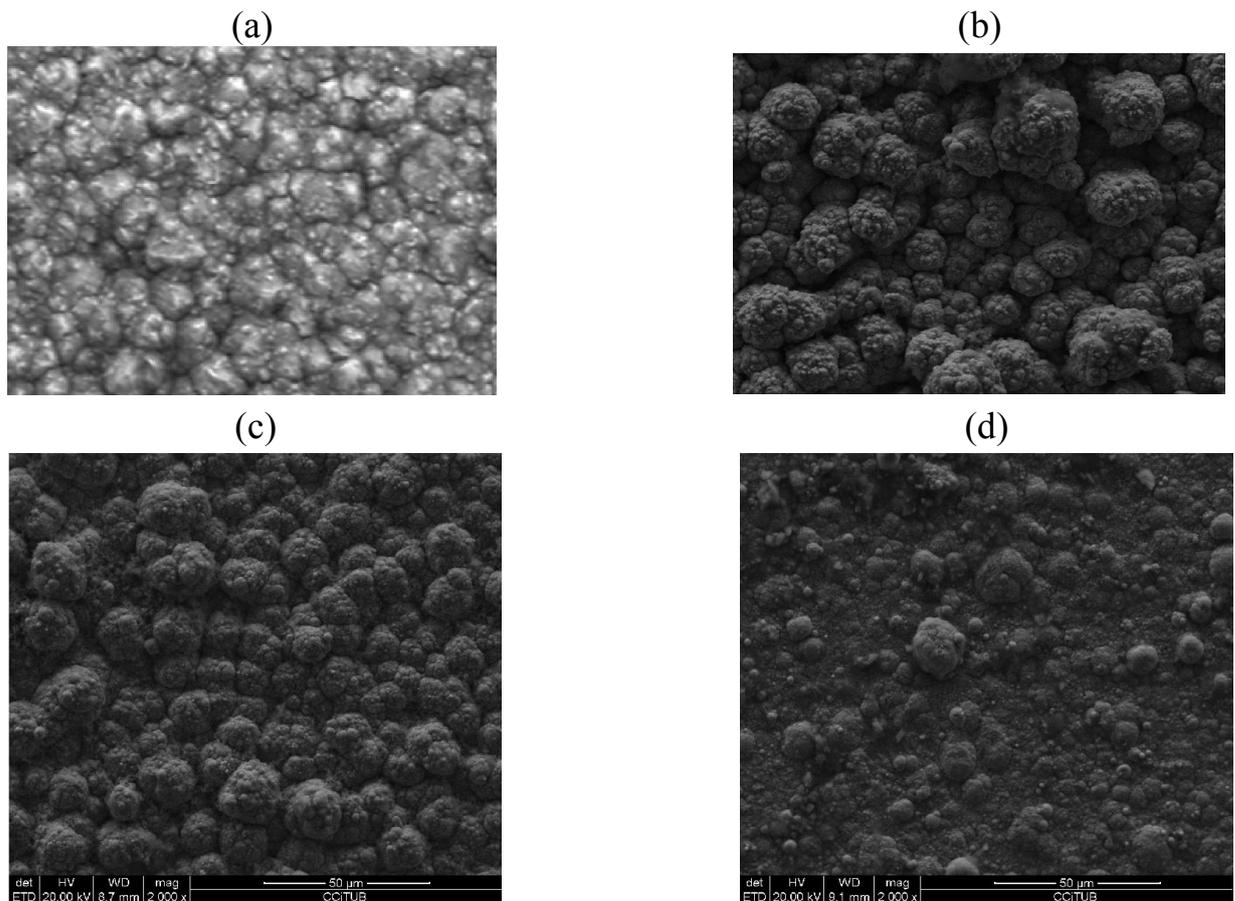


Fig. (III.3) : Morphologie d'un dépôt électrolytique à un grandissement 2000 fois de
a : Ni pur ; b : Ni+15 g/l TiO₂; c : Ni+20 g/l TiO₂ ; d : Ni+25 g/l TiO₂.

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 [64]. La granulation des dépôts est fine, grâce aux nanoparticules incorporées qui assurent plusieurs sites de nucléation et ralentissent le processus de croissance des cristaux.

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 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 [2-65].

Alors que, la morphologie du dernier dépôt électrolytique à 25 g/l de TiO₂ présente un aspect plus rigoureux et moins uniforme relativement aux autres dépôts, qui peut être

attribué à la distribution non-uniforme du TiO₂ dans le dépôt, comme résultat de l'agglomération des nanoparticules dans le bain.

III.1.1.1.2.3. Analyse par EDS

La microanalyse par EDS est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt (fig. (III.4. 5. 6)).

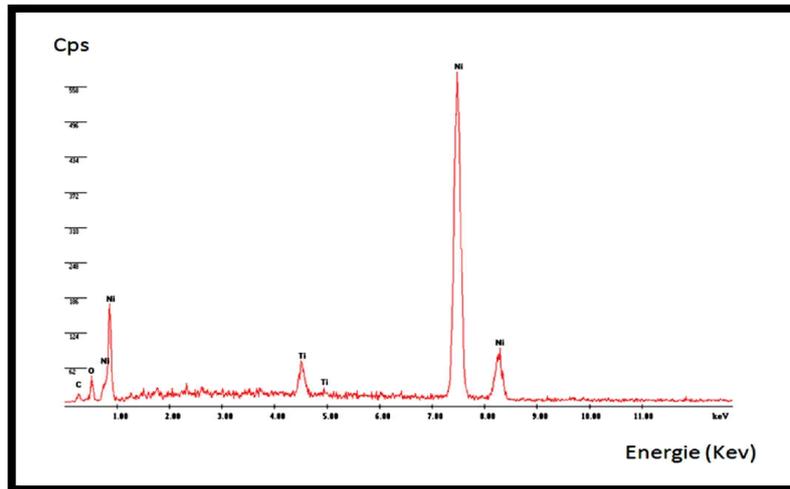


Fig (III.4): Spèctre d'EDS du dépôt de Nickel contenant 15 g/l TiO₂.

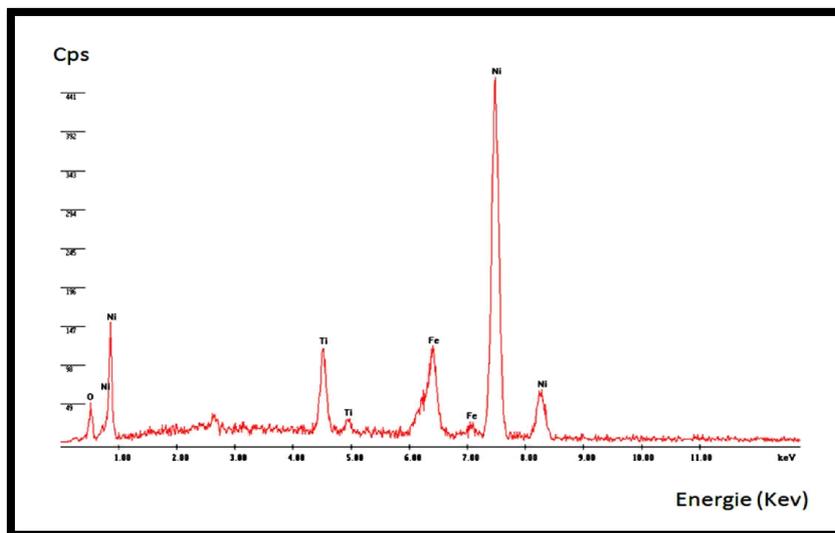


Fig (III.5): Spèctre d'EDS du dépôt de Nickel contenant 20 g/l TiO₂.

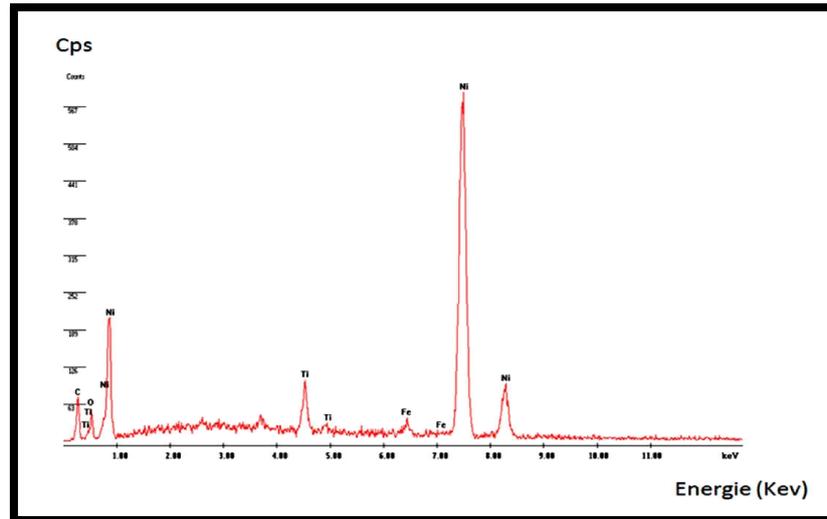


Fig. (III.6): Spèctre d'EDS du dépôt de Nickel contenant 25 g/l TiO₂.

La caractérisation par microanalyse (EDS) des différents dépôts élaborés confirme d'une part que le nickel constitue la matrice métallique, alors que les particules solides (TiO₂) sont incorporées dans la matrice d'où l'obtention de dépôts composites. D'autre part, le taux de particules incorporées augmente au fur et à mesure que la concentration en particules solides augmente. Cette évolution du taux de particules est bien vérifiée par l'accroissement du pourcentage atomique et élémentaire, ce qui est en accord avec la littérature [66-67].

Seulement, on remarque que le pourcentage atomique des particules solides (TiO₂) dans le cas du dépôt de nickel contenant 25 g/l de TiO₂ diminue en comparaison avec le dépôt de nickel contenant 20 g/l de TiO₂.

Un raisonnement satisfaisant sera donné ultérieurement par les mesures de microdureté et de l'épaisseur.

III.1.1.2. Etude des propriétés mécaniques

III.1.1.2.1. Epaisseurs des dépôts

Les mesures d'épaisseur (Tableau III.2.) des revêtements déposés ont été déterminées par la loi de Faraday:

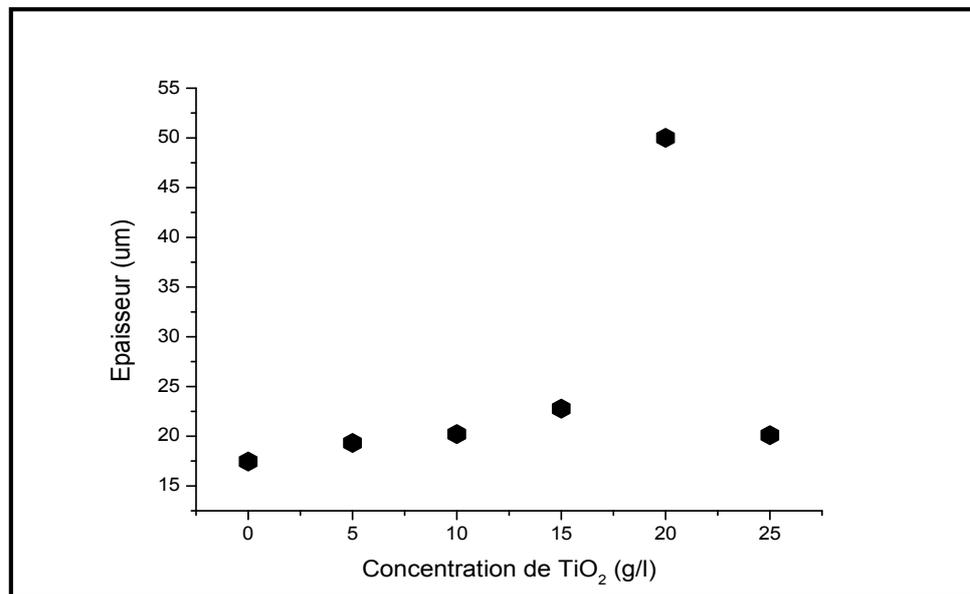
$$m = \rho \cdot s \cdot e \quad (III.1)$$

Avec m: masse de dépôt.

Tableau (III.2): Epaisseur en différentes concentrations de TiO₂.

Echantillons	Epaisseurs (µm)
Dépôt de nickel pur	17.45
Dépôt de nickel + 5 g/l TiO ₂	19.33
Dépôt de nickel + 10 g/l TiO ₂	20.21
Dépôt de nickel + 15 g/l TiO ₂	22.77
Dépôt de nickel + 20 g/l TiO ₂	50.01
Dépôt de nickel + 25 g/l TiO ₂	20.10

L'effet de la concentration de TiO₂ sur l'épaisseur du revêtement est représenté sur (fig. III.7).

**Fig. (III.7):** Variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de TiO₂.

Ces résultats indiquent que l'épaisseur du revêtement augmente avec l'augmentation de la concentration de dépôt en conformité avec la loi de Faraday [68] pour les dépôts avec les concentrations 15 g/l, 20 g/l.

Ceci est dû à l'élévation du taux de TiO₂ dans la couche. Qui est en accord avec les résultats obtenus par [2-6-68-69]. Mais l'épaisseur du dépôt électrolytique de nickel contenant 25 g/l de TiO₂ présente la valeur la plus faible comparée à 15 g/l et 20 g/l de TiO₂.

Ceci peut emmener à dire que la présence de TiO₂ en grande quantité influe sur la croissance des couches de Ni et l'introduction de TiO₂ dans la matrice du Ni. Les particules deviennent faiblement adsorbées sur la surface du substrat et reste en équilibre avec les particules en solution selon [68].

Tableau (III.3): Masse de TiO₂ dans le dépôt à différentes concentrations de TiO₂.

Dépôt	Masse du TiO ₂ (g)
Ni pur	0
Ni + 5 g/l TiO ₂	0.0021
Ni + 10 g/l TiO ₂	0.0046
Ni + 15 g/l TiO ₂	0.0058
Ni + 20 g/l TiO ₂	0.0430
Ni + 25 g/l TiO ₂	0.0050

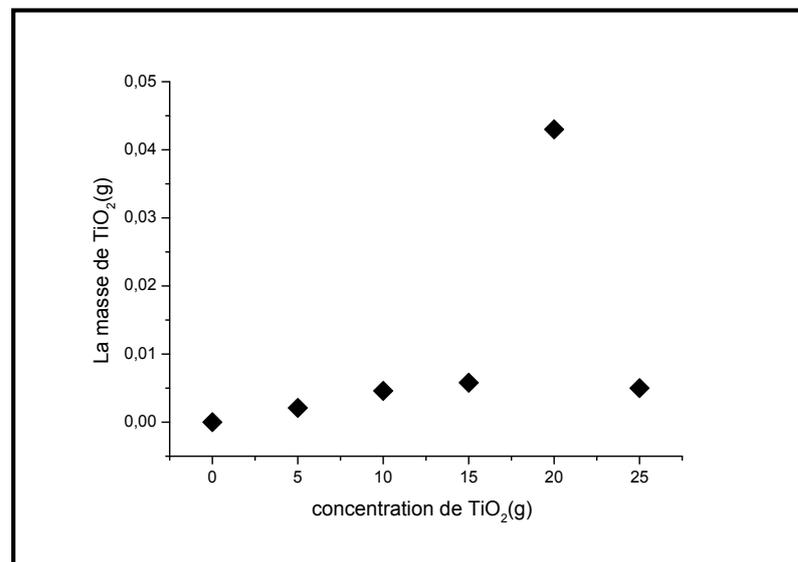


Fig. (III.8): Variation de la masse de TiO₂ dans le dépôt en fonction de la concentration de TiO₂.

On observe que la masse de TiO₂ dans le dépôt augmente avec l'augmentation de concentration de TiO₂ pour 15 g/l et 20 g/l, ceci est du probablement à la quantité de TiO₂ qui augmente dans le dépôt.

Alors que, la masse de TiO₂ dans le dernier dépôt soit 25 g/l diminue, c'est-à-dire la quantité des particules (TiO₂) diminue aussi.

III.1.1.2.2. Méthode de la microdureté

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

Le tableau (III.4) regroupe les valeurs de la micro-dureté en dureté de Vickers (HV) et dureté de Knoop (HK) des différents dépôts électrodéposés.

Tableau (III.4): Microdureté pour différentes concentrations de TiO₂

Echantillon	dureté (HK)	dureté (HV)
Substrat	170.2	170.2
Dépôt de nickel pur	285	273.7
Dépôt de nickel pur + 5 g/l TiO ₂	370.8	364
Dépôt de nickel pur + 10 g/l TiO ₂	389.2	380.4
Dépôt de nickel pur + 15 g/l TiO ₂	411.5	399.9
Dépôt de nickel pur + 20g/l TiO ₂	565.7	553.4
Dépôt de nickel pur + 25g/l TiO ₂	432.4	420.7

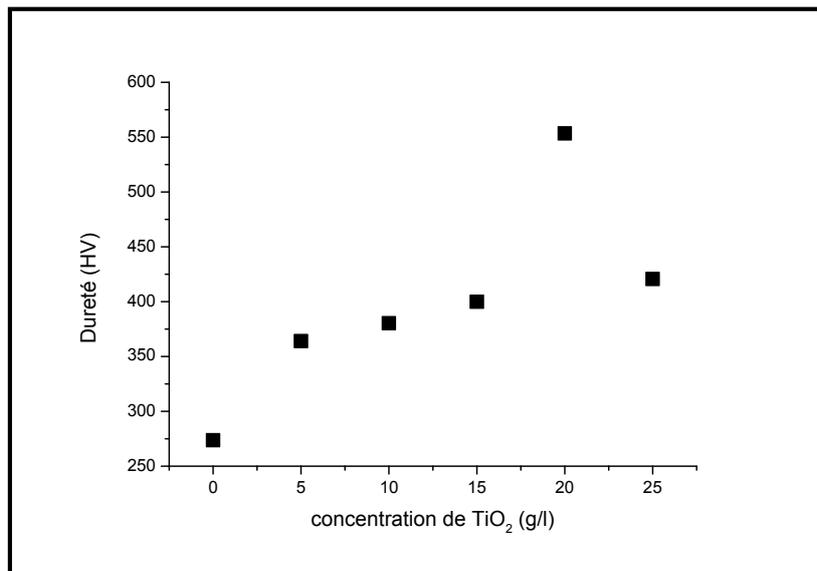


Fig. (III.9): Variation de la micro dureté des dépôts composites électro déposés en fonction de la concentration de particules solides.

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 microdureté pour une valeur maximale de 20 g/l de TiO₂. Au-delà de cette concentration, on remarque une baisse remarquable de la dureté pour la concentration 25 g/l.

Cette augmentation est due essentiellement à l'augmentation de la concentration de particules solides (TiO₂), et par conséquent, améliore les propriétés mécaniques des dépôts [6-64-69].

Par contre, l'augmentation de la concentration au-delà de 20 g/l de TiO₂ conduit à une augmentation de la densité et de la masse des particules dans le bain avec une agglomération et un grossissement du volume des particules (TiO₂), donc la vitesse de rotation et d'absorption des particules diminue dans l'électrolyte, et l'interaction entre les particules et la surface de substrat diminue aussi, malgré que la quantité de ces molécules est plus grande et cela affecte la sédimentation de l'ions (Ni⁺⁺) sur l'acier à cause du mécanisme du dépôt composite de Ni-TiO₂ (Fig. (I.21)) [45-68].

Encore, il est possible qu'à cause de la faible épaisseur de la couche déposée, l'empreinte Vickers soit descendue dans le substrat ce qui va donner une fausse valeur. Pour cela, on suggère la nano indentation pour confirmer ou infirmer le résultat.

III.1.1.3. Etude du comportement à la corrosion des revêtements

III.1.1.3.1. Méthode potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour les revêtements de nickel dans un milieu agressif (NaCl 3,5 %, eau de mer), à température ambiante, à l'aide d'un potentiostat de type PGP 201 sont présentées dans les figures (III.10.11.12):

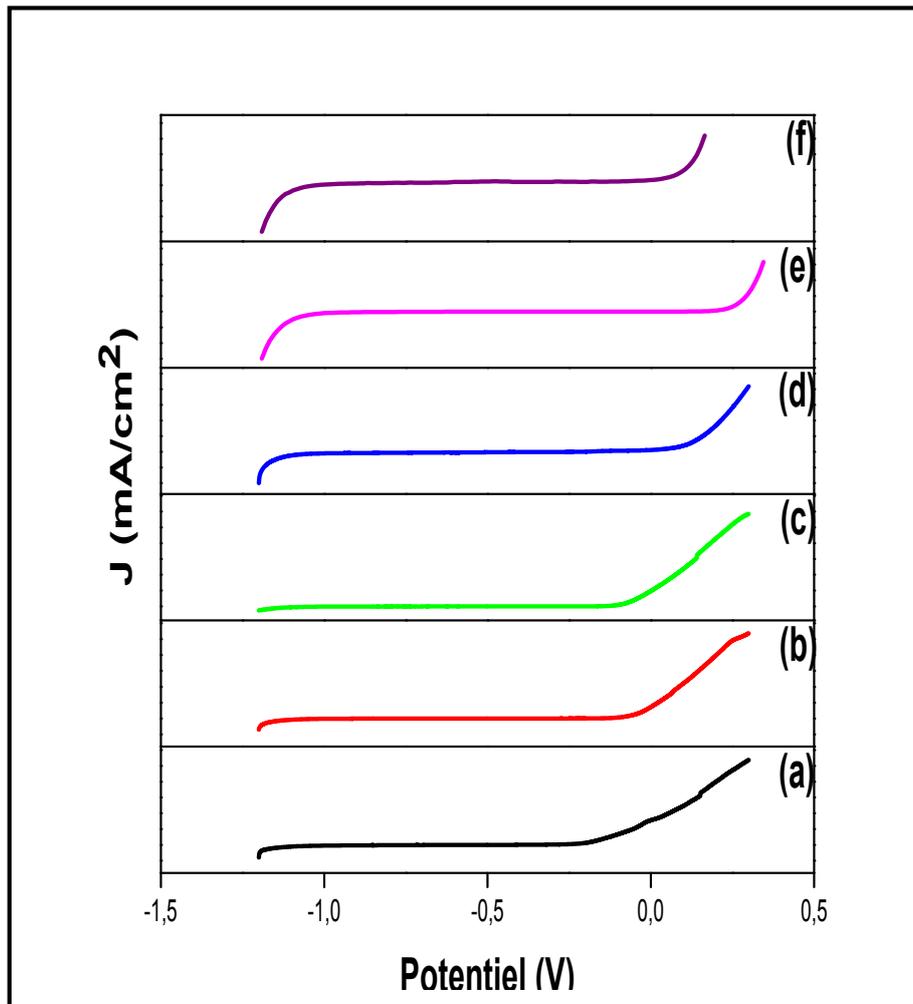


Fig. (III.10) : Courbes de polarisations en milieu 3,5 Na Cl des dépôts : (a) Ni Pur ; (b) Ni + 5 g/l TiO₂ ; (c) Ni + 10 g/l TiO₂ ; (d) Ni +15 g/l TiO₂ ; (e) Ni + 20 g/l TiO₂ ; (f) Ni +25 g/l TiO₂.

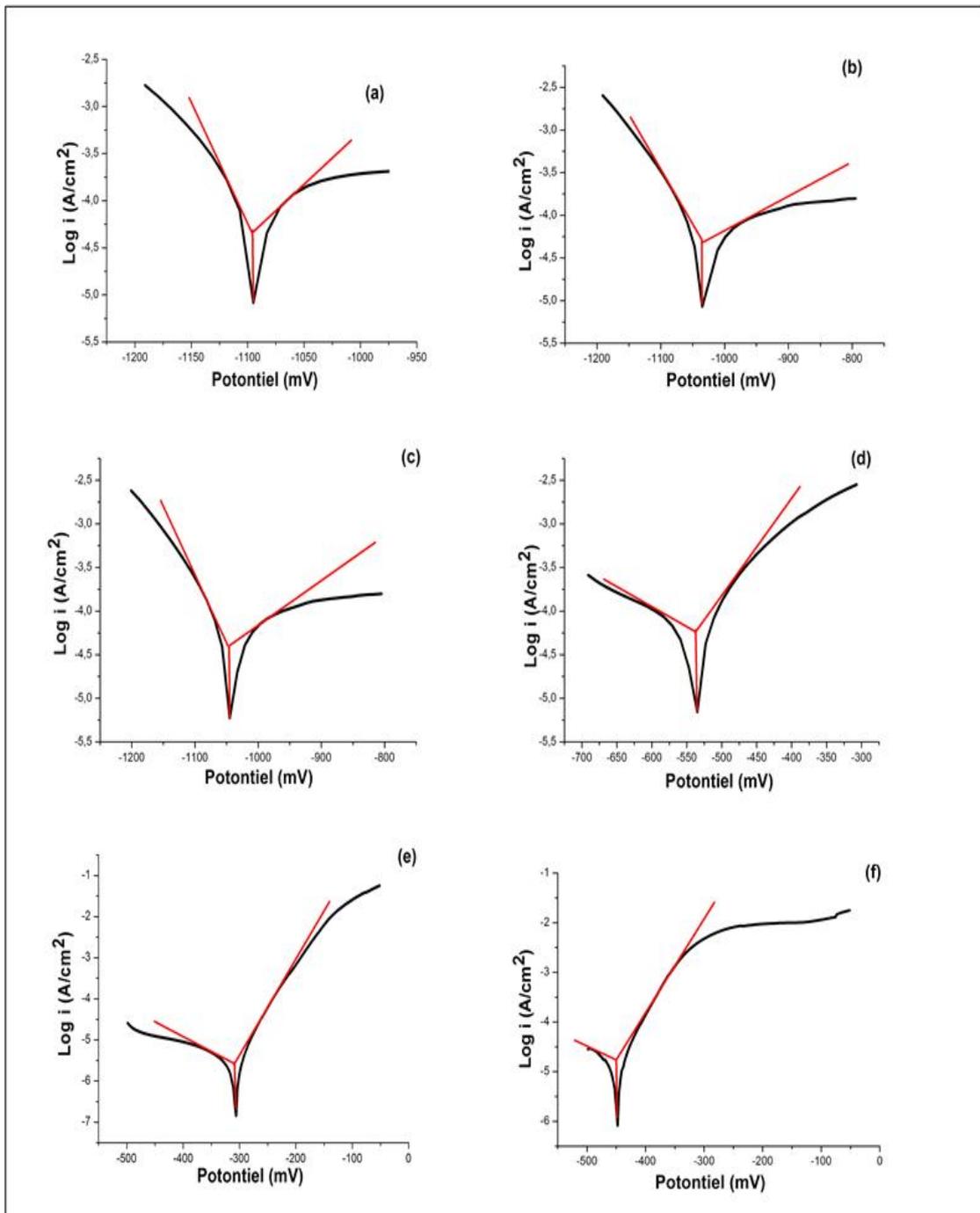
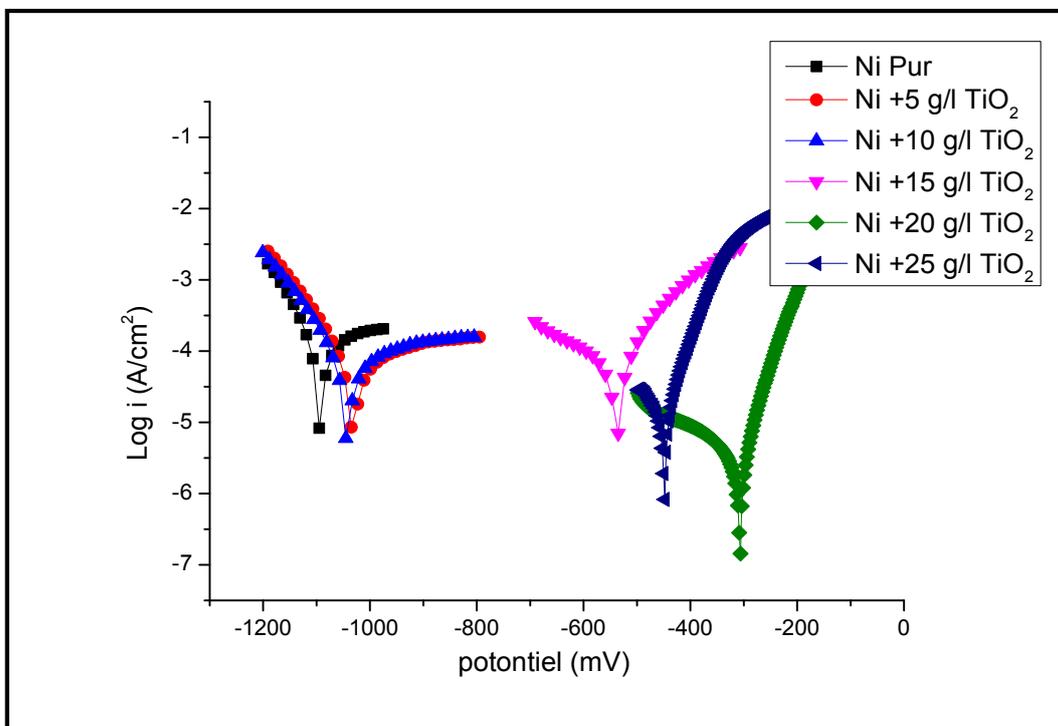


Fig. (III.11): Courbes de polarisations en milieu 3.5 Na Cl des dépôts à l'échelle semi logarithmique et avec l'extrapolation des droites de Tafel : (a) Ni Pur ; (b) Ni + 5 g/l TiO₂ ; (c) Ni +10 g/l TiO₂ ;(d) Ni +15 g/l TiO₂ ; (e) Ni +20 g/l TiO₂ ; (f) Ni +25 g/l TiO₂.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont résumés dans le Tableau (III.5) suivant :

Tableau (III.5) : Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	R_p (Ohm.cm ²)
Ni pur	-1094.9	0.096	252.9
Ni+ 5 g/l TiO ₂	-1033.9	0.077	301.9
Ni+ 10 g/l TiO ₂	-1035.8	0.075	492.83
Ni+ 15 g/l TiO ₂	-578.8	0.072	3018
Ni+ 20 g/l TiO ₂	-312	0.053	6118
Ni+ 25 g/l TiO ₂	-449.9	0.064	1120

**Fig. (III.12):** Courbe de polarisation des revêtements de Ni + TiO₂,
Échelle semi logarithmique.

A partir du tableau (III.5) des paramètres électrochimiques des courbes de polarisation : on peut relever les mesures suivantes :

1- *Le courant et le potentiel de corrosion :*

La variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de TiO₂ est représentée dans la figure (III.13)

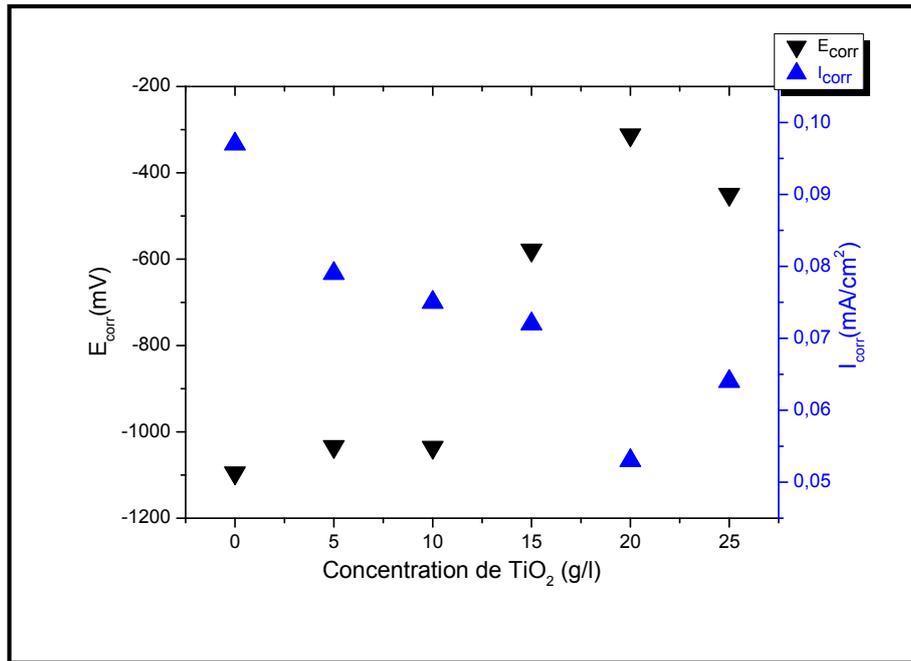


Fig. (III.13): Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de TiO₂

A partir des figures (III.12) et (III.13) on remarque :

- une diminution de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ dans le bain électrolyte; donc la vitesse de corrosion diminue [6]. La concentration optimale pour une faible vitesse de corrosion est 20g/l de dioxyde de titane.
- Les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}) est moins négatif chaque fois on augmente la concentration de TiO₂ dans le bain jusqu'à 20 g/l de TiO₂ au delà de cette valeur pour 25g/l de TiO₂ il y a augmentation de E de corrosion.

2- Résistance de polarisation(R_p) :

La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion est représentée dans la figure (III.14) .

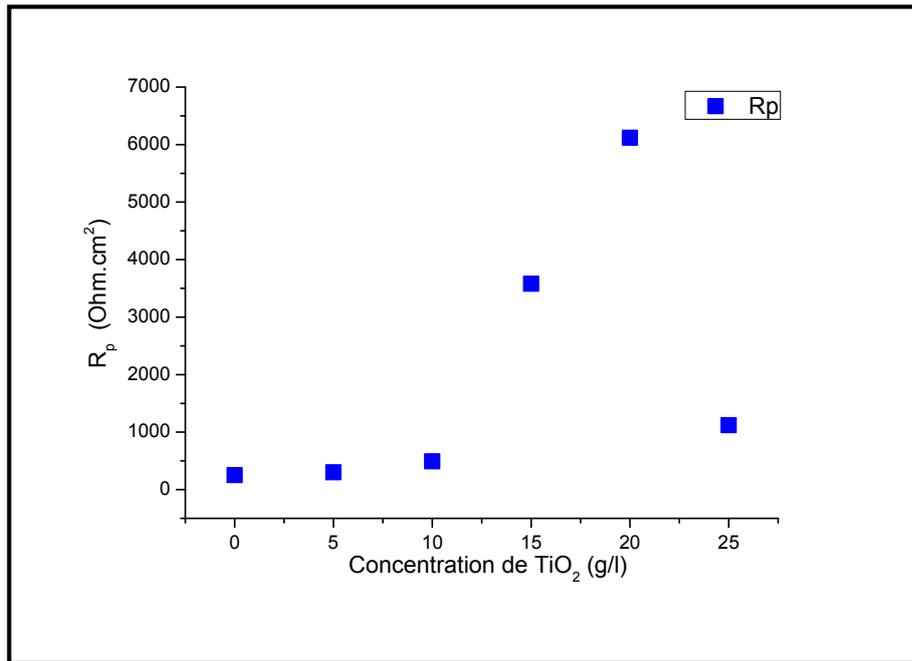


Fig. (III.14): Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de TiO₂

On Remarque:

Une augmentation de la résistance de polarisation avec la concentration pour une valeur optimale correspondant à 20 g/l de TiO₂, au-delà de cette valeur on peut remarquer une chute de R_p pour 25 g/l de TiO₂.

Ceci peut nous emmener à conclure qu'une concentration de TiO₂ élevée aurait un effet négatif sur la résistance à la corrosion des dépôts. Ceci est peut être attribué aux agrégations de TiO₂ qui ne facilite pas l'incorporation de TiO₂ dans les pores se retrouvant dans le dépôt du Ni pur dans le métal.

III.1.1.3.2. Méthode de la masse perdue

Selon la nature du revêtement de nickel sur acier qui est (revêtement cathodique), la forme de corrosion rencontrée dans ce cas est la corrosion par piqûres ; elle résulte en des attaques locales du film passif dues à la présence de pores sur les dépôts effectués [70].

Les résultats du test de corrosion pour les différents dépôts obtenus pour :

➤ 20 jours :

Tableau (III.6) : Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 20 jours .

Echantillon	S (cm ²)	m ₀ (g)	m _f (g)	Δ m (g)	Taux de corrosion (mg.dm ⁻² .j ⁻¹)	Taux de corrosion (μm.an ⁻¹)
Acier	2	3.1251	3.1105	0,0146	36,5	176.29
Ni pur	2	3,3800	3,3752	0,0048	12	57.96
Ni+5 TiO ₂ g /l	2	4,1982	4,1935	0,0047	11,75	56.75
Ni+10 TiO ₂ g /l	2	4,5343	4,5298	0,0045	11,25	54.34
Ni+15 TiO ₂ g /l	2	3,7362	3,734	0,0022	5,5	26.56
Ni+20 TiO ₂ g /l	2	3.5500	3.5486	0.0014	3.5	16.90
Ni+25 TiO ₂ g /l	2	4.0214	4.0183	0.0031	7.75	37.43

➤ 30 jours :

Tableau (III.7) : Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 30 jours .

Echantillon	S (cm ²)	m ₀ (g)	m _f (g)	Δ m (g)	Taux de corrosion (mg.dm ⁻² .j ⁻¹)	Taux de corrosion (μm.an ⁻¹)
Acier	2	3,0511	3,0179	0,0332	55,33	267.24
Ni pur	2	4,0023	3,9944	0,0079	13,16	63.56
Ni+5 TiO ₂ g /l	2	3,2886	3,2812	0,0074	12,33	59.55
Ni+10 TiO ₂ g /l	2	3,4703	3,4632	0,0071	11,83	57.14
Ni+15 TiO ₂ g /l	2	3,2725	3,2687	0,0038	6,33	30.57
Ni+20 TiO ₂ g /l	2	4.0125	4.0096	0.0029	4,83	23.33
Ni+25 TiO ₂ g /l	2	3.0689	3.0634	0.0055	9,16	44.24

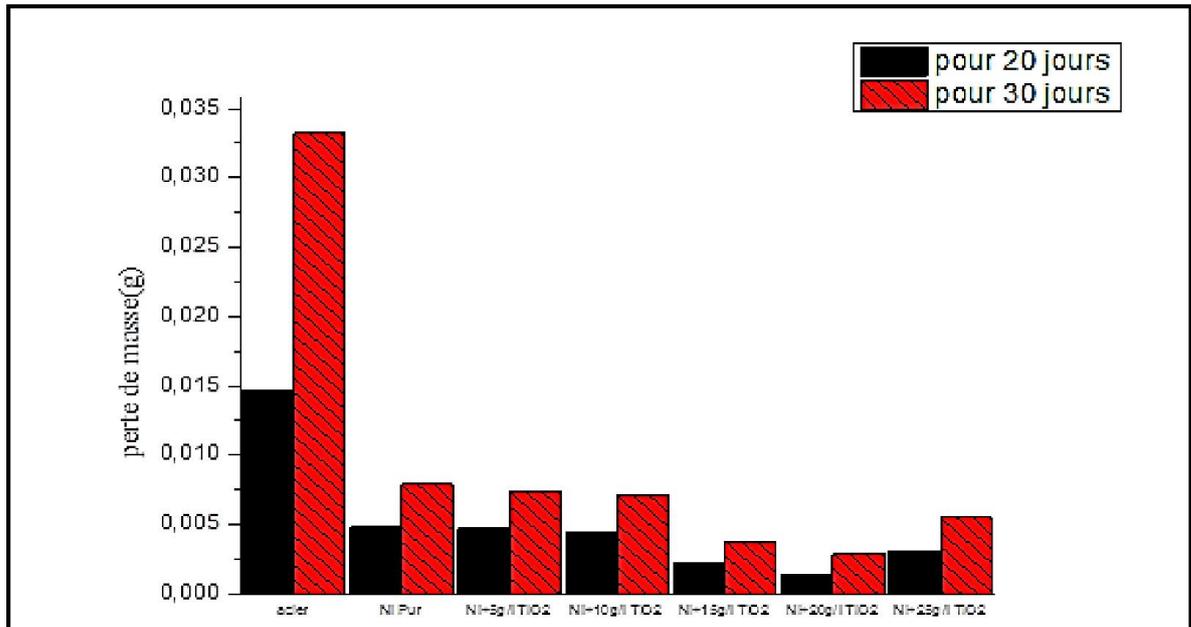


Fig.(III.15):Variation de la perte de masse en fonction de la concentration de TiO₂.

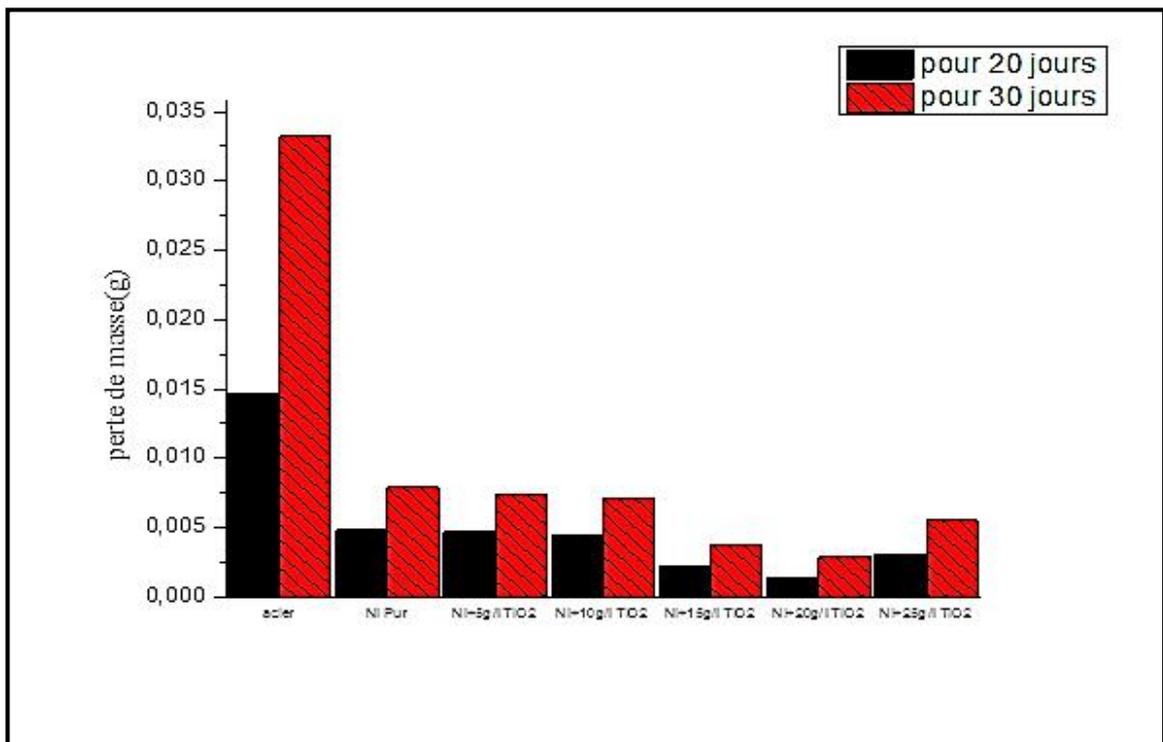


Fig.(III.16):Variation du taux de corrosion en fonction de la concentration de TiO₂.

A partir des figures (III.15) et (III.16) on remarque :

Une diminution de la perte de masse et du taux de corrosion après avoir couvrir le substrat (acier doux) par un revêtement de Ni et après ajout de TiO₂ dans le bain de nickel, pour différentes concentrations soit (5, 10, 15, 20 g/l) des particules de TiO₂ au delà de

cette valeur pour 25g/l de TiO₂ il y a augmentation de la perte de masse et du taux de corrosion. Cette diminution peut être attribuée à la présence du dioxyde de titane qui protège effectivement le système, en occupant les pores présents dans les dépôts, diminuant ainsi la possibilité d'intrusion des ions chlorurés dans la matrice, qui favorisent les attaques par piqûres [70].

Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 20 g/l de TiO₂. La diminution du taux de corrosion de revêtement Ni-20 g/l de TiO₂ est de l'ordre de 90 % par rapport au taux donné par le substrat. La diminution du taux de corrosion de revêtement Ni-20 g/l de TiO₂ est de l'ordre 67 % par rapport au taux donné par le revêtement de nickel pur.

III.1.2. Influence du pH sur la résistance à la corrosion

Nous avons ajouté 20 g/l de TiO₂ a notre bain en variant à chaque fois le pH de la solution. Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant (24-48) heures pour obtenir une bonne dispersion.

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des tracés potentiodynamiques sur les échantillons d'acier.

Les courbes de polarisation sont obtenues en effectuant des balayages de potentiel de 400 mV autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse 5 mV/sec. Ce type de courbe permet de déterminer la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion (fig. (III.17)) .

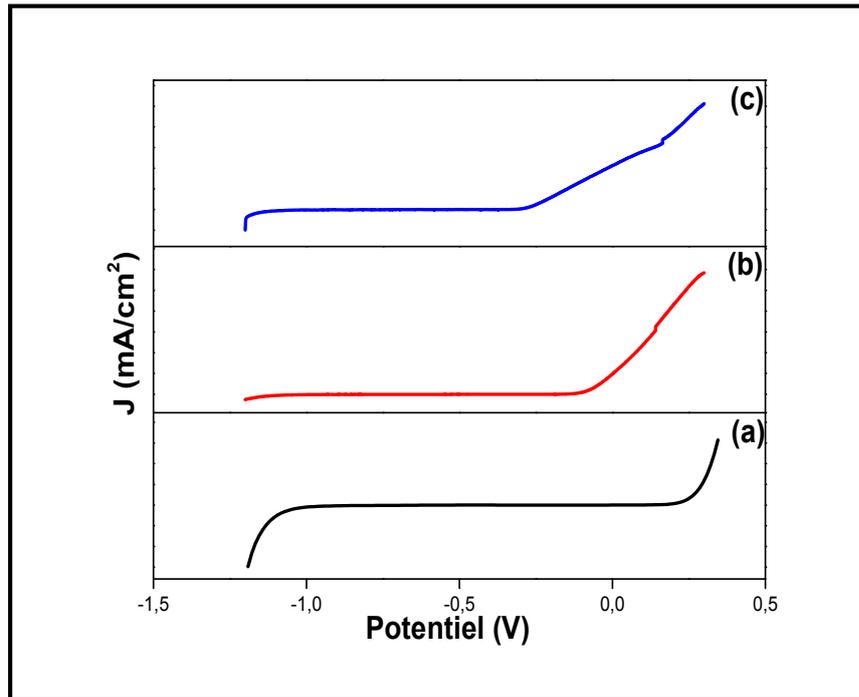


Fig.(III.17) : Courbe de polarisation (courant / tension) en milieu NaCl 3.5% : (a) : pour pH = 4, (b) : pour pH = 6, (c) et pour pH = 8 .

- ✓ L'examen des courbes de polarisation de nos échantillons dans Na Cl 3.5% se divise en deux branches : une branche cathodique et une branche anodique le point de rupture de la dissolution du dépôt commence quand les deux composantes du courant (anodique et cathodique) sont égales (pH=4,6,8).
- ✓ Les courbes de polarisations pour différentes pH sont des courbes typiques de la corrosion par pique.
- ✓ On peut observer qu'elles passent dans un état passif juste après l'immersion en solution.
- ✓ On constate une absence d'activité dans un large domaine de potentiel, le meilleur est obtenu pour le dépôt à pH=4.

Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel) . Les figure (III.18) représente les courbes de polarisation obtenues pour les trois dépôts .les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon.

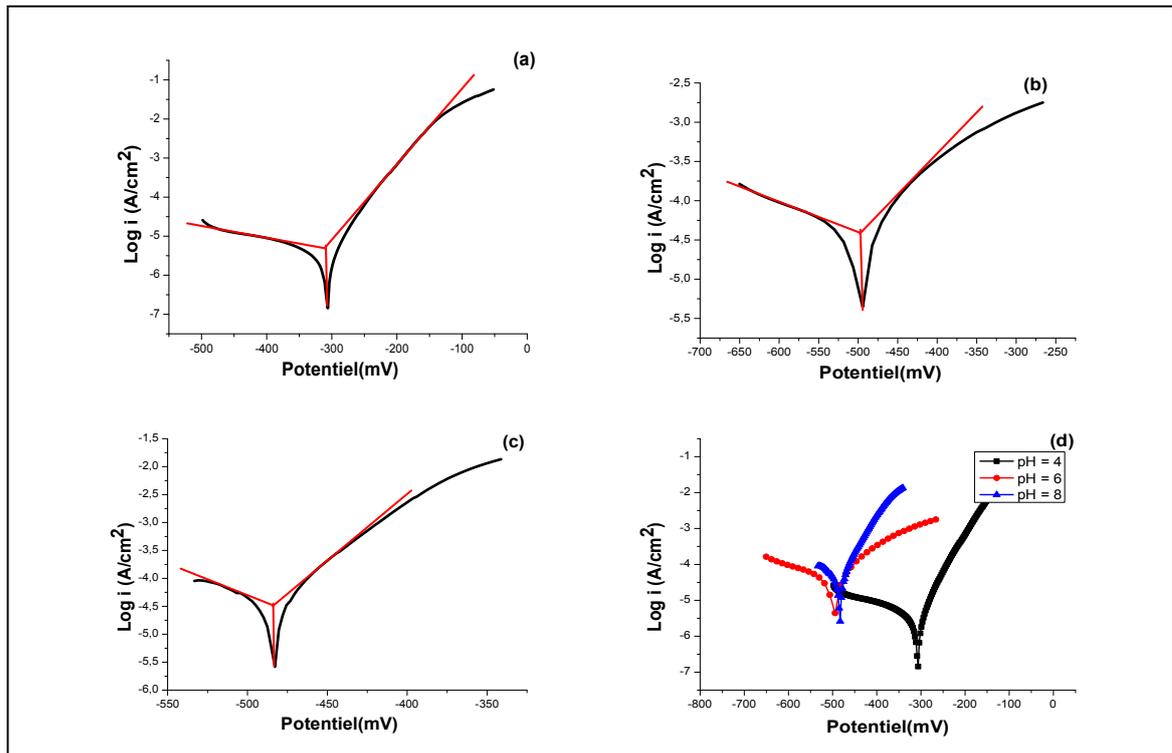


Fig.(III.18): Représentation de Tafel de la courbe de polarisation en milieu NaCl 3.5%:
 (a) : pour pH = 4, (b) : pour pH = 6, (c) : pour pH = 8 et (d) : pour pH = 4, 6, 8

La manipulation précédente de l'étude des paramètres cinétiques après tracée des courbes de polarisation ainsi que les droites de Tafel pour chaque expérience obtenue sont regroupés dans le tableau (III.8) :

Tableau (III.8) : Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation.

	E_{Corr} (mV)	I_{Corr} (mA/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)
pH = 4	-312	0.053	6118
pH = 6	-500.7	0.061	1980
pH = 8	-488.5	0.089	2005

A partir du tableau (III.8) des paramètres électrochimiques des courbes de polarisation, on peut relever les observations suivantes.

1. Le courant et le potentiel de corrosion

La Figure (III. 19) représente la variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction du pH:

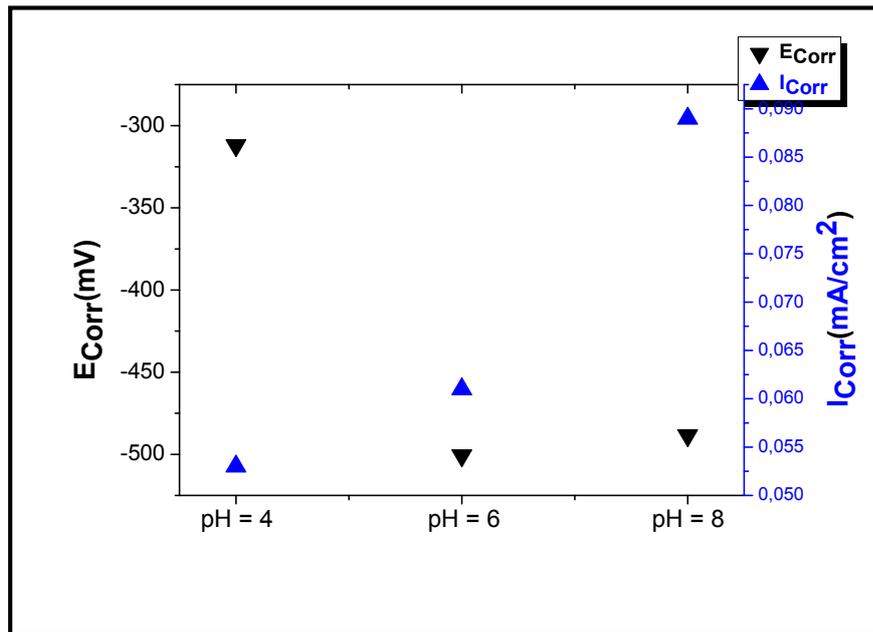


Fig. (III.19) : Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de pH.

On remarque:

- ✓ L'augmentation de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) avec l'augmentation du pH dans le bain électrolyte .
- ✓ Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) est moins positif chaque fois qu'on augmente le pH du bain.

Selon (Zhou et al.1997) la co-déposition de TiO₂ est favorisée pour un pH plus bas.

- ✓ Pour un pH élevé les nanoparticules de TiO₂ ont tendance à se charger négativement ce qui résulte une répulsion de ces particules à la surface de la cathode et ce qui a pour effet de diminuer le taux de TiO₂ dans le dépôt et comme conséquence augmentait le courant de corrosion .
- ✓ Une autre interprétation pourrait être ; à cause du précipite Ni(OH)₂ dans le milieu alcalin (pH = 8).qui influe négativement sur l'incorporation de TiO₂ dans le dépôt du nickel.

2. Résistance de polarisation (R_p)

La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion est représentée dans la figure (III.20):

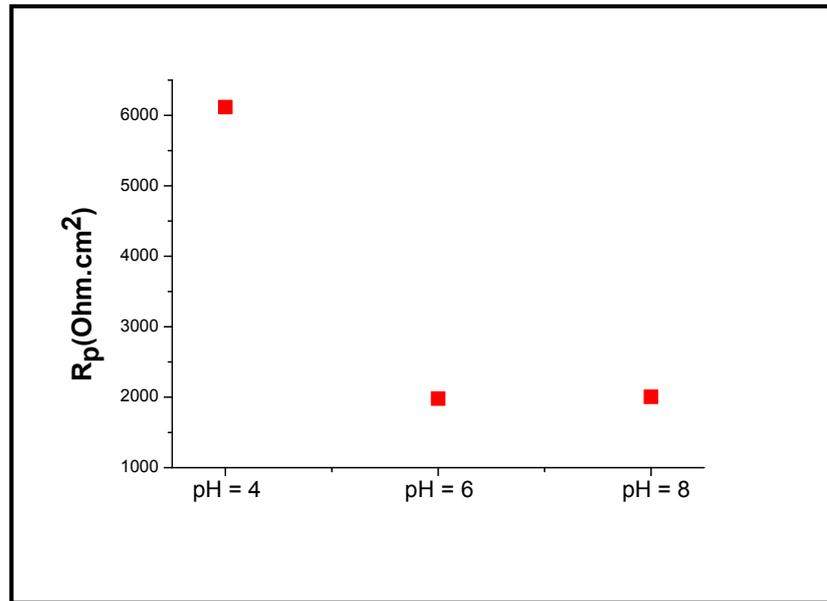


Fig. (III.20) : Variation de la résistance de polarisation en fonction du pH

On remarque:

- ⇒ Diminution de la résistance de polarisation (R_p) avec l'augmentation de pH dans le bain.
- ⇒ Une relation importante montre qu'il y'a une corrélation entre les variations des valeurs de résistance de polarisation R_p et la porosité débouchante des dépôts. Pour une grande résistance de polarisation, il résulte un meilleur revêtement avec une densité de défauts de moins et vice versa [71].
- ⇒ En conclusion, ces résultats nous indiquent une activité électrochimique accélérée et une résistance à la corrosion plus faible en augmentant le pH.

Etant confirmé l'effet bénéfique de l'incorporation du TiO₂ dans la matrice de Ni et l'influence du pH sur sa codéposition. Le meilleur résultat est obtenu pour un électrolyte à pH=4 [2].

CHAPITRE IV

ELECTRODEPOSITION DES COUCHES NI-TIO₂ PAR COURANT PULSE

PC

Introduction

Dans ce chapitre nous exposerons les résultats que nous avons obtenus en menant notre étude expérimentale. Cette étude a pour but de caractériser les revêtements réalisés par électrodéposition en utilisant plusieurs techniques (diffraction de rayons X, microdureté, test de corrosion, etc.) et ce en fonction des différentes fréquences (F) et différentes valeurs des rapports cycliques (RC) pour un courant pulsé. Enfin, on va comparer les résultats obtenus avec les deux modes de courants.

IV.1. Électrodéposition des dépôts composites Ni-TiO₂ en utilisant un courant pulsé (PC)

Les conditions du procédé d'électrodéposition sont présentées dans le tableau (VI.1):

Tableau (IV.1) : Conditions expérimentales.

les conditions expérimentales	
La densité de courant	4 A/dm ²
Les types de courant	Courant direct (DC) et courant pulsé (PC)
La fréquence(F)	1, 10 et 100 Hz
Le rapport cyclique (RC)	25, 50 et 75 %
Le temps	30 min
PH	≈ 4
Mode d'agitation	Magnétique
Température	≈ 50 °C
Les particules solides (TiO ₂)	20 g/l

IV.1.1. Influence de la fréquence

Afin de distinguer les effets simultanés de la fréquence d'impulsion sur la microstructure, la morphologie, la dureté et le processus de codéposition des particules de TiO₂, trois revêtements composites à rapports cycliques fixe (50%) et différentes fréquences (1, 10 et 100 Hz) ont été produits pour une crête de courant de 4 A/dm².

IV.1.1.1. Caractérisation des revêtements

IV.1.1.1.1. Adhérence

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

IV.1.1.1.2. Étude morpho-structurale des dépôts composites Ni-TiO₂

IV.1.1.1.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)

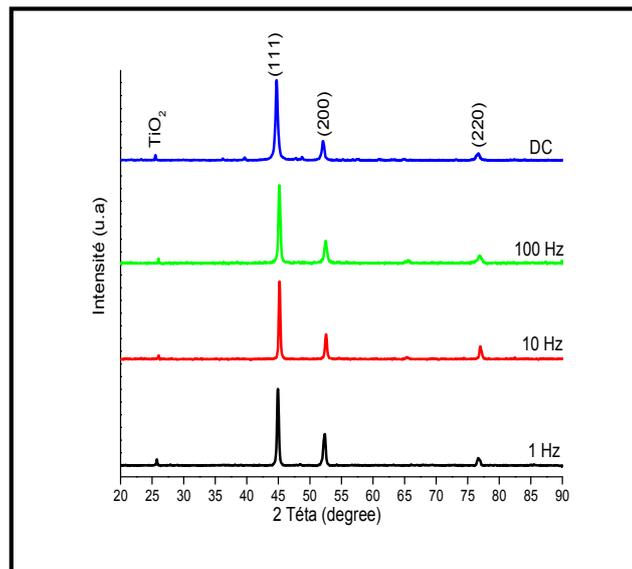


Fig.(IV.1) : Effet de la fréquence sur la structure des revêtements composites Ni-TiO₂ produits à densité de courant de crête constante (4 A/dm²) et rapport cyclique (50%).

Tableau (IV.2): Les orientations pour différentes fréquences.

(hkl)	(110)	(111)	(200)	(220)
Fréquences	2θ	2θ	2θ	2θ
(Hz)	(°)	(°)	(°)	(°)
1	25.66	44.97	52.44	76.81
10	26.12	45.08	52.55	77.15
100	26.20	45.15	52.65	76.92
DC	25.53	44.73	52.09	76.58

La figure (IV. 1) représente les revêtements de 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz et DC. Dans ces spectres, on ne remarque pas de nouveaux pics. Les revêtements composites présentaient un réseau cubique à faces centrées (fcc) avec une orientation différente qui était influencée par la fréquence, il peut être clairement observé que le revêtement composite présentait (200) + (111), l'orientation préférée aux basses fréquences d'impulsions. L'intensité de l'orientation (111) s'améliore en augmentant la fréquence et par conséquent la réduction du temps d'arrêt T_{off} . On constate une diminution remarquable des intensités des pics avec l'augmentation de la fréquence, ce qui est dû probablement à une structure compacte par rapport aux dépôts obtenus par courant continu.

Il convient de noter que le pic à $\approx 25^\circ$ peut être assigné à TiO₂ et ne peut pas être clairement distingué en raison de l'intensité relativement élevée des pics de diffraction du nickel.

De plus, nous pouvons observer un léger décalage dans les pics qui peut être expliqué par la présence de contraintes, c'est-à-dire que les revêtements appliqués par le courant pulsé sont plus compacts que ceux placés en courant continu.

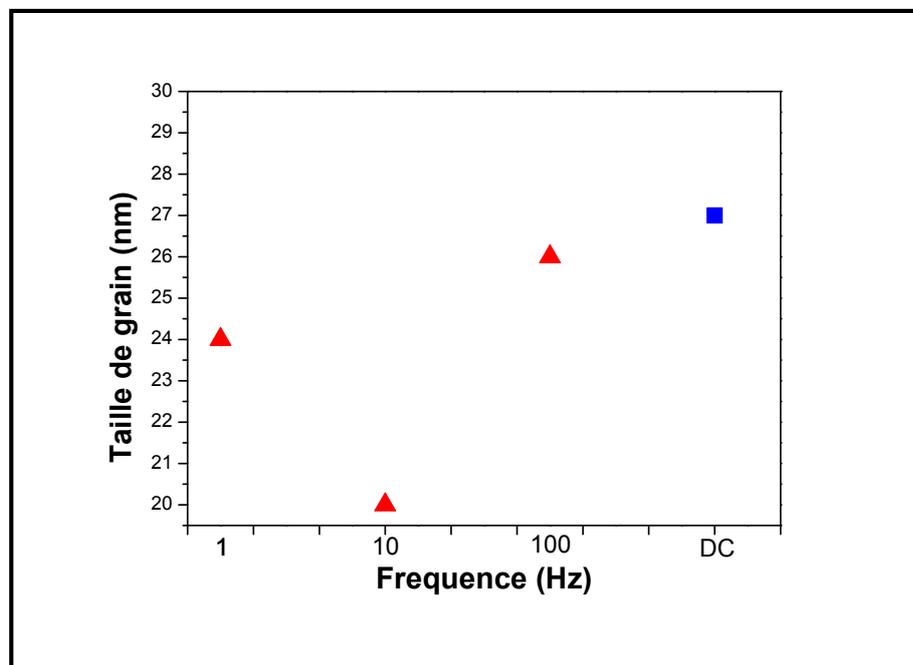


Fig. (IV.2): Variation de la taille des grains en fonction de la fréquence

En ce qui concerne la taille des grains du nickel pour les dépôts composites obtenus Fig. (IV.2) du calcul de la mi-hauteur du pic de diffraction (111) [62-63], on observe qu'elle est influence par la fréquence. Avec l'augmentation de la fréquence on observe une diminution de la taille des grains de nickel (≈ 24 nm pour 1 Hz, ≈ 20 nm pour 10 Hz). Mais la taille des grains du dépôt 100 Hz présente la valeur la plus grande comparé aux deux dépôts précédents [72].

IV.1.1.1.2.2. Morphologie des couches électro déposées

Les résultats obtenus sont présentés si dessous (fig. (IV. 3)):

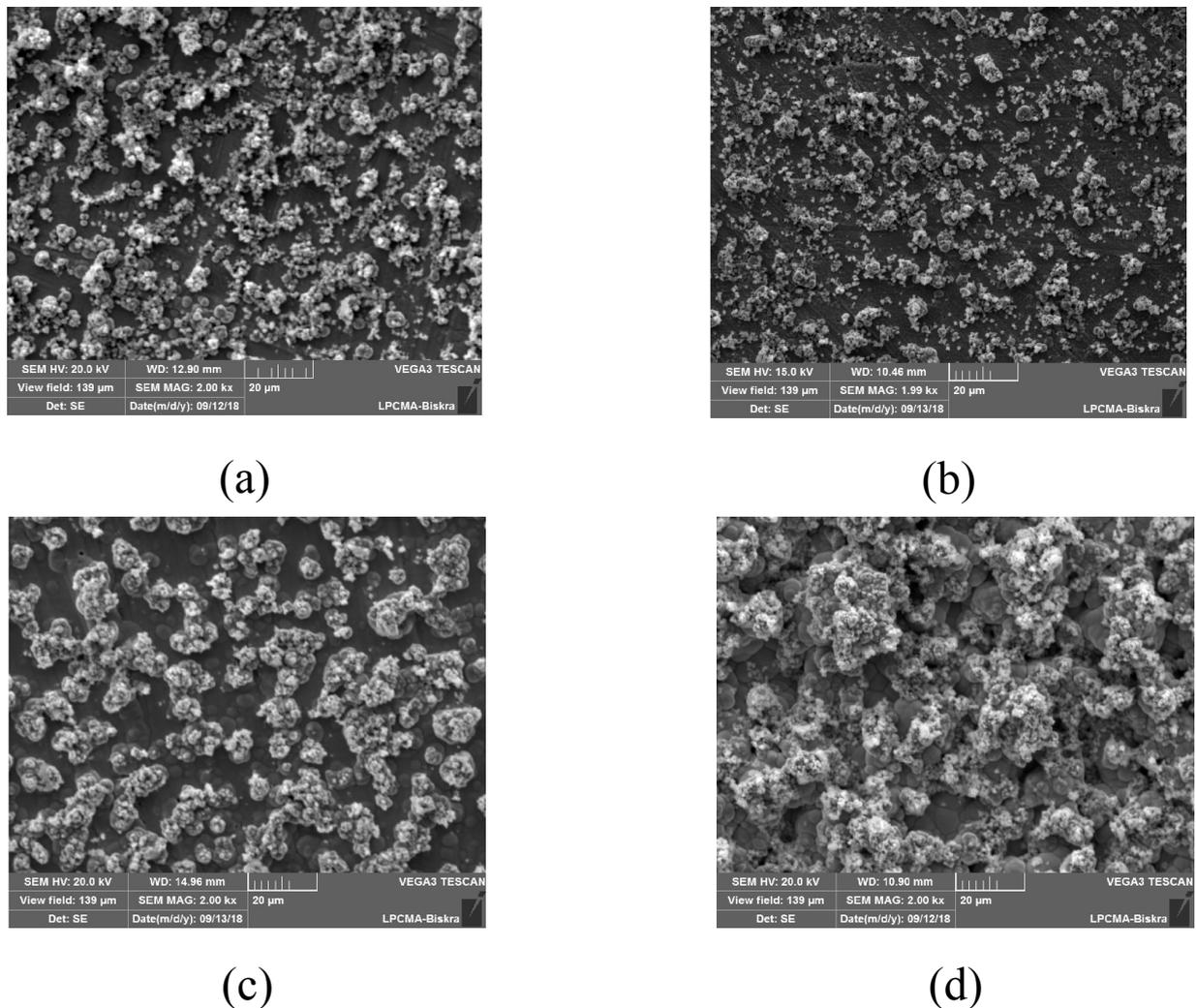


Fig. (IV.3) : Morphologie d'un dépôt électrolytique à un agrandissement 2000 fois de
a: F = 1 Hz; b: F = 10 Hz; c: F = 100 Hz; d: DC.

On observe que la morphologie des dépôts composites Ni-TiO₂, obtenus pour différentes valeurs de fréquence, change comme résultats de l'incorporation des nanoparticules dans le dépôt [64]. La granulation des dépôts est plus fine avec les changements de fréquence d'impulsion de 1 à 10 Hz, grâce aux nanoparticules incorporées qui assurent plusieurs sites de nucléation et ralentissent le processus de croissance des cristaux mais une augmentation supplémentaire de la fréquence diminuerait les particules incorporées dans les revêtements composites comme observé dans la fig. (IV.3.c).

On observe une diminution de la taille des grains de nickel avec une fréquence croissante de 1 à 10 Hz. Après cette valeur, on observe une augmentation de la taille des grains. Bien que les modifications de la taille des grains ne soient pas significatives, cette tendance contrastante peut être corrélée au changement de compétition qui change avec la fréquence comme nous l'expliquerons plus tard. Ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par [72].

IV.1.1.1.2.3. Analyse par l'EDS

La microanalyse est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt (fig. (4. 5. 6. 7)).

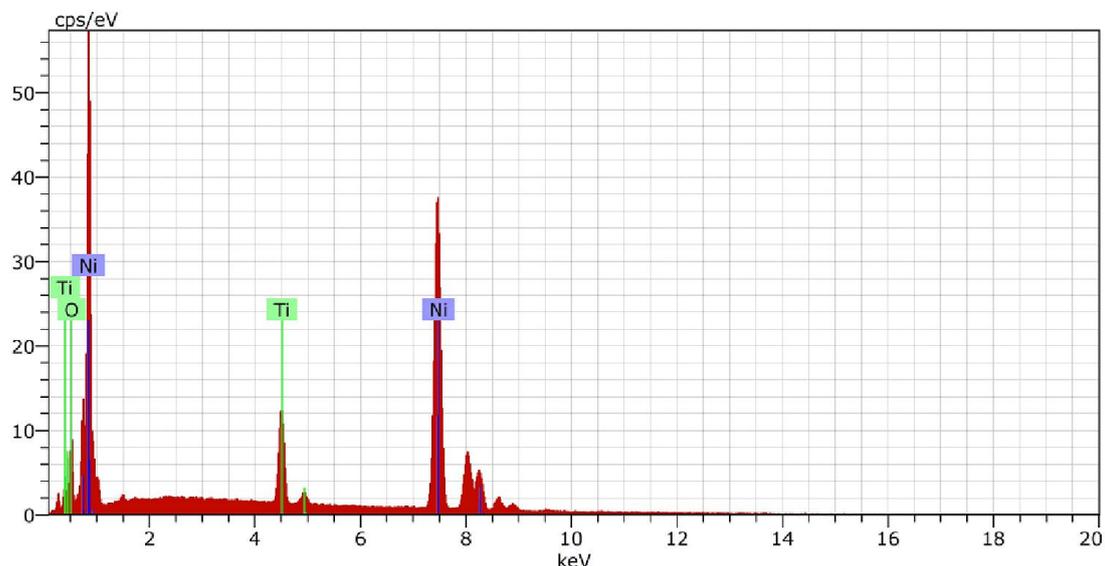


Fig. (IV.4): Spectre d'EDS du dépôt de Ni-TiO₂ (1 Hz).

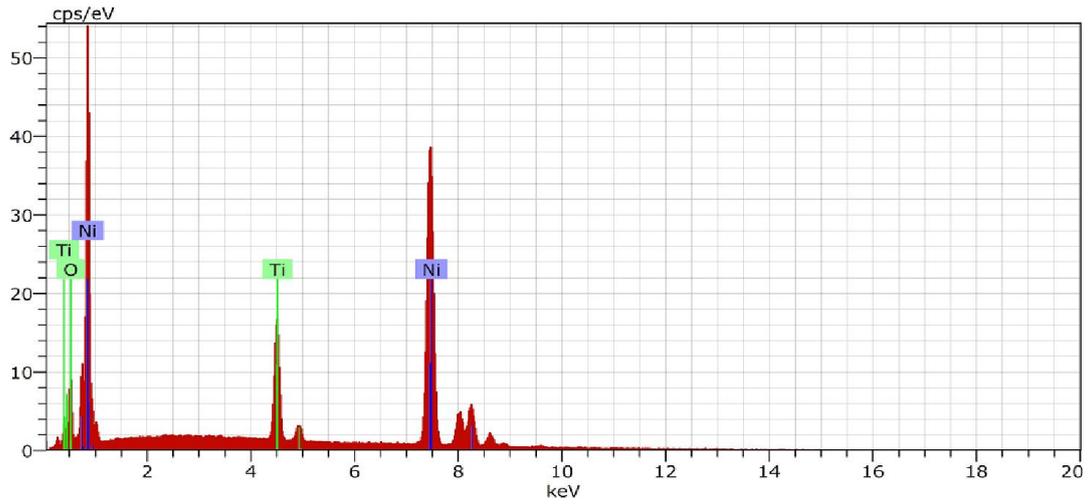


Fig. (IV.5): Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO₂ (10 Hz).

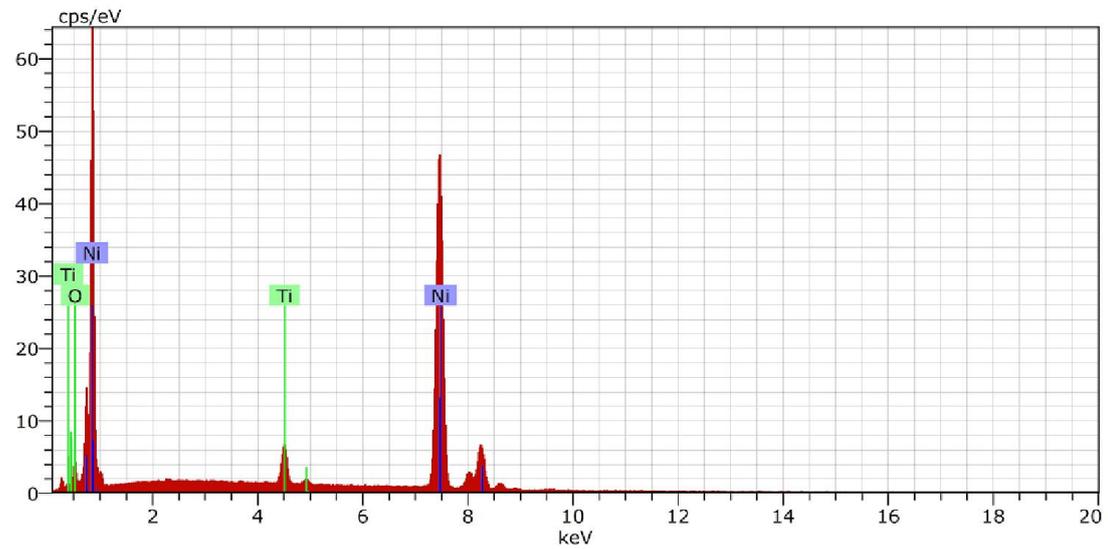


Fig. (IV.6): Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO₂ (100 Hz).

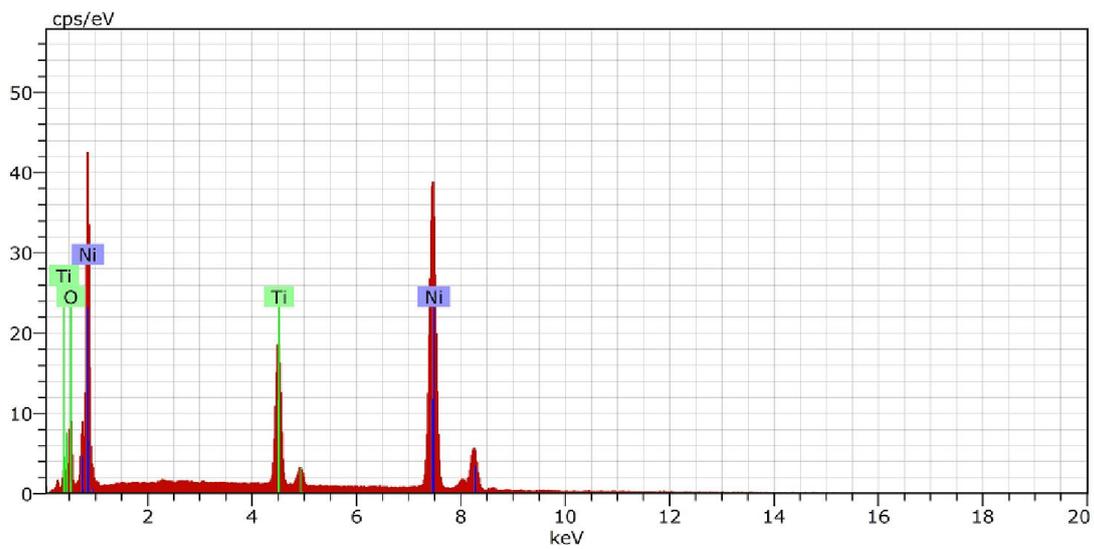


Fig. (IV.7): Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO₂(DC).

La description EDS des différents dépôts confirme que le nickel forme la matrice métallique, tandis que le TiO₂ est incorporé dans la matrice à partir de laquelle des dépôts composites sont obtenus. De plus, le taux de particules solides augmente quand la fréquence augmente. Cette évolution du taux des particules est bien vérifiée par l'accroissement du pourcentage atomique et élémentaire, ce qui est cohérent avec la littérature [72]. Seulement, le pourcentage atomique des particules solides TiO₂ du dépôt à 100 Hz est inférieur au dépôt à 10 Hz. L'interprétation sera donnée plus tard par des mesures de dureté exactes.

Cette figure montre également que les dépôts électrolytiques composites produits dans des conditions PC ont une incorporation plus élevée que ceux obtenus dans des conditions DC. De plus, la dispersion des particules de TiO₂ dans une matrice de Ni pour le revêtement préparé à 10 Hz est illustrée sur la fig. (IV.11). Cette figure montre que des particules d'oxyde de titane ont été uniformément incorporées dans la matrice de nickel.

IV.1.1.1.3. Etude des propriétés mécaniques

La fig. (IV.8) montre la microdureté et le pourcentage en volume des particules de TiO₂ incorporées dans les revêtements composites en fonction de la fréquence d'impulsion. Comme cette figure le montre, la teneur maximale de particules de titane incorporées est (6.19 % vol.) et la microdureté est (580.8 HV) obtenue à la fréquence de 10 Hz.

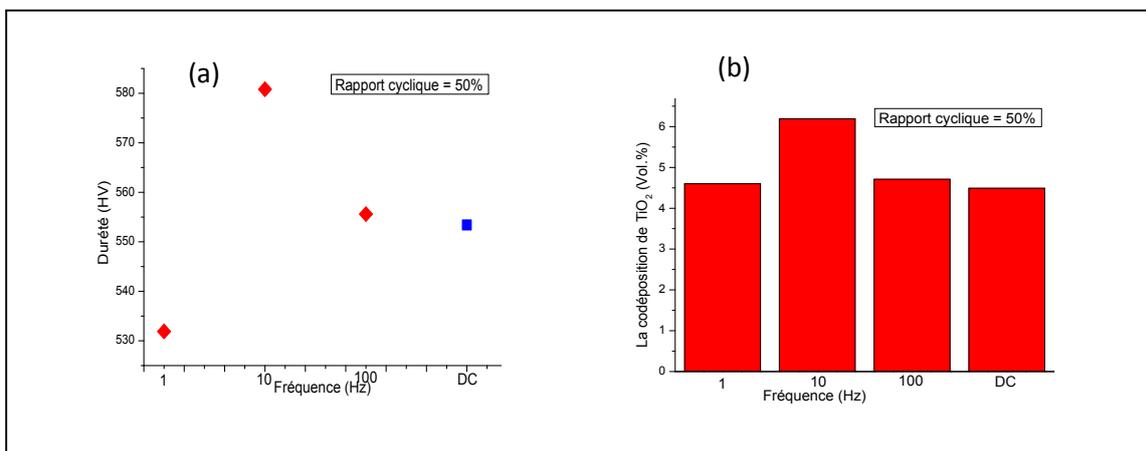


Fig. (IV.8) : Effet de la fréquence sur (a) la microdureté des revêtements composites et (b) le pourcentage volumique de particules de TiO₂ codéposées, à une densité de courant de crête constante de 4 A/dm² et un rapport cyclique de 50 %.

L'incorporation de particules tend à augmenter avec les changements de fréquence d'impulsion de 1 à 10 Hz, mais une augmentation supplémentaire de la fréquence

diminuerait les particules incorporées dans les revêtements composites. Ce comportement peut s'expliquer par le fait qu'aux basses fréquences (inférieures à 10 Hz), la durée du courant imposé à l'état ON est si longue que l'épuisement de l'électrolyte adjacent à la surface cathodique se produit alors que le rapport cyclique était encore 50%. En outre, à des fréquences inférieures à 10 Hz, le taux de réduction des ions métalliques est plus élevé par rapport aux ions adsorbés sur les particules d'oxyde de titane qui réduit le contenu en TiO₂ du revêtement. De plus, grâce au temps d'arrêt complet (T_{OFF}) aux basses fréquences, des particules lâchement adsorbées pourraient être éliminées par des forces hydrodynamiques. Ainsi, en augmentant la fréquence jusqu'à 10 Hz, le temps d'arrêt (auquel aucun courant ne traverse le système) a été réduit et les particules de TiO₂ moins adsorbées ont pu être détachées. La charge et la décharge de la double couche électrique à l'électrode nécessite certains temps, ce qui dépend de la densité de courant et sur les paramètres physico-chimiques du système. En conséquence, le temps de chargement sera beaucoup plus court que la durée de l'impulsion, et le temps requis pour la décharge de la double couche serait beaucoup plus court que le temps d'arrêt entre deux impulsions. Autrement dit, les temps de charge et de décharge de la double couche seront beaucoup plus longtemps que le temps d'arrêt et le temps d'arrêt de l'impulsion respectivement, et le courant pulsé est pratiquement un courant continu (effet capacitif), une explication très logique donné par [73].

A des fréquences plus élevées (par exemple, fréquence de 100 Hz) en raison des effets de capacité et décharge incomplète consécutive d'ions adsorbés sur les particules, le contenu en TiO₂ du revêtement diminue. De plus, à une fréquence de 100 Hz, le temps d'arrêt est trop court pour être retiré le gradient de concentration des particules de titane adjacentes à la cathode conduisant à la diminution du contenu des particules dans le revêtement.

On peut conclure des résultats obtenus par Thiemig et al. [74] que ce taux d'incorporation augmente à des fréquences plus élevées. Ce désaccord serait expliqué en considérant le fait que leurs études ont été effectuées à des plages inférieures à 10 Hz, ce qui corrobore une partie des résultats de l'étude actuelle à cette gamme de fréquences. Fait intéressant, les expériences de Bahrololoom et Sani [75] montrent une diminution de la teneur en particules du revêtement qui a été réalisée à des plages supérieures à 10 Hz.

Cela se produit pour le revêtement préparé à la fréquence de 100 Hz par rapport au revêtement préparé à la fréquence de 10 Hz comme indiqué dans Fig. (IV.8) (a). En fait, la dureté des revêtements composites est influencée par deux facteurs: l'un est la quantité de particules dures incorporées, qui augmentent la dureté de ces revêtements composites similaires à la tendance observée dans cette étude et l'autre est la dureté de la matrice métallique qui est déterminée par la microstructure des revêtements.

IV.1.1.1.4. Etude du comportement à la corrosion des revêtements

IV.1.1.1.4.1. Méthode potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour les revêtements de nickel dans un milieu agressif (NaCl 3,5%, eau de mer), à température ambiante, à l'aide d'un potentiostat de type PGZ 301 sont présentées dans les figures (IV. 9. 10) :

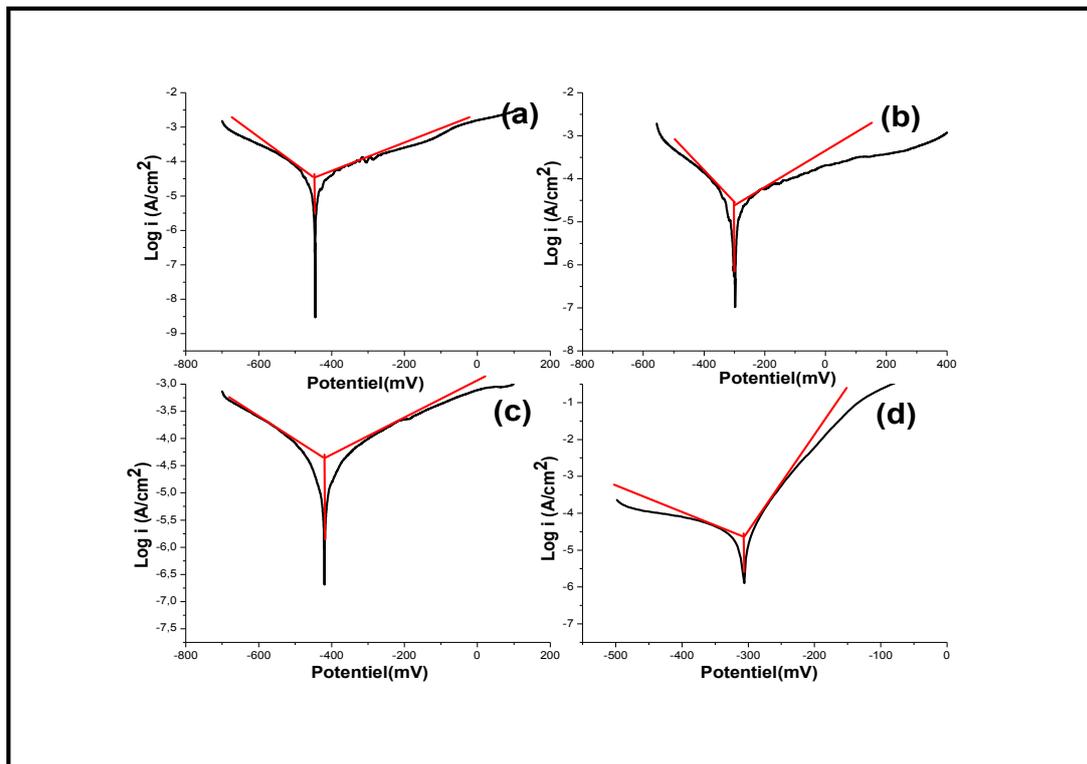
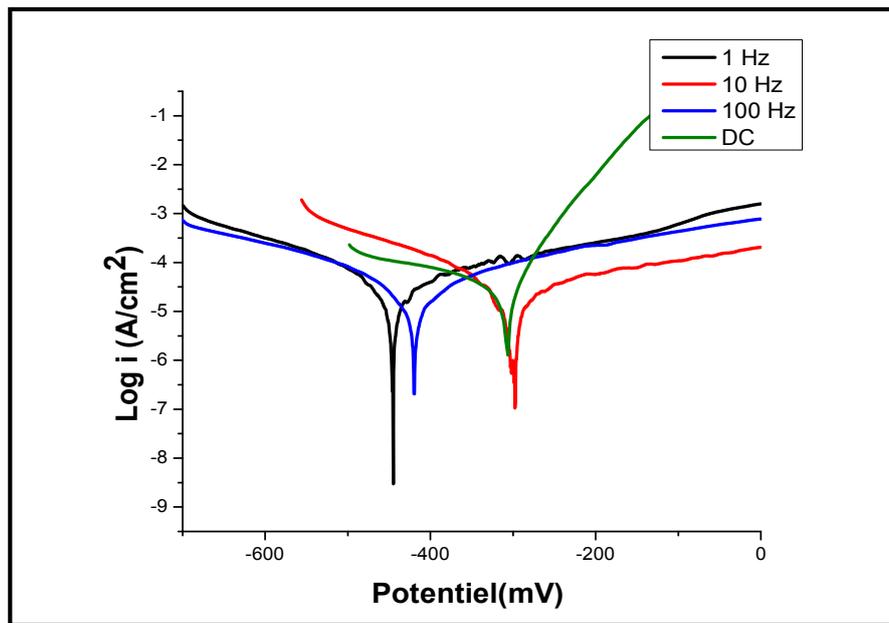


Fig. (IV. 9): Courbes de polarisations en milieu 3.5 Na Cl des dépôts à l'échelle semi logarithmique et avec l'extrapolation des droites de Tafel: (a) Pour F = 1Hz; (b) Pour F =10Hz; (c) Pour F = 100 Hz; (d) Pour courant direct (DC) .

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont résumés dans le tableau (IV.3) suivant:

Tableau (IV.3): Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation.

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	R_p (Ohm.cm ²)
F=1 Hz	-444.71	0.068	5913
F=10 Hz	-300.36	0.047	6345
F=100 Hz	-421.31	0.060	6277
DC	-312	0.053	6118

**Fig. (IV.10):** Courbe de polarisation des revêtements à l'échelle semi logarithmique.

A partir du tableau (IV.3) des paramètres électrochimiques des courbes de polarisation : on peut relever les mesures suivantes :

1- Le courant et le potentiel de corrosion :

La variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la fréquence est représentée dans la fig. (IV.11)

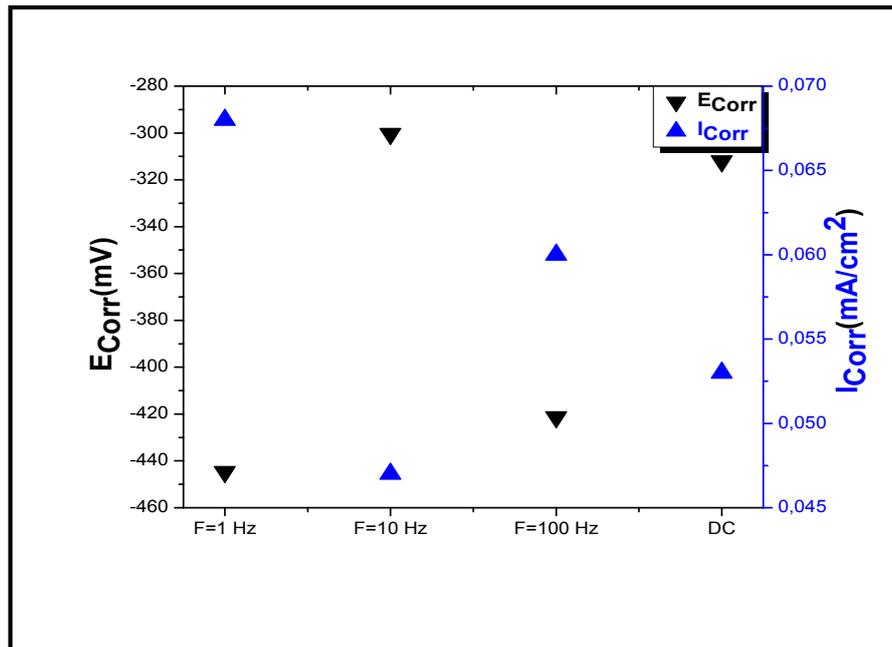


Fig. (IV.11): Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la fréquence.

A partir des figures (IV.10) et (IV.11) on remarque :

- une diminution de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) avec l'augmentation de la fréquence dans le bain électrolyte, donc la vitesse de corrosion diminue [72]. La fréquence optimale pour une faible vitesse de corrosion est 10 Hz.
- Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) est moins négatif chaque fois on augmente la fréquence dans le bain jusqu'à 10 Hz au delà de cette valeur pour 100 Hz il y a augmentation de E de corrosion.
- Tous les résultats obtenus en utilisant le courant pulsé (PC) sont bien meilleurs que ceux obtenus par le courant continu (DC).

2- Résistance de polarisation (R_p) :

La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion est représentée dans la fig.(IV.12)

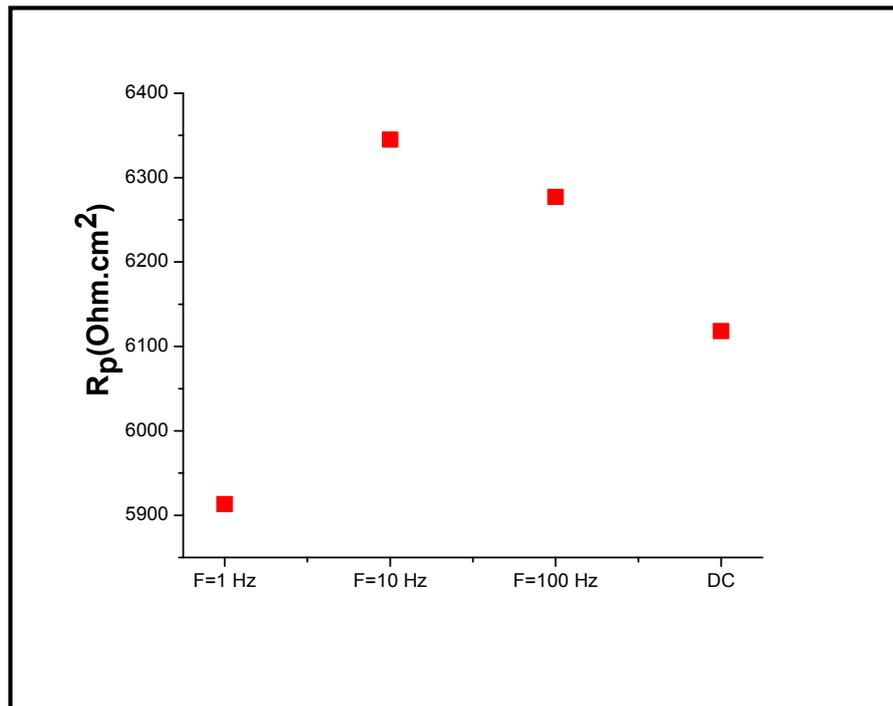


Fig. (IV.12):Variation de la résistance de polarisation en fonction de la fréquence.

On remarque:

- Une augmentation de la résistance de polarisation avec la fréquence pour une valeur optimale correspondant à 10 Hz, au delà de cette valeur on peut remarquer une diminution de R_p pour 100 Hz. Ceci peut nous emmener à conclure qu'une fréquence élevée aurait un effet négatif sur la résistance à la corrosion des dépôts. Ceci est peut être attribué à la vitesse de nucléation qui ne facilite pas l'incorporation de TiO₂ dans les pores se retrouvant dans le dépôt du Ni pur dans le métal selon [76].
- En ce qui concerne la DC, nous constatons que la résistance à la corrosion est inférieure à celle de PC.

IV.1.1.1.4.2. Méthode de la masse perdue

Selon la nature du revêtement de nickel sur acier qui est (revêtement cathodique), la forme de corrosion rencontrée dans ce cas est la corrosion par piqûres, elle résulte en des attaques locales du film passif dues à la présence de pores sur les dépôts effectués [70].

Les résultats du test de corrosion pour les différents dépôts (Tableau(IV.4), Tableau(IV.5)).

➤ Pour 20 jours:

Tableau (IV.4) : Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 20 jours.

Echantillon	S (cm ²)	M (g)	m _f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (mg.dm ⁻² .j ⁻¹)	Taux de corrosion (μm.an ⁻¹)
F =1 Hz	2	4,1989	4,1962	0,0027	6,75	32.60
F =10 Hz	2	4,5298	4,5288	0,0010	2.50	12.07
F =100 Hz	2	3,6610	3,6589	0,0021	5,25	25.36
DC	2	3.5500	3.5486	0.0014	3.5	16.90

➤ Pour 30 jours:

Tableau (IV.5) : Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 30 jours.

Echantillon	S (cm ²)	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (mg.dm ⁻² .j ⁻¹)	Taux de corrosion (μm.an ⁻¹)
F =1 Hz	2	3,1960	3,1911	0,0049	8.16	39.41
F =10 Hz	2	4,5300	4,5278	0,0022	3.66	17.68
F =100 Hz	2	3,8392	3,8352	0,0040	6.66	32.17
DC	2	4.0125	4.0096	0.0029	4,83	23.33

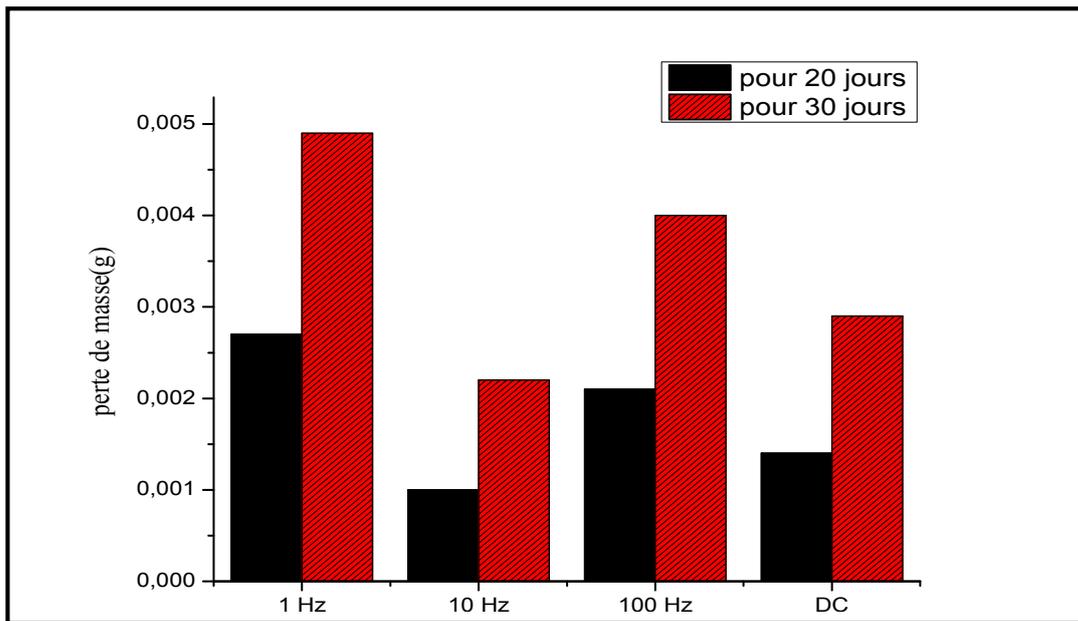


Fig. (IV.13): Variation de la perte de masse en fonction de la fréquence.

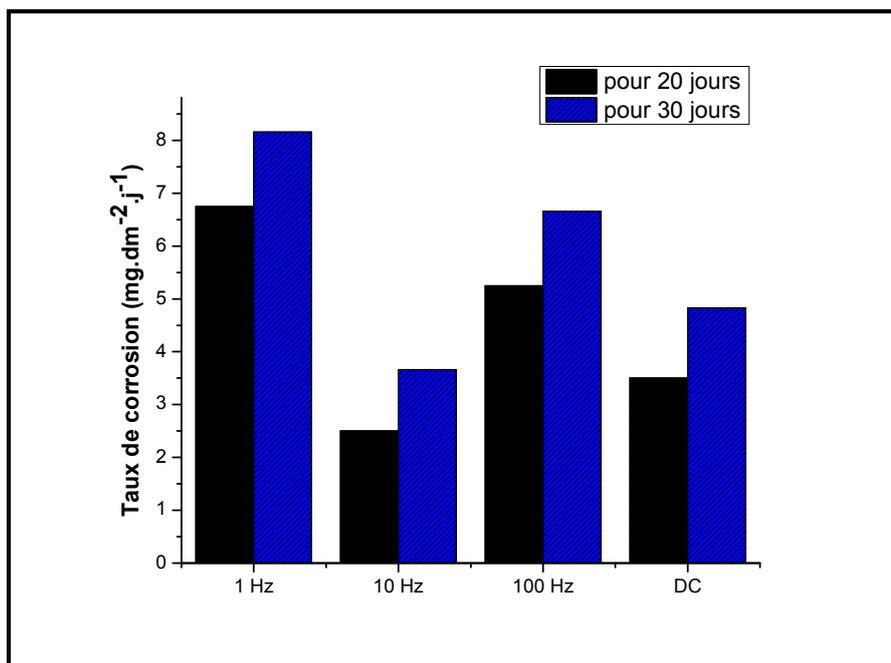


Fig. (IV.14): Variation du taux de corrosion en fonction de la fréquence.

A partir des figures (IV.13) et (IV.14) on remarque :

Une diminution de la perte de masse et du taux de corrosion avec l'augmentation de la fréquence jusqu' à 10 Hz ou delà de cette valeur pour 100 Hz il y a augmentation de la perte de masse et du taux de corrosion .Cette diminution peut être attribuée à la codéposition d'oxyde de titane comme indiqué dans la fig.(IV.8 (b)) qui protège effectivement le système , diminuant ainsi la possibilité d'intrusion des ions chlorurés dans la matrice, qui favorisent les attaques par piqûres [70, 75].

Les meilleurs résultats sont obtenus pour une fréquence 10 Hz. La diminution du taux de corrosion de revêtement 10 Hz est de l'ordre de 76 % par rapport au taux donné par le revêtement de Ni pur (DC). La diminution du taux de corrosion de revêtement 10 Hz est de l'ordre 27 % par rapport au taux donné par le revêtement Ni-20g/l d' TiO₂ (DC).

IV.1.2. Influence du rapport cyclique (RC)

Dans cette section, nous allons fixer la fréquence à la valeur 10 Hz et changer à chaque fois le rapport cyclique (RC) pour étudier son effet sur la microstructure ; la morphologie ; la dureté et le processus de codéposition des particules de TiO₂.

IV.1.2.1. Caractérisation des revêtements

IV.1.2.1.1. Adhérence

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

IV.1.2.1.2. Étude morpho-structurale des dépôts composites Ni-TiO₂

IV.1.2.1.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

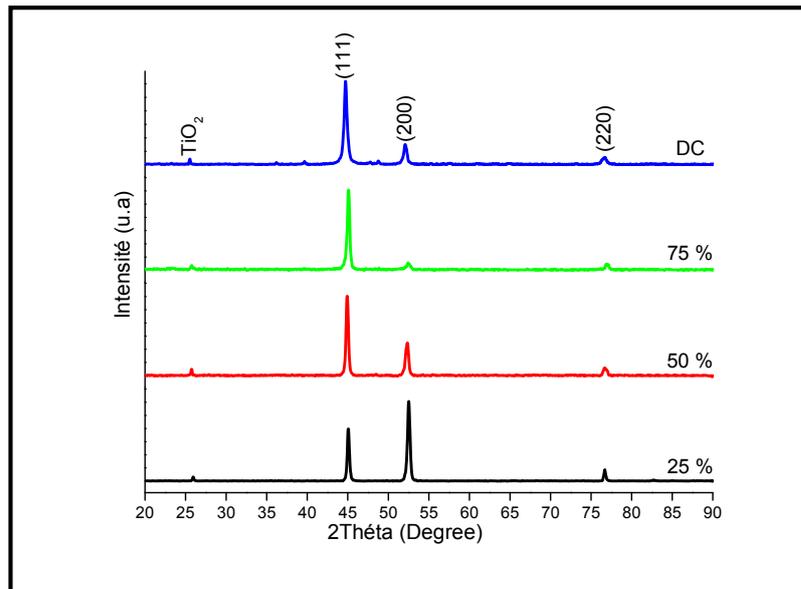


Fig. (IV.15) : Effet du cycle de fonctionnement sur la structure de phase des revêtements composites Ni-TiO₂ produits à une densité de courant de crête constante (4 A/dm²) et fréquence (10 Hz).

Tableau (IV.6): Les orientations pour différents rapport cyclique.

(hkl)	(110)	(111)	(200)	(220)
Rapport cyclique (%)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)	2θ (°)
25	26.00	45.10	52.50	76.92
50	26.12	45.08	52.55	77.15
75	25.76	45.15	52.60	77.03
DC	25.53	44.73	52.09	76.58

Les spectres DRX des revêtements produits à différentes fonctions du rapport cyclique s dans Fig. (IV.15) toujours les orientations préférentielles (111) + (200). Un changement dans les intensités présentent des pics de diffraction du nickel se sont produits avec l'augmentation du rapport cyclique. En diminuant le rapport cyclique, on observe une amélioration du pic (200) accompagnée d'une augmentation de l'orientation cristalline (111). Il semble que plus le temps d'arrêt est long (c'est-à-dire en diminuant le rapport cyclique), plus les particules d'oxyde de titane arrivent sur l'électrode sans que le dépôt du métal ne se produise en parallèle et par conséquent l'incorporation des particules augmente.

L'augmentation du pourcentage de volume des particules incorporées dans les revêtements composites favorise la croissance des cristaux de nickel sur les plans (111), probablement due à l'adsorption d'ions H⁺ sur leur surface, ce qui est en bon accord avec d'autres études.

Par exemple, Spanou et al [77] ont déclaré que la région des dépôts orientés [78] augmente en augmentant les quantités de dioxyde de titane dans le bain, accompagnée d'un confinement de (200) et (111).

Kollia et Spyrellis [79] ont étudié l'effet du pouls sur les modifications texturales et microstructurales des dépôts d'électrode de nickel. Sur la base de leurs résultats, il peut être déduit que le courant continu ou les rapports cycliques élevés constituent l'orientation préférée (200).

La compacité augmente avec l'augmentation de l'incorporation de TiO₂ c'est à dire le dépôt du rapport cyclique 25 % est le plus compact par rapport aux autres dépôts. Qui est tout à fait en accord avec des travaux antérieurs [72-74].

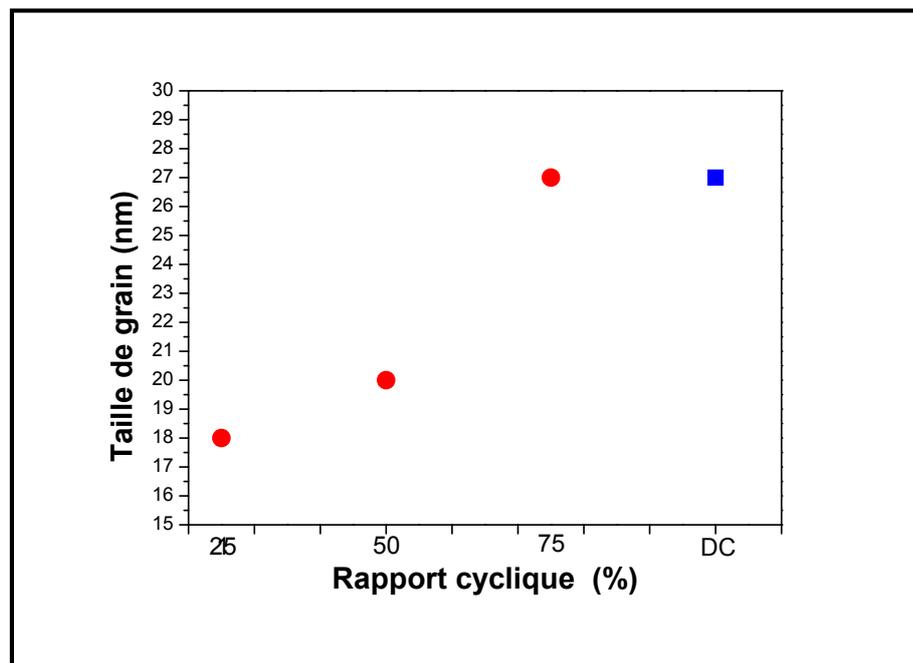


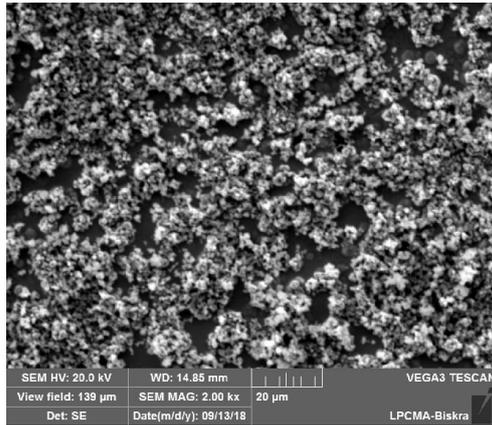
Fig. (IV.16): Variation de la taille des grains en fonction du rapport cyclique.

En ce qui concerne la taille des grains de nickel pour les dépôts composites obtenus Fig. (IV.16) du calcul de la mi-hauteur du pic de diffraction (111) [62-63], on observe qu'elle est influencé par le rapport cyclique. Avec l'augmentation du rapport

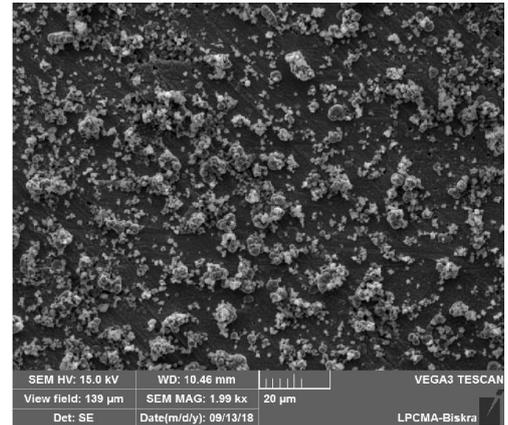
cyclique on observe une augmentation de la taille des grains de nickel (≈ 18 nm pour 25 %, ≈ 20 nm pour 50 % ≈ 27 nm pour 75 % et ≈ 27 nm pour le courant direct).

IV.1.2.1.2.2. Morphologie des couches électro déposées

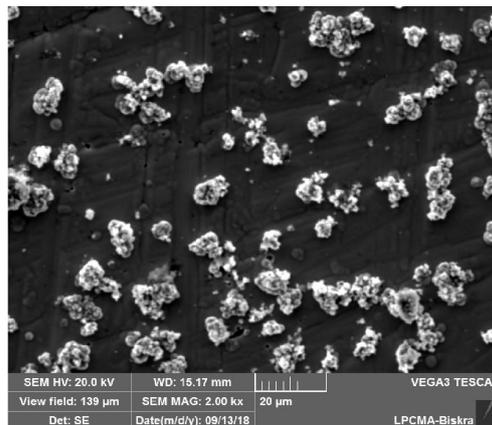
Les résultats obtenus sont présentés si dessous :



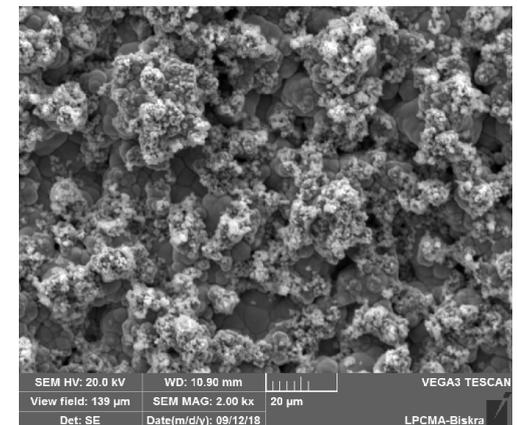
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. (IV.17) : Morphologie d'un dépôt électrolytique à un grandissement 2000 fois de a : Ni-TiO₂ (25 %); b : Ni-TiO₂ (50 %) ; c : Ni-TiO₂ (75 %) ; d : Ni-TiO₂ (DC).

On observe que la morphologie des dépôts composites Ni-TiO₂, obtenus pour différentes valeur de rapport cyclique , change comme résultats de l'incorporation des nanoparticules dans le dépôt [64] . La granulation des dépôts est moins fine avec l'augmentation du rapport cyclique.

En ce qui concerne la taille des grains de nickel, on observe une augmentation de la taille des grains avec l'augmentation de la valeur du rapport cyclique. Qui est en accord aussi avec les résultats obtenue par [73-74].

IV.1.2.1.2.3. Analyse par l'EDS

La microanalyse est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt.

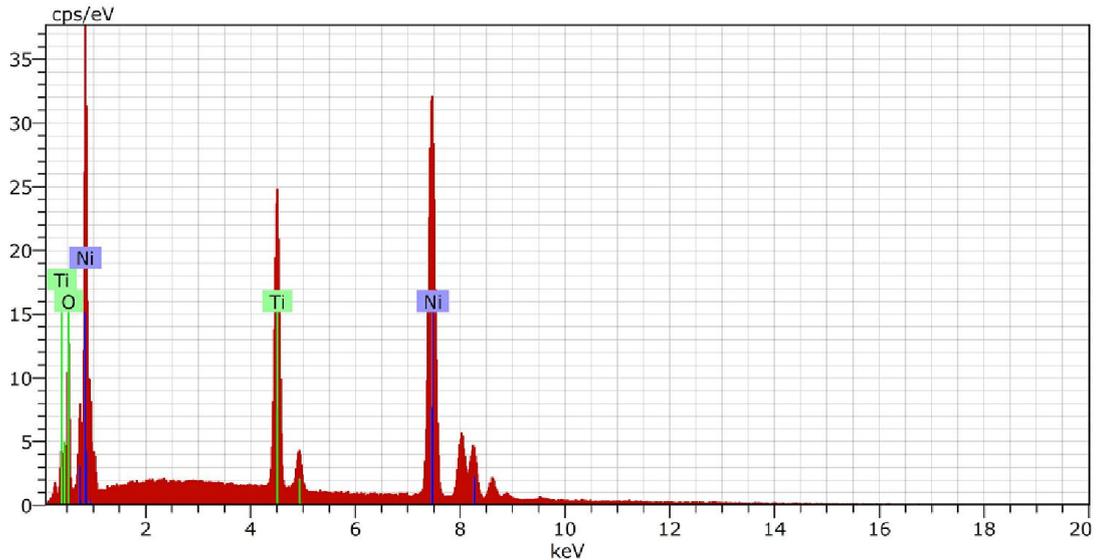


Fig. (IV.18): Spèctre d'EDS du dépôt de Ni-TiO₂ (25 %).

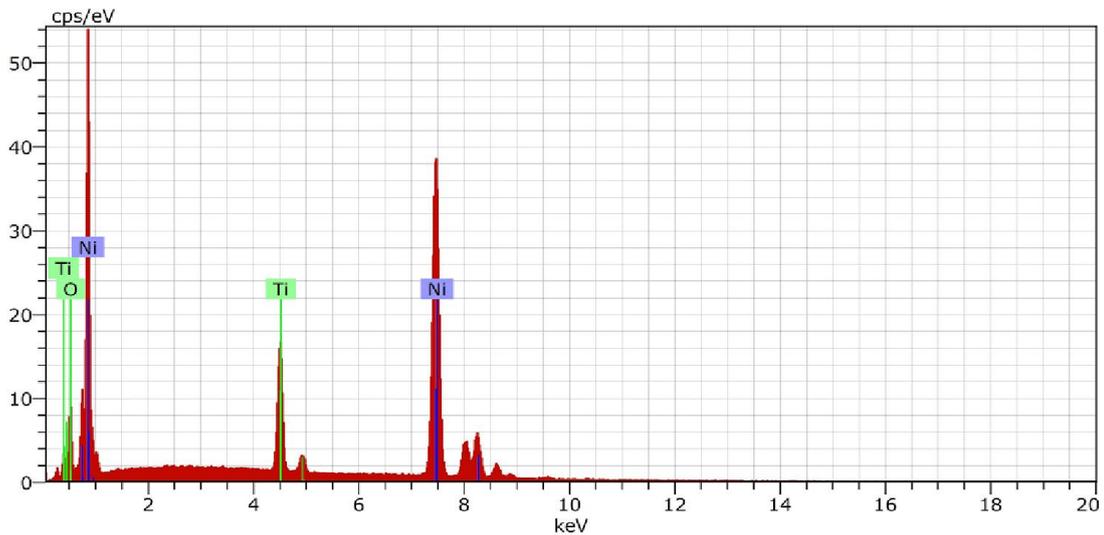


Fig. (IV.19): Spèctre d'EDS du d épôt de Ni-TiO₂ (50 %).

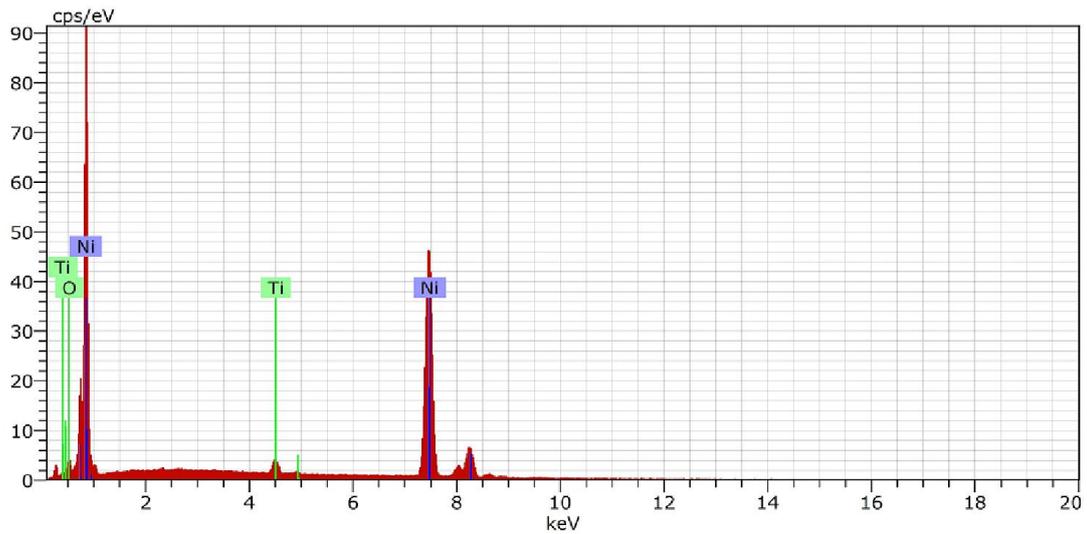


Fig. (IV.20): Spèctre d'EDS du d épôt de Ni-TiO₂ (75 %).

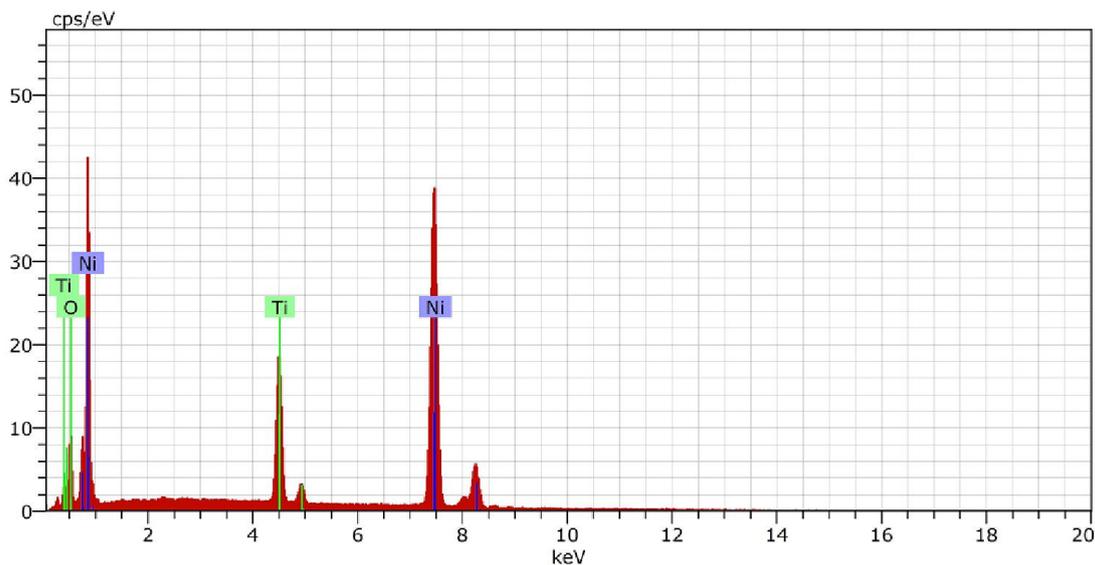


Fig. (IV.21): Spèctre d'EDS du d épôt de Ni-TiO₂ (DC).

La composition chimique déterminée par microanalyse (EDS) des différents dépôts est représentée sur les figures (IV.18, IV.19, IV.20, IV.21). On observe que le taux des particules incorporées diminue avec l'augmentation de la valeur du rapport cyclique. Un raisonnement satisfaisant sera donné ultérieurement par les mesures de microduretés.

Ces figures montrent également que les dépôts électrolytiques composites produits dans les conditions PC ont une incorporation plus élevée des particules que ceux obtenus dans les conditions DC. De plus, la dispersion des particules de nano-TiO₂ dans la matrice de Ni pour le revêtement préparé à 25% illustrée sur la fig.(IV.17.a), montre que

ces particules ont été uniformément incorporées dans la matrice du nickel.

IV.1.2.1.3. Etude des propriétés mécaniques

Comme le montre la Fig. (IV. 22) ci-dessous, le pourcentage en volume des particules incorporées dans les revêtements composites et la microdureté des revêtements augmentent en diminuant le rapport cyclique. Ces revêtements ont été produits avec une densité de courant de crête constante (4 A/dm^2) et une fréquence d'impulsions (10 Hz) mais avec des rapports cycles différents à 25 %, 50 % et 75 %. La Fig. (IV. 22) révèle ce pourcentage de volume plus élevé des particules incorporées et la valeur de dureté peuvent être obtenues à cycles de service (c'est-à-dire des temps d'arrêt plus longs) qui donnent plus aux particules de TiO₂ d'arriver à la double couche. Par conséquent, plus de particules d'oxyde de titane peuvent être incorporées à des rapports cycles inférieurs et les revêtements deviennent plus durs.

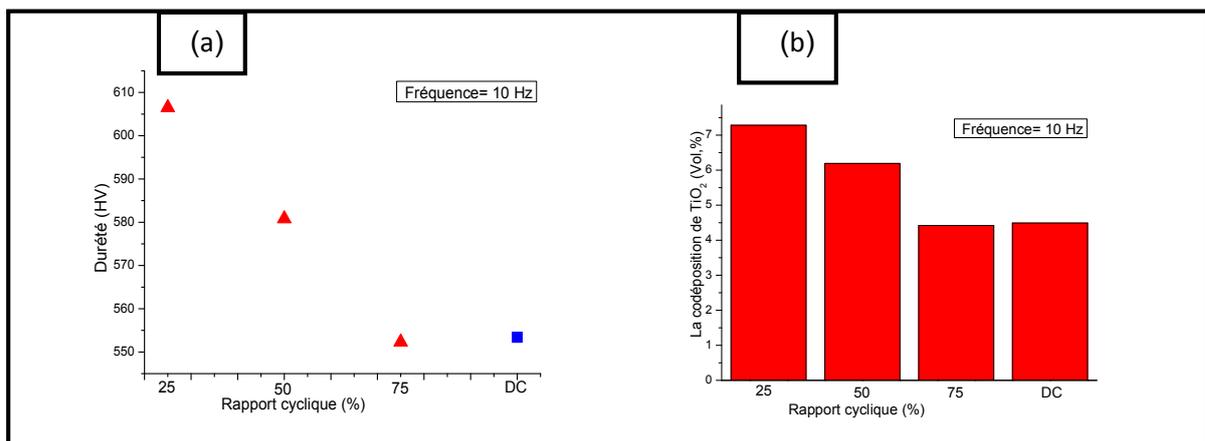


Fig. (IV.22) : Effet du rapport cyclique sur (a) la microdureté des revêtements composites et (b) le pourcentage volumique de particules de TiO₂ déposées, à une densité de courant de crête constante de 4 A/dm^2 et une fréquence de 10 Hz.

IV.1.2.1.4. Etude du comportement à la corrosion des revêtements

IV.1.2.1.4.1. Méthode potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour les revêtements de nickel dans un milieu agressif (NaCl 3,5%, eau de mer), à température ambiante, à l'aide d'un potentiostat de type PGZ 301 sont présentées dans les figures (IV. 23. 24):

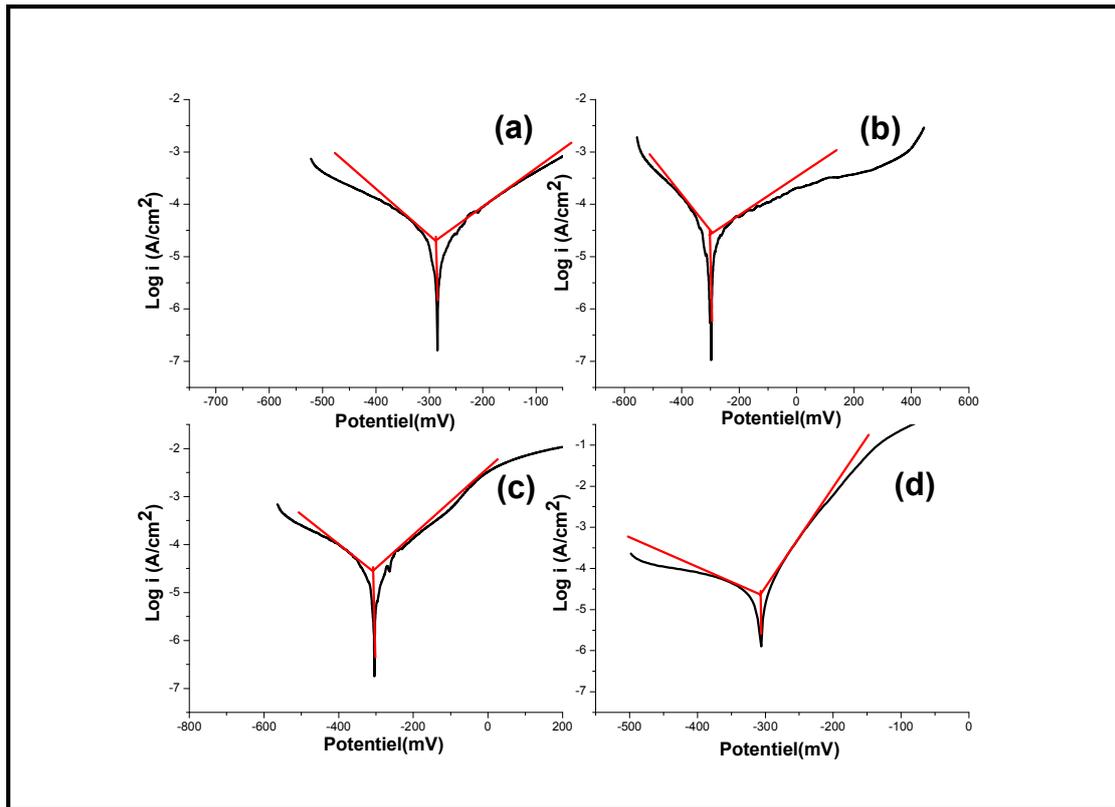


Fig. (IV.23): Courbes de polarisations en milieu 3.5 Na Cl des dépôts à l'échelle semi logarithmique et avec l'extrapolation des droites de Tafel : : (a) Pour RC = 25 % ; (b) Pour RC = 50 % ; (c) Pour RC = 75 % ; (d) Pour courant direct (DC) .

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont résumés dans le tableau (IV.7) suivant :

Tableau (IV.7) : Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation.

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)
RC=25%	-285.69	0.040	6965
RC=50%	-300.36	0.047	6345
RC=75%	-305.24	0.050	6195
DC	-312	0.053	6118

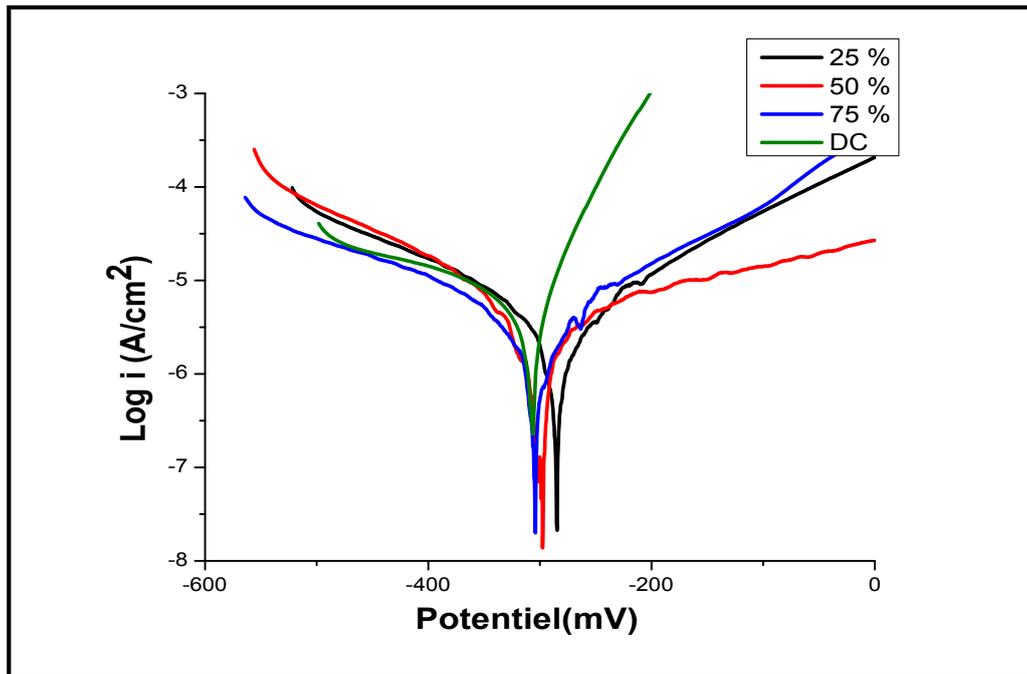


Fig. (IV.24): Courbe de polarisation des revêtements sur échelle semi logarithmique.

A partir du tableau (IV.7) des paramètres électrochimiques des courbes de polarisation : on peut relever les mesures suivantes :

3- Le courant et le potentiel de corrosion :

La variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction du rapport cyclique (RC) est représentée dans la fig. (IV.25)

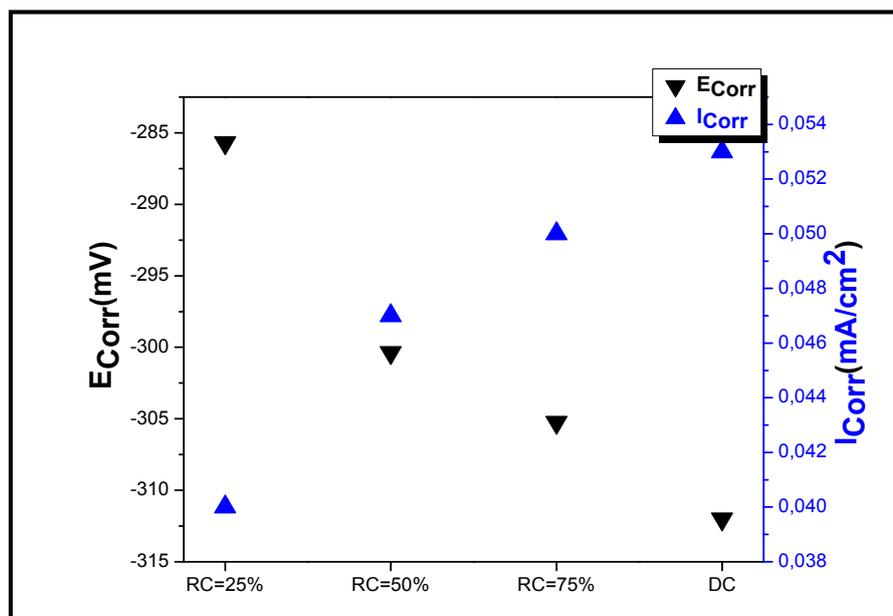


Fig.(IV.25): Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction du rapport cyclique (RC) .

A partir des figures (IV.24) et (IV.25) on remarque :

- une augmentation de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) avec l'augmentation du rapport cyclique (RC). Donc la vitesse de corrosion augmente [75]. le rapport cyclique (RC) optimale pour une faible vitesse de corrosion est 25 %.
- Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) est plus négatif chaque fois on augmente le rapport cyclique (RC).
- Tous les résultats obtenus par le courant pulsé (PC) sont bien meilleurs que ceux obtenus par courant direct (DC).

4- Résistance de polarisation (R_p) :

La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion est représentée dans la fig.(IV.26)

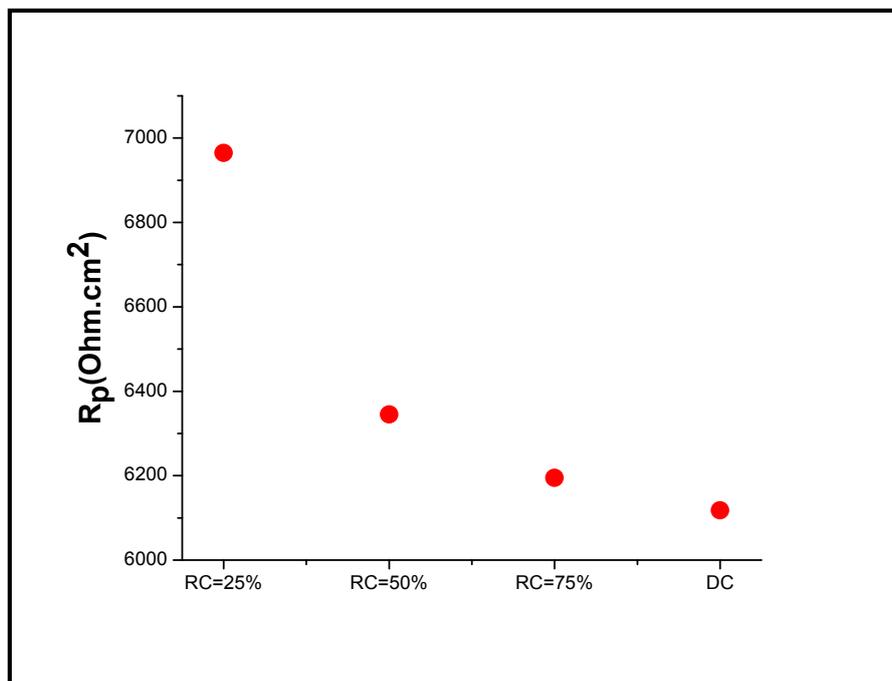


Fig.(IV.26) :Variation de la résistance de polarisation en fonction de le rapport cyclique (RC).

On remarque:

- Une diminution de la résistance de polarisation avec l'augmentation du rapport cyclique (RC). Ce qui peut nous emmener à conclure que les rapports cycliques élevés aurait un effet négatif sur la résistance à la corrosion des dépôts. Cette observation peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse de nucléation.

En effet, Sharma et Coll, ont montré que le temps d'impulsion T_{on} influe sur la vitesse de dépôt ainsi que sur la morphologie des cristallites [76].

➤ Nous trouvons toujours que la résistance à la corrosion est bien meilleure lors de l'utilisation de courant pulsé (PC) que lors de l'utilisation d'un courant direct (DC).

IV.1.2.1.4.2. Méthode de la masse perdue

Selon la nature du revêtement de nickel sur acier qui est (revêtement cathodique), la forme de corrosion rencontrée dans ce cas est la corrosion par piqûres, elle résulte en des attaques locales du film passif dues à la présence de pores sur les dépôts effectués [70].

Les résultats du test pour les différents dépôts sont présentés dans les tableaux (IV.8) et (IV.9).

➤ Pour 20 jours :

Tableau (IV.8) : Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 20 jours d'immersion.

Echantillon	S (cm ²)	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (mg.dm ⁻² .j ⁻¹)	Taux de corrosion (μm.an ⁻¹)
RC = 25 %	2	4,1892	4,1885	0,0007	1.75	8.45
RC = 50 %	2	4,5298	4,5288	0,0010	2.50	12.07
RC = 75 %	2	3,5655	3,5642	0,0013	3.25	15.70
DC	2	3.5500	3.5486	0.0014	3.50	16.90

➤ Pour 30 jours :

Tableau (IV.9) : Résultats du test de corrosion pour les différents revêtements après 30 jours d'immersion.

Echantillon	S (cm ²)	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (mg.dm ⁻² .j ⁻¹)	Taux de corrosion (μm.an ⁻¹)
RC = 25 %	2	4,1937	4,1922	0,0015	2.50	12.07
RC = 50 %	2	4,5300	4,5278	0,0022	3.66	17.68
RC = 75 %	2	3,9675	3,9650	0,0025	4.16	20.09
DC	2	4.0125	4.0096	0.0029	4,83	23.33

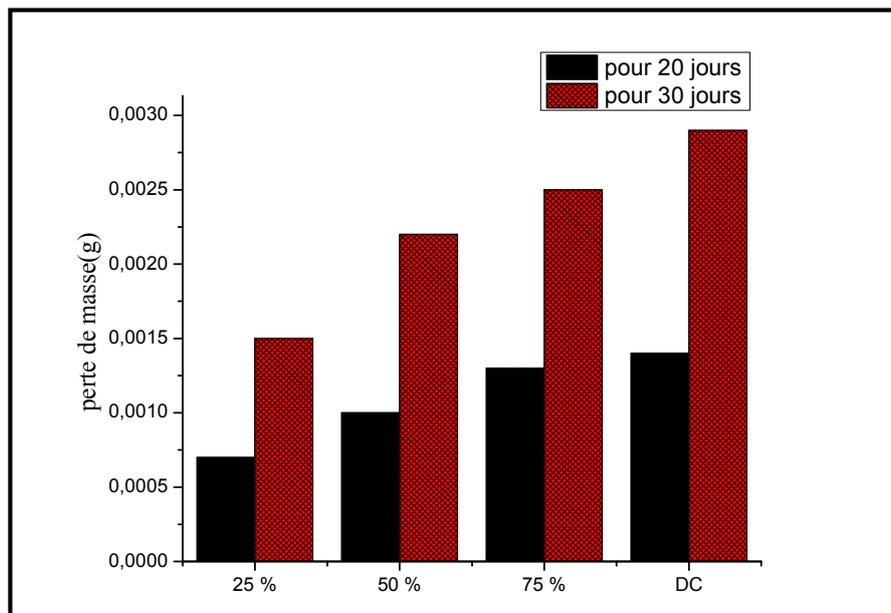


Fig.(IV.27): Variation de la perte de masse en fonction du rapport cyclique (RC).

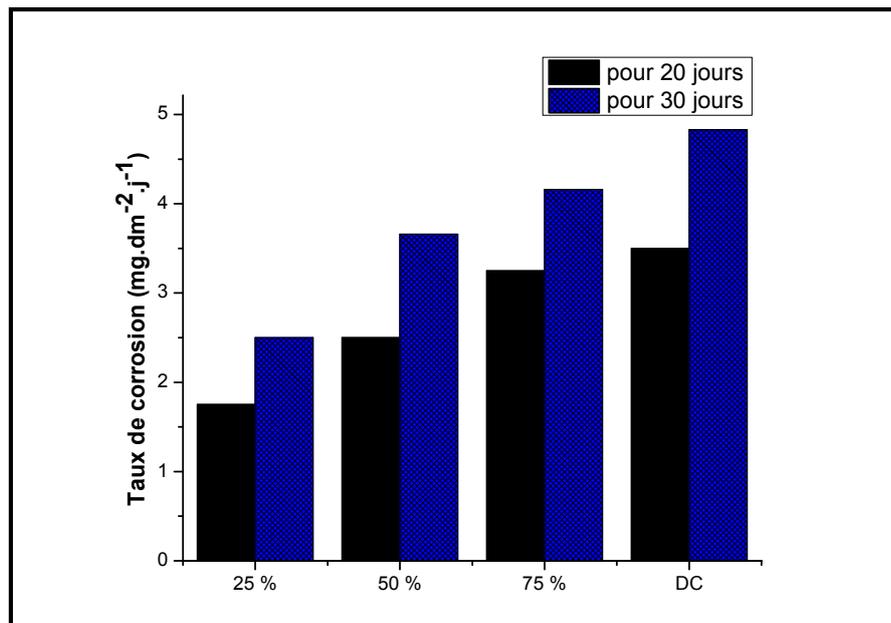


Fig. (IV.28): Variation du taux de corrosion en fonction du rapport cyclique (RC) .

A partir des figures (IV.27) et (IV.26) on remarque :

Une augmentation de la perte de masse et du taux de corrosion avec l'augmentation du rapport cyclique (RC). Cette augmentation peut être attribuée à la codéposition d'oxyde de titane comme indiqué dans la fig. (IV.20) qui protège effectivement le système, diminuant ainsi la possibilité d'intrusion des ions chlorurés dans la matrice, qui favorisent les attaques par piqûres [70-76].

Les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport cyclique 25 %. La diminution du taux de corrosion du revêtement (RC=25 %) est de l'ordre de 83.5 % par rapport au taux donné par le revêtement de nickel pur. La diminution du taux de corrosion de revêtement (RC=25 %) est de l'ordre 49 % par rapport au taux donné par le revêtement Ni-20 g/l de TiO₂.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était la réalisation et la caractérisation des revêtements composites nickel-TiO₂ par la technique d'électrodéposition dans le but d'améliorer la structure, la morphologie, la dureté et la résistance à la corrosion de ces derniers qui ont trouvé une large étude et applications dans ce domaine de recherche. Les procédures de dépôt des matériaux composites ont été examinées en particulier par variation de la concentration des nanoparticules de TiO₂, le pH et le mode du courant continu utilisé à cet effet.

Après la réalisation des dépôts composites nickel-TiO₂ sur un substrat en acier doux, les dépôts sont obtenus en utilisant un bain de nickelage acide sous les conditions suivantes: une densité de courant de l'ordre de 4A /dm², une durée de 30 min et à une température d'environ de 50 °C. On a ensuite introduit en suspension des nanoparticules de TiO₂ avec différentes concentrations (15, 20, 25 g/l).

Pour ce but, nous avons utilisé les techniques suivantes: la diffraction des rayons X, la microscope électronique à balayage, la microdureté, ainsi que l'étude potentiodynamique pour évaluer le comportement à la corrosion.

Au cours de cette étude, nous avons pu dégager les conclusions suivantes:

- ✓ 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 présente la structure cubique à face centrée CFC. La cristallisation est parfaite ; les pics sont très bien résolus.
- ✓ Les pièces revêtues sont de bonne épaisseur. L'incorporation de dioxyde de titane dans le bain permet de faire croître l'épaisseur des revêtements.
- ✓ Les analyses morfo-structurales par MEB, ont mis en évidence un changement dans la morphologie des dépôts en présence des particules de TiO₂; les dépôts sont plus fins et plus uniformes que celles sans particules, mais, on observe des agglomérats de TiO₂ dans leur structure .

- ✓ La concentration du TiO_2 (5, 10, 15, 20 et 25 g/l), dans le bain de nickelage influence aussi sur les propriétés des dépôts composites. De ces concentrations de dispersant qui ont été utilisées la concentration de 20 g/l a été déterminée comme la concentration optimale des nanoparticules. Les dépôts obtenus à cette concentration ont présentés des améliorations concernant la résistance à la corrosion qui est plus grande en comparaison avec les autres concentrations ; ceci peut être attribué aux particules qui interviennent dans le processus de nucléation et cristallisation des dépôts.
- ✓ Le test de microdureté, 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.
- ✓ Le dépôt Ni-25 g/l TiO_2 présentant le taux de corrosion le plus élevé et l'aspect le moins uniforme peut être attribué à la distribution non-uniforme du TiO_2 dans le dépôt, comme résultat de l'agglomération des nanoparticules dans le bain, par la compression de la double couche.
- ✓ En utilisant le courant pulsé (PC), la distribution des particules de TiO_2 dans la structure de dépôt de nickel est plus homogène et les agglomérats sont réduits par rapport au dépôt de nickel en présence de TiO_2 en courant continu où des agglomérats sont observés.

En conclusion, une amélioration de la résistance à la corrosion des revêtements de nickel avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules de TiO_2 est observée. L'utilisation du courant pulsé a augmenté la qualité de dépôt. Le meilleur revêtement étant observé dans le cas des dépôts composites Ni- TiO_2 pour la concentration de 20 g/l TiO_2 , (PC), $F=10$ Hz et $RC=25\%$.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] *D. Landolt, corrosion et chimie de surfaces des métaux, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.*
- [2] *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.*
- [3] *H. Uhlig, Corrosion et protection, DUNOD, 1970.*
- [4] *C. K. Lee, Tribology International 55 (2012) 7–14.*
- [5] *M. Karbasi, N. Yazdian, A. Vahidian, Surface and Coatings Technology 207 (2012) 587–593.*
- [6] *W. Shao, D. Nabb, N. Renevier, I. Sherrington and J. K. Luo, International Conference on Structural Nano Composites, (NANOSTRUC 2012).*
- [7] *J. Fransaer, J. P. Celis, J. R. Roos, Analysis of the electrolytic codeposition of nonbrowian particles with metals, Journal of the Electrochemical Society, 1992.*
- [8] *Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Comité des techniciens, Circuits eau de mer traitements et matériaux, Editions TECHNIP, Paris, p. 199, 1993.*
- [9] *P. F. Thomas, J. L. Azan, Précis de physique-chimie, Bréal, Rosny, p. 78, 2006.*
- [10] *J. C. Scully, Corrosion. Protection: principes fondamentaux, Masson, Paris, 1995.*
- [11] *Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Commission Exploitation, La Protection cathodique. Guide pratique, Editions Technip, Paris, 1986.*
- [12] *J. Benard, A. Mchel, J. Philibert, Metallurgie générale, Edition 2, Masson, Paris, 1991.*
- [13] *P. Jean CUNAT, Aciers inoxydables. Propriétés. Résistance à la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, M 4541.*
- [14] *J. P. Bailon, J. M. Dorlot, Des matériaux, Presses internationales Polytechnique, 2000.*
- [15] *D. Landolt, Traité des matériaux, Vol. 12, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 1997.*
- [16] *H. Ben Temam, « Synthèse par voie électrochimique de revêtements composites*

- constitués d'une matrice nickel et d'une dispersion de particules solides », Thèse de doctorat, Université de Biskra , 2007.*
- [17] *J. Sarrazin et M. Verdaguer, L'oxydoréduction, Concepts et expériences, Edition Ellipses, 1997.*
- [18] *N. Eliaz and E. Gileadi, Mod. Aspects Electrochem, V. 42, 2008.*
- [19] *E. Nouicer, « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface », Thèse de Doctorat , Université Constantine, 2009.*
- [20] *L. Yang, Techniques for corrosion monitoring, CRC Press Boca Raton Boston New York Washington, 2008.*
- [21] *G. A. Dibari , Electrodeposition of nickel, Fifth Edition Edited by Mordechai Schlesinger and Milan Paunovic, 2010.*
- [22] *P. de Lima-Neto, A. N. Correia, G. L. Vaz and P. N. S. Casciano, J. Braz. Chem. Soc, V. 21, 2010.*
- [23] *V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini, Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions, John Wiley & Sons Ltd, England, 2007.*
- [24] *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.*
- [25] *NF A91-111. 11. 76, Revêtements Métalliques, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales.*
- [26] *R. Roberle , M. Rscanlon, R. C. Camarata and P. C. Searson, Processing and Hardness Of Electrodeposited Ni/Al₂O₃ Nanocomposition, Appl. Phys. 66 (1), 2 January 1995.*
- [27] *S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.*
- [28] *C. Rochaix, Electrochimie, "Thermodynamique-cinétique", Nathan.*
- [29] *R. Levy, M. Saurat, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1680.*
- [30] *L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1591.*
- [31] *D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.*
- [32] *P. Piessen, Chromatation, techniques de l'ingénieur 4-1989, pp M 1555.*

- [33] R. H. Rousselot, *Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes*, DUNOD, 1959.
- [34] Y. Badé, *Revêtements métalliques par voie électrolytique nickelage*, M 1610, *Technique de l'ingénieur*, 2000.
- [35] L. Andropov, *électrochimie théorique*, Moscou, 1965
- [36] Y. Bade, *Revêtement métalliques par la voie électrolytique « nickelage »*, *technique de l'ingénieur*, 4-1989, M 1610.
- [37] 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
- [38] J. Bockris, G. A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York (1967) p. 27.
- [39] J. Bockris, B. E. Conway, *Electrochimica Acta*, 3 (1961) p. 340.
- [40] S. Audisio, U. Gillet, A. Galarie, H. Mazille, *Traitement de surface et protection contre la corrosion*, Ecole d'été, Aussois, 1987.
- [41] J. P Cellis, J. R. Roos, *Les perspectives d'avenir des dépôts composites*, *Oberflache surface* 24, Heft 10, pp. 352-357, 1993.
- [42] 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, pp. 5-8, 1995.
- [43] *Electrodéposition of alloys*, Academic Press, New York, 1963.
- [44] 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.
- [45] S. A. Lajevardi and T. Shahrabi, "Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂nanocomposite coatings", *Applied Surface Science*, vol.256, pp. 6775-6781, 2010.
- [46] T. Borkar, «*Electrodeposition of Nickel Composite Coatings*», these Bachelor of Engineering in Mechanical Engineering Mumbai University Mumbai, Maharashtra, India, 2007.
- [47] G. Garnier, *Dégraissage chimique*, *technique de l'ingénieur*, 4-1989, pp. M 1451.
- [48] J. J Dupart, *Dégraissage électrolytique*, *techniques de l'ingénieur*, 4-1989, pp.

M 1454.

- [49] 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.
- [50] A. B. Vannes et C. Langlade-bomba, *Peut-on choisir un traitement superficiel à partir de considérations tribologiques*, p. 147-166.
- [51] 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).
- [52] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, England, 2nd ed, 2001.
- [53] L. A. Goodman, *RCA Rev*, 35, 613, (1974).
- [54] C. M. Lampert *Sol. Energy Mater*, 6-11, (1981).
- [55] 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.
- [56] J-L. Halary, *Introduction à la mécanique des polymères*, INPL, 1995.
- [57] K. Kondo, A. O. Z. Tanaka, *Electrodeposition of Zinc-SiO₂ Composite. Journal of the Electrochemical Society*, 2000. 147(7): p. 2611.
- [58] 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. 201: p. 371.
- [59] B. M. Praveen, T. V. Venkatesha, *Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO₂ composite coatings. Applied Surface Science*, 2008. 254: p. 2418.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] H. P. Klung, L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures. Vol. 2. 1974, New York: J. Wiley & Sons Inc.*
- [63] Th. Kehagias, Ph. Komninou, G. Nouet, P. Ruterana, Th. Karakostas, *Misfit*

- relaxation of the AlN/Al₂O₃ (0001) interface. Physical Review, 2001. B 64: p. 195329-1.*
- [64] *A. Vlása , 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.*
- [65] *C. M. Praveen Kumar and T. V. Venkatesha , Phys. Scr. 86 (2012) 015804 (pp. 8).*
- [66] *I. Garcia, A. Conde , G. Langelaan , J. Francaer , J. Celis , Corrosion Sciences 45 2003 .*
- [67] *J. M. Nel, H. L. Gaigher, F. D. Auret, Thin Solid Films 436 (2003) 186-195 .*
- [68] *M. S. Ali Eltoun , A. M. Baraka , M. Saber, M. and EL-fatih, A. Hassan, "Electrodeposition and Characterization of Nickel-Titania Nanocomposite Coatings from Gluconate Baths", International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering, Vol. 2, No. 4, July 2011.*
- [69] *H. Ben Temam, L. Zeroual, A. Chala, S. Rahmane, Plasma process and Polymers 2007, 4, S618–S621.*
- [70] *A. Mihi , N. Bouzeghaia & Rachid Benbouta, 18^{ème} Congrès français de mécanique ,2007.*
- [71] *Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur , 2000.*
- [72] *Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen, Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni–TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet, J. Alloys Compd. 482 (2009) 339–344.*
- [73] *N. Ibl , Some theoretical aspects of pulse electrolysis , Surf. Technol . 10 (2) (1980) 81–104.*
- [74] *D. Thiemig , R. Lange , A. Bund , Influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of matrix metal nanocomposites , Electrochim . Acta 52 (2007) 7362–7371.*
- [75] *M. E. Bahrololoom , R. Sani , The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel–alumina composite coatings , Surf. Coat. Technol . 192 (2005) 154–163.*
- [76] *R. K. Sharma ,G. Singh ,A. C. Rastogi , Solar Ener. Mat. Solar Cells 82 2004 201.*

- [77] S. Spanou , E. A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: textural and structural modifications*, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2547–2555.
- [78] M. R. Vaezi, S. K. Sadrnezhad, L. Nikzad, *Electrodeposition of Ni–SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics*, *Colloid Surf. A* 315 (2008) 176–182.
- [79] C. Kollia, N. Spyrellis, *Nickel plating by pulse electrolysis: textural and microstructural modifications due to adsorption/desorption phenomena* , *J. App. Electrochem.* 20 (1990) 1025–1032.

EFFECT OF TiO₂ NANOPARTICLES IN NI MATRIX ON MECHANICAL AND CORROSION RESISTANCE PROPERTIES

Shahnez Saied¹⁾, Amer Mekkaoui¹⁾, Okba Belahssen^{1)*}, Abdelouahad Chala¹⁾

¹⁾ *Physic Laboratory of Thin Films and Applications (LPCMA), University of Biskra, Algeria*

Received: 04.12.2016

Accepted: 30.01.2017

*Corresponding author: *e-mail:bel_okba@yahoo.fr, Tel.:+213774637626, Physic Laboratory of Thin Films and Applications (LPCMA), University of Biskra, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algeria*

Abstract

Nickel (Ni) is one of the most important hard coatings. Improvement in its tribological and mechanical properties would greatly enhance its use in industry. Nanocomposite coatings of metals with various reinforced nanoparticles have been developed in last few decades. Titania (TiO₂) exhibit excellent mechanical properties. It is believed that TiO₂ incorporation in Ni matrix will improve the properties of Ni coatings significantly. The main purpose of the current work is to investigate the mechanical and anti-corrosion properties of the electroplated Nickel nanocomposite with a different percentage of TiO₂. The results showed that the content of TiO₂ and the microhardness in the Ni-TiO₂ coatings first increased and reached the maximum at the loading of 20 g/L, then decreased, due to agglomeration of dioxide of Titania for high concentration of TiO₂. The [200] preferred orientation for Ni pure gradually evolved to [111] orientation with increasing TiO₂ nanoparticle loading. At 20 g/L of titania, we obtained the minimum crystallite size (27 nm). The anti-corrosion property of nanocomposite coating was carried out in 3.5 % NaCl electrolyte, and the result also showed that the nanocomposite coatings improve the corrosion resistance significantly. This present work reveals that incorporation of TiO₂ in nickel nanocomposite coating improves corrosion resistance and mechanical properties of both hardness and corrosion resistance performances, and the improvement becomes at it maximum for 20 g/L of TiO₂.

Keywords: electrodeposition, Ni-TiO₂, corrosion, microhardness, mechanical properties

1 Introduction

Since the late 1990s, metal–ceramic composite coatings have been used on automobile parts, appliances, metal furniture, beverage containers, fasteners, and various other industrial products [1-3]. Composite coatings are formed by components with characteristic dimensionality, such as micro/manometer-size setting in different matrixes [4]. Electrodeposition is a technique for the preparation of excellent performance composite coatings. A characteristic feature of this process is that ceramic particles (ex. SiC, CNTs, TiN, and TiO₂) suspended in a liquid medium migrate under the influence of an electric field (electrophoresis) and are deposited on an electrode. All charged ceramic particles used to form stable suspensions can be used in electrodeposition. However, electrodeposition is affected by parameters such as current density, particle concentration, and bath temperature. For example, Bebea and al. [5] found that Co–ZrO₂ composite coatings were uniform and well bonded to the substrate, and the thickness of the coating increased with increasing current density. Xia and al. [6] demonstrated that the TiN nanoparticles

that entered and homogeneously dispersed in a composite coating increased the number of nuclei for nucleation of Ni grains and inhibition of grain growth. Parida and al. [7] reported a Ni–TiO₂ composite coating on steel substrates directly prepared by electrodeposition from a bath containing a dispersion of TiO₂ power in Watt's bath. TiO₂ particles less than 100 nm in size were homogeneously co-deposited with Ni on steel substrate, and microhardness values increased after incorporation of TiO₂ compared with a pure Ni deposition.

2 Experimental procedure

Pure nickel coating and Ni–TiO₂ composite coatings were fabricated on mild steel substrate by electrodeposition. The electrolyte was the traditional Watts bath (**Table 1**). The electrolytes were prepared by adding a range of loadings of 15, 20 and 25 g/L of constituent TiO₂ nanoparticles (50 nm) in Watts's bath, respectively. During electrodeposition, pure nickel, and mild steel worked as an anode and a cathode. All the coatings were electrodeposited with the direct current and deposition time of 30 min. The electrolyte composition and preparation parameters are listed in **Table 1**. Before electrodeposition, the mild steel specimens were first polished, and then they were degreased in alkaline solution (NaOH 15 g/L + Na₂CO₃ 50 g/L) for 10 min and rinsed in deionized water. After that, they were pickled in 10% HCl solution to remove oxide traces and followed by another rinse in deionized water. The electrolyte was magnetically stirred for 12 h to disperse the nanoparticles. After electrodeposition, the prepared specimens were cleaned with deionized water.

The morphology and chemical composition were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FSEM, JSM-7600 F). Structural investigations phase compositions of the coatings were analyzed by XRD method using a Bruker diffractometer (D8 advance model) with Cu K radiation (1.5406 Å).

The microhardness was examined by Vickers microhardness tester type Wolpert Wilson Instruments model 402UD under loading 25g and holding 15s, and the average microhardness was calculated from 5 measurements. The mass of the electrodeposits was evaluated by weighing the samples before and after the electrodeposition. The anti-corrosion behavior was investigated by potentiodynamic polarization. Potentiodynamic polarization measurements were conducted by using a standard three-electrode cell with the coated samples as a working electrode, Platinum as auxiliary electrode and saturated calomel Ag/AgCl electrode as a reference electrode. All these electrodes were immersed in 3.5 wt % NaCl electrolyte. This cell was connected at voltalab 20 (PGP201) device working at a scanning rate of 0.5 mV/s and a potential range from -700 to -100 mV. Corrosion rate (mm/y), corrosion potential E_{corr} (mV), current density I_{corr} (mA/cm²) and Tafel slopes (mV/s) were calculated by using Tafel extrapolation technique provided by Volta Master4 software.

Table 1 Optimized constituents of the bath solution

Bath composition (g/l)	NiCl ₂ · H ₂ O	23.77
	NH ₄ Cl	21.4
	H ₃ BO ₃	18.54
	TiO ₂	15, 20, 25
Conditions	Current density (A/dm ²)	4
	pH	4 – 4.5
	Time (min)	30
	Temperature (°C)	50
	TiO ₂ grain size (nm)	50

3 Results and discussion

3.1 Surface morphology and composition of the coatings

Fig. 1 shows surface morphologies of the coatings electrodeposited at different TiO_2 nanoparticle loadings in the electrolyte. As shown in **Fig. 1**, Ni- TiO_2 coating showed a typical regular spherical crystal structure. The results showed that the suspended TiO_2 nanoparticle loadings in electrolyte strongly influenced the surface morphology evolution of the coatings.

Fig. 2 shows that relationship between TiO_2 contents and TiO_2 concentration of nanoparticles was not linear. It was found that the TiO_2 contents first increased then decreased. The maximum value of TiO_2 content was obtained for 20g/L. This could be attributed to the agglomeration of TiO_2 nanoparticles when the TiO_2 content increased significantly [8]. Meanwhile, the agglomeration phenomenon raised the roughness and non-homogeneity of Ni- TiO_2 coating [9].

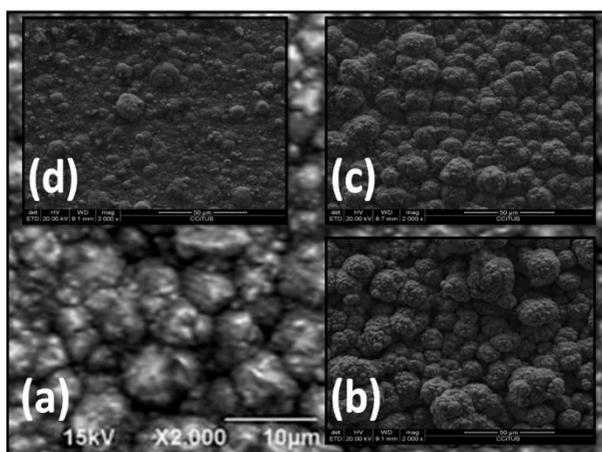


Fig. 1 Surface morphology of the coating electrodeposited at different TiO_2 nanoparticle loadings: (a) 0, (b) 15, (c) 20, (d) 25 g/L

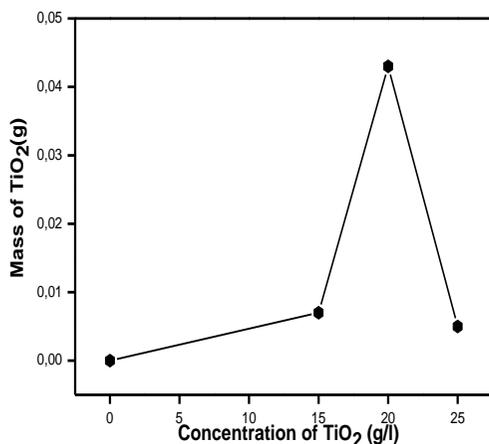


Fig. 2 Variation of TiO_2 contents in the coatings electrodeposited at different concentration of TiO_2 nanoparticles

3.2 Microstructure and hardness of the coatings

Fig. 3 compares XRD patterns for the coatings electrodeposited at different TiO₂ nanoparticle loadings. The pure Ni coating clearly showed that the relative intensity of the (200) peak was much great. When TiO₂ nanoparticle loadings, the relative intensity of the (111) peaks predominated significantly. It could be found that the microstructures of Ni-TiO₂ coatings were influenced by the incorporation of TiO₂ nanoparticles, implying the crystal orientation evolution of the coatings.

It was recognized that the preferred orientation for the pure Ni coating was [200] orientation in a free Watts bath and would evolve due to the appearance of adsorbed interrupters on the surface of crystallite grain or cathode [5, 10, 11]. McCormack and al. [10] found the Y₂O₃ particles in electrolyte contributed to the increase of [111] orientation of Ni-Y₂O₃ coating instead of [200] orientation.

This precluded further growth of Ni crystallites. And the adsorbed TiO₂ nanoparticles worked as new nucleation sites and shielded the growth sites of Ni ions in the Watts bath. In the case, renucleation of Ni crystallites occurred and the [111] orientation formed.

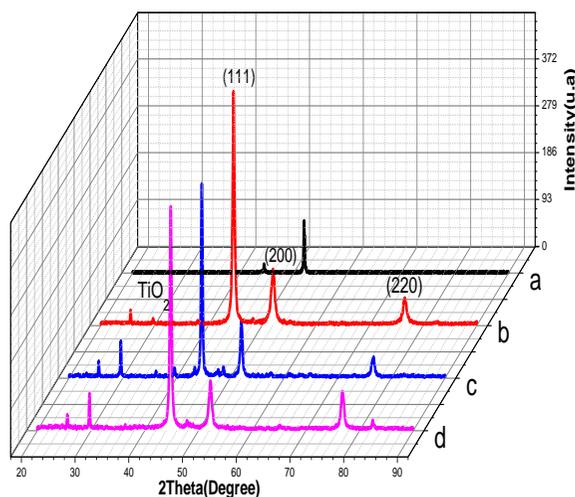


Fig. 3 XRD patterns of the coating electrodeposition at different TiO₂ nanoparticle loadings: (a) 0, (b) 15, (c) 20, (d) 25 g/L

The evolution of crystallite size of the coatings is shown in **Fig. 4**. It demonstrated that crystallite size was strongly dependent on the TiO₂ contents in the coatings.

As mentioned above, the incorporated TiO₂ nanoparticles precluded the further growth of Ni crystallites and worked as new nucleus sites, then promoted the Ni crystallites refinement. More incorporated TiO₂ nanoparticles would induce more Ni crystallites refinement.

Thus, the Ni-TiO₂ coating with 20 g/L of TiO₂ possessed the smallest crystallite size.

The evolution of microhardness of the coatings is shown in **Fig. 5**. As the TiO₂ nanoparticle loadings increased from 0 to 20 g/L, the microhardness increased from 239 to 553.4 HV₂₅. However, the microhardness decreased to 421 HV₂₅ with further increasing the TiO₂ nanoparticle loading to 25 g/L. It could be found that the Ni-TiO₂ coating with the minimum crystallite size exhibited the maximum microhardness [12, 13, 14].

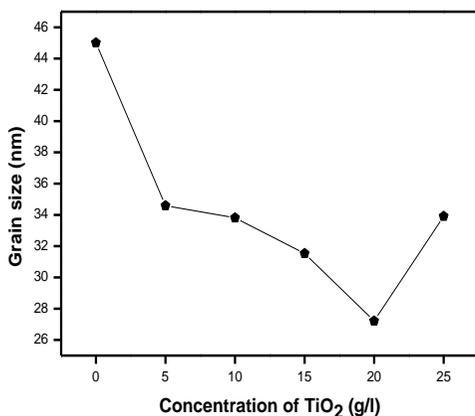


Fig. 4 Grain size of the coating electrodeposition at different TiO₂ nanoparticle loadings

It could be found that the grain size decreased obviously due to the incorporation of TiO₂ nanoparticles. And the decreased grain size contributed to the increase of microhardness, which was consistent with Hall–Petch behavior. Generally, dispersion strengthening and grain refinement strengthening are the main mechanisms for strengthening of metal and alloys [15]. Due to the incorporation of TiO₂ nanoparticles in Ni-TiO₂ coatings, the Ni matrix crystallite size decreased a lot. The grain refinement strengthening mechanism was quite effective for the improvement of microhardness of the Ni-TiO₂ coatings. As strong obstacles for dislocation movement, the incorporated TiO₂ nanoparticles in Ni matrix contributed to the dispersion strengthening. Thus, the Ni-TiO₂ coating electrodeposited at 20 g/L possessed the maximum value of microhardness due to the smallest crystallite size and the most strong [111] orientation.

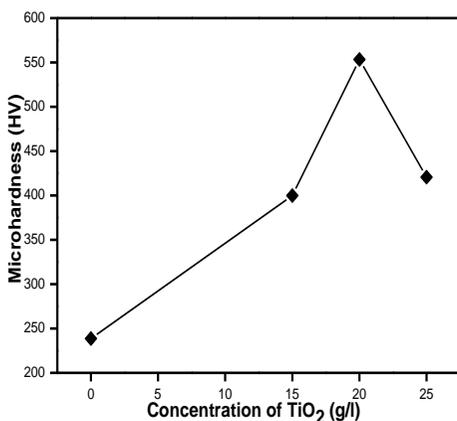


Fig. 5 Microhardness of the coating electrodeposited at different TiO₂ nanoparticle loadings

3.3 Corrosion behavior of the coatings

Potentiodynamic polarization curves of the coatings are presented in **Fig. 6**, and the corrosion parameters (corrosion potential E_{corr} and Corrosion current I_{corr}) are presented in **Table 2**. The corrosion potentials of the Ni-TiO₂ coatings were higher than that of pure Ni coating. And it could

be found that the corrosion current had decreased trend with increasing the TiO_2 nanoparticle loading in electrolyte.

In the microstructure evolution, the crystallite size refinement played important roles in the improvement of the anti-corrosion behavior. From **Fig. 7** and **Table 2**, it could be found that the decreased crystallite size enabled the Ni- TiO_2 coatings with superior anti-corrosion behavior. This was because that the smaller crystallite size could facilitate the passivation of the nickel matrix [16, 17]. In the FCC crystalline structure of Ni matrix, the dissolution of atoms of the (111) planes needed more energy than that of (200) planes [17]. Therefore, the formation of [111] orientation was beneficial to the anti-corrosion behavior of the Ni- TiO_2 coatings. Furthermore, the uniformly distributed nanoparticles in the coating could act as physical barriers [2] to hinder the defect corrosion. Thus, the incorporation of TiO_2 nanoparticles was beneficial to the anti-corrosion behavior of the Ni- TiO_2 coatings.

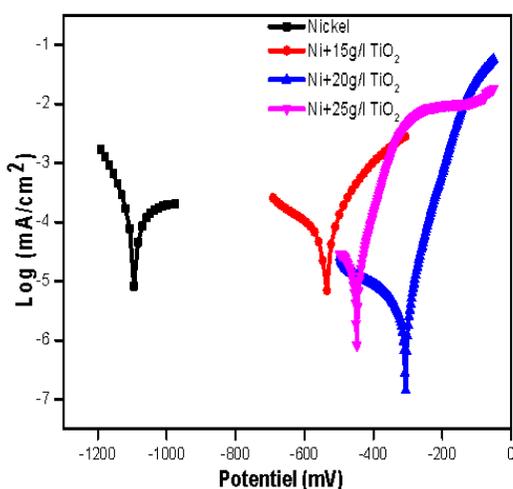


Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves for the coatings electrodeposition at different TiO_2 nanoparticle loading

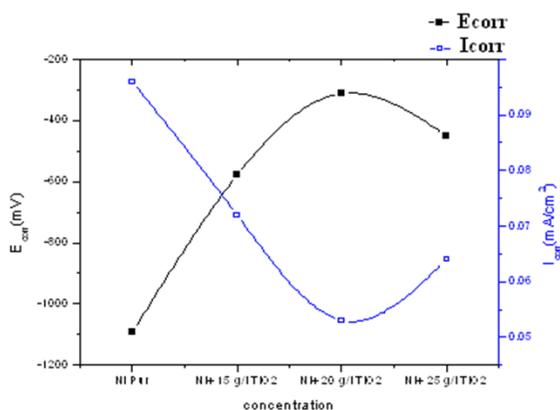


Fig. 7 Variation of E_{corr} and I_{corr} in the coatings electrodeposited at different TiO_2 nanoparticle loadings

Table 2 Optimized constituents of the bath solution

	bc (mV)	ba (mV)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (mA/cm ²)	R _p (ohm.cm ²)
Ni pure	-71.00	10.90	-1094	0.096	2529
Ni+ 15g/L TiO ₂	-196.30	14.12	-578	0.072	3018
Ni+ 20g/L TiO ₂	-179.50	43.40	-312	0.053	6118
Ni+ 25g/L TiO ₂	-190.03	48.00	-449.9	0.064	1120

Conclusions

Ni-TiO₂ nanocomposite coatings were fabricated by electro deposition in watts bath. TiO₂ nanoparticles reinforced Ni nanocomposite coatings revealed a much smoother and compact surface microstructure with excellent mechanical properties. Meanwhile, the corrosion resistance has been enhanced significantly. Effectively, the incorporated TiO₂ nanoparticles precluded the further growth of Ni crystallites and worked as new nucleus sites, then promoted the Ni crystallites refinement. The crystallite size refinement played important roles in the improvement of the microstructure, microhardness and anti-corrosion behavior of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings. The Ni-TiO₂ coating electrodeposited at 20 g/L of TiO₂ possessed the maximum value of hardness and a good tendency for corrosion resistance.

References

- [1] H. Schmidt, S. Langenfeld, R. Naß: A new corrosion protection coating system for pressure-cast aluminium automotive parts, *Materials and design*, Vol. 18, 1997, No. 3, p. 309–313, DOI: 10.1016/S0261-3069(97)00070-8
- [2] R.I. Amaro, R. C. Martins, J. O. Seabra, N. M. Renevier, D. G. Teer: Molybdenum disulphide / titanium low friction coating for gears application, *Tribology International*, Vol. 38, 2005, No. 4, p. 423–434, DOI: 10.1016/j.triboint.2004.09.003
- [3] A. Naci Tankut, N. Tankut: Investigations the effects of fastener glue and composite material types on the strength of corner joints in case-type furniture construction, *Materials and design*, Vol. 30, 2009, No. 10, p. 4175–4182, DOI: 10.1016/j.matdes.2009.04.038
- [4] F.F. Xia, H. B. Xu, C. Liu, J. W. Wang, J. J. Ding, C. H. Ma: Micro-structures of Ni-AlN composite coatings prepared by pulse electrodeposition technology, *Applied Surface Science*, Vol. 271, 2013, p. 7–11, DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.064
- [5] L. Bebea, P. Ponthiaux, F. Wenger: Co-ZrO₂ electrodeposited composite coatings exhibiting improved microhardness and corrosion behavior in simulating body fluid solution, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 2011, p. 5379–5386, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.05.050
- [6] F. Xia, M. Wu, F. Wang, Z. Jia, A. Wang: Nanocomposite Ni-TiN coatings prepared by ultrasonic electrodeposition, *Current Applied Physics*, Vol. 9, 2009, p. 44–47 [http://dx.Doi.org/10.1016/j.cap.2007.11.014](http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2007.11.014)
- [7] G. Parida, D. Chaira, M. Chopkar, A. Basu: Synthesis and characterization of Ni-TiO₂ composite coatings by electro-co-deposition, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 2011, p. 4871–4879, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.102
- [8] V. Hasannaemi, T. Shahrabi, S. Sanjabi: Fabrication of NiTi layer via electrodeposition of nickel and titanium, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 210, 2012, p. 10–14, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.054

- [9] D. Eroglu, A. Vilinska, P. Somasundaran, A. C. West: Use of dispersants to enhance incorporation rate of nano-particles into electrodeposited films, *Electrochimica Acta*, Vol. 113, 2013, p. 628–634, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.09.113
- [10] A. G. McCormack, M. J. Pomeroy, V. J. Cunnane: Microstructural development and surface characterization of electrodeposited nickel-yttria composite coatings, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 150, 2003, p. 356–361, DOI:10.1149/1.1566961
- [11] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin: Inhibition and nickel electro crystallization, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 9, 1979, p. 233–242, DOI: 10.1007/BF00616093
- [12] F. Y. Hou, W. Wang, H. T. Guo: Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni-ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings, *Applied Surface Science*, Vol. 252, 2006, p. 3812–3817, DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.05.076
- [13] C. T. Chen, Y. C. Song, G. P. Yu, J. H. Huang: Microstructure and hardness of hollow cathode discharge ion-plated titanium nitride film, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 7, 1998, p. 324–328, DOI: 10.1361/105994998770347756
- [14] L. P. Wang, J. Y. Zhang, Y. Gao, Q. J. Xue, L. T. Hu, T. Xu: Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystallite Ni coatings in alkaline solution, *Scripta Materialia*, Vol. 55, 2006, p. 657–660, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.04.009
- [15] R. Mishra, R. Balasubramaniam: Effect of nanocrystallite grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel, *Corrosion Science*, Vol. 46, 2004, p. 3019–3029, DOI: 10.1016/j.corsci.2004.04.007
- [16] J.C. Scully: *The Fundamentals of Corrosion*, Pergamon Press, 1990, DOI: 10.1002/maco.19910420115
- [17] Y. Zhao, C. Jiang, Z. Xu: Microstructure and corrosion behavior of nanoparticles reinforced Ni-Ti composite coatings by electrodeposition, *Materials and design*, Vol. 85, 2015, p. 39–46, DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.144

ملخص

أجرينا في هذا العمل دراسة تجريبية لطلاء مركب من النيكل و ثاني أكسيد التيتانيوم. تم تحضير هذه الطلاءات بطريقة الترسيب الكهربائي في حمام كلوريد النيكل فوق مسانذ فولاذية معالجة سابقا. تم استخدام العديد من طرق التوصيف لدراسة خصائص هذه الطلاءات، و هي جودة الالتصاق، حيود الأشعة السينية، قياس الصلابة الدقيقة، مورفولوجيا الطبقة عن طريق المجهر الماسح الإلكتروني و أخيرا، اختبارات التآكل في محلول ملحي 3.5 ٪ كلوريد الصوديوم. تم بفضل هذه الدراسة، الحصول على العديد من النتائج من أهمها، الحصول على مورفولوجية متجانسة و متماسكة للطلاء و كذلك تحديد البنية البلورية. كما وجدنا أن كل الطلاءات المرسبة لها التصاق جيد للغاية و مقاومة جيدة للتآكل. و قد وجدنا أيضا أن إضافة ثاني أكسيد التيتانيوم في الحمامات الكهربائية يجعل من الممكن تحسين جودة الطلاء، و لكن الجودة تتدهور إلى ما بعد عتبة 20 غ/ل من TiO_2 . كما سجلنا تحسنا ملحوظا لخصائص الشرائح الموضوعة باستعمال تيار مستمر نبضي مقارنة مع التيار المستمر العادي.

كلمات مفتاحية: طلاء كهربائي، النيكل، أكسيد التيتانيوم، التآكل، مورفولوجية الشرائح، البنية البلورية

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 qualité d'adhérence, la diffraction des rayons X, la mesure de la microdureté, la morphologie des couche par microscopie électronique à balayage et enfin, les tests de corrosion dans une solution de 3,5% NaCl. Grâce à cette étude, plusieurs résultats, ont été obtenues. Entre autre, on a pu obtenir une morphologie dense et homogène des revêtements et on a pu déterminer leurs structures cristallographiques. Les revêtements présentent une bonne adhérence et une très bonne résistance à la corrosion. On a aussi constaté que l'addition du dioxyde de titane dans les bains électrolytiques permet également d'améliorer la qualité des revêtements, mais, la qualité se dégrade au-delà d'un certain seuil soit 20 g/l de TiO_2 . On a constaté aussi une amélioration très significative des couches déposées en employant un courant continu pulsé par rapport au courant continu simple.

Mots clés : Electrodeposition, Nickel, Oxyde de Titane, Morphologie, structure, corrosion, courant pulsé.

Abstract

In this work we conducted an experimental study of electrodeposited nickel -titanium dioxide composite coatings. These coatings were made by electroplating from the nickel chloride bath on previously treated steel substrates. Several characterization methods were used to study these coatings, namely adhesion quality, X-ray diffraction, micro-hardness measurements, layer morphology by scanning electron microscopy and finally, corrosion tests in a solution of 3.5% NaCl. Thanks to this study, several results have been obtained. Among other things, it was possible to obtain homogeneous morphology of the coatings as well as determining their crystallographic structures. Coatings have a good adhesion and very good resistance to corrosion. It has also found that the addition of titanium dioxide in the electrolytic baths improves the quality of the coatings, but, the quality deteriorates beyond 20 g/l of TiO_2 . There has also been a very significant improvement in the deposited layers by employing pulsed direct current in comparison to single direct current.

Keywords: electrodeposition, nickel, titanium oxide, corrosion, morphology, structure