

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle
Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: كيمياء الصناعية
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

Doctorat LMD en

Chimie Industrielle

Option: Génie des Procédés et Environnement

**L'effet des paramètres d'électrolyse sur le
comportement de dépôts composites Ni-Cr
électro-déposés**

Présentée par :

AIDA OUI Elkhansa

Devant le jury composé de :

Mr. BARKAT Djamel	Pr	Président	Univ. BISKRA
Mr. BEN TEMAM Hachemi	Pr	Directeur de thèse	Univ. BISKRA
Mr. MIHI Abdelkader	Pr	Examineur	Univ. BATNA 2
Mr. NEDJAR Zohir	MCA	Examineur	Univ. KHENCHELA

2019/2020

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé en grande partie au Laboratoire de Physique des Couches Mince et applications (L.P.C.M.A) de l'université Mohamed KHIDER de BISKRA.

Je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Je tiens à remercier profondément et chaleureusement la personne qui a accepté de me confier ce sujet Monsieur BEN TEMAM Hachemi professeur à l'Université de Biskra. Aussi, pour la qualité d'encadrement et pour sa disponibilité. Son soutien, l'étendue de ses connaissances scientifiques, ainsi que sa capacité à trouver des solutions aux problèmes ont permis l'aboutissement de ce travail. Je le remercie également pour les remarques très pertinentes qui ont découlé de la relecture très attentive de ce manuscrit.

Je suis très honorée que Messieurs MIHI Abdelkader professeur à l'Université de Batna 2, NEDJAR Zohir Maître de conférence à l'université de khenchela d'avoir accepté d'être membres de jury.

Ma gratitude va de même à Monsieur BARKAT Djamel professeur à l'Université de Biskra en acceptant de présider ce jury de thèse.

Mes sincères remerciements à Monsieur GASMI Brahim, Ingénieur et responsable de la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X à l'université Mohamed KHIDER de BISKRA.

Je voudrai remercier également Monsieur BENDJAOUAHDOU Chaouki Maître de conférence à l'université de Biskra, pour toute l'aide qu'il m'a apportée.

A tous les membres du Laboratoire de Physique des Couches Mince et applications (L.P.C.M.A).

En fin, je remercie très fortement mes parents et ma famille.

RESUME

L'électrodéposition se réfère à un processus de croissance du film qui consiste en la formation d'un revêtement métallique sur un matériau de base se produisant à travers la réduction électrochimique des ions métalliques à partir d'un électrolyte. La technologie correspondante est souvent connue sous le nom galvanoplastie.

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale des revêtements composites nickel Chrome. Ces revêtements ont été réalisés par électrodéposition sur des pièces cylindriques en Cuivre. Spécifiquement, notre travail est porté sur l'effet d'additif organique naturel sur les caractéristiques morphologique, structurale, mécanique et électrochimique des revêtements composites Ni-Cr électrodéposés sur des substrats de cuivre préalablement traités. Les différentes couches électrodéposés ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse à savoir : la qualité d'adhérence, la tenue à la corrosion dans l'eau de mer, la microdureté Vickers, la diffraction des rayons X, la morphologie par microscopie électronique à balayage suivie d'une microanalyse (EDS). La morphologie de la surface des films varie en présence de l'additif. La diffraction X indique une modification sur les propriétés microstructurales des dépôts telle que la taille des cristallites. Les propriétés mécanique et électrochimique de ces revêtements ont été considérablement améliorées par l'ajout de l'additif.

Mots-clés : Revêtements d'alliage Ni-Cr, électrodéposition, Additif organique naturel, morphologie, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

ABSTRACT

Electrodeposition refers to a growth process film which consists of forming a metal coating on a base material occurring through the electrochemical reduction of metal ions from an electrolyte. The corresponding technology is often known as electroplating.

In this work, an experimental study of the nickel- chromium composite coatings has been carried out. The coatings have been electrodeposited on cylindrical parts made of copper. Specifically, our work is focused on the effect of natural organic additive on the morphological, structural, mechanical and electrochemical characteristics of Ni-Cr composite coatings electrodeposited on previously treated copper substrates. The different electrodeposited layers are characterized by various analytical techniques: adhesion quality, corrosion resistance in sea water, Vickers microhardness, X-ray diffraction, morphology by scanning electron microscopy Followed by a microanalysis (EDS). The surface morphology of the films changes in the presence of the additive. X-ray diffraction indicates a modification in the microstructural properties of the deposits such as the size of the crystallites. The mechanical and electrochemical properties of these coatings were significantly improved by the addition of the additive.

Key words: Ni-Cr alloy coatings, electrodeposition, natural organic additive, morphology, electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

ملخص

التوضع الكهروكيميائي يعبر عن عملية نمو الطبقة التي تتكون من تشكيل وطلاء المعادن على المواد الأساسية التي تحدث من خلال عملية الإرجاع الكهروكيميائية لأيونات المعادن المتواجدة في المحاليل.

قمنا في هذا العمل بإجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليفات المعدنية المركبة من النيكل و الكروم. تم ترسيب هذه التغليفات باستعمال الطريقة الكهروكيميائية على قطع اسطوانية من النحاس. على وجه التحديد، يركز عملنا على تأثير المضافات العضوية الطبيعية على الخصائص المورفولوجية, الهيكلية, الميكانيكية والكهربائية للطلاء المركب Ni-Cr المركب كهربائياً على ركائز النحاس المعالجة مسبقاً.

من أجل دراسة خصائص هذه الأغشية, قمنا بالإختبارات التالية: نوعية الالتصاق, التآكل في ماء البحر, الصلادة, الدراسة البنيوية باستعمال الأشعة السينية, الدراسة المورفولوجية باستعمال المجهر الضوئي و المجهر الماسح الإلكتروني متبوعة بتحليل (EDS). وأظهرت الخصائص المورفولوجية التي أجريت بواسطة MEB أن مورفولوجية السبائك تختلف في وجود المادة المضافة. كما اشار حيود الأشعة السينية إلى تعديل في الخواص المجهرية للرواسب مثل حجم البلورات. وقد تم تحسين الخواص الميكانيكية والكهروكيميائية لهذه الطلاءات بشكل ملحوظ من خلال إضافة المادة المضافة.

الكلمات المفتاحية : سبائك الطلاء نيكل- كروم, ترسيب كهربائي, المواد المضافة الطبيعية, مورفولوجيا, المعاوقة الكهروكيميائية.

SOMMAIRE

RESUME.....	I
ABSTRACT.....	II
ملخص	III
SOMMAIRE.....	IV
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES TABLEAUX	XIII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Revêtements métalliques	6
a. Revêtements anodiques	6
b. Revêtements cathodiques	7
I.2. Techniques de revêtement métallique	7
I.2.1. Dépôts électrolytiques	7
I.2.2. Dépôts chimiques (ou autocatalytiques)	8
I.2.3. Dépôts en phase vapeur.....	8
I.2.4. Dépôts par immersion	9
I.2.5. Dépôts par projection à chaud (shoopage).....	10
I.3. Domaines d'application.....	10
I.4. Electrodeposition des métaux	10
I.5. Principes fondamentaux de l'électrodeposition des métaux.....	11
I.5.1. Interface électrode-électrolyte.....	12
I.5.2. Cinétique à l'interface électrode-électrolyte	14
I.6. Mécanismes de l'électrodeposition.....	23
I.6.1. Mécanisme de transfert ion- marche.....	23
I.6.2. M mécanisme de transfert ion-terrasse.....	23
I.7. Modes de croissance.....	24
I.7.1. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve)	25

I.7.2.Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber).....	25
I.7.3.Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov).....	25
I.8.Conclusion.....	26
Références bibliographiques.....	27

CHAPITRE II

ELECTRODEPOSITION DES REVETEMENTS COMPOSITES

II.1. INTRODUCTION.....	29
II.2. Principe de la co-déposition.....	29
II.3. Notion de codéposition.....	31
II.4. Influence des paramètres du dépôt sur les processus d'électrodéposition d'alliages	34
II.4.1. Effet de la densité et de la distribution du courant	34
II.4.2. Effet de la température.....	35
II.4.3. Effet de la nature du substrat.....	35
II.4.4. Effet de la composition d'électrolyte	36
II.4.5. Effet de l'agitation	36
II.4.6. Effet de pH de la solution.....	36
II.5. Impuretés.....	39
II.6.Les revêtements composites à matrice base nickel.....	39
II.7. Electrodéposition du nickel et ses composites.....	42
II.7.1. Propriétés du Nickel pur	42
II.7.2. Propriétés du chrome pur.....	43
II.7.3. Résistance à la corrosion des revêtements au nickel.....	44
II.8. Effet des additifs organique sur l'électrodéposition des métaux et alliages.....	48
II.8.1. Influence des additifs.....	48
II.8.2. Principes d'action des additifs.....	50
II.8.2.1. Blocage de la surface.....	51
II.8.2.2. Adsorption réactive.....	52
II.8.2.3. Complexation en solution.....	53
II.8.3. Effets des additifs organiques.....	53
II.8.3.1.Agents mouillants.....	53
II.8.3.2.Affineurs-brillanteurs.....	54

II.8.3.3.Nivelants	55
II.8.3.4.Tensioactifs.....	55
II.8.3.5.Agents complexants.....	56
II.9.Utilisation de composés organiques naturels comme additifs	57
II.9.1.Données générales sur le Figuier de barbarie.....	57
II.9.1.1.Intérêts et utilisations.....	57
II.9.1.2.Description de la plante.....	58
II.9.1.3.Composition chimique de la figue de barbarie.....	59
II.9.1.4.Composition chimique des raquettes.....	60
II.10. Conclusion.....	61
Références bibliographiques.....	62

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MODES OPERATOIRES

III.1. Techniques expérimentales.....	66
III.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	66
III.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	68
III.1.3. Dureté	70
III.1.4.Étude de la corrosion.....	71
III.1.4.1. Courbes de polarisation : représentation de TAFEL.....	71
III.1.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	72
III.1.5. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	77
III.2. Procédures et modes expérimentaux.....	77
III.2.1. Dispositif expérimental	77
III.2.2. Produits chimiques	78
III.2.3. Electrodes	79
III.2.4. Bain d'électrodéposition.....	79
III.2.5. Préparation des échantillons.....	80
III.2.6. Conditions d'élaboration.....	80
III.3. Conclusion.....	81
Références bibliographiques.....	82

CHAPITRE IV**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1. Effets de la densité de courant.....	83
IV.1.1. L'adhérence	83
IV.1.2. Caractérisation structurale et morphologique.....	84
IV.1.2.1. Caractérisation morphologique couplée à l'analyse EDS.....	84
IV.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	85
IV.1.3. Caractérisation mécanique	86
IV.1.3.1. Microdureté	86
IV.1.4. Comportement électrochimique des alliages Ni-Cr	87
IV.1.4.1. Courbes de polarisation (courbes de Tafel).....	87
IV.1.4.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	88
IV.2. Préparation et caractérisation d'un additif organique naturel.....	91
IV.2.1. Caractérisation des matériaux.....	91
IV.2.1.1. Analyse structurale	91
IV.2.1.1.1. Spectroscopie FTIR	91
IV.2.1.1.2. Diffraction des rayons X (XRD).....	92
IV.2.1.2. Analyse morphologique.....	93
IV.2.1.2.1. Micrographies électroniques à balayage (MEB).....	93
IV.2.1.3. Analyse élémentaire (EDS).....	94
IV.3. Effet d'un additif organique sur les propriétés des électrodépôts de Ni-Cr.....	96
IV.3.1. Caractérisations structurelles et morphologiques	96
IV.3.1.1. Aspect visuel.....	96
IV.3.1.2. Morphologie.....	97
IV.3.1.3. Composition chimiques des dépôts composites Ni-Cr.....	98
IV.3.1.4. Analyses DRX.....	101
IV.3.2. Effet de l'additif sur les propriétés mécanique	103
IV.3.2.1. Microdureté.....	103

IV.3.3. Effet de l’additif sur les propriétés anticorrosion	104
IV.3.3.1. Etude par spectroscopie d’impédance électrochimique	104
Références bibliographiques.....	107
CONCLUSION GENERALE.....	110

LISTE DES FIGURES

Figure I-1	Types de dépôt: (a) homogène; (b) phase dispersée; (c) multicouche; (d) à motifs; (e) de gradient.	8
Figure I-2	Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique.	9
Figure I-3	Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.	11
Figure I-4	Analogie de l'interface métal-solution avec un condensateur portant sur le métal une charge q , (a) positive, (b) négative.	13
Figure I-5	Schéma de l'interface électrode-électrolyte.	14
Figure I-6	Différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique.	15
Figure I-7	Variation de i en fonction de η .	17
Figure I-8	Quatre régions dans la relation générale courant-surtension (overpotential): 1 : linéaire, 2 : exponentielle, 3 : contrôle mixte, 4 : la région de densité de courant limite.	19
Figure I-9	Variation de la concentration du réactif pendant l'état non stationnaire d'électrolyse ; C_{ox}^b est la concentration dans la bulk; $C_{Ox}(x)$ est la concentration à la surface.	20
Figure I-10	Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation.	22
Figure I-11	Mécanisme de transfert ion-marche.	23
Figure I-12	Transfert d'ion au site de terrasse, diffusion de surface, et incorporation dans le site de coin.	24
Figure I-13	Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov).	25
Figure II-1	Schéma représentatif du principe de co-déposition de deux métaux : (a) potentiels proches, (b) potentiels éloignés, (c) présence d'un palier de diffusion.	30
Figure II-2	Type de codéposition obtenu en fonction des compositions du bain et du	33

	dépôt selon Brenner.	
Figure II-3	Diagramme de Pourbaix pour le système Nickel/Eau à 25°C.	38
Figure II-4	Evolutions de la teneur en particules de cérine, de carbure de silicium ou de chrome en fonction de la concentration en particules dans le bain.	41
Figure II-5	Morphologies de surface du dépôt d'alliage riche en nickel (a) électrodéposé avec 10 A dm ⁻² et (b) dépôt d'alliage riche en chrome électrodéposé avec 30 A dm ⁻² .	45
Figure II-6	Courbes d'impédance Nyquist pour différents revêtements obtenus dans H ₂ SO ₄ 0.1 M.	46
Figure II-7	Variations de la composition chimique des revêtements Ni-Cr avec la densité de courant appliquée.	47
Figure II-8	Courbes de polarisation potentiométriques dans une solution de NaCl à 3,5% en poids pour les revêtements Ni-Cr obtenus dans (a) un bain aqueux et (b) un bain mixte au DMF.	47
Figure II-9	Images SEM pour les revêtements Ni-Cr produits à partir de (a) un bain aqueux et (b) du bain mixte au DMF.	48
Figure II.10	Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs	51
Figure II.11	Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive	52
Figure II.12	Effet nivelant des additifs activant des sites de croissance.	55
Figure II.13	Représentation schématique d'un tensioactif.	56
Figure II.14	Le figuier de barbarie : (a) la plante, (b) les cladodes.	59
Figure II.15	Spectre EDS obtenu pour les fibres de cactus.	59
Figure III-1	Schéma d'un diffractomètre à compteur.	67

Figure III-2	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	69
Figure III-3	Microscopie électronique à balayage de type EDAX QUANTA200.	70
Figure III-4	représentation schématique d'une courbe intensité-potentiel et des droites de Tafel.	71
Figure III-5	Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.	74
Figure III-6	Circuit équivalent (b) et tracé dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique.	75
Figure III-7	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.	76
Figure III-8	Schéma dispositif de montage d'électrodéposition.	78
Figure IV-1	Morphologie des dépôts (Ni-Cr) obtenues pour différentes densités de courants : a = 1, b = 3, c = 5 et d = 8 A/dm ² .	84
Figure IV-2	Spectres d'analyse EDS des dépôts Ni-Cr: a = 1, b = 3, c = 5 et d = 8 A/dm ² .	85
Figure IV-3	Diffractogramme de rayon X des dépôts composites Ni-Cr en fonction de la densité du courant appliquée.	86
Figure IV-4	Courbes de polarisations obtenues à température ambiante dans une solution NaCl (0,6 M), pour des différentes densités de courants.	88
Figure IV-5	Diagrammes de Nyquist obtenus à température ambiante dans une solution de NaCl (3.5%) pour des différents revêtements Ni-Cr.	89
Figure IV-6	circuit équivalent modélisant l'interface électrode/électrolyte.	90
Figure IV-7	Spectre infrarouge de la poudre de Cladode.	92
Figure IV-8	Diffractogramme d'une poudre de cladode.	93
Figure IV-9	Micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage de la poudre	94

de cladode.

Figure IV-10	Spectre d'analyse EDS de la poudre de cladode d'OFI.	95
Figure IV-11	Images MEB des dépôts des échantillons E ₁ -E ₄ déposés sur des substrats en Cu à partir des bains contenant différentes concentrations d'Opuntia cactus.	97
Figure IV-12	Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX des revêtements Ni-Cr électrodéposés avec et sans additif.	100
Figure IV-13	Diffractogrammes des rayons X des revêtements Ni-Cr électrodéposé en absence et en présence de la poudre d'Opuntia cactus avec différentes concentrations.	102
Figure IV-14	Représentation de la variation des tailles des cristallites en fonction de concentration d'Opuntia cactus.	103
Figure IV-15	Variation de la microdureté des dépôts composites électrodéposés en fonction de la concentration d'Opuntia cactus.	104
Figure IV-16	Diagrammes de Nyquist, obtenus à température ambiante dans une solution de NaCl (0,6 M), pour des dépôts préparés : en absence d'additif (a), en présence de différentes concentration de l'additif OFI (b) 0.1 g/l, c) 0.15 g/l et d) 0.20 g/l).	105
Figure IV-17	Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/électrolyte.	106

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1	Propriétés physiques de nickel.	43
Tableau II-2	Principaux plans de diffraction du chrome pur, rayonnement incident, raie $K\alpha$ du cobalt ($\lambda = 0,178897$ nm).	44
Tableau II-3	Exemple des constituants chimiques des solutions d'électrolytes et de leurs fonctions.	50
Tableau II-4	Composition chimique des raquettes d'Opuntia.	60
Tableau III.1	Compositions chimiques des bains électrolytiques utilisées.	79
Tableau III.2	Conditions opératoires utilisées pour l'électrolyte étudié.	80
Tableau IV-1	Influence de la densité de courant sur la dureté des revêtements élaborés.	87
Tableau IV-2	Paramètres cinétiques électrochimiques évaluées à l'aide de la méthode d'extrapolation Tafel.	88
Tableau IV-3	valeurs des composants du circuit électrique équivalent modélisant le comportement à la corrosion.	90
Tableau IV-4	Conditions d'électrodéposition des dépôts de Ni-Cr.	96
Tableau IV-5	Composition chimique des revêtements composites de Ni-Cr obtenu par EDX pour les échantillons E ₁ -E ₄ .	101
Tableau IV-6	Valeurs des paramètres électrochimiques des revêtements Ni-Cr élaborés en présence d'un additif organique calculés par la technique SIE.	106

INTRODUCTION GENERALE

Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion constituent un problème récurrent en ingénierie. Il en résulte une modification du matériau et en particulier de ses propriétés fonctionnelles mécaniques, électriques, optiques, esthétiques ou autres. En général, l'endommagement causé en service peut être atténué voire évité par l'emploi de matériaux plus résistants. Cependant, une telle démarche s'accompagne le plus souvent d'un surcoût rédhibitoire. Il peut alors être envisagé le recours à un traitement ou un revêtement de surface.

L'application d'un revêtement sur un substrat métallique permet d'éviter tout contact entre le métal et l'agent corrosif. Ce revêtement doit au moins garder les caractéristiques fonctionnelles intéressantes que possède d'origine le substrat, voire les accroître. Le choix d'un revêtement demeure toutefois complexe au regard des nouvelles contraintes environnementales.

Le revêtement du chrome est largement utilisé dans l'industrie pour réduire l'usure, la friction et augmenter la résistance à la corrosion [1-3]

Les récentes directives européennes précisent que l'utilisation des composés à base de chrome hexavalent doit être réduite, voire supprimée, car ceux-ci ont été reconnus cancérigènes et toxiques pour l'environnement.

En conséquence, des alternatives au revêtement de chrome hexavalent représentent un enjeu important pour les industriels afin de respecter l'environnement à performances équivalentes (bonne résistance à la corrosion, ...).

L'électrodéposition de Cr à partir d'électrolytes de chrome trivalent est une méthode pratique et peu coûteuse pour remplacer un dépôt de Cr (VI) classique [3-16].

Les propriétés de ces revêtements peuvent être améliorées par l'alliage formé du chromer avec des métaux de la famille du fer (Fe, Ni et Co) ainsi que l'électrodéposition d'alliages M-Cr [7, 9-11, 16-19].

L'emploi de ces matériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait, il est important d'utiliser la voie électrolytique

(électrodéposition) pour l'élaboration de revêtements composites. En effet, l'électrodéposition possède plusieurs avantages (simplicité de mise en œuvre, possibilité d'utiliser des substrats de géométries complexes, gamme de températures et de vitesses d'élaboration souples...), en particulier, elle ne nécessite pas une logistique onéreuse et présente donc des facilités pour le transfert industriel.

Dans la pratique moderne, lors de l'électrodéposition des métaux et alliages, il est admis que l'ajout de faibles quantités des additifs inorganique/ ou organiques dans le bain d'électrodéposition conduit à des modifications importantes des propriétés des dépôts (dépôt lisse, brillant, compact et adhérent). La quantité requise de ces additifs est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. L'action de l'additif est d'autant plus bénéfique que s'il est utilisé en faible concentration.

Malgré plusieurs recherches sur le dépôt de Cr et de Ni-Cr, peu de travaux se sont réalisés sur l'effet de la densité de courant sur les caractéristiques des revêtements Ni-Cr. Alors que l'étude de l'effet d'additifs organiques sur le comportement des dépôts composites Ni-Cr est rarement étudiée.

Notre étude est consacrée d'une part à l'étude de l'effet de la densité de courant sur les propriétés des dépôts composites Ni-Cr, d'autre part, la synthèse d'un additif organique naturel afin d'étudier l'effet de ce dernier sur le comportement des dépôts Ni-Cr. Les dépôts obtenus ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses : test d'adhérence, microscopie électronique à balayage (MEB) suivie d'une microanalyse (EDS), diffraction des rayons X, spectroscopie infra-rouge (IR), microdureté (Vickers), polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Le manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre présente dans sa première partie les différents procédés d'élaboration des revêtements métalliques. Dans la seconde partie, elle présente quelques rappels, des définitions et des notions de bases sur l'électrodéposition, la nucléation-croissance etc.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons quelques aspects théoriques sur l'électrodéposition d'un alliage, ainsi que les paramètres influençant la codé-position de deux métaux sont abordés. A la fin de ce chapitre, une partie bibliographique sera consacrée à l'effet des additifs en général et en particulier celui utilisé dans notre travail.

Le troisième chapitre sera consacré essentiellement à la présentation du montage électrolytique utilisé dans le cadre de ce travail pour l'élaboration des différents dépôts ainsi que la synthèse d'un additif organique naturel. Aussi tout au long de ce chapitre, les méthodes d'analyse et techniques de caractérisation morphologique, structurale et électrochimique ont été présentées.

Les résultats expérimentaux et leurs interprétations font l'objet du quatrième chapitre subdivisé de trois parties. La première partie sera consacrée à l'étude de l'effet de la densité de courant sur les différentes propriétés des revêtements composites Ni-Cr. La seconde partie, sera réservée à l'étude de l'opuntia ficus indica (OFI) comme un additif organique naturel, quant à la dernière partie, nous allons étudier l'effet de l'ajout de l'additif synthétisé sur le comportement des dépôts élaborés.

Ce travail s'achève par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

Références bibliographiques

1. Li, B., A. Lin, and F. Gan, Preparation and characterization of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. *Surface and Coatings Technology*, 2006. 201(6): p. 2578-2586.
2. Edigaryan, A., et al., Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates. *Electrochimica Acta*, 2002. 47(17): p. 2775-2786.
3. Zeng, Z. and J. Zhang, Electrodeposition and tribological behavior of amorphous chromium-alumina composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2008. 202(12): p. 2725-2730.
4. Yagi, S., et al., Alternating pulsed electrolysis for iron-chromium alloy coatings with continuous composition gradient. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(6): p. D304-D309.
5. Polyakov, N., Y.M. Polukarov, and V. Kudryavtsev, Electrodeposition of composite chromium coatings from Cr (III) sulfate-oxalate solution suspensions containing Al₂O₃, SiC, Nb₂N, and Ta₂N particles. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2010. 46(1): p. 75-81.
6. Protsenko, V. and F. Danilov, Chromium electroplating from trivalent chromium baths as an environmentally friendly alternative to hazardous hexavalent chromium baths: comparative study on advantages and disadvantages. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014. 16(6): p. 1201-1206.
7. Giovanardi, R. and G. Orlando, Chromium electrodeposition from Cr (III) aqueous solutions. *Surface and Coatings Technology*, 2011. 205(15): p. 3947-3955.
8. Zeng, Z. and Y. Lin, Mechanical properties of hard Cr-MWNT composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2009. 203(23): p. 3610-3613.
9. Huang, C.A., C.K. Lin, and C.Y. Chen, Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr-Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 2009. 203(24): p. 3686-3691.
10. Choi, Y.-I., et al., Mechanism for the formation of black Cr-Co electrodeposits from Cr³⁺ solution containing oxalic acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014. 161(14): p. D713-D718.

11. Survilienė, S., et al., The use of XPS for study of the surface layers of Cr–Co alloy electrodeposited from Cr (III) formate–urea baths. *Solid State Ionics*, 2008. 179(1-6): p. 222-227.
12. Ohgai, T., Y. Tanaka, and T. Fujimaru, Soft magnetic properties of Ni–Cr and Co–Cr alloy thin films electrodeposited from aqueous solutions containing trivalent chromium ions and glycine. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012. 42(10): p. 893-899.
13. Huang, C.A., U.W. Lieu, and C.H. Chuang, Role of nickel undercoat and reduction-flame heating on the mechanical properties of Cr–C deposit electroplated from a trivalent chromium based bath. *Surface and Coatings Technology*, 2009. 203(19): p. 2921-2926.
14. Li, B., et al., Electrodeposition and characterization of Fe–Cr–P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte. *Journal of alloys and compounds*, 2008. 453(1-2): p. 93-101.
15. Saravanan, G. and S. Mohan, Structure, composition and corrosion resistance studies of Co–Cr alloy electrodeposited from deep eutectic solvent (DES). *Journal of alloys and compounds*, 2012. 522: p. 162-166.
16. Spiridonov, B., Electroplating of chromium-cobalt alloy coatings from sulfate solutions. *Protection of Metals*, 2005. 41(3): p. 249-253.
17. Marwah, M.S., et al., Morphological changes during annealing of electrodeposited Ni–Cr coating on steel and their effect on corrosion in 3% of NaCl solution. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2011. 18(3): p. 72-78.
18. Chisholm, C., Cobalt-chromium coatings by electrodeposition: Review and initial experimental studies. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 1975. 3(5-6): p. 321-333.
19. Efimov, E. and V. Chernykh, Electroplating with chromium–cobalt alloy. *Protection of Metals*, 2001. 37(4): p. 396-397.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

- choix judicieux des matériaux ;
- forme adaptée des pièces ;
- Ajout d'inhibiteurs aux circuits ;
- utilisation de revêtements ;
- protection électrochimique ;

I.1. Revêtements métalliques

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

a. Revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm [1].

b. Revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial[2].

I.2. Techniques de revêtement métallique

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

I.2.1. Dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution.

C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de $1\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches[3].

Les revêtements électrolytiques peuvent être appliqués dans une variété de configurations, allant de simples couches homogènes aux dépôts complexes multi-composants, tels que résumés dans la Fig. I-1. Les techniques de dépôt électrolytiques présentent les avantages suivants pour la production de revêtements de surface :

1. Le contrôle de l'épaisseur en fonction du temps.

2. Le contrôle de la vitesse de dépôt par réglage de la densité de courant.
3. La capacité d'arrêter le processus de dépôt en éteignant le courant[4].

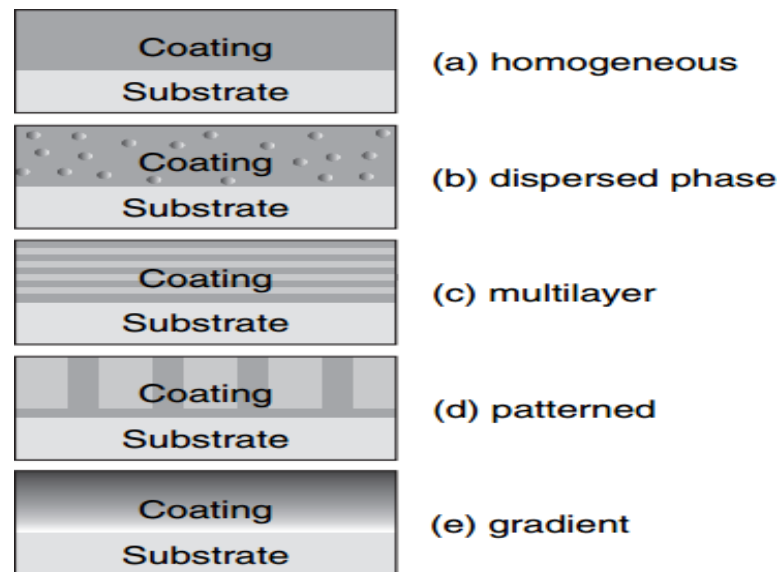


Figure I-1 : Types de dépôt: (a) homogène; (b) phase dispersée; (c) multicouche; (d) à motifs; (e) de gradient[4].

I.2.2. Dépôts chimiques (ou autocatalytiques)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. Dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction : $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$.

Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel (nickel Kanigen) à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur selon la réaction : $\text{Ni}^{+} + \text{H}_2\text{PO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{PO}_3^{-} + 2\text{H}^{+}$. Dans le cas d'une argenture, on utilise comme agent réducteur le glucose ou le formol. L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères.

I.2.3. Dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD : Physical Vapour

Deposit), soit par voie chimique (dépôt CVD : Chemical Vapour Deposit). Parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est la plus importante : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente (3 à 30 nm.min⁻¹) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement. Le principe de ce mode de dépôt est représenté par la Figure I-2. Dans une enceinte à vide, contenant une faible pression d'un gaz (Argon), on applique une tension de l'ordre de 2000 V entre la cible (cathode) et le substrat à revêtir (anode). Il en résulte un plasma et le champ électrique accélère les ions Ar⁺ du plasma vers la cible qu'ils vont heurter. Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat.

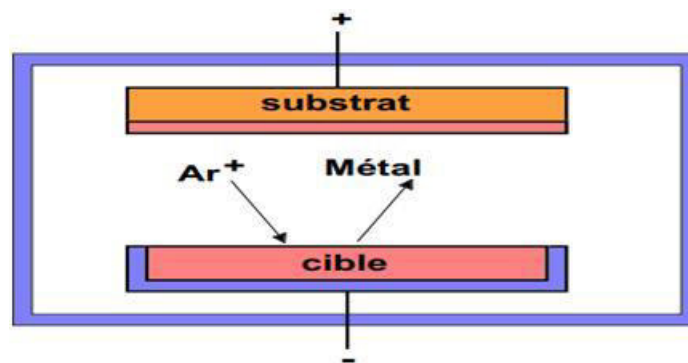


Figure I-2 : Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique.

Dans les procédés CVD, on utilise un mélange de gaz contenant un composé volatil du matériau à déposer et un réducteur comme par exemple l'hydrogène ou le méthane. Quand on introduit ce mélange dans l'enceinte de réaction, le composé volatil se réduit à la surface du substrat pour former le dépôt. Ce type de réaction s'effectue en général à température élevée qui favorise la diffusion du dépôt. Par exemple, on réalise un dépôt de carbure de titane à des températures comprises entre 800 et 1100° C selon la réaction $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiC} + 4 \text{HCl}$.

I.2.4. Dépôts par immersion

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

I.2.5. Dépôts par projection à chaud (shoopage)

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

On peut enfin citer d'autres techniques de revêtement comme le placage par explosion ou le colaminage, et le beurrage (dépôt par soudage)[5].

Parmi ces techniques, l'électrodéposition est une technologie pour la production de métaux, des alliages ou des films composites, caractérisé par une simplicité unique de mise en œuvre, faible coût d'investissement, et une grande polyvalence. Cette technique a été utilisée depuis le XIXe siècle pour le dépôt de films décoratifs, ainsi que des revêtements qui confèrent une meilleure résistance à la corrosion, l'amélioration des propriétés mécanique ou l'usure. Au cours des quarante dernières années cependant, l'électrodéposition a été appliquée à divers aspects de la fabrication dans l'électronique, ce qui conduit à des avancées révolutionnaires, avec une meilleure compréhension de ses principes fondamentaux, il est utilisé aujourd'hui dans un ensemble d'applications plus large[6].

I.3. Domaines d'application

Les principaux domaines d'application pour les revêtements d'électrodéposition sont :

- l'industrie automobile (fabrication de voitures et véhicules utilitaires), y compris les accessoires et pièces de rechange (électrodéposition presque exclusivement cathodique),
- machines agricoles,
- meubles en acier, intérieur, jardin et équipements de loisirs,
- éléments de construction tels que des radiateurs, des composants et boîtiers pour l'industrie électronique[7].

I.4. Electrodéposition des métaux

Le dépôt électrolytique se réfère à un processus de croissance du film qui consiste à la formation d'un revêtement métallique sur un matériau de base se produisant grâce à la réduction électrochimique des ions métalliques à partir d'un électrolyte.

L'électrolyte est un conducteur ionique, où les espèces chimiques contenant le métal d'intérêt sont dissoutes dans un solvant approprié ou amenés à l'état liquide pour former un sel

fondu. Le solvant le plus souvent utilisé est l'eau, mais récemment, divers composés organiques et d'autres liquides ioniques sont utilisés pour des procédés de dépôt électrolytique sélectionnés.

Le procédé de dépôt électrolytique consiste essentiellement en l'immersion de l'objet à revêtir dans un récipient contenant l'électrolyte et une contre-électrode, suivie par la liaison des deux électrodes à une source d'alimentation externe pour faire circuler le courant. L'objet à revêtir est reliée à la borne négative de l'alimentation électrique, de telle sorte que les ions métalliques sont réduits à des atomes métalliques qui forment finalement le dépôt sur la surface[6]. Le schéma de principe (fig. I-3) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition.

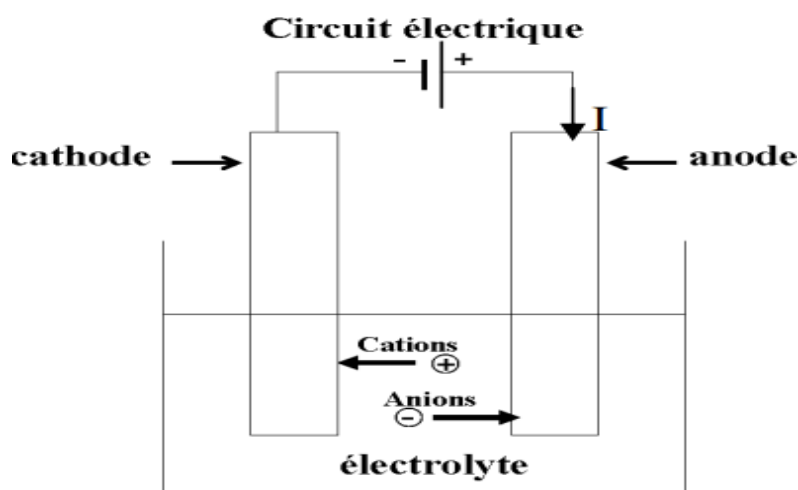


Figure I-3 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

I.5. Principes fondamentaux de l'électrodéposition des métaux

La déposition électrochimique des métaux et des alliages comporte la réduction des ions métalliques à partir des électrolytes aqueux, organiques et des sels fondus. La réduction des ions métalliques dans des solutions aqueuses est représentée comme suit :



Quatre types de sujets fondamentaux sont impliqués dans le processus représenté par la relation (I.1):

➤ **Interface métal –solution comme lieu du procédé de dépôt** : cette interface a deux composants ; d'un côté le métal d'autre la solution électrolytique. Pour comprendre cette

interface, il est nécessaire de connaître la structure électronique de métal, la structure moléculaire de l'eau et les propriétés des solutions ioniques.

➤ **Cinétique et mécanisme du processus de dépôt** : la vitesse de déposition v est définie comme étant le nombre de mole de M^{z+} déposé par second et par unité de surface :

$$v = k [M^{z+}] \quad \text{I.2}$$

Où k représente la constante de vitesse de réduction de $[M^{z+}]$ et elle est donnée par l'expression :

$$k = \frac{k_B T}{h} \left(- \frac{\Delta G_e^\ddagger}{RT} \right) \quad \text{I.3}$$

Où K_B est la constante de Boltzmann, T est la température, h est la constante de Planck, ΔG_e^\ddagger est l'énergie d'activation électrochimique, et R est la constante des gaz parfaits. L'énergie d'activation électrochimique est une fonction de la tension de l'électrode E :

$$\Delta G_e^\ddagger = f(E) \quad \text{I.4}$$

L'interprétation de ΔG_e^\ddagger est liée à la mécanique quantique.

➤ **Processus de nucléation et de croissance des couches de métal** : c'est l'étude de la formation de nucléis à la surface de l'électrode et la croissance des monocouches et les multicouches.

➤ **Structure et propriétés des dépôts** : c'est une étude qui se base sur une variété de techniques et méthodes d'analyse de surface pour déterminer les propriétés physiques, chimiques et mécanique des dépôts de métaux et d'alliages[8].

Pour comprendre l'électrodéposition, on devrait connaître les concepts de base de ce processus, par conséquent, ces principes fondamentaux sont présentés et décrits dans ce chapitre.

I.5.1. Interface électrode-électrolyte

L'introduction d'une électrode solide dans une solution implique la formation d'une interface séparant les deux milieux. Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique et ionique). Plusieurs modèles théoriques ont été développés afin de comprendre et rendre compte des propriétés électriques de cette interface.

De manière plus générale, la notion d'interface correspond à la séparation entre les deux phases dans un système hétérogène où il existe une forte variation spatiale des grandeurs comme la concentration et le potentiel[9].

L'interface métal/solution ainsi formée entre les deux milieux peut être assimilée à un condensateur plan. A un potentiel donné l'électrode métallique porte une charge q^M et la solution une charge q^S (Fig I.4). Le fait que la charge sur le métal soit positive ou négative par rapport à la solution dépend du potentiel à travers l'interface et de la composition de la solution. Dans tous les cas, $q^M = -q^S$ [10].

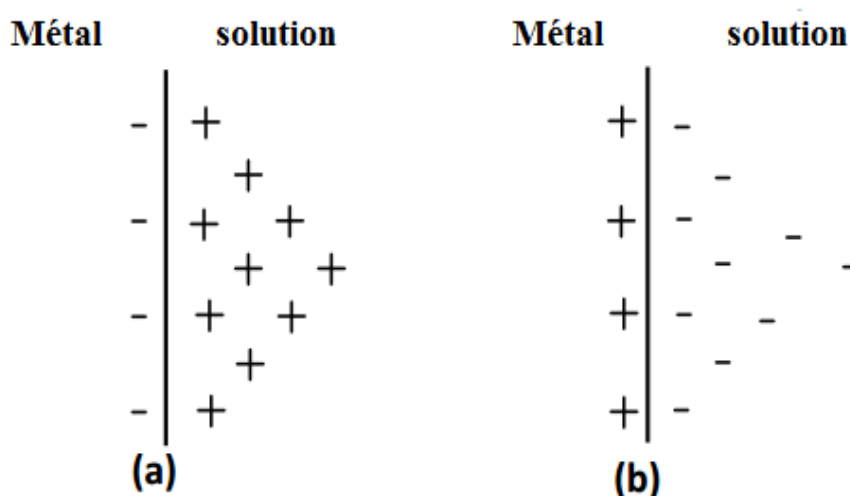


Figure I-4 : Analogie de l'interface métal-solution avec un condensateur portant sur le métal une charge q , (a) positive, (b) négative[10].

Si on considère l'une des électrodes schématisées dans la figure I-4 ; la charge sur le métal q^M représente un excès ou un défaut d'électron et elle est située dans une couche extrêmement mince ($< 0.1\text{Å}$) à la surface du métal. La charge de la solution q^S est constituée d'un excès soit de cations ou d'anions au voisinage de la surface de l'électrode. Dans ce cas la zone interfaciale métal/solution où se trouvent les espèces chargées et les dipôles orientés est appelé la **double couche électrique**.

L'interface électrode-électrolyte est donc le cœur de l'électrochimie. C'est l'endroit où le transfert de charge a lieu, où les gradients de potentiel et de concentration constituent la force d'entraînement à des réactions électrochimiques. L'approche classique de Helmholtz (1874) décrit la double couche électrique d'une interface métal-électrolyte comme un condensateur

plan de dimensions moléculaires (Fig. I-5). Le premier plan est la surface de métal avec sa charge excessive, les autres plans sont constitués par les ions solvatés à l'approche la plus étroite. Les ions solvatés qui forment le plan externe de Helmholtz (OHP) et qui sont retenus par les forces purement électrostatiques sont principalement des cations solvatés. Tandis que le plan interne de Helmholtz (IHP) est déterminé par les anions spécifiquement adsorbés. La double couche électrochimique est caractérisée par sa grande capacité qui s'étend entre 20 et 50 $\mu\text{F cm}^{-2}$ [11].

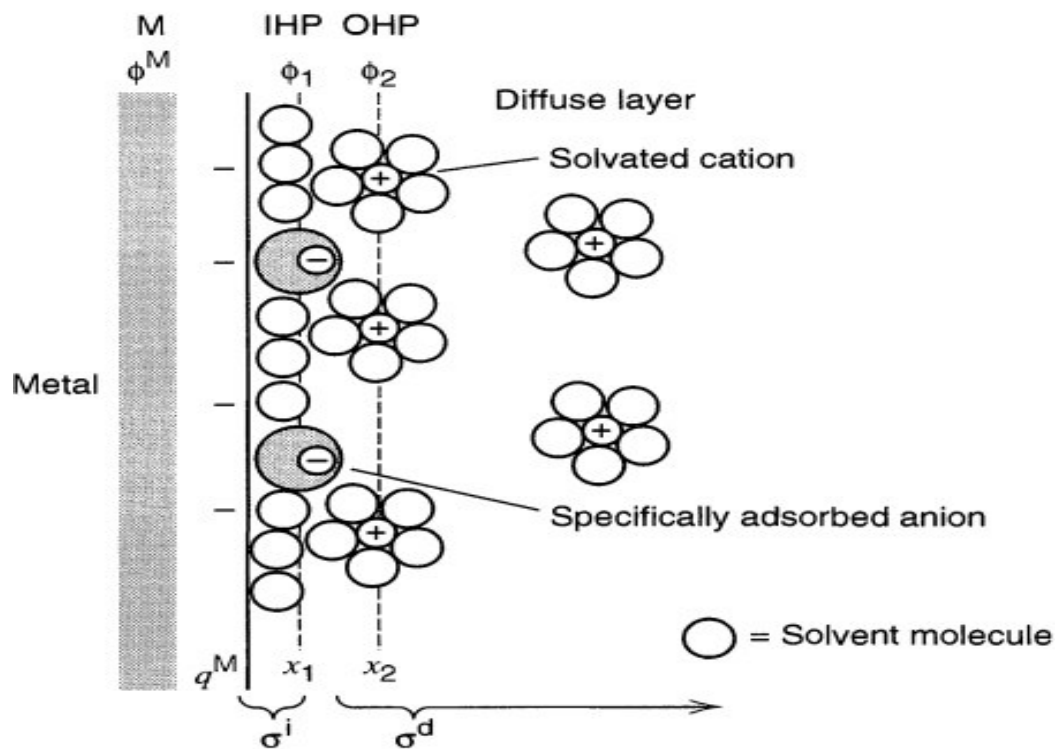


Figure I-5: Schéma de l'interface électrode-électrolyte [12].

I.5.2. Cinétique à l'interface électrode-électrolyte

Lorsqu'une électrode est constituée d'une partie d'une cellule électrochimique à travers laquelle le courant circule, son potentiel diffère du potentiel d'équilibre. Si le potentiel d'équilibre de l'électrode (potentiel en l'absence de courant) est E et le potentiel de la même électrode en raison du courant qui circule est $E(I)$, la différence η entre ces deux potentiels :

$$\eta = E(I) - E \quad \text{I.5}$$

η est appelée surtension (overpotential)[13].

La surtension η est exigée pour surmonter l'obstacle de la réaction globale à la surface d'électrode, ce qui se compose habituellement d'un certain nombre de réactions partielles qui sont schématisées dans la figure I-6.

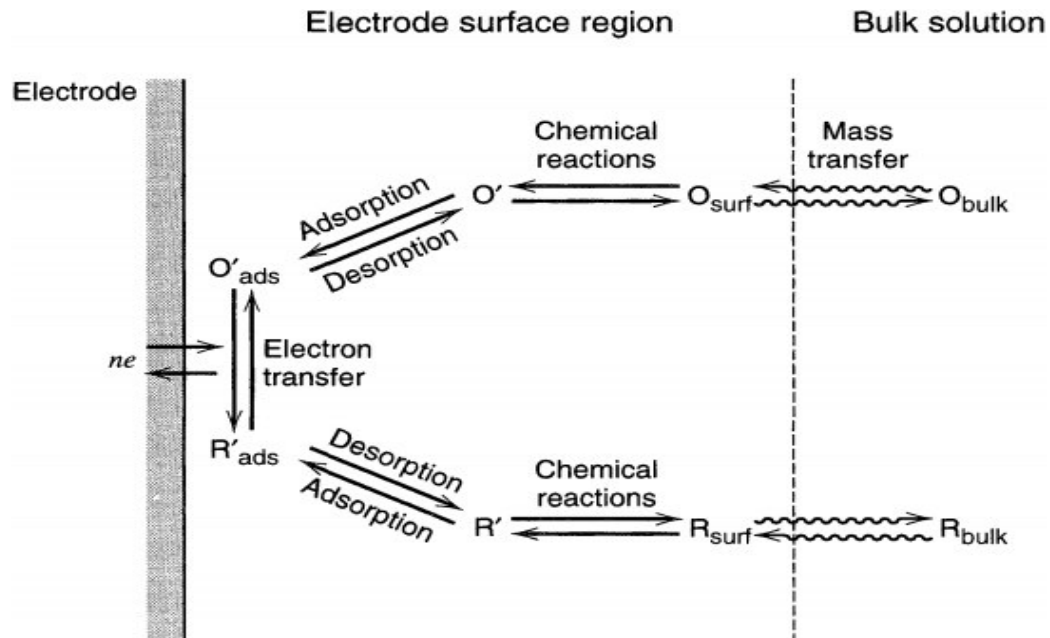


Figure I-6: Différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique [12].

L'ensemble du processus de dépôt de métal électrochimique est complexe et peut être divisé en étapes successives. En collaboration avec un (ou plusieurs) processus de transfert de charge, d'autres mesures telles que des réactions chimiques, le transfert de masse et la cristallisation se produisent.

➤ **Le transfert de charge η_{tc} :** ce type de réaction implique le transfert d'électrons à travers la double couche électrochimique, ce transfert se fait entre l'électrode et les ions ou molécules.

➤ **Transport de masse η_{tm} :** Le flux de transport de la matière de l'électrolyte (plein bain) vers l'interface électrochimique est la somme de trois contributions différentes : la diffusion, la convection et la migration.

• **La diffusion :** résulte d'un déséquilibre (différence) local de concentration, créée essentiellement par un gradient de concentration établi entre l'électrode-interface

électrochimique et le plein bain. Ce gradient est le résultat de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode. Le flux ainsi engendré s'écrit :

$$\varphi_{\text{diff}} = -D \text{ grad}C \quad \text{I.6}$$

• **La convection** : est la conséquence d'une agitation mécanique et/ou thermique. Dans le cas d'une convection forcée, le flux est d'autant plus intense que la vitesse relative de déplacement v des espèces électroactives entre l'électrode et l'électrolyte avec une concentration (locale) est élevée :

$$\varphi_{\text{Conv}} = vC \quad \text{I.7}$$

• **La migration** : elle correspond aux déplacements des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créée entre les électrodes. L'intensité du flux de migration dépend de la concentration C de l'espèce, du champ électrique ($\text{grad } V$) et de la mobilité μ des ions (grandeur caractéristique). Soit :

$$\varphi_{\text{mig}} = \mp \mu C \text{ grad}v \quad \text{I.8}$$

Avec :

D : coefficient de diffusion de l'espèce concernée.

C : la concentration de l'espèce considérée.

v : la vitesse relative de déplacement des espèces électroactives.

μ : la mobilité des ions.

➤ **Réactions chimiques η_r** : certaines réactions chimiques peuvent avoir lieu à l'interface de l'électrode.

➤ **Cristallisation η_c** : c'est le processus où se fait l'incorporation des atomes dans le réseau cristallin. La surtension η de la réaction globale est donc considérée comme la somme de ces quatre surtensions partielles.

$$\eta = \eta_{tc} + \eta_{tm} + \eta_r + \eta_c \quad \text{I.9}$$

i) Transfert de charge : relation de Butler-Volmer

Dans le cas où la réaction de réduction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, le phénomène peut être décrit par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left[e^{+\frac{\alpha_a nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_a) nF}{RT}\eta} \right] \quad \text{I.10}$$

Ou :

i est la densité de courant,

T est la température,

i_0 est la densité de courant d'échange,

R est la constante des gaz parfait,

α est le coefficient de transfert de charge,

η est la surtension,

n est le nombre d'électrons échangés,

Et F est la constante de Faraday.

Cette équation représente la relation entre la densité du courant i et la surtension η en termes de deux paramètres, la densité du courant d'échange i_0 et le coefficient de transfert α . La figure I-7 décrit la variation de la densité du courant partiel et de la densité du courant total en fonction de la surtension η [13].

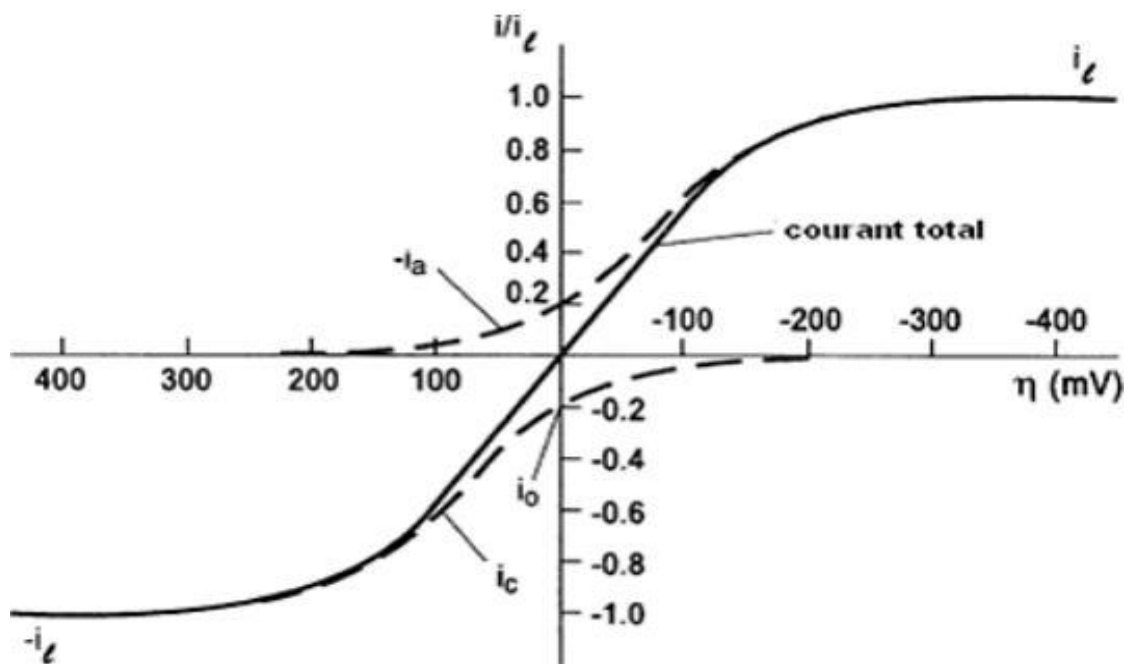


Figure I-7: Variation de i en fonction de η [12]

La courbe pleine représente le courant réel total, ce qui correspond à la somme des composants i_c et i_a , représenté sous forme de traces pointillées[12].

Pour η grande : dans ce cas, la densité de courant partiel est proche de la densité de courant total, on peut donc négliger une partie devant l'autre. Si η est grande dans le sens anodique, la deuxième partie de l'équation de Butler-Volmer peut être négligée :

$$i = i_{ox} = i_0 e^{+\frac{\alpha_a nF}{RT}\eta} \quad \text{I.11}$$

Introduisant le logarithme décimal on trouve

$$\eta = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \log i_0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i \quad \text{I.12}$$

Cette équation correspond à la relation de Tafel où :

$$a = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \log i_0 \text{ et } b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

Pour η faible : à ces conditions on a :

$$\frac{\alpha_a nF}{RT} \eta \ll 1 \text{ et } \frac{(1-\alpha_a) nF}{RT} \eta \ll 1$$

À l'aide d'une série de puissance de e^x :

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

L'équation de Butler-Volmer devient

$$i = i_0 \left[\left(1 + \frac{\alpha_a nF}{RT} \eta \right) - \left(1 - \frac{(1-\alpha_a) nF}{RT} \eta \right) \right] \quad \text{I.13}$$

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad \text{I.14}$$

Cette relation n'est valable que pour les valeurs de η inférieures à 0.01 V, quand le potentiel de l'électrode est proche du potentiel d'équilibre, le courant varie linéairement avec la surtension.

ii) Transport de matière et la cinétique à l'électrode

La relation de Butler-Volmer est appliquée dans le cas où la vitesse du système électrochimique est contrôlée par le transfert de charge mais elle est limitée quand la vitesse de réaction est limitée par le transfert de matière vers l'électrode.

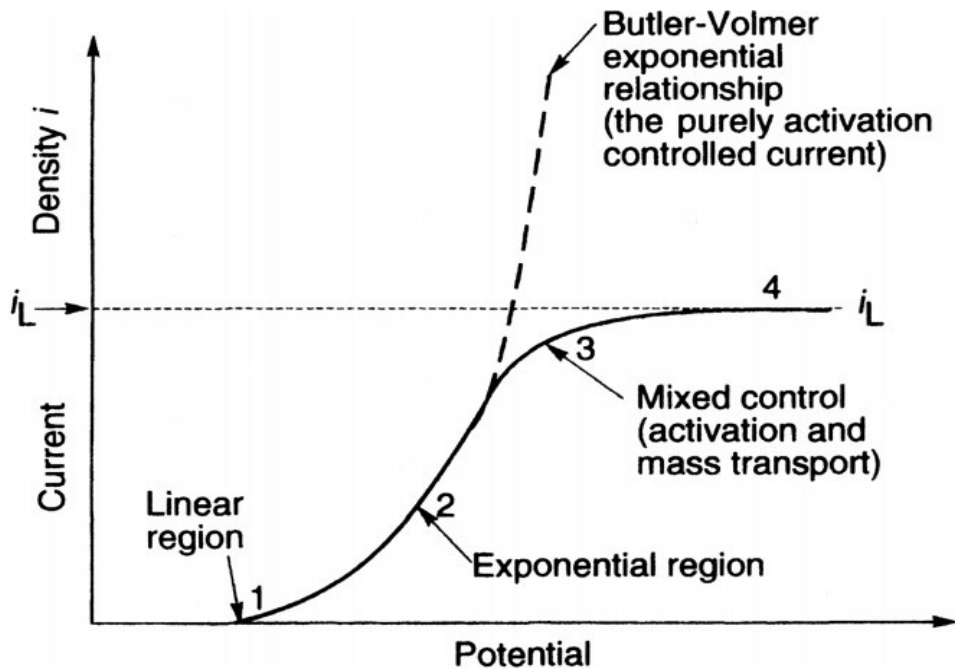


Figure I-8: Quatre régions dans la relation générale courant-surtension (overpotential): 1 : linéaire, 2 : exponentielle, 3 : contrôle mixte, 4 : la région de densité de courant limite[13].

La relation générale courant-potentiel est représentée sur la figure I-8. La densité de courant limite ou maximale, est donnée par :

$$i_l = \frac{nFD}{\delta} C_b \quad \text{I.15}$$

Où :

D est le coefficient de diffusion de l'espèce de dépôt M^{z+} ,

C_b est la concentration au bulk des ions M^{z+} dans la solution,

δ est l'épaisseur de la couche de diffusion,

n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction,

Et F la constante de Faraday.

L'épaisseur de la couche de diffusion δ est définie par le modèle de la couche de diffusion de Nernst illustré sur la figure I-9. Dans ce modèle, on suppose que l'épaisseur de la couche liquide δ est pratiquement stationnaire (au repos). À une distance supérieure à 6δ depuis la surface, la concentration du réactif M^{z+} est supposé être égal à celui dans la **sein**. A ces distances, $x > \delta$, l'agitation est efficace. M^{z+} ions doit diffuser à travers la couche de diffusion pour atteindre la surface de l'électrode[13].

A la valeur limite (maximum) de la densité de courant l'espèce M^{z+} est réduite dès qu'il atteint l'électrode. Dans ces conditions, la concentration du réactif M^{z+} à l'électrode est nulle, et la vitesse de réaction de dépôt est contrôlée par la vitesse de transport du réactif M^{z+} à l'électrode. Si un courant externe supérieur au courant limite i_L est forcé à travers l'électrode, la double couche est en outre chargée, et le potentiel de l'électrode change jusqu'à ce qu'un autre processus, autres que la réduction de M^{z+} , se produise[13].

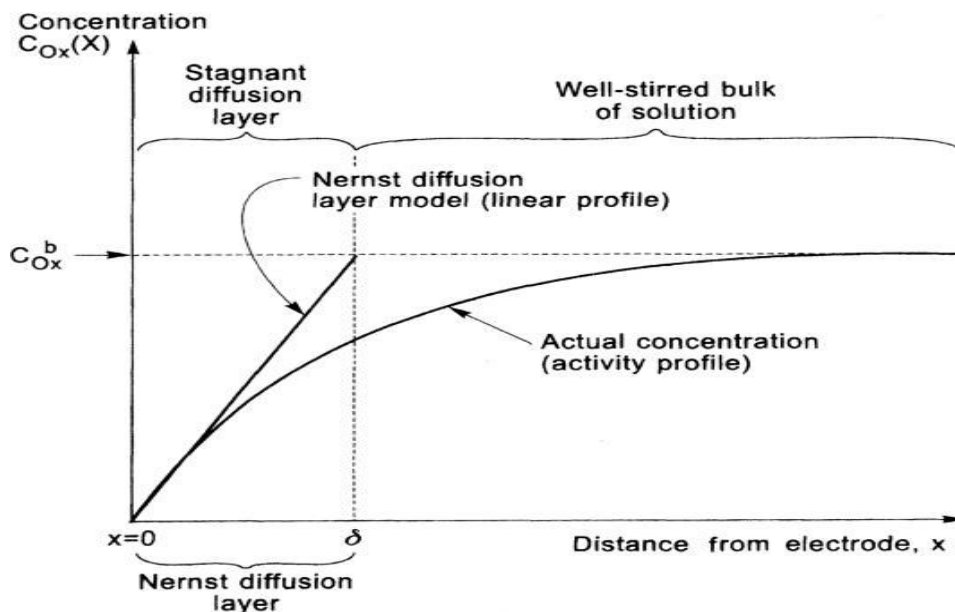


Figure I-9: Variation de la concentration du réactif pendant l'état non stationnaire d'électrolyse ; C_{Ox}^b est la concentration au sein de l'électrolyte; $C_{Ox}(x)$ est la concentration à la surface[13].

iii) Autres réactions intervenant lors du processus à l'électrode

Le transfert de charge et le transport de matière ne sont pas les seules étapes déterminantes de la cinétique électrochimique, il faut aussi tenir compte des réactions

chimiques qui se déroulent à la surface de l'électrode et qui peuvent influencer la vitesse de la réaction. Un exemple de ce type de réaction est la déposition électrochimique à partir d'un ion complexé, dans ce cas la réaction électrochimique est précédée par une réaction chimique :



La cinétique de la réaction à l'électrode est donc constituée de 3 étapes :

1. Le transfert de $[ML_x]^{2+}$ et $[M^{2+}]$ à l'interface ;
2. La transformation chimique selon la réaction (I.16) ;
3. Le transfert de charge à l'espèce électrochimiquement actif $[M^{2+}]$;

Un autre exemple de réaction chimique est l'évolution cathodique de l'hydrogène, ce type de réaction présente une grande importance scientifique et technologique Cette importance provient de fait que l'électrodéposition de certains métaux tels que Ni et Cr, est accompagnée simultanément par l'évolution de l'hydrogène[11].

La réaction globale de l'évolution de l'hydrogène dans une solution acide est



La diffusion de proton vers la surface de l'électrode [Plan extérieur Helmholtz (OHP)],



Et l'évolution de la molécule d'hydrogène



(I.19) et (I.20) sont des processus rapides. Dans ce cas le mécanisme de l'évolution cathodique de l'hydrogène est constitué de deux étapes :

Etape 1: transfert de charge:



Etape 2: combinaison d'hydrogène:[14]



Où MH désigne l'hydrogène adsorbé ou (H_{ads}) à l'électrode M. Cette étape est compliquée de fait que la combinaison peut se faire de deux façons.

Etape 2a: étape de désorption chimique ou étape de combinaison atome-atome:



Etape 2b: étape de désorption électrochimique ou étape de combinaison ion-atome:



iv) Adsorption et diffusion en surface

Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ...) (Fig. I-10)[15].

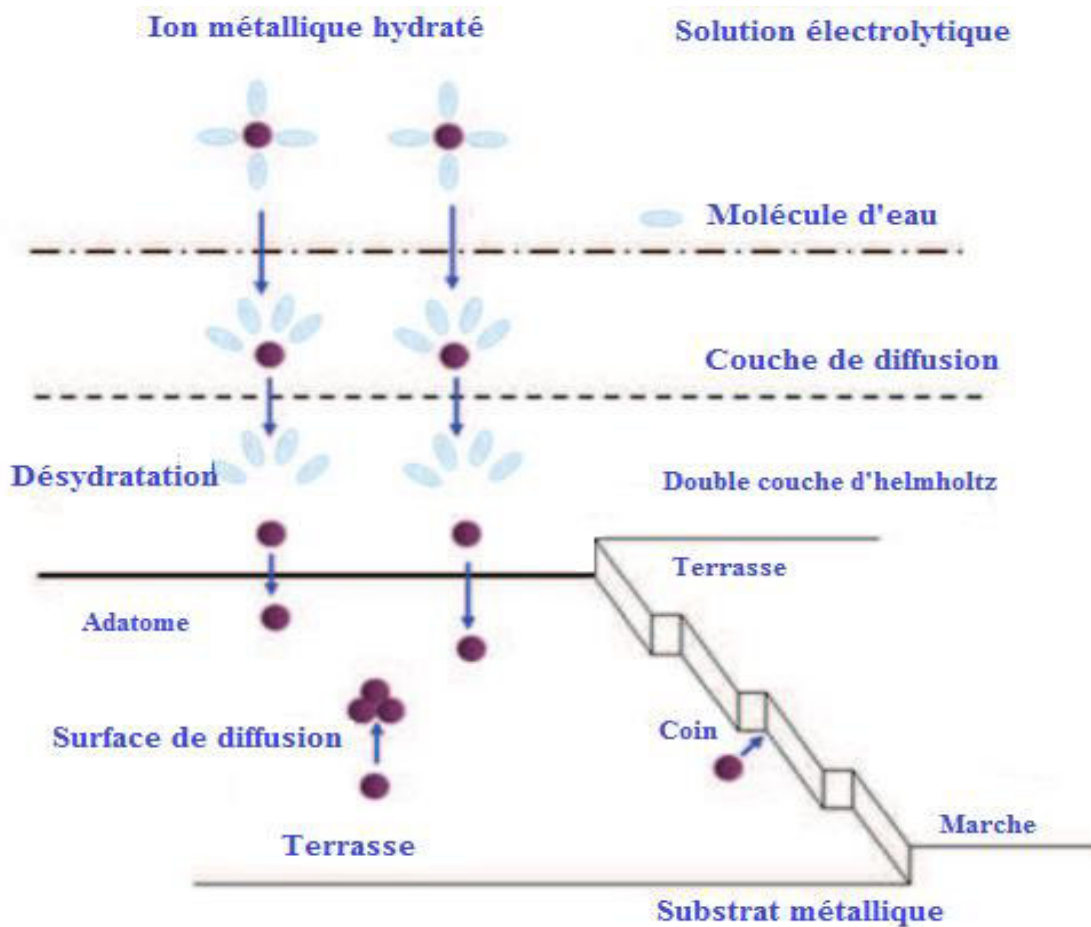


Figure I-10: Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation[15].

I.6. Mécanismes de l'électrodéposition

À cause de l'inhomogénéité superficielle, la transition de l'état initial $[M(H_2O)_x]^{n+}$ (la solution) vers l'état final M^{n+} (coin) peut passer via n'importe lequel des deux mécanismes: mécanisme de transfert ion-marche ou mécanisme de transfert ion-terrasse.

I.6.1. Mécanisme de transfert ion- marche

Le transfert ion-marche, ou le mécanisme de transfert direct, est illustré dans la figure I-11. (a). Dans ce mécanisme, le transfert d'ion de la solution à lieu sur un site de coin d'une marche ou sur un autre site sur la marche. Dans les deux cas le résultat de ce transfert d'ion est un adion M dans le réseau métallique du cristal. Dans le premier cas, un transfert direct au site coin, l'adion est dans la position site de coin, où s'est collé au réseau de cristal avec une moitié de l'énergie de liaison de l'ion en solution (bulk). Ainsi, l'adion appartient au cristal en solution (sein). Cependant, l'adion n'est pas totalement déshydraté (Fig. I-11 (b))[11, 15].

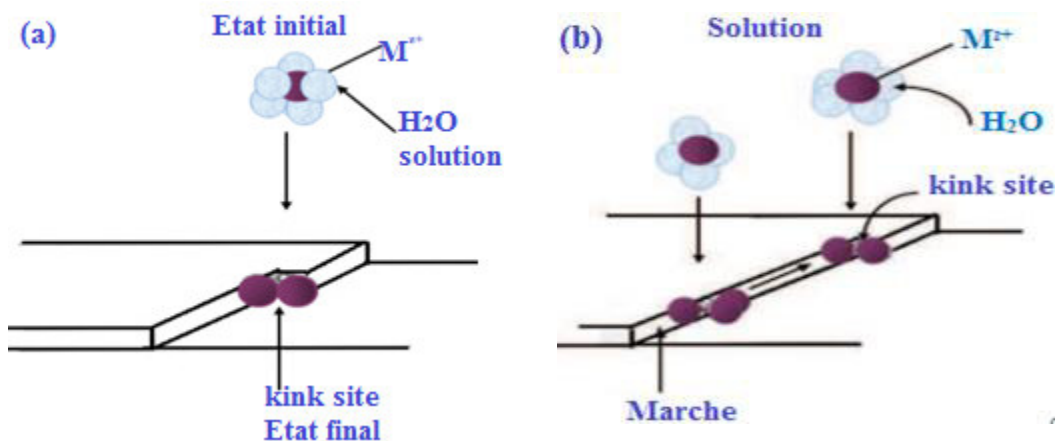


Figure I-11: Mécanisme de transfert ion-marche[11].

I.6.2. Mécanisme de transfert ion-terrasse

Dans le mécanisme de transfert de site de terrasse, un ion métallique est transféré de la solution (plan interne d'helmholtz de la double couche) au côté plat de la région de terrasse (Fig. I-12). A cette position, l'ion métallique est comme un adion presque adsorbé ayant la plupart de son eau d'hydratation. Il est faiblement attaché au réseau du cristal. De cette position il se répand sur la surface, cherchant un site d'énergie inférieure. La position finale est le site de coin.

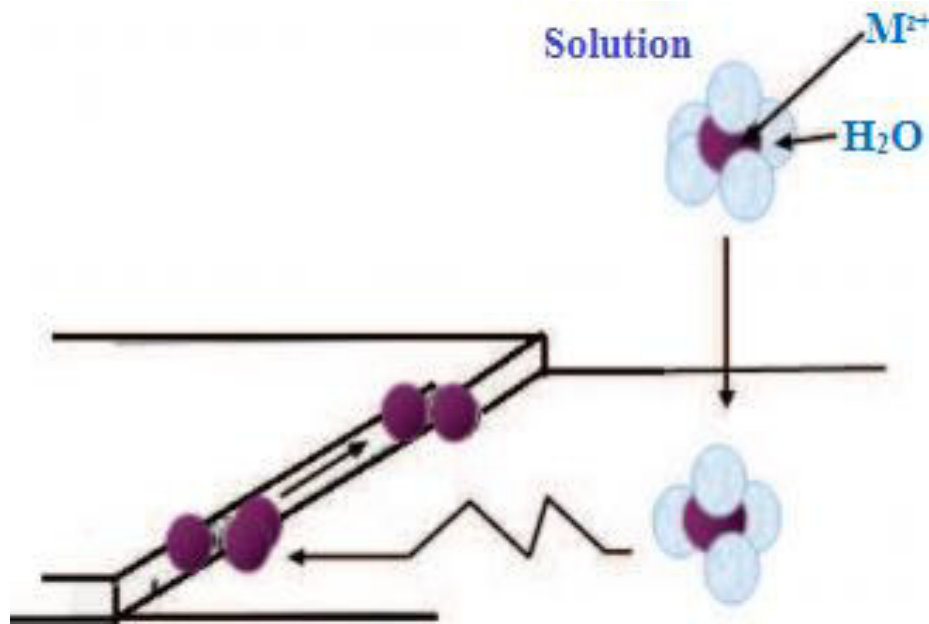


Figure I-12: Transfert d'ion au site de terrasse, diffusion de surface, et incorporation dans le site de coin[11].

Dans certaines conditions, la formation de l'édifice cristallin se fait par un processus de germination/croissance. La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent alors principalement de la compétition de ces deux mécanismes mais aussi des phénomènes de coalescence. Les adatoms formés à la surface se regroupent sous forme de clusters. Ces clusters vont alors croître perpendiculairement par rapport au substrat mais aussi parallèlement, afin de former des grains[11, 16].

I.7. Modes de croissance

La nucléation et la croissance est le stade le plus important dans le processus de l'électrodéposition des métaux.

Cependant, la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt est déterminée par la forme de croissance du cristal[17].

Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat différent est admis généralement par le processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D) et généralement par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimensionnalité, localisée préférentiellement à des surfaces inhomogènes des substrats[18].

Ainsi, les modes de croissance ont été divisés en trois catégories :

I.7.1. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve) : ou couche par couche.

Dans ce mode de croissance, le dépôt s'étalera sur toute la surface du substrat, chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante commence à se former. Cette croissance 2D a lieu lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal[19]. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique, (fig. I-13. a).

I.7.2. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber)

Dans ce cas, le dépôt ne s'étalera pas sur toute la surface du substrat et une croissance tridimensionnelle se développera. La couverture complète de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plans atomiques. Ceci a lieu lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat est inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures, (fig. I-13. b).

I.7.3. Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov)

Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivante se poursuit sous forme d'îlots[19] (fig. I-13. c).

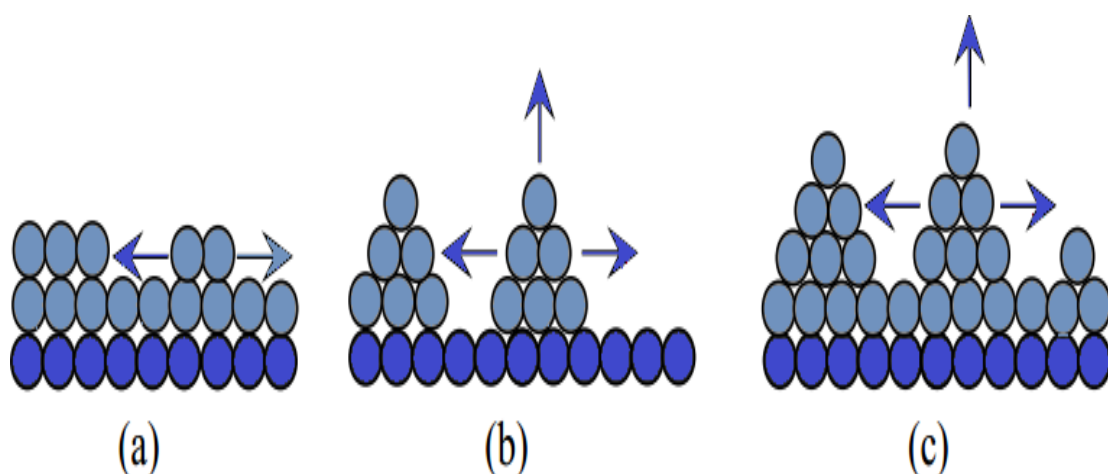


Figure I-13: Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov.

I.8. Conclusion

Ce chapitre nous a permis en premier lieu d'avoir une idée sur les revêtements métalliques, ainsi quelques techniques utilisées dans l'élaboration des dépôts métalliques. En second lieu, nous avons donné des principes fondamentaux sur l'électrodéposition des métaux, où on a vu les différents phénomènes et lois de nucléation et de croissance électrochimique qui interviennent lors de la déposition des métaux.

Références bibliographiques.

1. Baroux, B., La corrosion des métaux: Passivité et corrosion localisée2014: Dunod.
2. Bardal, E., Corrosion and protection-Engineering materials and processes, chapter 7.6, 2003, Springer-Verlag, London.
3. François, R., Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés2009: Editions TECHNIP.
4. Mellor, B.G., Surface coatings for protection against wear2006: Taylor & Francis US.
5. Matériaux métalliques–Phénomènes de corrosion. Available from: <https://www.cefracor.org/doc/cours-05.pdf>.
6. Gamburg, Y.D. and G. Zangari, Theory and Practice of Metal Electrodeposition2011: Springer Science & Business Media.
7. Brock, T., Electrodeposition Coatings-the perfect symbiosis of water/electro/paint chemistry. Chemik, 2015. 69(7): p. 386-388.
8. Yazid, M., Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique, Thèse de doctorat, 2014, Université de FERHAT ABBAS-SETIF.
9. Lefrou, C., P. Fabry, and J.C. Poignet, Electrochimie (concepts fondamentaux illustrés): Concepts fondamentaux illustrés2013: EDP Sciences.
10. Bard, A.J., L.R. Faulkner, and J.L. Brisset, Electrochimie: principes, méthodes et applications1983: Masson.
11. Milan, P. and S. Mordechay, Fundamentals of electrochemical deposition, 2006, John Wiley & Sons.
12. Bard, A.J., et al., Electrochemical methods: fundamentals and applications. Vol. 2. 1980: wiley New York.
13. Paunovic, M., M. Schlesinger, and D.D. Snyder, Fundamental considerations. Modern Electroplating, 2010: p. 1-32.
14. Paunovic, M. and M. Schlesinger, Fundamentals of electrochemical deposition. Vol. 45. 2006: john wiley & sons.
15. Watanabe, T., Nano-plating: microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure2004: Elsevier.

16. Conway, B.E., J.O.M. Bockris, and E. Yeager, Thermodynamic and transport properties of aqueous and molten electrolytes. 1983.
17. Budevski, E., G. Staikov, and W. Lorenz, Electrocrystallization: nucleation and growth phenomena. *Electrochimica Acta*, 2000. 45(15-16): p. 2559-2574.
18. Lorenz, W., et al., The role of low-dimensional systems in electrochemical phase formation and dissolution processes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. 149(12): p. K47-K59.
19. Nzoghe Mendome, L., Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposé sur divers substrats: Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques, 2007, Reims.

CHAPITRE II

***ELECTRODEPOSITION DES
REVETEMENTS COMPOSITES***

Chapitre II

ELECTRODEPOSITION DES REVETEMENTS COMPOSITES

II.1. INTRODUCTION

La théorie de la co-déposition de deux ou de plusieurs métaux est particulièrement intéressante, car la tendance actuelle de l'ingénierie et de la technologie implique le remplacement des métaux par leurs alliages, qui présentent généralement un plus grand spectre de propriétés. Cela est particulièrement vrai dans la technologie de la galvanoplastie[1].

Comme avec les alliages classiques, les revêtements électrodéposés peuvent combiner des propriétés spécifiques de leurs constituants ou présenter des caractéristiques améliorées non disponibles avec les matériaux purs et peuvent donc être adaptés pour des applications spécifiques. Par exemple, l'incorporation d'un élément plus dur peut augmenter la résistance à l'usure par abrasion ou l'utilisation d'un élément plus mou peut abaisser le coefficient de frottement. Cependant, le contrôle du dépôt d'alliage et de la stœchiométrie des composants peut être difficile[2].

II.2. Principe de la co-déposition

Un alliage binaire peut être obtenu par co-réduction sur la cathode des deux couples M_1^{n+}/M_1 et M_2^{n+}/M_2 présents en solution sous forme ioniques et constituant l'alliage binaire M_1-M_2 (par exemple). La Figure II-1 (a, b, c) représente un schéma représentatif du principe de codéposition de deux métaux M_1 et M_2 .

Si, on considère que les tensions d'équilibre des deux métaux M_1 et M_2 ne sont pas suffisamment éloignées (Fig. II-1(a)). Sur la courbe de polarisation cathodique présentée, trois cas possibles peuvent être distingués :

- Dans les conditions où le potentiel cathodique appliqué $E_c > E_{M1} > E_{M2}$, aucune réaction de réduction ne se produit.

Deux autres cas peuvent être distingués :

- Lorsque le potentiel appliqué est situé entre les potentiels d'équilibre des deux métaux

$$E_{M2}^{\circ} < E_c < E_{M1}^{\circ}$$

On aura seulement le dépôt du métal M_1

- Lorsque le potentiel E_c est inférieur au potentiel d'équilibre du métal M_2

$$E_c < E_{M2}^{\circ}$$

On aura une co-dépôtion des deux métaux M_1 et M_2 .

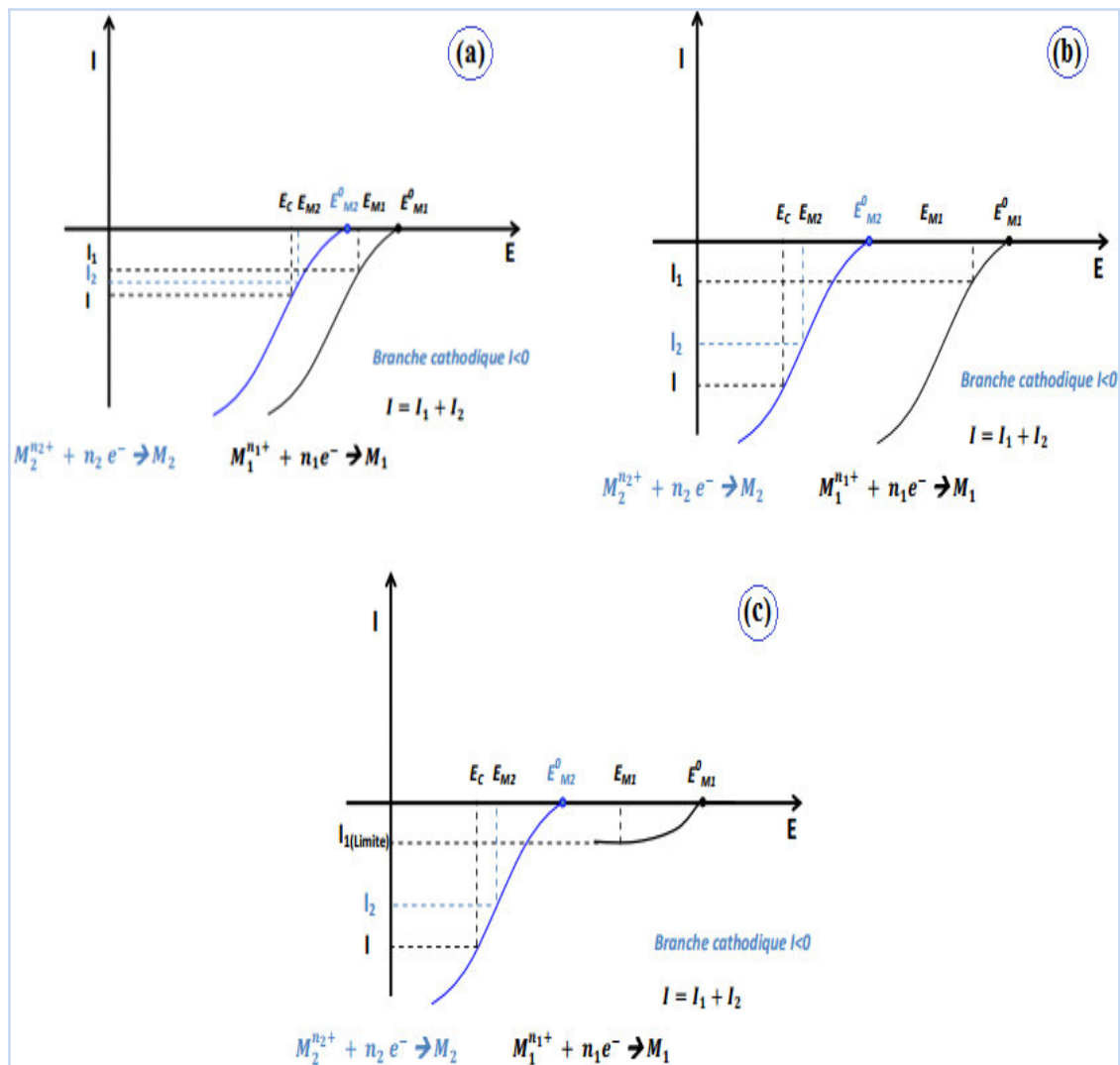


Figure II-1 : Schéma représentatif du principe de co-dépôtion de deux métaux : (a) potentiels proches, (b) potentiels éloignés, (c) présence d'un palier de diffusion.

D'une manière générale le dépôt simultané de deux métaux est difficile si les potentiels standards des deux couples métalliques à déposer sont trop éloignés (Fig. II-1(b)). En effet, il sera difficile dans ce cas de trouver un point de fonctionnement cathodique commun pour la réduction simultanée des deux ions métalliques (le matériau le plus noble sera de mauvaise qualité car il sera déposé avec une trop forte densité de courant).

On rapproche alors les potentiels d'équilibre des deux couples métalliques en les complexant avec des ions appropriés. La complexation de la forme oxydée change le potentiel de chacun des couples et rapproche les courbes de polarisation. La codéposition simultanée des deux métaux peut alors se faire facilement.

Dans le cas où on n'arrive pas à rapprocher les potentiels d'équilibre, on peut choisir d'introduire les ions correspondant au métal le plus noble en très faible quantité, la courbe de polarisation sera alors caractérisée par l'apparition d'un palier horizontal (Fig. II-1(c)) dû à l'existence d'un courant limite de diffusion (I_{lim}) dont la valeur est généralement proportionnelle à la concentration en ions métalliques dans la solution, dans ce cas la vitesse de la réaction (et donc le passage du courant) est limitée par le transport de matière du plein bain à l'interface électrochimique. Il sera dans ce cas plus facile de trouver un point de fonctionnement cathodique commun où la réduction des deux ions métalliques sera effectuée à des densités de courant raisonnables[3].

II.3. Notion de codéposition

Le principe de l'électrocristallisation d'un métal a été décrit. L'électrocristallisation rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus par ailleurs. L'électrocristallisation résulte d'une codéposition d'au moins deux métaux pouvant cristalliser dans une même phase du diagramme de phases.

L'électrocristallisation d'un alliage reste complexe à étudier. Effectivement, on peut supposer qu'un adatome d'une des deux espèces métalliques peut agir comme inhibiteur ou comme catalyseur au dépôt de l'autre métal. Selon la classification de Brenner[4], le type de codéposition dépend donc de la concentration des espèces métalliques présentes en solution mais aussi du pourcentage de l'espèce dans le dépôt.

Il existe différents types de codéposition, classés suivant l'influence de certains facteurs :

➤ Systèmes normaux

Il s'agit de tous les systèmes pour lesquels le métal le plus noble se dépose préférentiellement.

Les proportions des métaux dans l'alliage déposé sont en accord avec ceux attendus compte tenu des potentiels d'équilibre des métaux.

Brenner distingue trois catégories :

- **Codéposition régulière** : Ce processus est caractérisé par un contrôle diffusionnel de la réduction du métal le plus noble, qui a lieu généralement lorsque les potentiels thermodynamiques des composants de l'alliage sont éloignés les uns des autres et où les métaux ne forment pas de solution solide.
- **Codéposition irrégulière** : Elle s'identifie surtout pour les systèmes où les potentiels de réduction des éléments de l'alliage sont très rapprochés, et où les métaux forment des composés intermétalliques. Les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle dans la composition de l'alliage. Cette codéposition est sous contrôle d'activation.
- **Codéposition à l'équilibre** : ici, le rapport des concentrations des espèces dans le dépôt est identique à celui présent dans la solution. Ceci n'est possible que lorsque de faibles courants sont appliqués afin que le système reste proche de son état d'équilibre et rend ce système inutilisable pour une application technique.

➤ Systèmes anormaux

Le comportement de ces systèmes diffère de celui attendu sur la base des conditions d'équilibre.

Parmi ceux-ci, on distingue deux catégories :

- **Codéposition anormale** : On parle de codéposition anormale lorsque la réduction du métal le plus noble est inhibée et l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. La concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution. Ce type de codéposition se retrouve généralement pour un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel) comme le permalloy Ni₈₀Fe₂₀, par exemple ou les alliages ZnNi, ZnCo, CoFe.
- **Codéposition induite** : Dans ce cas, des espèces métalliques qui ne peuvent pas être habituellement déposées seules en solution, peuvent être déposées comme élément dans un

alliage (exemples : le germanium, le molybdène ou le tungstène) en présence d'un métal «inducteur ». La présence d'une espèce facilite la réduction de l'autre cation métallique, comme dans le cas de l'alliage CoFeMo.

La figure II-2 permet d'identifier les différents types de codéposition :

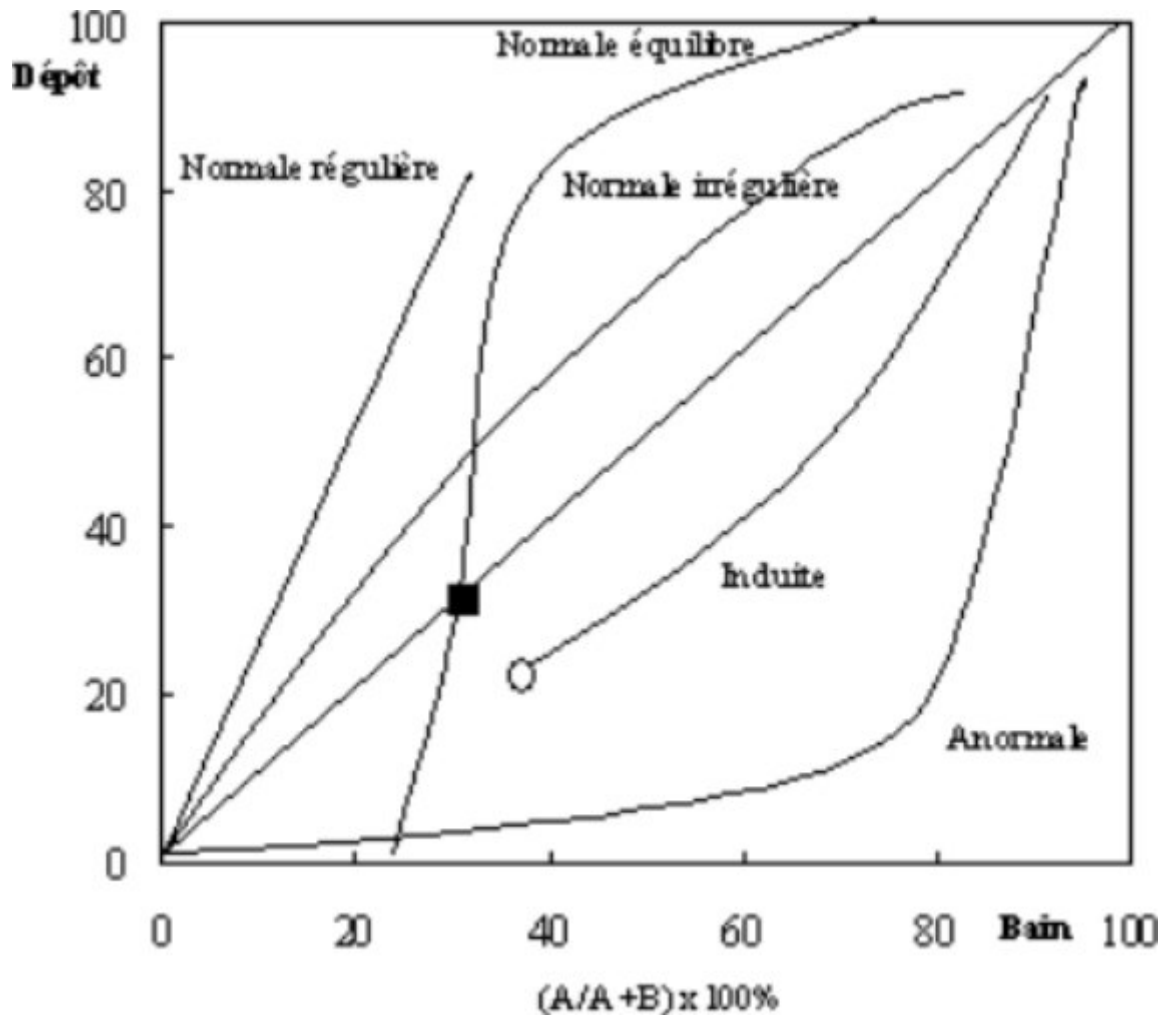


Figure II-2 : Type de codéposition obtenu en fonction des compositions du bain et du dépôt selon Brenner[4].

La classification selon Brenner ne prend pas en compte la cinétique de réaction du transfert de charge et du transport de masse. Une approche plus récente, développée par Wagner et Traud, décrit ce processus en tenant compte de ces paramètres, on parle de la théorie du potentiel mixte[5]. Lors de la formation d'un alliage, la cristallisation, processus compétitif entre la formation de germes et la croissance des germes déjà formés, est

influencée par différents facteurs : vitesse de diffusion des adatoms, population d'adatoms et surtension, et ce pour chacun des métaux à déposer. Une faible diffusion des adatoms à la surface, une forte population d'adatoms et une forte surtension favoriseraient la création de nouveaux germes[6].

II.4. Influence des paramètres du dépôt sur les processus d'électrodéposition d'alliages

Le dépôt électrolytique offre une méthode adaptable et puissante pour le revêtement de surface. Les propriétés importantes des électrodépositions comprennent la résistance à l'usure, la dureté, la ductilité, la porosité, les contraintes internes, l'adhérence du revêtement et la résistance à la corrosion. Toutes ces propriétés et caractéristiques peuvent être modifiées par la sélection appropriée d'un certain nombre de variables, telles que la température, la concentration des espèces, le pH de l'électrolyte, la densité du courant, les conditions d'écoulement de l'électrolyte et l'utilisation d'additifs électrolytiques.

II.4.1. Effet de la densité et de la distribution du courant

La quantité de matériau déposée sur une cathode est d'une importance moins pratique que la distribution du dépôt sur la cathode et son épaisseur. En effet, il faut comprendre que, dans la pratique, on ne peut pas s'attendre à ce que des ions métalliques ne se déposent pas comme des feuilles continues d'un bord de la cathode à l'autre. Au contraire, des ions métalliques s'attachent à la cathode à certains sites favorisés. Il en résulte la présence possible de discontinuités sous forme de pores, de fissures ou d'autres irrégularités. Ainsi, dans la galvanoplastie, la densité de courant et sa répartition jouent un rôle plus important dans la détermination de la qualité du dépôt final. La définition de densité de courant en termes d'électrodéposition telle que donnée ci-dessous.

$$j = \frac{di}{ds} \quad \text{II.1}$$

Où :

j est l'amplitude de la densité du courant et di est l'élément de courant traversant l'élément de surface $.ds$, qui est un élément de surface de la cathode.

En effet, la densité du courant sur une cathode variera d'un point à un autre. Le courant tend à se concentrer aux bords et aux points saillants. Il a tendance à être faible dans les évidements, les vias et les cavités. Il en est ainsi au moins partiellement, car le courant tend à s'écouler plus facilement vers des points plus proches de l'électrode (opposée) que vers des

points plus éloignés[7]. Donc l'effet de la densité de courant sur la structure des dépôts électrodéposés est particulièrement important car il modifie grandement le potentiel cathodique. Cependant, un processus secondaire, en l'occurrence : la réaction d'évolution de l'hydrogène, sera également produite à la cathode.

II.4.2. Effet de la température

La température (T) est l'un des plus importants paramètres. Le fonctionnement de la température est ordinaire dans la plage de 15 à 70°C. Dans certains cas (par exemple le dépôt autocatalytique d'alliage Ni-P), la température peut être plus élevée que 99°C. Les températures élevées offrent certains avantages tels que: la solubilité et la conductivité électrique s'améliorent et la tendance à la passivation anodique diminue. En outre, une augmentation de la température étouffe l'adsorption d'additive, en diminuant leur efficacité; par conséquent, les dépôts deviennent plus grossiers.

Une température de solution faible nécessite une diminution de la densité de courant (et de la vitesse de croissance) pour que le dépôt ne se produise pas dans des conditions de limitation de diffusion. Des températures plus basses ralentissent la cinétique de diffusion, entraînant souvent des dépôts stressés, propices à la fragilisation. Dans des cas différents, le rôle de la température peut varier, car chaque procédé a sa propre température de fonctionnement optimale. En ce qui concerne le contrôle de la température, dans la plupart des cas un écart de $\pm 3^\circ\text{C}$ par rapport à l'optimum est acceptable. Cependant, certains procédés, en particulier à l'échelle de laboratoire, nécessitent un contrôle rigoureux de la température. La température a également une influence sur les taux des processus, typiquement, une augmentation de la température de 1°C entraîne une augmentation de 10% de la vitesse des processus électrochimiques et une augmentation de la vitesse de transfert de masse de 2%.

II.4.3. Effet de la nature du substrat

Le matériau et la finition de surface du substrat influencent le processus du dépôt, en particulier dans les étapes de déposition initial. Ceci est dû au fait que la vitesse de nucléation sur le substrat diffère de celle du dépôt fraîchement déposé. Dans certains cas, en particulier lorsque le substrat est exempt d'oxydes et avec une structure cristalline similaire à celui du dépôt, l'influence du substrat peut se propager jusqu'à une épaisseur d'environ 10 μm . Un

substrat lisse et mécaniquement poli a une influence minimale sur la croissance du film, alors que la gravure chimique améliore cette influence.

La nature du substrat détermine également le type de traitement de surface (solutions de nettoyage, dégraissage, gravure chimique ou électrochimique) nécessaire pour éliminer les films de surface et / ou les contaminants et assurer une bonne adhérence. Cet aspect important peut-être parfois négligé, mais il est essentiel de permettre la formation d'un revêtement continu de haute qualité avec une bonne adhérence.

II.4.4. Effet de la composition d'électrolyte

Le processus du dépôt et les propriétés de dépôt dépendent également de la concentration des ions réactifs (électroactifs). La déposition à partir de solutions diluées à un potentiel donné résulte en des revêtements à grain plus fin et un taux du dépôt plus faible. Les cations et les anions présents dans la solution qui ne participent pas aux réactions des électrodes peuvent néanmoins influencer le processus d'électrodéposition par leur adsorption sur le substrat, le changement de la force ionique et de la conductivité de la solution.

II.4.5. Effet de l'agitation

Dans la plupart des cas, l'agitation de la solution est souhaitable car elle augmente le transport d'ions vers le substrat et diminue l'épaisseur de la couche de diffusion. L'agitation est effectuée par des agitateurs mécaniques (magnétiques) ou par de l'air comprimé. L'agitation par ultrasons est très efficace. L'agitation par elle-même ne modifie pas les caractéristiques du dépôt résultant mais déplace le CD (densité de courant) optimal à des valeurs plus élevées.

II.4.6. Effet de pH de la solution

Le pH de la solution joue également un rôle important en raison de son influence sur la CE (efficacité du courant), l'évolution de l'hydrogène et la précipitation des hydroxydes. Le pH dicte des équilibres électrochimiques en masse et la concentration relative des divers composés formés par les espèces électroactives.

➤ L'évolution de l'hydrogène

Il peut se produire parallèlement au dépôt de métal, en particulier lors du dépôt de métaux de transition, la formation de bulles d'hydrogène favorisant ainsi l'agitation de la solution à proximité de l'électrode. La vitesse i de la réaction de formation d'hydrogène est décrite par l'équation de Tafel

$$E = a + b \ln i$$

II.2

\ln représente le logarithme népérien, et les coefficients a et b (caractéristique de la réaction et du substrat)[1].

La formation de gaz d'hydrogène, peut entraîner des conséquences néfastes.

- Des piqûres dues à une absence de dépôt à l'endroit et pendant tout le temps ou la bulle d'hydrogène reste accrochée à la surface.
- Une alcalinisation du catholyte, donc une élévation du pH avec production éventuelle d'hydroxydes métallique, de dépôt poreux, etc. Autant dire que dans ces conditions l'épaisseur de dépôt est nulle.

Le personnage du dépôt est sensible au pH de la solution de placage et utile les revêtements peuvent être réalisés que si le pH est contrôlé à une valeur près de pH 4. L'objet est d'éviter Co-dépôt hydroxyde de nickel sans risquer la fragilisation par l'occlusion d'hydrogène. Ceci peut être expliqué idéalement, en utilisant le diagramme de Pourbaix pour le système Nickel/Eau pour $a_{Ni^{2+}} = 1$, étant donné sur la figure II-3.

Le diagramme montre que le nickel est suffisamment soluble pour électrodéposition viable seulement si le pH < 6. Le métal est déposé par électrolyse en enfonçant le potentiel du substrat à se situer dans le domaine de stabilité pour le nickel (Ni). La ligne qui représente le potentiel d'équilibre pour le mensonge de l'évolution de l'hydrogène au-dessous du potentiel d'équilibre pour le dépôt de nickel si le pH > 4,2 et ce à penser qu'il serait peut-être possible de déposer de nickel sans décharger un atome d'hydrogène dans la gamme de pH de 4,2 à 6. Toutefois, les procédés pratiques fonctionnent avec une surtension cathodique et un peu d'hydrogène est toujours évolué.

Sans contre-mesures du dégagement d'hydrogène suivant la pose problème:

- Si le pH initial > 5, l'épuisement des ions H^+ à la cathode amène le pH local à la dérive dans le Ni (OH)₂ nickel domaine et hydroxyde est incorporé dans le dépôt.
- Si le pH < 3 l'hydrogène se dégage si rapidement que certains est occlus dans le dépôt.

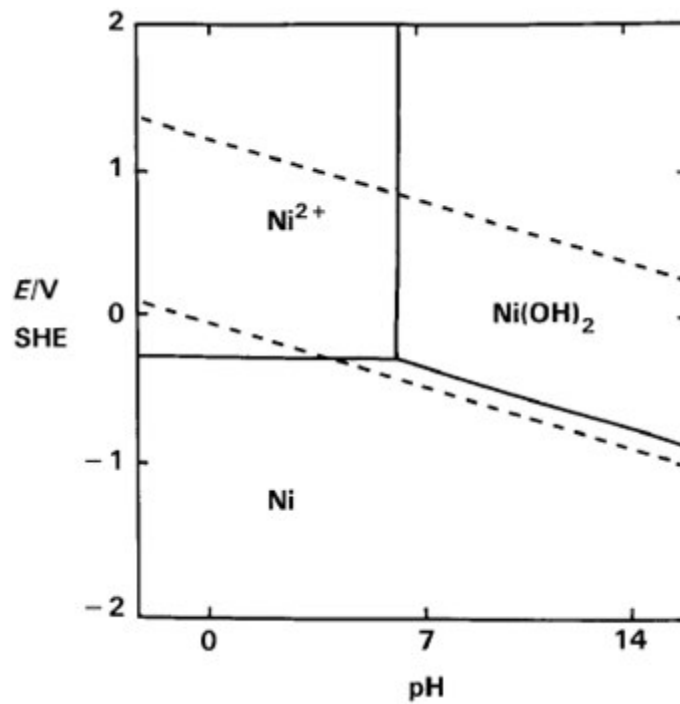


Figure II-3 : Diagramme de Pourbaix pour le système Nickel/Eau à 25°C [1].

L'acide borique est ajouté à la solution en tant que tampon de pH qui maintient une caractéristique l'activité des ions d'hydrogène constant, correspondant à un pH de 4, par la dissociation incomplète:



Les problèmes pratiques doivent aussi être abordés dans la formulation d'un bain de placage:

➤ bulles d'hydrogène sur les sites de nucléation préférés sur la cathode dévier le courant de dépôt, en laissant des puits dans le gisement. C'est contré avec des agents anti-piqûres, qui sont des agents mouillants détacher des bulles et des agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, qui modifient la réaction cathodique pour produire de l'eau à la place un atome d'hydrogène:



➤ Impuretés fragilisent et se décolorent la plaque et interfèrent avec chromage ultérieur et à la fois les sels et les anodes consommable doivent être purs. Malheureusement, anodes en nickel pur passiver facilement, interrompre le courant, ce qui est évitée par dépassiver ajoutant des ions Cl⁻ à la solution.

II.5. Impuretés

Les films électrodéposés contiennent presque toujours divers types d'inclusions ou d'impuretés. Ces impuretés peuvent provenir des causes suivantes :

- ✓ produits chimiques ajoutés (agents affineurs-brillanteurs, agents nivelants, etc..) ;
- ✓ particules ajoutées (pour revêtement composite) ;
- ✓ produits cathodiques (ions métalliques complexes) ;
- ✓ hydroxydes des métaux déposés ;
- ✓ bulles (par exemple, hydrogène gazeux) ;
- ✓ d'autres impuretés provenant de la contamination lors de préparation du bain et des substrats.

En général, on peut affirmer que les dépôts produits en utilisant des densités de courant faible possèdent une plus grande teneur en impuretés que les dépôts produits en utilisant des densités du courant élevées. De petites quantités (en ppm) d'impuretés peuvent également influencer sur la résistance du matériau[7, 8].

Un type particulier d'impureté est l'hydrogène. L'hydrogène est codéposé avec la plupart des métaux. En raison de son faible nombre atomique, on peut s'attendre à ce qu'il soit facilement adsorbé par le métal de base. La source de l'hydrogène peut varier des processus préparatoires associés tels que l'électronettoyage aux réactions chimiques spécifiques associées au procédé de déposition lui-même. Indépendamment de son origine, la présence d'hydrogène peut entraîner une fragilisation, ce qui signifie une réduction substantielle de la ductilité. La fragilisation de l'hydrogène (HE) est une expression utilisée pour décrire une grande variété de phénomènes de fracture ayant en commun la présence d'hydrogène dans le métal ou l'alliage comme soluté[8].

II.6. Les revêtements composites à matrice base nickel

Les revêtements composites à matrice nickel et alliages à base de nickel (Ni-W, Ni-P, Ni-Mo, Ni-Co) sont de loin les plus étudiés. L'incorporation de particules a pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques (dureté accrue) ou de conférer de nouvelles propriétés de surface améliorant la résistance aux frottements et à l'usure. Il faut noter que dans ces configurations de revêtements composites, les teneurs en renforts mesurées sont en général

plus importantes qu'avec d'autres matrices. La microstructure nodulaire et relativement fine de ces revêtements serait plus propice à la codéposition

La plupart des bains de nickel utilisés sont des bains conventionnels de Watts ou des bains au sulphamate avec des gammes de densité de courant continu comprises entre 1 et 8 A/dm². Les densités de courant de 2 à 3 A/dm² sont par ailleurs le plus souvent citées. Le plus souvent ces revêtements sont déposés sous polarisation continue même si ces dernières années, les courants pulsés se développent pour une microstructure affinée.

La plupart des auteurs font état d'une amélioration de la résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques (microdureté) du composite par rapport au revêtement dénué de particules, comme nous le verrons plus loin.

Nombreuses sont les publications étudiant l'effet des paramètres d'élaboration (parmi lesquels la concentration en particules, la présence d'additif, la densité de courant, le mode de courant...) sur les revêtements composites obtenus, tant du point de vue du taux d'incorporation que de la morphologie ou encore des rendements. Nous allons décrire les principales observations relevées dans la littérature reliant les paramètres d'élaboration aux caractéristiques et propriétés des revêtements composites.

a. Influence de la concentration en particules dans le bain

De manière générale et pour la plupart des systèmes matrice/renforts, les auteurs relatent une augmentation de l'incorporation de particules avec l'augmentation de la concentration en particules dans le bain. La figure II.4 présente ainsi les évolutions de la teneur en particules incorporées dans la matrice métallique de nickel, dans le cas de particules de cérium[9], particules de carbure de silicium [10], et de particules de chrome[11] en fonction de la concentration massique en particules dans le bain. Dans les trois configurations, la teneur en particules insérées dans la matrice en nickel augmente pour atteindre une valeur maximale qui devient indépendante de la concentration en particules dans le bain. Cette saturation intervient probablement lorsque l'accroissement de la densité de particules dans le bain induit une augmentation des fréquences de collisions entre particules, limitant leur incorporation en favorisant les phénomènes d'agglomération ou de sédimentation. Il est à noter que la teneur en renfort dans le composite est le plus souvent évalué par EDS.

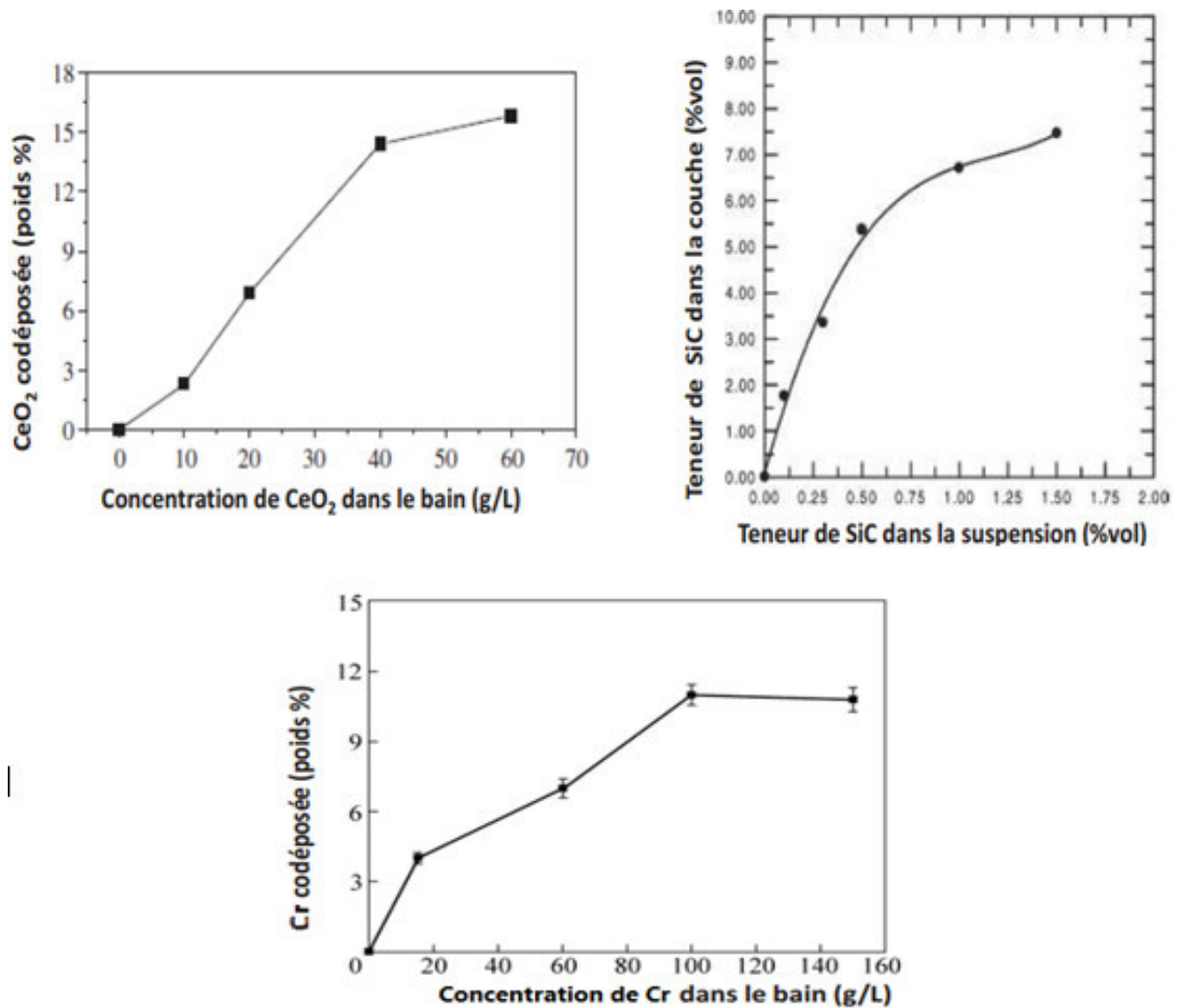


Figure II-4 : Evolutions de la teneur en particules de cérine, de carbure de silicium ou de chrome en fonction de la concentration en particules dans le bain (d'après[9],[10]et [11]).

b. Influence des additifs et surfactants sur les caractéristiques des revêtements composites

Face aux problèmes de stabilité des suspensions, différents additifs peuvent être employés. L'action des surfactants est très efficace. Les plus répandus sont le Sodium Dodécyl Sulfate SDS (anionique de formule $C_{12}H_{25}NaO_4S$) et le Cétyle Triméthyl Ammonium Bromure CTAB (cationique de formule $C_{19}H_{42}N_3Br$). Sen et al. focalisent leur étude sur l'influence de la concentration en SDS sur la stabilité des particules en suspension[12]. Ils déterminent une concentration en surfactant optimale (0,10 g/L), même si la variation de la codéposition en fonction de la concentration en surfactant est peu marquée. Benea et al. affirment que pour le système Ni/SiC, l'ajout de SDS permet d'augmenter d'un facteur 4 la

teneur volumique en particules insérées dans la matrice[13]. Cette hypothèse semble partagée par la majorité des auteurs même si Malfatti[14] propose toutefois l'inverse avec une incorporation de particules moindre en utilisant le SDS ou le CTAHS (Cetyltrimethylammonium hydrogensulfate $C_{19}H_{43}NO_4S$). Selon lui, au-delà de la polarité des particules, les surfactants peuvent modifier considérablement le caractère hydrophile ou hydrophobe de certaines d'entre elles et ainsi influencer sur le mécanisme d'incorporation.

II.7. Electrodéposition du nickel et ses composites

L'électrodéposition du nickel est l'un des procédés les plus courants de placage des métaux. Plus de la moitié de l'ensemble du nickel produit dans le monde entier est employé sous forme de revêtements. La raison de son utilisation généralisée réside dans la combinaison de nombreuses propriétés utiles qu'il présente avec un coût relativement faible du métal. Un de ses avantages est la tendance à la passivation, apportant une résistance à la corrosion dans un certain nombre de milieux, en particulier dans l'eau, les alcalis, les acides organiques et minéraux[1]. De plus, il est souvent possible d'optimiser les paramètres de dépôt pour obtenir des alliages très riches en l'un des deux métaux, conduisant à un revêtement ayant des propriétés similaires à celles du métal pur. Le choix du nickel comme «partenaire de dépôt» pour le chrome a été fait en considérant certaines études préliminaires rapportées dans la littérature[15, 16] et les bonnes propriétés chimiques et mécaniques que ce métal devrait conférer au revêtement.

II.7.1. Propriétés du Nickel pur

Le nickel est un élément de transition qui peut former des composés dans lesquels il a la valence 0, 2, 3 ou 4, la valence 2 étant la valence normale. C'est un métal légèrement noble dont le potentiel standard de couple Ni/Ni^{2+} est de -0.25 V/ENH. Son utilisation a permis la réalisation de techniques de pointe et de performances élevées dans des domaines aussi divers que les industries aérospatiale, nucléaire, chimique et pétrochimique. Sous forme métallique Ni^0 , il sert à l'état massif dans l'électronique, pour les pièces de monnaie et sous forme de revêtements électrolytiques (décoration et protection d'autres métaux). Le nickel est un métal dont la structure est et reste cubique à faces centrées à toute température inférieure à sa température de fusion (1455 °C). Il est particulièrement apprécié pour sa bonne résistance à certaines corrosions et notamment à la corrosion à chaud par des gaz et pour sa tenue mécanique à chaud[17]. Les propriétés physiques de nickel sont données dans le tableau II-1

Tableau II-1 : Propriétés physiques de nickel.

Symbole	Ni
Isotope stable	^{58}Ni :68,3 %, ^{60}Ni :26.1 %, ^{62}Ni : 3.6 %, ^{64}Ni :0,9 %
Masse volumique	8.9 g/cm ³ (dépôt électrolytique variant de 8,85 à 8,93)
Température de fusion	1455 °C
Coefficient de dilatation	23,6 10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹ à 20°C
Conductivité thermique	74 à 95 W m ⁻¹ K ⁻¹
Résistivité électrique	6,85 μΩ cm (dépôt électrolytique variant de 6,8 à 11,5)
Résistivité à la rupture Rm	> 350 MPa
Limite d'élasticité Re	150 MPa
Cristallisation	Cubique faces centrées (a ₀ = 0,3524 nm)

II.7.2. Propriétés du chrome pur

Le chrome est largement utilisé dans les applications industrielles pour l'usure, l'érosion et la résistance à la corrosion. Le chrome de masse atomique 52, 01 est le 24^{ème} élément de la classification périodique de Mendeleïev. Sa structure électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Comme pour d'autres éléments de transition (Co, Fe, Ni...), les sous-couches 3d et 4s ont des niveaux énergétiques qui se chevauchent et, par conséquent, les 6 derniers électrons peuvent se partager entre les sous-couches 3d et 4s. La répartition électronique dans chacune de ces sous-couches ne correspond pas à un nombre entier d'électrons, expliquant l'existence d'un faible moment atomique magnétique égal à 0,4 μ_B. A l'échelle macroscopique, les propriétés magnétiques du chrome varient avec la température. En effet, à 38°C on constate le passage

d'un état antiferromagnétique à un état paramagnétique. Cette température (température de Néel) ne semble pas être affectée par la microstructure du métal.

Le chrome possède une maille cubique centrée dont le paramètre est $a = 0,28839$ nm. Du fait de cette structure, lorsque le chrome est soumis à un rayonnement X, les plans de diffraction sont peu nombreux. Le tableau II-2 présente les indices de Miller des plans dont l'intensité de diffraction est la plus élevée.

Tableau II-2 : Principaux plans de diffraction du chrome pur, rayonnement incident, raie $K\alpha$ du cobalt ($\lambda = 0,178897$ nm).

Indices de Miller des plans diffractant	Angle de diffraction 2θ (°)	Intensité relative de la raie de diffraction indice 100 pour la plus intense
(110)	52,040	100
(200)	76,684	16
(211)	98,878	30
(220)	122,655	18
(310)	157,506	20

La température de fusion du chrome est voisine de 1875°C , avec une chaleur latente de fusion variant de 13 à 15 kJ/mol. La température de recristallisation du chrome augmente avec sa pureté, des températures comprises entre 850 et 750°C ont été déterminées sur des zones plus ou moins pures d'un barreau réalisé par zone fondue.

En milieu oxydant, il se développe à la surface du chrome une couche d'oxyde hydraté. Ce film, de quelques Angström d'épaisseur, est très stable dans de nombreux milieux chimiques et constitue une barrière protectrice vis à vis de la corrosion. Le chrome se passive dans l'acide nitrique, le chlore, l'anhydride chromique et à l'air, tandis qu'il est fortement attaqué par l'acide chlorhydrique et faiblement par l'acide sulfurique. Les composés issus de l'oxydation du chrome sont très nombreux, les ions du chrome pouvant se présenter aux degrés d'oxydation +II, +III, +IV et +VI[18].

II.7.3. Résistance à la corrosion des revêtements au nickel

Les revêtements de nickel sont résistants aux gaz secs, tels que le dioxyde de carbone, l'hydrogène, l'ammoniac. Ils sont également résistants au tétrachlorure de carbone et à l'essence. Les revêtements de nickel ne sont pas résistants à l'acide nitrique et aux

environnements contenant du chlorure. La durée de vie des revêtements de nickel peut encore être augmentée par une couche mince de chrome microfissuré, car la corrosion ne pénétrerait pas directement le nickel mais se répandrait latéralement[19].

Les propriétés de ces revêtements peuvent être améliorées par l'électrodéposition avec un autre élément comme le chrome trivalent **Huang et al.**[20] Ont électrodéposé des revêtements Cr-Ni avec différentes concentrations de chrome à partir des bains contenant les ions de chrome trivalent (Cr^{+3}), le nickel bivalent (Ni^{+2}) et l'urée comme étant- un agent complexant. Ils ont indiqué qu'en augmentant la température de recuit, la dureté des dépôts riches en nickel (Ni) diminue et la résistance à la corrosion des dépôts riches en chrome (Cr) diminue en raison de la formation des fissures qui traversent les dépôts après recuit (Fig.II-5).

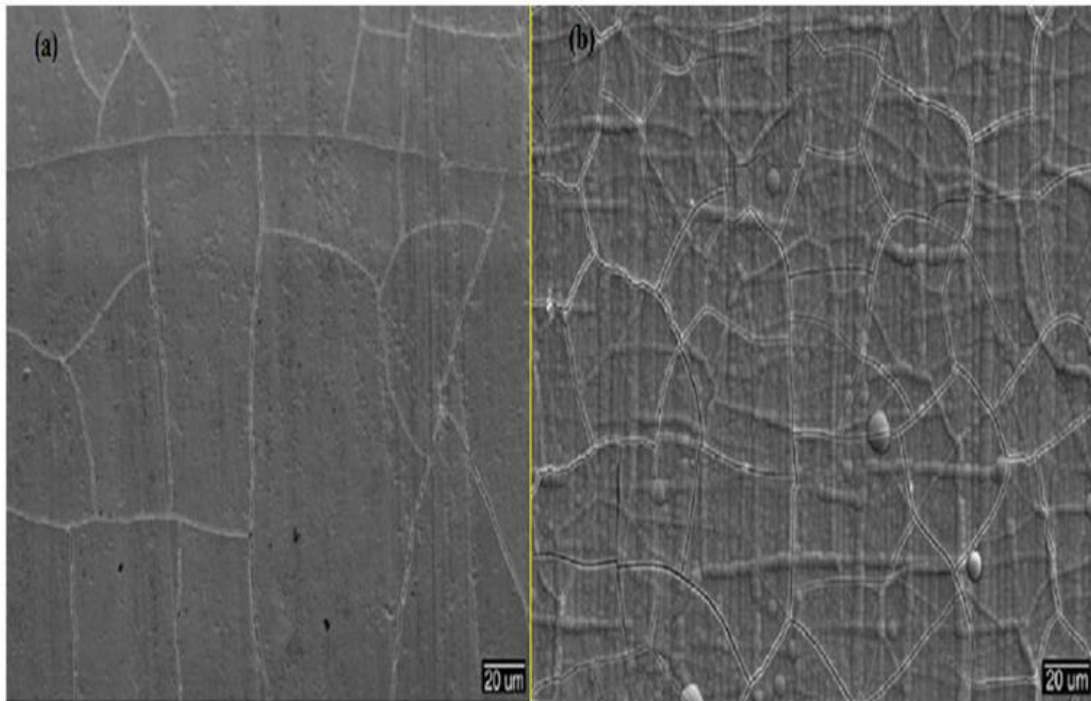


Figure II-5: Morphologies de surface du dépôt d'alliage riche en nickel (a) électrodéposé avec 10 A dm^{-2} et (b) dépôt d'alliage riche en chrome électrodéposé avec 30 A dm^{-2} [20].

Etminanfar et al.[21] Ont étudié la résistance à la corrosion des revêtements multicouches Ni-Cr électrodéposé sur un substrat d'acier à partir des bains de Cr(III) et Ni(II).ils ont constaté que le revêtement multi couche (20nmCr/50nmNi) avait une meilleur résistance à la corrosion que le revêtement simple couche de Ni et de Cr (Fig. II-6), en raison de sa structure des couches et de sa surface exemptes des fissures.

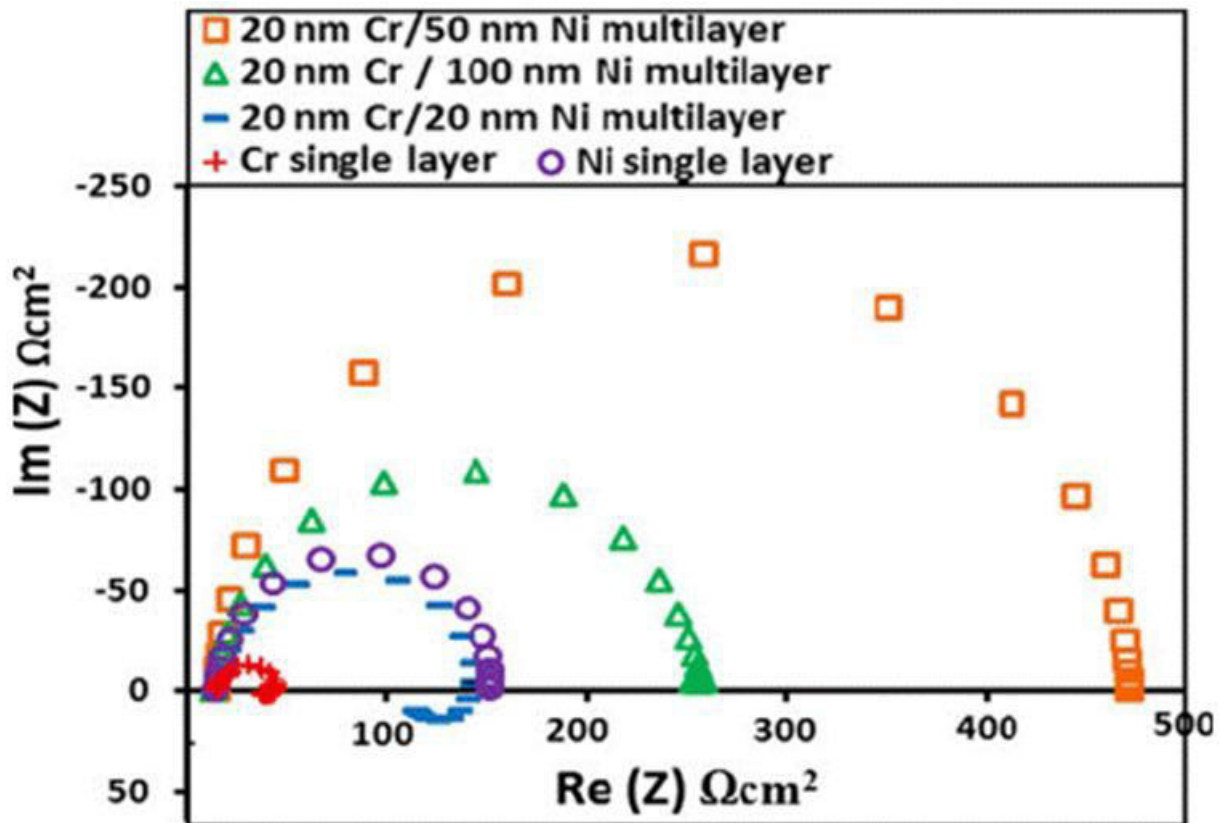


Figure II-6: Courbes d'impédance Nyquist pour différents revêtements obtenus dans H_2SO_4 0.1 M [21].

Surviliene et al. [22] ont électrodéposé un revêtement d'alliage Cr- Ni sur un substrat de cuivre, en utilisant l'oxalate comme agent complexant et le $Cr_2(SO_4)_3$ comme source de Cr(III), et ont examiné la composition chimique de ces revêtements par XPS. Les auteurs ont trouvé que les revêtements en alliage riche en nickel (Ni) et riche en chrome (Cr) avaient une structure nodulaire et fissurée pour les revêtements riches en (Cr). **Sheibani et al.** [23] ont étudié l'effet de la densité de courant sur les propriétés physique et chimique de revêtement d'alliage Ni-Cr à partir des bains contenant Cr(III), Ni(II) et l'acide formique (HCOOH) comme agent complexant. Ils ont indiqué qu'en augmentant la densité de courant de 17 à 21 A/dm^2 , la teneur massique en chrome des revêtements Ni-Cr est augmentée de 20,7 à 50 % (fig. (II-7)).

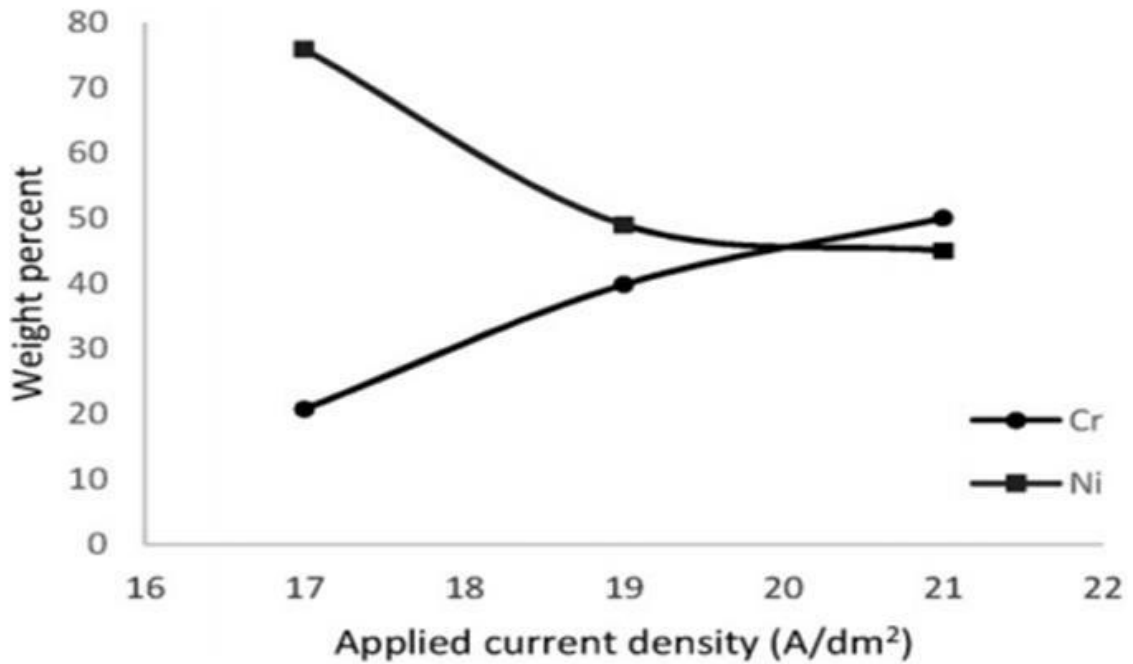


Figure II-7: Variations de la composition chimique des revêtements Ni-Cr avec la densité de courant appliquée[23].

Zhang et al. [24] ont utilisé un bain mélangé avec le solvant DMF (CH₃)₂NCOH) pour élaborer un revêtement Ni-Cr par électrodéposition. Ils ont montré que la résistance à la corrosion du revêtement Ni-Cr obtenu à partir de ce bain augmente (Fig. II-8) en raison de la qualité et l'intégrité sans fissuration de la surface, par rapport à celle obtenue à partir de bain aqueux (Fig. II-9).

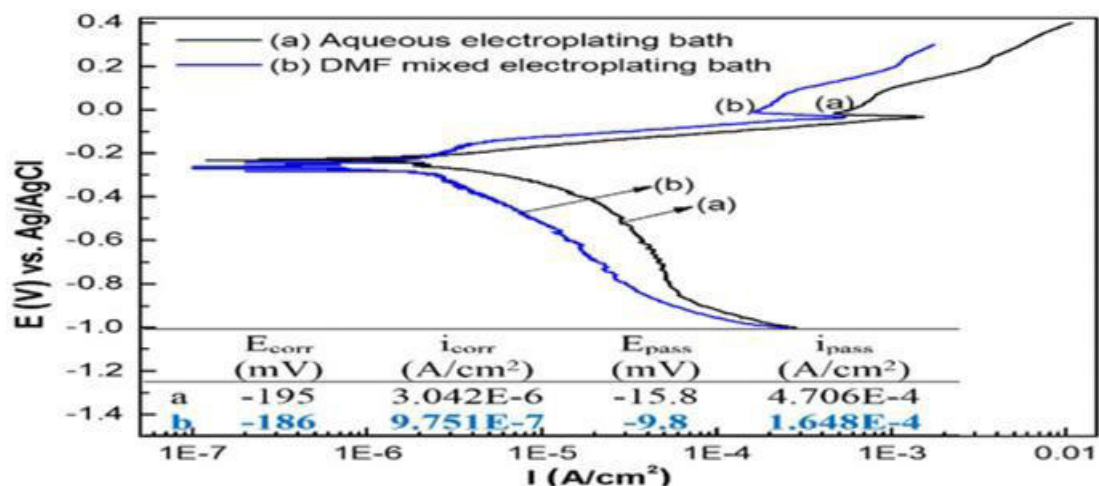


Figure II-8: Courbes de polarisation potentiométriques dans une solution de NaCl à 3,5% en poids pour les revêtements Ni-Cr obtenus dans (a) un bain aqueux et (b) un bain mixte au DMF[24].

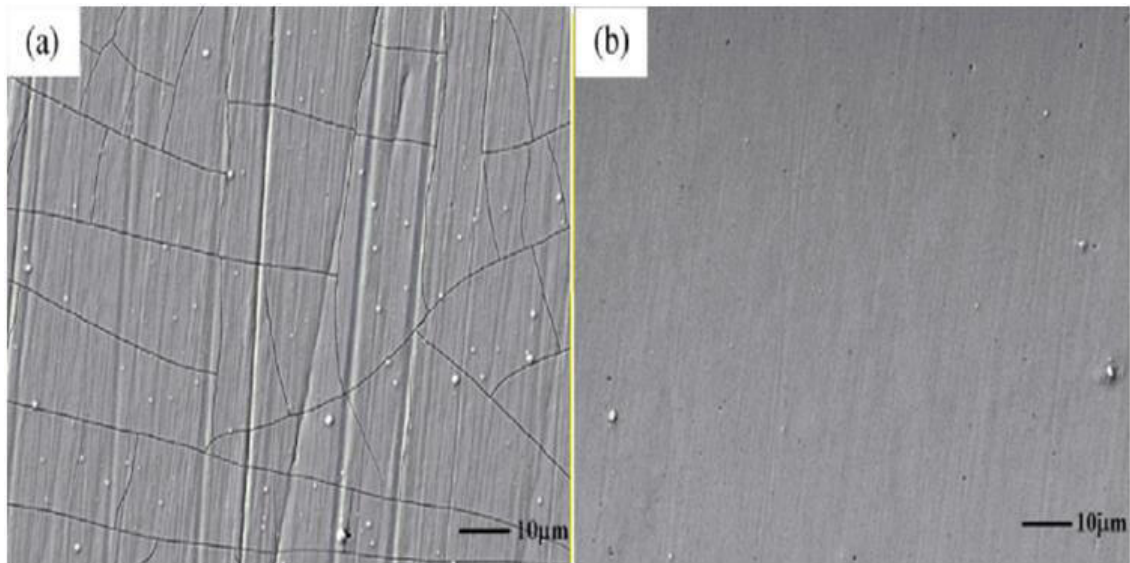


Figure II-9: Images SEM pour les revêtements Ni-Cr produits à partir de (a) un bain aqueux et (b) du bain mixte au DMF[24].

II.8. Effet des additifs organique sur l'électrodéposition des métaux et alliages

Ces dernières années, diverses études [25-28] ont été effectuées pour comprendre les mécanismes de formation de revêtements électrolytiques. Des éléments organiques ajoutés dans la formulation des électrolytes peuvent s'incorporer dans le dépôt et modifier, parfois, radicalement les propriétés chimiques (comme la composition de l'alliage), physiques (structure, propriétés réfléchissantes...) et mécaniques (dureté, état de contrainte...) des revêtements. Dans certains systèmes, des teneurs trop importantes en additifs peuvent avoir des effets défavorables sur les dépôts : revêtements friables, nombreux défauts..., c'est pour cela qu'il est nécessaire d'étudier l'impact de ces substances organiques sur les dépôts et d'en déterminer les conditions optimales d'utilisation. Récemment, une attention particulière est accordée à des substances qui peuvent être utilisées dans l'industrie tout en respectant l'environnement et leurs normes.

Cette partie explique le rôle et le mode d'action des additifs organiques sur les revêtements électrolytiques d'une manière générale. Ensuite, une réflexion spécifique est apportée sur le choix des additifs étudiés durant les travaux de thèse.

II.8.1. Influence des additifs

Lors de l'électrodéposition en courant continu, le paramètre permettant d'affiner la taille des grains est la densité de courant. En général, pour les faibles densités de courant, le dépôt a

une structure ordonnée, la vitesse de germination est faible. La croissance est alors favorisée par rapport à la germination. Quand les densités de courant sont plus élevées, la germination est favorisée par rapport à la croissance. Ceci explique que, dans de nombreux cas, augmenter la densité de courant conduit à un affinement de la taille des grains. Ce n'est cependant pas toujours le cas et certains travaux rapportent l'effet inverse. L'élaboration de dépôts nanocristallins nécessite parfois, en courant continu, l'utilisation de certains additifs.

L'utilisation d'additifs dans les bains électrolytiques peut s'avérer nécessaire afin d'améliorer les propriétés des dépôts telles que la microstructure, les propriétés mécaniques et/ou électrochimiques. Les additifs peuvent augmenter la dureté, la brillance, diminuer la rugosité, modifier la structure et la morphologie des dépôts.

Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement rajoutés en faible quantité au bain électrolytique. Ils permettent de modifier les mécanismes d'électrodéposition en influençant de manière sélective les vitesses des étapes de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille des grains[27].

L'action générale d'additifs est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface et l'amélioration de la brillance du dépôt, l'amélioration de la structure cristalline[29-31], la taille de grain raffiné[32] et les contraintes résiduelles réduites[33, 34]. Le tableau II-3 répertorie quelques additifs et leurs fonctions.

L'ajout de ces additifs dans un électrolyte est fondamental du fait de leurs influences sur les propriétés d'usage des matériaux. De ce fait, cela signifie que les additifs modifient l'électrocristallisation en ayant une action spécifique lors de la nucléation et/ou la croissance cristalline. Ces processus entraînent par la suite des modifications des propriétés physico-chimiques du revêtement. Hormis les propriétés techniques, les aspects économiques comme la réduction du coût de production doivent être considérés lors du choix de l'additif. Un grand nombre de composés sont utilisés comme agents d'addition, et il n'est donc pas facile de choisir l'additif approprié pour élaborer le revêtement. C'est pourquoi, Franklin[26] et Oniciu[27] ont pris l'initiative d'établir une classification des additifs utilisés pour l'élaboration de revêtement par voie électrolytique selon :

- Leur nature chimique (composé organique ou minéral)

- L'activité interfaciale (tensioactifs)
- La dimension des particules (colloïdes)
- Le mécanisme d'adsorption sur le substrat
- Les effets sur le revêtement (nivelant, brillanteur, affineur...)

Tableau II-3 : Exemple des constituants chimiques des solutions d'électrolytes et de leurs fonctions.

Type de substance	Fonction	Exemple
Sel de métal	Fournir les ions métalliques	Ni (II)-sulfate, Cu (II)-sulfate
Agent tensioactif	Réduire la tension de surface de l'électrolyte	Laury sulfate, alkylsulfonates fluorés
Acide faible	Tamponner le pH	L'acide borique
Agent complexant	Stabiliser l'électrolyte, influence la sélectivité du procédé de dépôt en électrodéposition d'alliage	1,2-Ethylendiamine Citrates
Sels	Augmenter la conductivité de l'électrolyte	Le chlorure de sodium
Brillanteur	Améliorer ou causer une surface brillante du dépôt	Thiourea
Niveleur	Réduire la rugosité de la surface du dépôt	Coumarine

Dans cette partie est évoquée le mode d'action des additifs organiques puis leurs effets sur les revêtements.

II.8.2. Principes d'action des additifs

Les additifs organiques pouvant être des molécules fonctionnalisées ou polymères adoptent différents rôles au sein d'un électrolyte : brillanteur, affineur, nivelant, antioxydant, inhibiteur de corrosion...[35]. Ils sont susceptibles de s'adsorber à la surface du revêtement et ont la capacité à modifier la cristallisation du métal. Les additifs organiques peuvent avoir

aussi des effets significatifs sur le rendement de la réaction de réduction des espèces métalliques en influant sur le dégagement d'hydrogène ainsi que sur les vitesses. Ces changements affectent non seulement l'organisation collective des cristallites (texture, structure dendritique) mais aussi l'organisation interne (microstructure, morphologie) de chaque cristallite. C'est pourquoi, les propriétés macroscopiques intrinsèques des revêtements s'en trouvent affectées au-delà de l'aspect de la surface. Malgré la grande diversité des additifs et leurs rôles, d'après Franklin[36], trois types de mécanismes d'action des additifs peuvent être distingués: ceux des étapes d'électrodéposition.

- Blocage de surface (figure II-10)
- Adsorption réactive (figure II-11)
- Complexation en solution

II.8.2.1. Blocage de la surface

Le principe est comme suit :

L'additif vient s'adsorber sur la surface métallique, et bloque certains sites de transfert de charge[36] ; cela induit une modification de l'aire de la surface à déposer. La réduction des ions métalliques s'effectue sur une aire plus faible, sans pour autant modifier la constante de cinétique (Figure II-10).

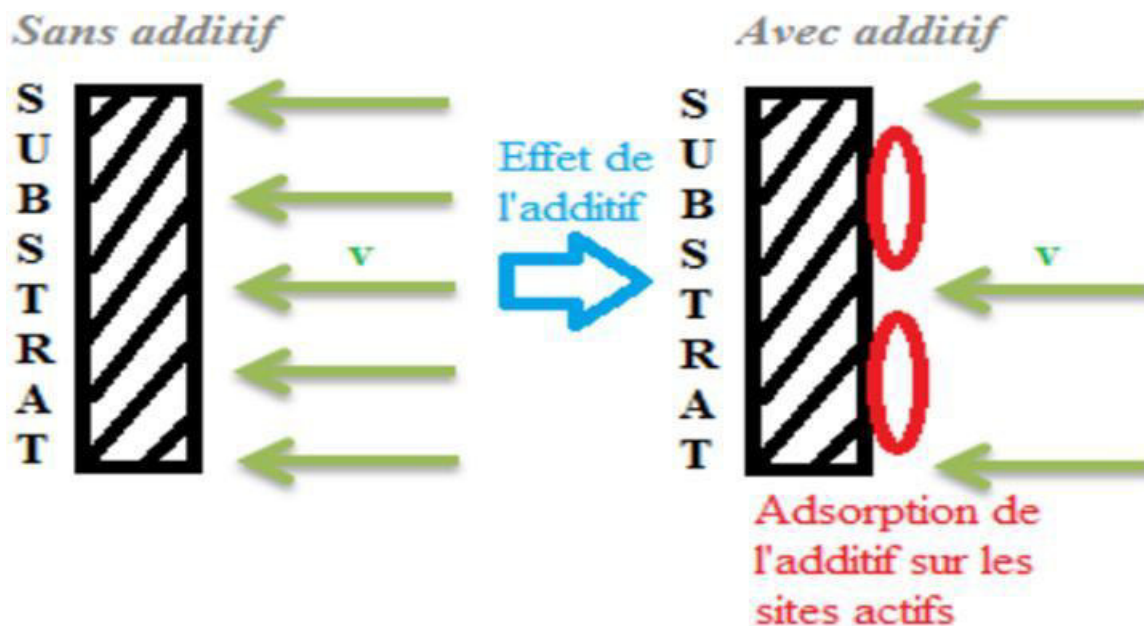


Figure II-10: Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs[36].

Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité des espèces électroactives réduites est directement fonction du taux de recouvrement θ de l'additif. Ce paramètre est lui même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électroniques ...), du pH, du potentiel imposé, de la température, etc...

II.8.2.2. Adsorption réactive

Principe : L'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites (figure II-11). L'additif agit principalement sur la constante de cinétique notée v' soit en modifiant le potentiel d'Helmholtz, soit en modifiant la tension de surface à l'interface du substrat.

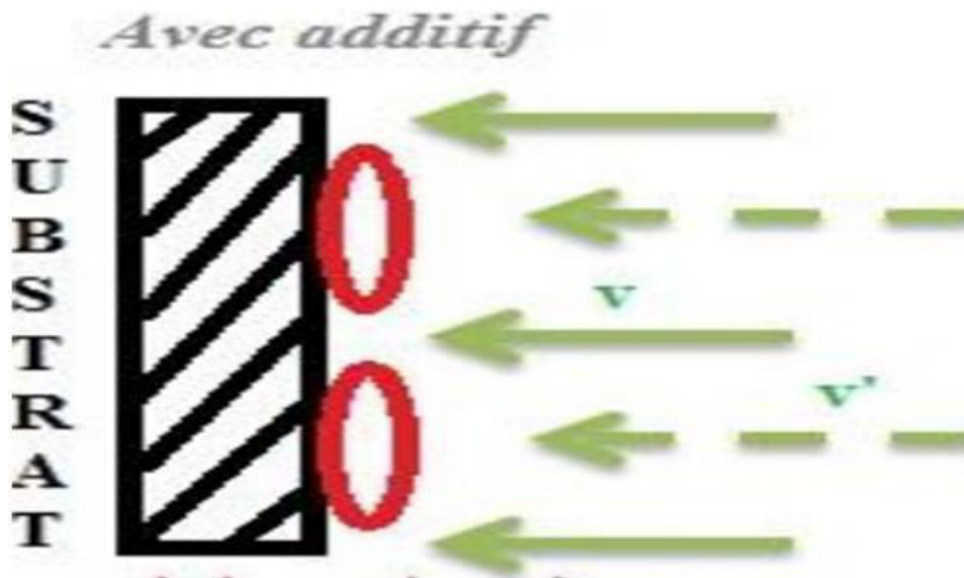


Figure II-11: Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive[36].

Le phénomène d'adsorption est basé sur l'énergie d'adsorption : l'énergie de l'interaction adsorbat-surface. Il y a deux types d'adsorption : l'adsorption chimique et celle physique. Dans l'adsorption chimique, les forces attractives chimiques d'adsorption agissent entre le substrat et l'adsorbat où les électrons sont partagés et/ou transférés. Dans l'adsorption physique, les forces physiques d'adsorption de type Van der Waals, ou des forces électrostatiques pures, agissent entre la surface et l'adsorbat; il n'y a dans ce cas aucun transfert électronique. L'énergie d'adsorption pour l'espèce adsorbée chimiquement est plus grande que celle pour l'espèce adsorbée physiquement.

Dans la littérature, les additifs les plus utilisés lors de l'électrodéposition des revêtements composites nickel-chrome sont : le méthanol, le sulfate de sodium et le citrate de sodium.

II.8.2.3. Complexation en solution

Principe: l'additif complexe l'espèce électroactive en solution. Dans ce cas c'est l'étape de décomplexation qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adatom. Les additifs permettent de former un complexe avec l'espèce électroactive diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres présents en solution. Ce mécanisme permet de favoriser le décalage du potentiel de réduction dans le domaine cathodique et ainsi d'augmenter la surtension et la vitesse de germination. Les additifs complexants peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique ; le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de décomplexation [27, 37]. Dans la littérature, le citrate est l'agent complexant le plus utilisé lors de l'électrodéposition des alliages à base de cuivre. Cette déposition dépend de plusieurs paramètres comme la stabilité du complexe d'ion métallique/citrate, la concentration des ions citrate et le pH de la solution électrolytique.

II.8.3. Effets des additifs organiques

Les additifs organiques ont une influence sur la morphologie des revêtements ainsi que sur leurs propriétés physico-chimiques. Les revêtements électrodéposés peuvent avoir des morphologies de surface très différentes (pyramides, fibre, nodules, ...) en fonction du type d'additif utilisé, comme le suggère Watanabe[38]. En fonction du type d'additif utilisé, l'influence sur les revêtements est différente, c'est pourquoi, Lacourcelle classe cinq catégories d'additifs :

II.8.3.1. Agents mouillants

L'utilisation de surfactants comme additifs permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou bien de nettoyer la surface de la cathode en enlevant les espèces bloquantes (espèces contaminants organiques, bulles de H₂). Dans le cas où l'additif permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûration et d'incorporation de l'hydrogène sont diminués, ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt. L'utilisation de laurylsulfate de sodium (SDS) ou d'acide polyfluorosulfonique permet d'obtenir cet effet. Les mouillants sont

également capables de solubiliser des substances organiques insolubles dans l'eau en créant des solutions colloïdales qui sont chargées électriquement et donc sensible au champ électrique. Les mouillants sont utilisés dans les bains de dégraissage où ils déplacent les huiles, les souillures, les gaz de la surface des métaux, il faut qu'ils soient compatibles avec les autres corps organiques présent dans le bain. La molécule de mouillant est constituée de deux parties : Une partie qui s'accroche à l'eau : la partie hydrophile (lypophobe) Une partie qui s'accroche à la graisse : la partie hydrophobe (lipophile) Selon la charge de la partie hydrophile, on distingue quatre types des agents mouillants :

1. les anioniques : leur partie hydrophile est chargée négativement.
2. les cationiques : leur partie hydrophile est chargée positivement.
3. les non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette.
4. les amphotères : leur partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle.

II.8.3.2. Affineurs-brillanteurs

La brillance d'un dépôt électrolytique est l'une de ces qualités les plus importantes, en particulier quand il s'agit de revêtements décoratifs et l'action de brillance représente l'une des fonctions primordiales des additifs organiques.

Ces additifs interviennent soit à la surface de la cathode soit en solution. Effectivement, certains affineurs-brillanteurs vont s'adsorber à la surface de l'électrode. Ceux-ci permettent d'augmenter le nombre de sites de germination ou bien au contraire de bloquer les sites actifs de croissance (ralentissement de la cinétique de dépôt).

Dans d'autres cas, ces affineurs brillanteurs sont des agents complexants. Les additifs complexants permettent de former un complexe avec l'ion métallique diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres, ce qui permet de décaler le potentiel de réduction dans le domaine cathodique et donc augmenter la surtension et la vitesse de germination afin d'obtenir un affinement de la microstructure. Ce phénomène pourrait être comparé à une inhibition. Les additifs complexants peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique ; le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de décomplexation[27, 37].

II.8.3.3. Nivelants

L'élimination des irrégularités de surface est un des effets macroscopiques qui peut être apporté par des additifs ; cet effet est appelé « effet nivelant ». Ces additifs permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode et en particulier les points hauts de la cathode. La déposition du métal s'effectue donc dans les cavités car les agents nivelants ne s'adsorbent pas dans les creux. Ce mécanisme est illustré par la figure II-12.

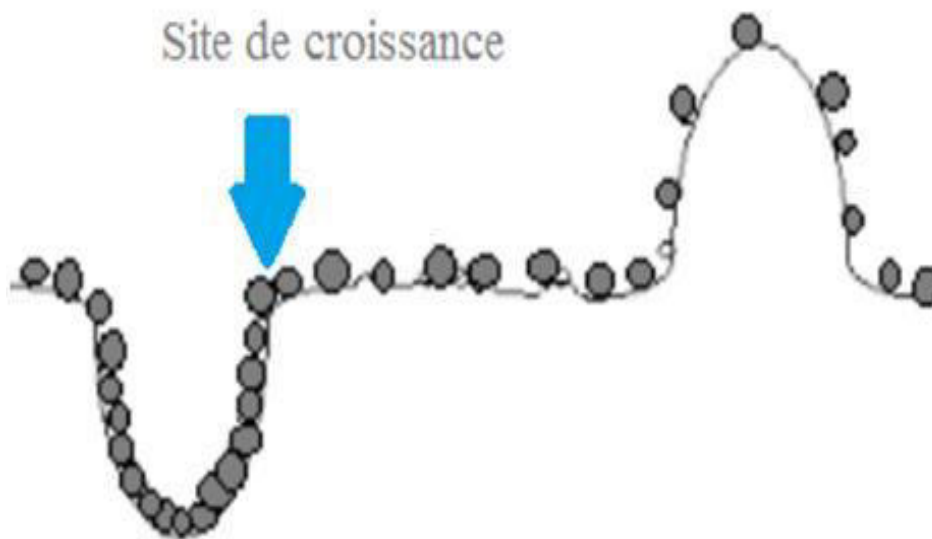


Figure II-12 : Effet nivelant des additifs activant des sites de croissance

Il s'en suit alors un certain nivellement du dépôt. Dans le cas du nickel par exemple la coumarine ou la thiourée peuvent être utilisées. Cependant ces additifs peuvent s'incorporer dans le revêtement, ce qui accroît la teneur en impuretés et peut modifier les propriétés du dépôt.

II.8.3.4. Tensioactifs

Les tensioactifs (ou agents de surface) sont formés par les molécules actives ayant à la fois les propriétés hydrophiles et lipophiles (amphiphiles), schématisées sur la figure II-13.

Leur tête polaire permet la solubilisation dans une phase aqueuse et la queue, constituée d'une chaîne composée de 4 à 30 atomes de carbone, a des propriétés hydrophobes. Cela permet une adsorption préférentielle en surface. Grâce à leur action sur la tension superficielle, ces substances influent sur le mouillage de la surface.

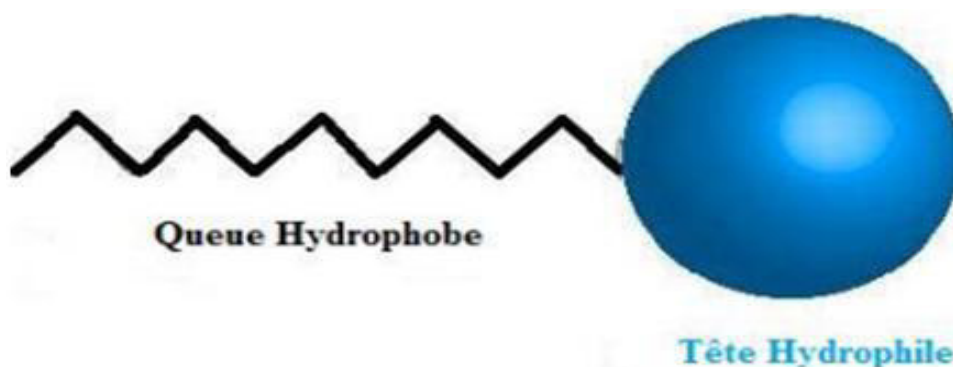


Figure II-13 : Représentation schématique d'un tensioactif.

II.8.3.5. Agents complexants

➤ Définition d'un complexe métallique

Un complexe métallique est caractéristique d'une association entre un ion métallique central sur lequel viennent se fixer par liaisons covalentes des molécules neutres (minérales ou organiques) ou des ions, appelés ligands. Le ligand est le site de fixation de la molécule ou de l'ion, dépendant d'un arrangement géométrique ou de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands.

➤ Antioxydants

Les additifs peuvent aussi être ajoutés comme agents antioxydants. Dans ce cas-là, ils agissent par complexation ou modifient le processus électrochimique au sein de l'électrolyte. Le mode d'action des antioxydants peut différer en fonction des molécules.

A la base, le terme « antioxydants » était utilisé pour désigner les substances chimiques qui empêchent les réactions avec l'oxygène. Ces propriétés des antioxydants ont été largement étudiées pour leur utilisation dans les procédés industriels afin de réduire par exemple la corrosion des métaux.

D'un point de vue chimique, un antioxydant est un composé réducteur qui va pouvoir réagir avec un oxydant pour le neutraliser. Ils peuvent aussi se complexer avec des espèces électroactives et avoir une action directe sur la stabilité d'un électrolyte.

Parmi les différents additifs rencontrés en traitements de surface, certains, cités précédemment, présentent des fonctions spécifiques : complexants, antioxydant, nivelants,

brillanteurs... Reste une catégorie non évoquée jusqu'à présent : les composés organiques naturels.

II.9. Utilisation de composés organiques naturels comme additifs

Plusieurs études ont été consacrées à l'ajout de matériaux organiques en tant qu'alternative durable pour améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité des matériaux composites.

L'utilisation d'extraits de plantes, comme un additifs naturels, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins...) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables. Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives européennes car écologiquement inacceptables[39].

Les extraits de substances naturelles, se sont considérés comme des agents complexant sans danger pour l'environnement en raison de leur biodégradabilité, de leur stabilité et de leur faible coût. Ils représentent donc un moyen de remplacement possible des agents complexant organiques actuellement utilisés.

Un de ces composés naturels est la fibre de cactus, qui était utilisée dans nombreuses recherches scientifiques depuis plusieurs décennies.

II.9.1. Données générales sur le Figuier de barbarie

II.9.1.1. Intérêts et utilisations

Le cactus Nopal est employé dans les domaines nutritionnels, de la santé et la cosmétiques sous différentes formes : thé, confiture, jus, et huile extraite de graines de figues de Barbarie. D'une part il est utilisé comme un remède pour les divers problèmes de santé dans différents pays : par exemple, dans la médecine traditionnelle subsaharienne, la fleur de cactus et les fruits sont donnés comme agents anti-ulcérogènes ou antidiarrhéiques. La plante du cactus est employée actuellement aux Etats-Unis et au Mexique à des fins industrielles sous forme de matière collante et antirouille dans les puits pétroliers. Elle est aussi utilisée

comme enduit pour débarrasser le sel des installations pétrolières implantées en mer (le sel facilite la formation de la rouille).

Le mucilage d'OFI (*Opuntia ficus-indica*) est considéré comme une source potentielle d'hydro-colloïdes industriels, des utilisations multiples ont été trouvées pour ce composant comme épaississant alimentaire, émulsifiant alimentaire, super-plastifiant naturel dans le mortier et comme produit alimentaire[40].

Les cladodes sont également valorisées dans l'industrie des cosmétiques. Elles sont utilisées comme additifs dans la fabrication de shampooing, lotions astringentes, crème, savon humectant, gel hydratants pour le visage, assouplissant de cheveux[41]. Elles sont aussi valorisées dans l'industrie chimique pour la préparation des adhésifs, du papier et du caoutchouc [42] et comme source de bioénergie et de biogaz. En outre, les jeunes cladodes ou "nopalitos" sont consommés comme légume dans certains pays d'Amérique du Sud, dont le Mexique[43]. Ces cladodes qui contiennent différentes molécules bioactives et fonctionnelles dont les flavonoïdes, sont particulièrement riches en fibres et minéraux[44].

II.9.1.2. Description de la plante

Le figuier de Barbarie *Opuntia ficus-indica* (OFI) (connu au Mexique sous le nom de Nopal) est un cactus originaire du Mexique introduit en Afrique du Nord au 17^{ème} siècle par les espagnols[45]

Le figuier de Barbarie est une plante arborescente robuste de (3 à 5 m) de hauteur(Figure II-14(a)), possède un tronc épais et ligneux et une organisation en articles aplatis, de forme elliptique ou ovoïdale de couleur vert-mat, ayant une longueur de (30 à 50 cm), une largeur de (15 à 30 cm) et une épaisseur de (1.5 à 3 cm) appelés cladodes ou raquettes (Figure II-14(b)). Les cladodes assurent la fonction chlorophyllienne et sont recouvertes d'une cuticule cireuse (la cutine) qui limite la transpiration et les protège contre les prédateurs.

Les feuilles sont de forme conique et ont quelques millimètres de long, éphémères, apparaissant sur les cladodes jeunes, à leur base, se trouvent les aréoles (environ 150 par cladodes) qui sont des bourgeons axillaires modifiés[46]. Les épines sont blanchâtres, sclérifiées, solidement implantées et longues de (1 à 2 cm). Les glochides sont de fines épines

de quelques millimètres de couleur brunâtre, se décrochent facilement, s'implantant solidement dans la peau[46].



Figure II-14 : Le figuier de barbarie : (a) la plante, (b) les cladodes.

II.9.1.3. Composition chimique de la figue de barbarie

Il est à signaler que les différentes parties d'*Opuntia ficus-indica* : Cladode, fruit, fleurs contiennent essentiellement une grande quantité d'eau et sont riches en minéraux tels que le calcium, magnésium, potassium, phosphore et cuivre (fig. II-15). Elles sont également une excellente source de protéines, y compris les acides aminés essentiels, en particulier la proline et la sérine[47].

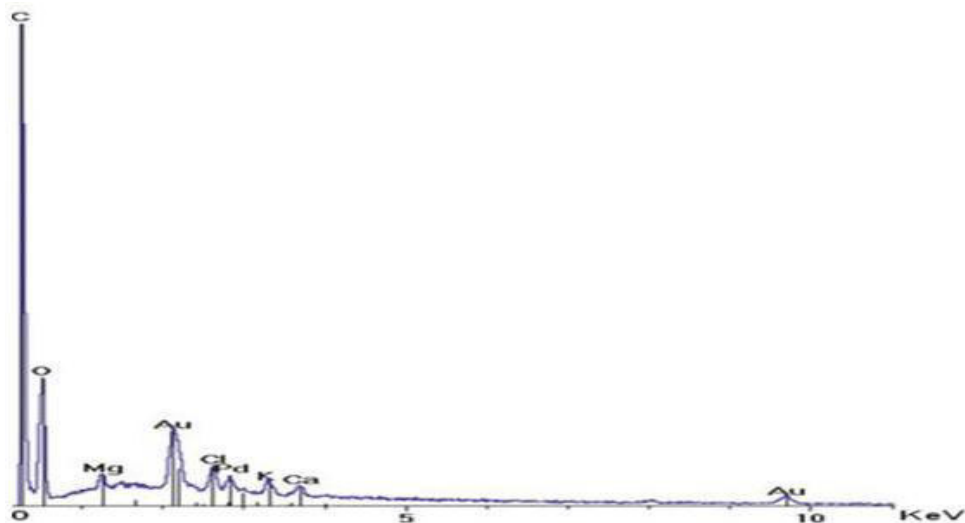


Figure II-15 : Spectre EDS obtenu pour les fibres de cactus [48]

II.9.1.4. Composition chimique des raquettes

Les raquettes du figuier de barbarie sont caractérisées par un déséquilibre nutritionnel bien qu'il soit une source d'énergie et d'eau. Les teneurs en eau des raquettes fraîches varient de 80 à 90 Les raquettes sont réputées être riches en minéraux essentiellement le calcium et les oxalates et en polymères des hydrates de carbone, connus sous le nom de mucilage, polysaccharides de structure chimique parfois très complexe retrouvés dans plusieurs plantes supérieures[49].

Tableau II-4: Composition chimique des raquettes d'Opuntia.

Caractéristique	Valeur en % de matière sèche
Cellulose	15
Amidon	12
Matières azotées totales	5-7
Matières grasses	2
Cendres	16-18
Oxalates	13
Calcium	2-4
Phosphore	0.2

➤ Les acides aminées

Au niveau de la raquette, le principal acide aminé détecté est la glutamine, suivie par la leucine, la lysine, la valine, l'arginine, la phénylalanine et l'isoleucine[50].

➤ Les composés phénoliques

Les polyphénols constituent une famille de molécules organiques largement distribuées dans le règne végétal. Comme leur nom l'indique, leurs structures chimiques sont caractérisées par la présence de plusieurs groupes phénoliques qui peuvent être associés à des groupements chimiques plus ou moins complexes, généralement de haut poids moléculaire. Ces composés sont généralement des sous-produits du métabolisme de la plante. Les parties de la plante de cactus sont riches en différents membres de la famille des composés

phénoliques tels que les flavonoïdes et les acides phénoliques. Certains polyphénols ne sont produits que par les raquettes de certaines variétés de cactus.

II.10. Conclusion

Pour conclure ce chapitre, la présence d'additifs organiques dans les bains d'électrodéposition a une influence sur l'élaboration des revêtements et est nécessaire à améliorer les performances physicochimiques des revêtements. Les recherches sur de nouveaux additifs dans le bain électrolytique sont d'un intérêt croissant tant de la part des industriels que des chercheurs. Dans ce contexte, nous sommes intéressés à chercher et proposer de nouveaux additifs ; moins chers, non polluants et plus performants. Dans ce travail nous avons étudié l'influence de la fibre de cladode comme un nouvel additif organique naturel sur l'électrodéposition des alliages Ni-Cr.

Références bibliographiques

1. Gamburg, Y.D. and G. Zangari, Theory and Practice of Metal Electrodeposition 2011: Springer Science & Business Media.
2. Mellor, B.G., Surface coatings for protection against wear 2006: Taylor & Francis US.
3. CHASSAING, E., Alliages électrodéposés. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, 2006(M1620).
4. Brenner, A., A. Brenner Electrodeposition of Alloys, Vol. II, 1963, Academic Press, New York.
5. Plieth, W., Electrochemistry for materials science 2008: Elsevier.
6. Puipe, J.-C. and F. Leaman, Theory and practice of pulse plating 1986: Amer Electroplaters Soc.
7. Milan, P. and S. Mordechay, Fundamentals of electrochemical deposition, 2006, John Wiley & Sons.
8. Paunovic, M., M. Schlesinger, and D.D. Snyder, Fundamental considerations. Modern Electroplating, 2010: p. 1-32.
9. Xue, Y.-J., et al., Tribological performance of Ni-CeO₂ composite coatings by electrodeposition. Surface and Coatings Technology, 2006. 200(20-21): p. 5677-5681.
10. Wang, S.-C. and W.-C.J. Wei, Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite. Materials Chemistry and Physics, 2003. 78(3): p. 574-580.
11. Zhou, Y.-B., G.-G. Zhao, and H.-J. Zhang, Fabrication and wear properties of co-deposited Ni-Cr nanocomposite coatings. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010. 20(1): p. 104-109.
12. Sen, R., et al., Effect of surfactant on the co-electrodeposition of the nano-sized ceria particle in the nickel matrix. Journal of alloys and compounds, 2010. 489(2): p. 650-658.
13. Benea, L., et al., Composite electrodeposition to obtain nanostructured coatings. Journal of The Electrochemical Society, 2001. 148(7): p. C461-C465.
14. Malfatti, C.d.F., et al., The surfactant addition effect in the elaboration of electrodeposited NiP-SiC composite coatings. Surface and Coatings Technology, 2007. 201(14): p. 6318-6324.

15. Lashmore, D., I. Weisshaus, and I. Nahariyah, *Electrodeposition of Nickel--Chromium Alloys. Mechanical Properties, Performance, and Failure Modes of Coatings*, 1984. 37: p. 39.
16. Safonov, V., et al., *Corrosion–Electrochemical Behavior of Chromium Deposits Obtained from Sulfuric Acid Solutions Containing Oxalates*. *Russian journal of electrochemistry*, 2001. 37(2): p. 127-134.
17. Murry, G., *Aide-mémoire de métallurgie-2e éd.: Métaux-Alliages-Propriétés*2010: Dunod.
18. Durut, F., *Recherche des mecanismes microstructuraux qui regissent les proprietes macroscopiques de depots de chrome: influence des parametres d'elaboration*, 1999, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
19. Ahmad, Z., *Principles of corrosion engineering and corrosion control*2006: Elsevier.
20. Huang, C.A., C.K. Lin, and C.Y. Chen, *Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr–Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath*. *Surface and Coatings Technology*, 2009. 203(24): p. 3686-3691.
21. Etminanfar, M. and M.H. Sohi, *Corrosion resistance of multilayer coatings of nanolayered Cr/Ni electrodeposited from Cr (III)–Ni (II) bath*. *Thin Solid Films*, 2012. 520(16): p. 5322-5327.
22. Survilienè, S., et al., *The use of XPS for study of the surface layers of CrNi alloys electrodeposited from the Cr (III)+ Ni (II) bath*. *Applied Surface Science*, 2012. 258(24): p. 9902-9906.
23. Aghdam, A.S., S. Allahkaram, and S. Mahdavi, *Corrosion and tribological behavior of Ni–Cr alloy coatings electrodeposited on low carbon steel in Cr (III)–Ni (II) bath*. *Surface and Coatings Technology*, 2015. 281: p. 144-149.
24. Zhang, H., et al., *Corrosion behavior and microstructure of electrodeposited nano-layered Ni–Cr coatings*. *Thin Solid Films*, 2015. 595: p. 36-40.
25. Bieleman, J., *Additives for coatings*2008: John Wiley & Sons.
26. Franklin, T.C., et al., *A comparison of the effects of ion pairing and blocking additives on electrodeposition of zinc and cadmium*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997. 144(9): p. 3064-3066.
27. Oniciu, L. and L. Mureşan, *Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991. 21(7): p. 565-574.

28. Lacourcelle, L., *Traité de galvanotechnique* 1996: Galva-Conseils édition.
29. Osaka, T., et al., Effects of saccharin and thiourea on sulfur inclusion and coercivity of electroplated soft magnetic CoNiFe film. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999. 146(9): p. 3295-3299.
30. Cooper, E.I., et al., Recent developments in high-moment electroplated materials for recording heads. *IBM Journal of Research and Development*, 2005. 49(1): p. 103-126.
31. Bonou, L., et al., Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 2002. 47(26): p. 4139-4148.
32. Tabakovic, I., et al., Organic additives in the electrochemical preparation of soft magnetic CoNiFe films. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000. 147(1): p. 219-226.
33. Popov, B.N., K.M. Yin, and R.E. White, Galvanostatic Pulse and Pulse Reverse Plating of Nickel-Iron Alloys from Electrolytes Containing Organic Compounds on a Rotating Disk Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993. 140(5): p. 1321-1330.
34. Tabakovic, I., et al., Stress evolution in $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x = 0.33-0.87$) electrodeposited films. *Electrochimica Acta*, 2010. 55(28): p. 9035-9041.
35. Bieleman, J., *Additives for coatings*. Vol. 4. 2000: Wiley Online Library.
36. Franklin, T., Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes. *Surface and Coatings Technology*, 1987. 30(4): p. 415-428.
37. Franklin, T.C., Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes. *Plat Surf Finish*, 1994. 81(4): p. 62-67.
38. Watanabe, T., *Nano-plating: microstructure control theory of plated film and data base of plated film microstructure* 2004: Elsevier.
39. Raja, P.B. and M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review. *Materials letters*, 2008. 62(1): p. 113-116.
40. Felkai-Haddache, L., et al., Microwave optimization of mucilage extraction from *Opuntia ficus indica* Cladodes. *International journal of biological macromolecules*, 2016. 84: p. 24-30.
41. Barbera, G.B., et al., History, economic and agro-ecological importance. *Agro-ecology cultivation and uses of cactus pear*, 1995, FAO, Roma (Italia).

42. Trachtenberg, S. and A. Mayer, Mucilage cells, calcium oxalate crystals and soluble calcium in *Opuntia ficus-indica*. *Annals of Botany*, 1982. 50(4): p. 549-557.
43. Sáenz, C. Cactus pear fruits and cladodes: A source of functional components for foods. in IV International Congress on Cactus Pear and Cochineal 581. 2000.
44. Ayadi, M., et al., Cladodes from *Opuntia ficus indica* as a source of dietary fiber: Effect on dough characteristics and cake making. *Industrial Crops and Products*, 2009. 30(1): p. 40-47.
45. Malainine, M., et al., Structure et morphologie des raquettes et des épines du figuier de barbarie. *Phys. Chem. News*, 2001. 4: p. 126-13.
46. Neffar, S., Etude de l'effet de l'âge des plantations de figuier de Barbarie (*Opuntia ficus indica* L. Miller) sur la variation des ressources naturelles (sol et végétation) des steppes algériennes de l'Est. Cas de Souk Ahras et Tébessa. Cas de Souk Ahras et Tébessa, 2012.
47. Habibi, Y., Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de barbarie. Les polysaccharides pariétaux: caractérisation et modification chimique, 2004, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
48. Mannai, F., et al., Alkaline delignification of Cactus fibres for pulp and papermaking applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018. 26(2): p. 798-806.
49. El Kossori, R.L., et al., Composition of pulp, skin and seeds of prickly pears fruit (*Opuntia ficus indica* sp.). *Plant Foods for Human Nutrition*, 1998. 52(3): p. 263-270.
50. Nassar, A., Chemical composition and functional properties of prickly pear (*Opuntia ficus indica*) seeds flour and protein concentrate. *World Journal of Dairy & Food Sciences*, 2008. 3(1): p. 11-16.

CHAPITRE III

***TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET
MODES OPERATOIRES***

Chapitre III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MODES OPERATOIRES

Nous exposerons dans cette partie la description des différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de ce travail de thèse, ainsi que l'appareillage utilisé et les modes opératoires adoptés.

III.1. Techniques expérimentales

III.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans un échantillon. La comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux de références répertoriés dans les bases de données (dans ce travail nous avons utilisé le fichier ASTM (American Society of Testing Materials)) ou dans la littérature permet de confirmer ou d'infirmer la formation de telle ou telle phase.

Un diffractogramme est constitué d'un ensemble de raies. Chaque raie correspond à une famille unique de plans réticulaires (hkl) et à un angle d'incidence θ vérifiant la loi de Bragg. La lecture minutieuse d'un diffractogramme permet de remonter à plusieurs caractéristiques du matériau. Nous présentons ci-après les points importants à extraire d'un diagramme de DRX:

- **La position** : la position des raies permet l'identification des phases cristallines et le calcul des paramètres de mailles.
- **La forme** : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents (cristallites) et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **L'intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée en utilisant un diffractomètre de type BRUKERSiemens (modèle D8 Advance), au ceint du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra. Ce diffractomètre est caractérisé par des rayons X qui ont été produit à partir d'une source de radiation Cu $K\alpha$ ayant une longueur d'onde $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante avec 2θ entre 10° et 90° et balayé par un pas de $0,03^\circ$ avec un temps de

comptage de 1s. Le logiciel utilisé pour l'indexation des différentes raies est l'X'Pert HighScore. Les paramètres expérimentaux sont déterminés par la condition de Bragg :

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

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

θ : angle de diffraction.

$d_{(hkl)}$: distance interréticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

n : nombre entier.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la Figure III-1.

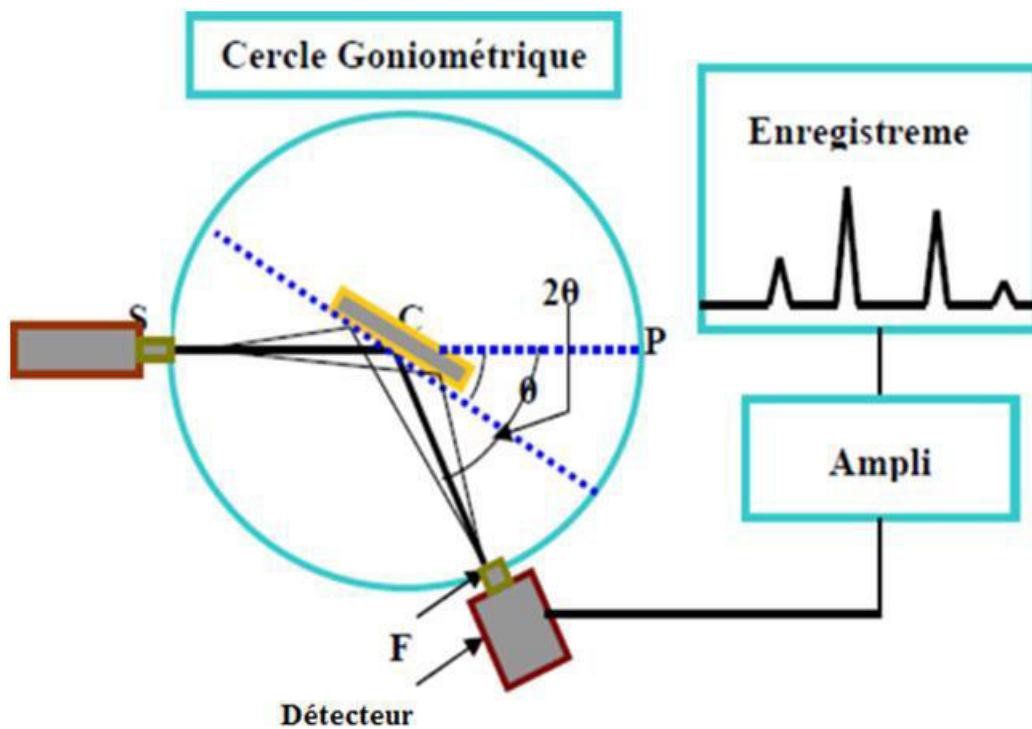


Figure III-1 : Schéma d'un diffractomètre à compteur

L'estimation de la taille moyenne des cristallites est effectuée à l'aide de la relation de Scherrer[1]:

$$D = k \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Dans ce cas, le pic de diffraction le plus intense est pris en considération pour le calcul de la taille des cristallites.

Avec :

D : la taille moyenne des cristallites

λ : longueur d'onde des rayons X

β : la largeur à mi-hauteur

K_F : facteur de forme ($K= 0.9$ pour les cristallites isotropes ou quasi-isotropes)[2]

θ_a : angle de diffraction en radian (position du pic considéré)

III.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) ou SEM (Scanning Electron Microscopy) en anglais est une technique d'observation de la topographie ou du relief des surfaces avec une résolution importante (quelques nanomètres dans les meilleures conditions). Elle est basée sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Le principe de la microscopie électronique à balayage (**MEB**) consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point et ligne par ligne la surface de l'échantillon. Un microscope électronique à balayage (**MEB**) est constitué essentiellement (Fig III-2)[3] :

- D'une source d'électrons
- D'une colonne maintenue sous vide secondaire
- D'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs
- D'un porte objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions
- D'un détecteur qui permet d'analyser le signal émis par l'échantillon

Les images obtenues en microscopie électronique à balayage sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés). Différents contrastes peuvent être observés, apportant des informations très variées sur l'échantillon, essentiellement sur son relief (contraste topographique résultant de l'émission des électrons secondaires), mais aussi sur la répartition des phases en présence (contraste de numéro atomique dit souvent contraste chimique à l'aide des électrons rétrodiffusés).

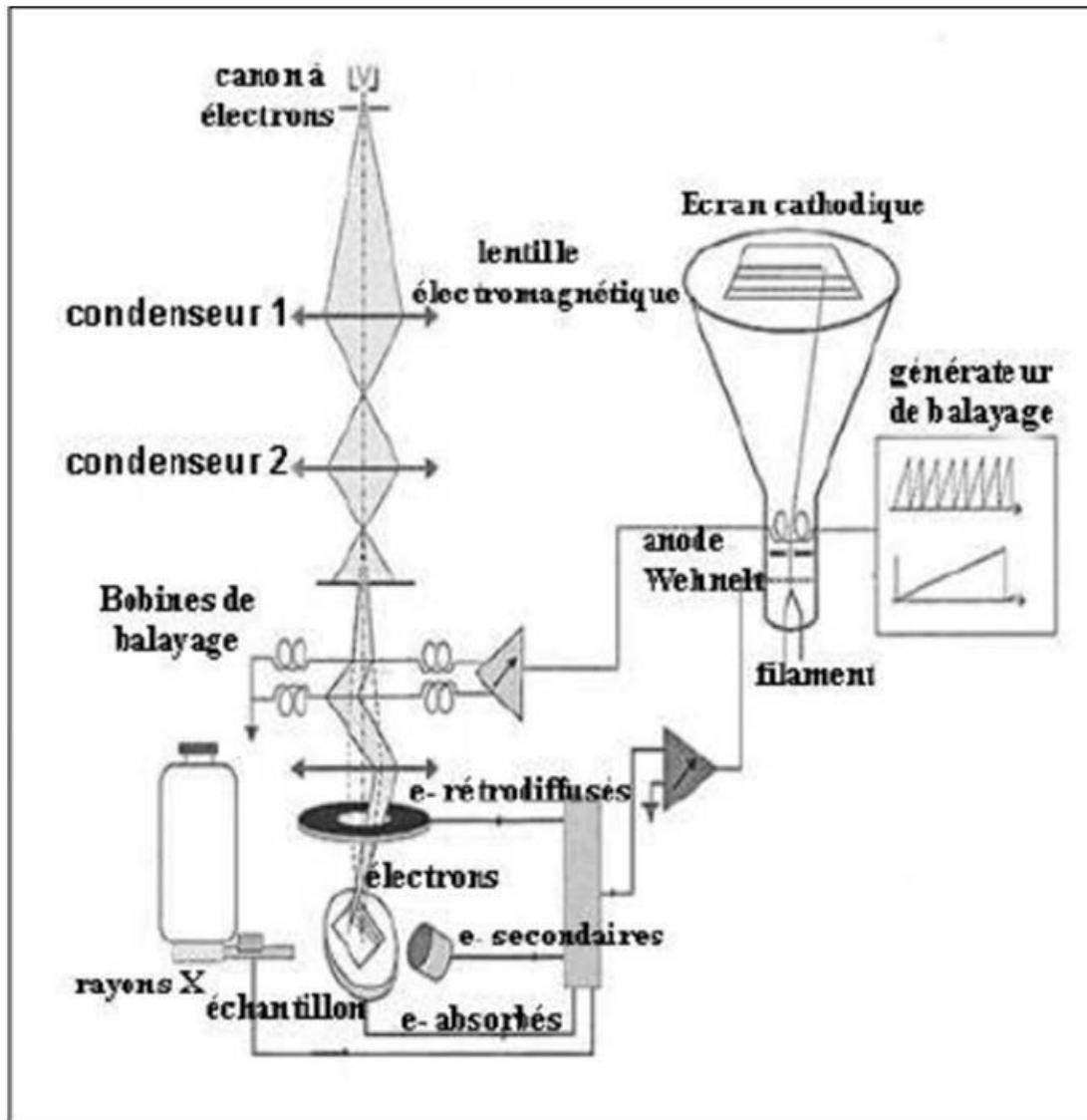


Figure III-2 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

La microanalyse X : l'analyse élémentaire de l'échantillon à partir de ses émissions de rayon X caractéristiques constitue une des méthodes d'analyse quantitatives associées au MEB.

Nous avons utilisé durant notre travail un microscope électronique à balayage (MEB) à l'université de Bejaia de type EDAX QUANTA200 couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permettant une analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon.



Figure III-3 : Microscopie électronique à balayage de type EDAX QUANTA200.

III.1.3. Dureté

La dureté d'un matériau est l'une des propriétés mécaniques les plus souvent mesurées. Par définition, la dureté d'un corps est généralement définie comme étant la résistance mécanique qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur, l'indenteur ou pénétrateur. Il existe de nombreuses techniques de mesure de la dureté utilisant différentes géométries d'indenteurs selon la nature du matériau testé. Pour les métaux ou les céramiques, et plus particulièrement dans le cas de films minces, les indenteurs les plus couramment utilisés sont des pyramides à base carrée ou losange (indenteurs de type Vickers, Knoop) ou triangulaire équilatérale (indenteurs de type Berkovitch). Ces géométries présentent l'avantage de pouvoir être obtenues avec une très bonne précision.

Les forces appliquées à l'indenteur définissent différents domaines de mesure. On parle de macrodureté pour les charges supérieures à 10 newtons ; le domaine le plus utilisé pour tester les revêtements est celui de la microdureté (0,01 à 10 newtons).

Les mesures de dureté pour les différents revêtements ont été effectuées à l'aide d'une machine de mesure de microdureté de type Wolpert Wilson Instruments, model : 402MVD appartenant au département de physique de l'université de Biskra. La méthode utilisée est celle de Vickers qui est l'une des plus précises méthodes pour la détermination de la microdureté des couches minces. La valeur de la microdureté d'un revêtement est obtenue en prenant la moyenne de cinq mesures au minimum.

III.1.4. Étude de la corrosion

Afin d'étudier le comportement vis-à-vis de la corrosion des échantillons élaborés, deux techniques de caractérisations ont été utilisées dans ce travail, la représentation de Tafel des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

III.1.4.1. Courbes de polarisation : représentation de TAFEL

Cette technique consiste à polariser un échantillon immergé dans un électrolyte depuis les potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques. Une variation régulière du potentiel est appliquée, puis le courant correspondant est mesuré. La loi de Tafel établit une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré :

$$E = a + b \log I$$

a et b sont des paramètres caractéristiques de la réaction et de la nature des électrodes.

Cette relation s'applique dans les domaines anodique et cathodique et l'intersection des deux droites correspondantes permet de déterminer le potentiel de corrosion E_{corr} et le courant de corrosion i_{corr} . (Figure III-4). Le potentiel E_{corr} décrit la tendance d'un matériau à se corroder : plus sa valeur est négative, plus le métal aura tendance à se corroder. Le courant de corrosion i_{corr} , quant à lui, est lié à la vitesse de corrosion du métal immergé.

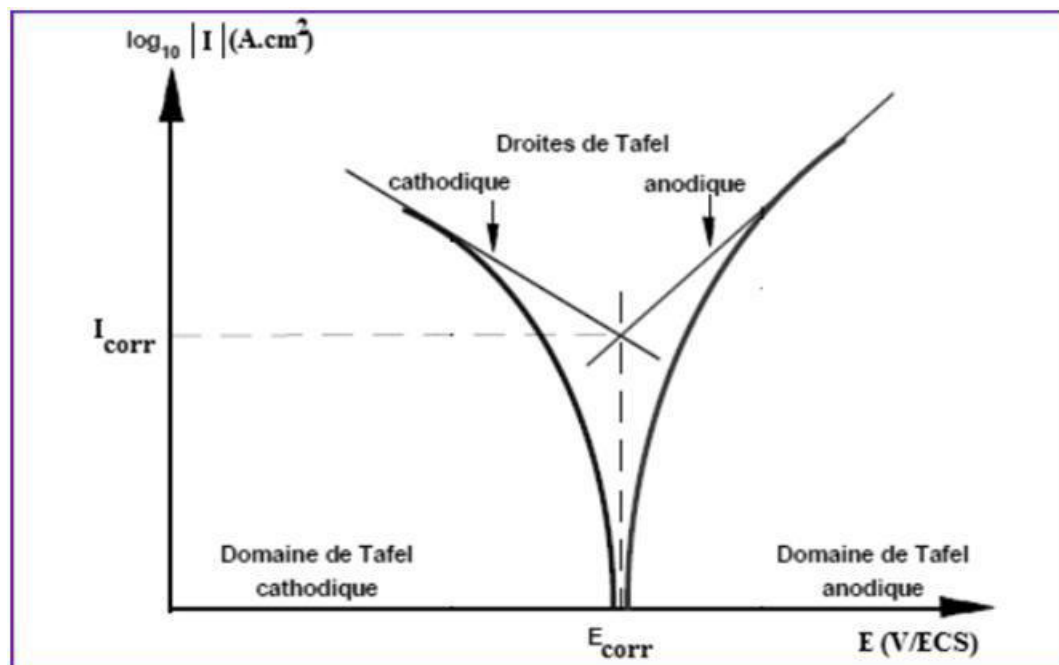


Figure III-4 : représentation schématique d'une courbe intensité-potentiel et des droites de Tafel.

- **Equation de Stern et Geary**

En 1957, Stern et Geary ont démontré que la résistance de polarisation est reliée au courant de corrosion par la relation suivante :

$$R_p = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303 (\beta_a + |\beta_c|) i_{corr}}$$

La résistance de polarisation est déterminée en évaluant la tangente de la courbe de polarisation à $i=0$ au voisinage du potentiel de corrosion. L'évaluation du courant de corrosion avec cette équation nécessite toutefois la détermination des pentes de Tafel (β_a et β_c) au préalable.

Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un VoltaLab (Potentiostat/Galvanostat) PGZ Model 402. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel voltamaster 4.

III.1.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance est l'une des plus puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie des matériaux et des sciences des matériaux. C'est une méthode de caractérisation très précise du comportement électrique; elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charges au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode-solution qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Dans le domaine de la corrosion l'impédance électrochimique présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination de la vitesse de corrosion (d'après les valeurs de la résistance de transfert de charge et la résistance de polarisation) même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. L'impédance permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration ...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

a) Principe de la méthode

La méthode d'impédance consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif, sinusoïdal de faible amplitude (quelques millivolts) et à étudier la façon dont le système électrochimique y répond à cette perturbation dans l'état stationnaire[4]. L'impédancemétrie sert à étudier:

- 1) Les réactions électrochimiques qualitativement (déduire les étapes des réactions électrochimiques: transfert de charge, diffusion) et quantitativement (coefficient de transfert de charge, coefficient de diffusion).
- 2) Les difficultés que présente un système vis-à-vis du passage d'un courant électrique ou ionique (l'impédance).

Le signal d'entrée est donné par: $e = E \sin(\omega t)$ et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme: $i = I \sin(\omega t + \varphi)$.

Où:

φ : angle de phase.

ω : la pulsation, elle est égale au produit par 2π de la fréquence conventionnelle en Hertz ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de l'entrée et celui de la sortie transformée dans le plan de Laplace[4], définit la fonction de transfert qui est l'impédance: $Z = \frac{e}{i}$

Cette dernière est une grandeur complexe qui peut être représentée dans le plan par ses deux composantes, imaginaire $-Z_i$ en fonction de réelle Z_r , paramétrées en ($\omega = 2\pi f$) où f désigne la fréquence en Hz [5]. Cette impédance est donnée par : $Z = Z_r - i Z_i$

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur, donné par: $|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2}$

L'angle (déphasage) entre l'axe des (X) et le vecteur, définit la phase (θ) qui est donner par: $\text{tg } \theta = \frac{Z_i}{Z_r}$

Comme il est montré sur la figure III-5, une tension sinusoïdale de faible amplitude (e) écrite sous la forme: $E(t) = \Delta E \sin \omega t$, est superposée à la tension de polarisation contenue E_s . Par suit, un courant sinusoïdale d'amplitude, le courant (i) qui est écrit sous la forme:

$I(t) = \Delta I \sin(\omega t - \varphi)$. Se trouve superposé au courant contenu I_s . La mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe de polarisation permet une caractérisation complète de l'interface et rend possible la comparaison avec un modèle.

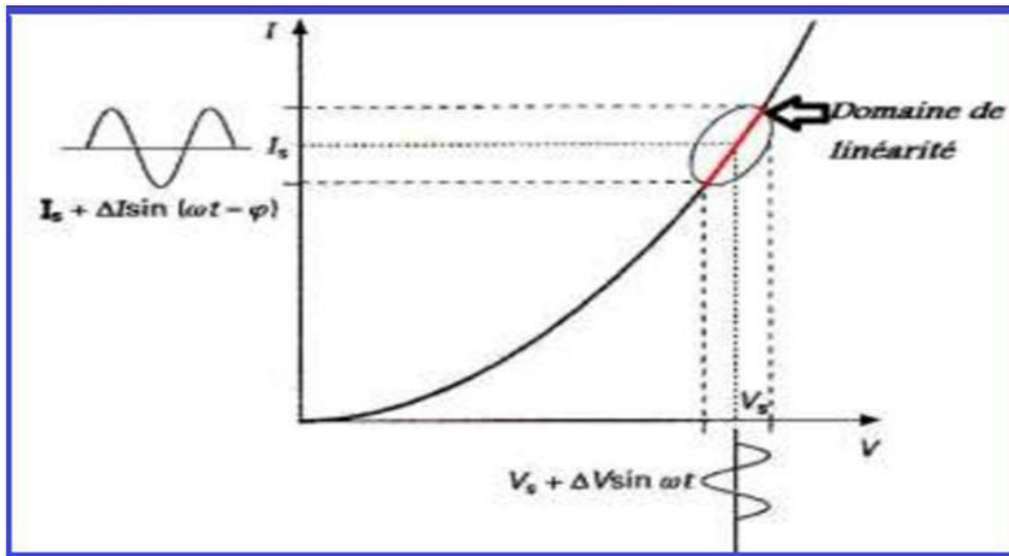


Figure III-5 : Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement[6].

b) Représentations graphiques

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique.

- La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_i(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z_r(\omega)$ pour les différentes fréquences.
- La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase (θ) de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

c) Circuits équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique passif (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R , capacité C , inductance

L) associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps. L'ajustement des données expérimentales a été effectué grâce au logiciel Zview et EC lab, ce logiciel permet de déterminer les paramètres des différents éléments constituant le circuit utilisé qui ajustent au mieux la courbe expérimentale. Des composants spécifiques aux processus électrochimiques ont été développés dans le but de faciliter l'ajustement des spectres. Par exemple, l'impédance de Warburg (W) décrit les phénomènes de diffusion. L'élément de phase constant (CPE) a été introduit pour prendre en compte la non-idéalité des capacités[7]. Il faut préciser que plusieurs représentations existent dans la littérature pour décrire l'impédance d'un CPE.

d) Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques

Le circuit de la figure III-6 comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_d et de la résistance de transfert de charge R_t .

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée[8]. Elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge R_t , en série avec des résistances de concentration.

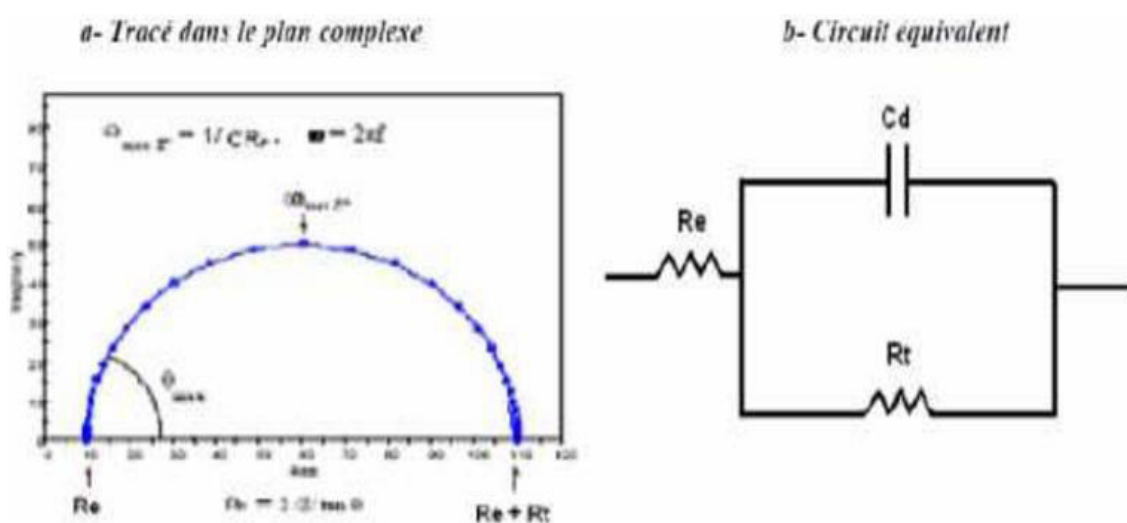


Figure III-6 : Circuit équivalent (b) et tracé dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique[9].

- **Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie**

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite le processus à la surface de l'électrode, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure III-7). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t .

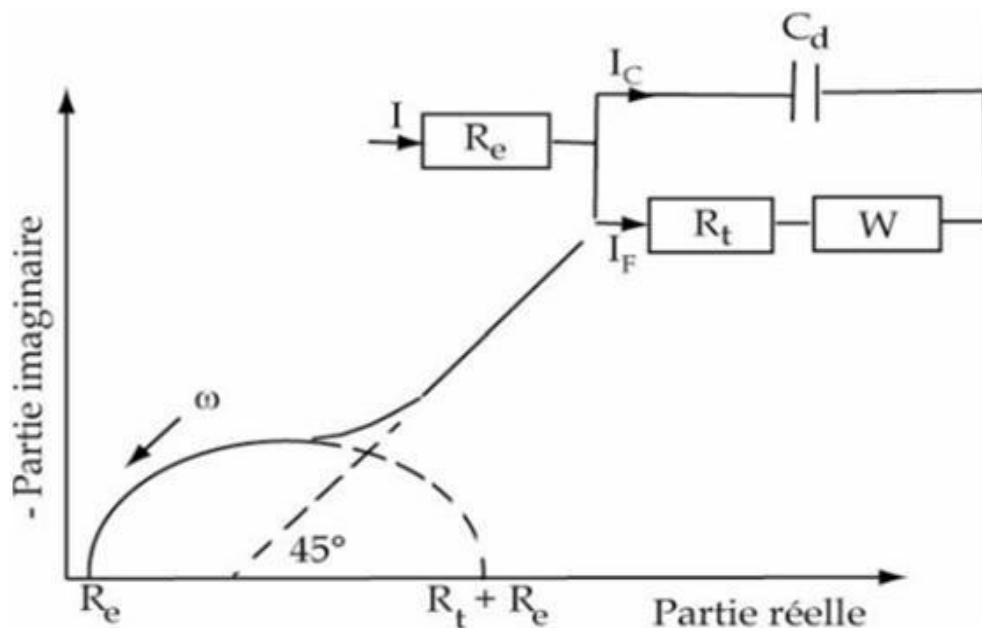


Figure III-7: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent[10]

L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée ZD [11]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche.

Dans l'ensemble de l'étude, les mesures d'impédance ont été effectuées dans la gamme de fréquence 10 kHz - 50 mHz avec une amplitude de perturbation de 10 mV. Pour tracer les courbes, traiter et analyser les mesures électrochimiques, tous les résultats sont transférés du

logiciel Volta Master 4 à ORIGINE 6.0 (logiciel de traitement et d'analyse de données scientifiques).

III.1.5. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

La caractérisation par spectrométrie infrarouge (IR) a été réalisée sur un spectrophotomètre de marque shima D Z4 (FTIR-8400S). Les fibres ont été broyées avec du KBr à la même proportion (échantillon : KBr = 0.002 g : 0.2 g) et ensuite pressées (567 Kbar) sous forme de pastille. Les spectres infrarouges ont été réalisés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

III.2. Procédures et modes expérimentaux

On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos dépôts : les différents produits chimiques et le bain d'électrolyse.

III.2.1. Dispositif expérimental

Les revêtements d'alliage Ni- Cr ont été réalisés à l'aide d'un même dispositif classique à trois électrodes dont le schéma de principe est représenté sur la figure III-8. Ce dispositif est constitué d'un bécher de 250 ml contenant un électrolyte (dont nous donnerons la composition plus loin) dans lequel plongent les électrodes, deux d'entre elles constituent les anodes qui sont des plaques rectangulaires de nickel pure (99%) dans notre cas, et la troisième constitue la cathode qui est le cuivre. Cette dernière est le lieu de la réduction des ions métalliques et donc de la formation du dépôt de Ni- Cr.

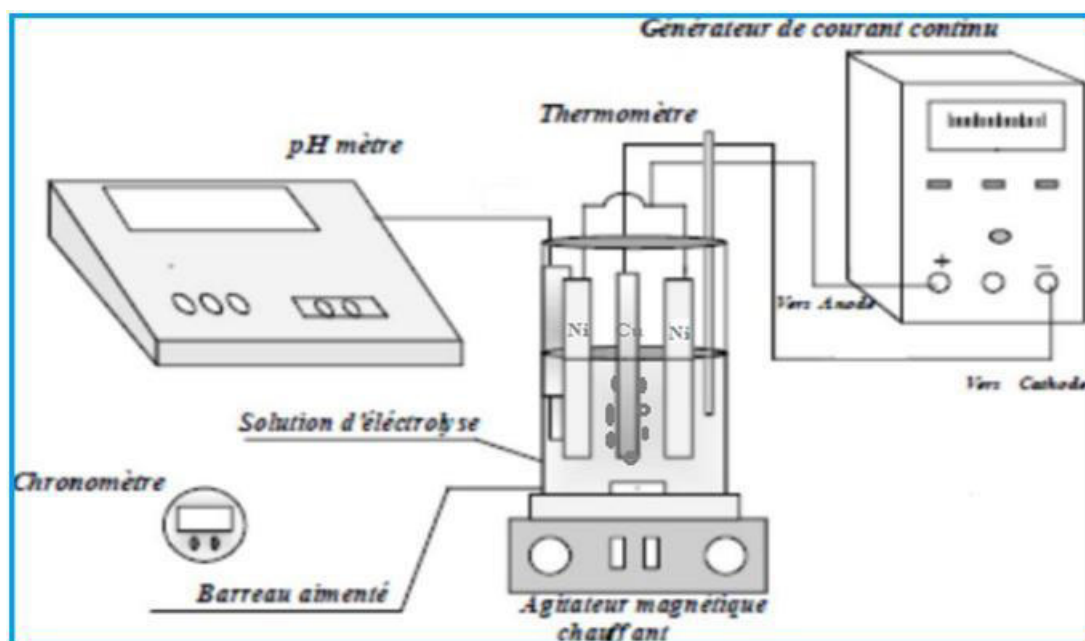


Figure III-8 : Schéma dispositif de montage d'électrodéposition.

III.2.2. Produits chimiques

Dans toute notre étude nous avons utilisé les produits chimiques commerciaux suivants pour l'électrodéposition de Ni-Cr :

Sulfate de nickel hexahydraté ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Panreac
Sulfate de chrome hexahydraté ($\text{Cr}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	BIOCHEM
Citrate de sodium dihydraté ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	BIOCHEM
Carbonate de sodium (Na_2CO_3)	Panreac
Acide borique (H_3BO_3)	Vwr chemicals
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Panreac
Acide chlorhydrique (HCl)	Cheminova
Acide nitrique (HNO_3)	Cheminova
Chlorure de sodium (NaCl)	Panreac
Acéton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	

III.2.3. Électrodes

a. Anodes

Afin de garantir l'enrichissement des bains électrolytiques par les ions de nickel, nous avons utilisé des plaques rectangulaires de nickel (99.99%).

b. Cathode

L'électrodéposition est réalisée sur des fils de cuivre sous forme cylindrique de 2.5 mm de diamètre présentant une composition massique de 99.99 % en Cu, qui nous a été livré par l'entreprise national des câbles- Biskra (ENICAB).

III.2.4. Bain d'électrodéposition

Nous avons élaboré des dépôts de Ni-Cr par la technique électrolytique de déposition, en utilisant un régime continue et le volume des solutions étudiées est de 250 mL.

Le sulfate de sodium est utilisé pour améliorer la conductivité de la solution et s'affranchir de la migration des espèces électroactives élevées (la migration étant assurée principalement par les ions de l'électrolyte support en excès), de plus l'acide borique est ajouté à la solution en tant que tampon de pH qui maintient une caractéristique d'activité des ions d'hydrogène constant, correspondant à un pH de 4.

Le bain d'électrodéposition est, dans tous les cas, composé comme suit :

Tableau III.1 : Compositions chimiques des bains électrolytiques utilisées.

Composition	Formule chimique	Fonction	Concentration (g/l)
sulfate de nickel	NiSO ₄ 6H ₂ O	Source de nickel (Ni ⁺²)	26
Sulfate de chrome	Cr ₂ SO ₄ 6H ₂ O	Source de chrome (Cr ⁺³)	45
acide borique	H ₃ BO ₃	Agent tampon	18
Tri citrate sodium	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ 2H ₂ O	Agent complexant	80
sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Electrolyte support	14

III.2.5. Préparation des échantillons

La préparation du substrat joue un rôle fondamental sur l'adhérence du revêtement qui conditionne la tenue en service des pièces. Cette gamme est la suivante :

a. Dégraissage électrolytique

Solution alcaline à base de Carbonate de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxyde de sodium (NaOH), pendant 3 minutes sous une densité de courant de 2 A/dm^2 et à une température d'environ 25°C , puis rinçage à l'eau bi- distillée et l'acétone.

b. Décapage chimique

Immersion dans une solution aqueuse contenant l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique HNO_3 pendant 30 secondes puis rinçage à l'eau bi- distillée et l'acétone.

Le but essentiel de cette opération est d'éliminer tous les corps étrangers (solides ou liquides) de la surface du substrat.

Une fois dégraissés et décapés, les échantillons sont suivis d'un rinçage avec l'eau distillé et l'acétone pour éviter le reste des oxydes adhérents sur le substrat.

III.2.6. Conditions d'élaboration

Les couches de Ni-Cr ont été élaborées avec une agitation magnétique du bain d'électrodeposition. Le pH est maintenu à entre 4 et 5 par la présence d'acide borique qui stabilise la concentration en hydrogène. Les conditions d'élaboration sont précisées dans le tableau III.2. Le pH des différentes solutions est ajusté le cas échéant à l'aide de soude ou d'acide chlorhydrique.

Tableau III.2 : Conditions opératoires utilisées pour l'électrolyte étudié

pH	4 - 5
Température de travail	$30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ – solution aérée
Temps	1h
Agitation	Barreau aimanté

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes étapes expérimentales pour l'élaboration électrolytique des dépôts métalliques Ni-Cr.

Les caractérisations de ces derniers peut s'effectuer par de nombreuses techniques d'analyse (morphologique, structurale, mécanique et électrochimique) utilisées pour but de trouver les conditions optimales qui satisfont à cet objectif.

Références bibliographiques

1. Atkins, M.P.W. and M.J. De Paula, *Chimie physique* 2013: De Boeck Supérieur.
2. Mishra, R. and R. Balasubramaniam, Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel. *Corrosion Science*, 2004. 46(12): p. 3019-3029.
3. Mafouana, R.R., *Elaboration des matériaux à bande interdite photonique*, 2006, Strasbourg 1.
4. Bard, A.J., L.R. Faulkner, and J.L. Brisset, *Electrochimie: principes, méthodes et applications* 1983: Masson.
5. Potember, R.S., et al., Conducting organics and polymers for electronic and optical devices. *Polymer*, 1987. 28(4): p. 574-580.
6. Aldykewicz, A., H. Isaacs, and A. Davenport, The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum- copper alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995. 142(10): p. 3342-3350.
7. Leveque, A. and P. Maestro, *Terres rares* 2005: Ed. Techniques Ingénieur.
8. Dabalà, M., et al., Cerium-based conversion layers on aluminum alloys. *Applied Surface Science*, 2001. 172(3-4): p. 312-322.
9. Mansfeld, F., V. Wang, and H. Shih, Development of “stainless aluminum”. *Journal of The Electrochemical Society*, 1991. 138(12): p. L74-L75.
10. Decroly, A. and J.-P. Petitjean, Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys. *Surface & coatings technology*, 2005. 194(1): p. 1-9.
11. Lorenz, W. and G. Staikov, 2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization—an atomistic view by in situ STM. *Surface science*, 1995. 335: p. 32-43.

CHAPITRE IV

RESULTATS & DISCUSSIONS

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition et les différents paramètres d'élaboration (bain d'électrodéposition, pH, température, densité de courant appliquée et agitation) peuvent influencer sur l'électrodéposition des revêtements dans le chapitre II, et les différentes méthodes et techniques utilisées dans l'élaboration et la caractérisation des dépôts dans le chapitre précédent. Cette partie sera donc consacrée à l'interprétation des résultats obtenus. L'objectif principal de ce chapitre est de mieux comprendre l'influence des différents paramètres tels que la densité de courant, l'étude et l'addition d'un additif organique naturel (*Opuntia ficus indica*) dans le bain d'électrodéposition sur les différentes propriétés des dépôts ainsi élaborés.

Ce chapitre se compose donc de trois parties. L'étude de l'influence de la densité de courant sur les propriétés des dépôts Nickel-Chrome fait l'objet de la première partie. Alors que la deuxième partie est consacré à l'étude du *Opuntia ficus indica*. Quant à la troisième partie, nous avons étudié l'effet de l'addition d'additif organique naturel dans le bain d'électrodéposition et la variation de sa concentration sur le comportement morphologique, structural, mécanique et électrochimique des dépôts de Ni-Cr ainsi élaborés.

IV.1. Effets de la densité de courant

Pour étudier l'effet de la densité de courant sur les propriétés des dépôts Ni-Cr, nous sommes dans l'obligation de varier la densité de courant de 1 à 8 A/dm².

IV.1.1. L'adhérence

La mesure de la qualité d'adhérence des couches électrodéposés a été effectuée par la méthode du choc thermique (chauffage du dépôt jusqu'à 250 °C pendant 30 minutes, puis une trempe rapide dans l'eau à température ambiante). Ces tests de choc thermique pour différentes couches nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bon adhérence. Cette meilleure performance d'adhésion est indispensable pour tout genre de dépôt car, un dépôt n'est donc bon et durable que si son adhérence au substrat est meilleure.

IV.1.2 Caractérisation structurale et morphologique

IV.1.2.1. Caractérisation morphologique couplée à l'analyse EDS

La morphologie des revêtements électrolytique Ni-Cr préparés à différentes densités de courant est représentée sur la (Fig IV-1). Tous les revêtements obtenus sont homogènes et recouvrent toute la surface de l'électrode. Les dépôts montrent une morphologie de surface nodulaire avec des microfissures. Les fissures augmentent en augmentant la densité de courant, la raison principale acceptée pour ces fissures est la réduction de la contrainte interne du revêtement qui apparaît au cours du processus de l'électrodéposition. Tandis que la fissuration peut réduire la contrainte résiduelle des revêtements[1]. Une forte évolution de l'hydrogène à des densités de courant élevées peut également augmenter la fissuration [2-4]. Pour cette raison, des fissures plus larges sont observées dans les revêtements déposés à ($j > 3\text{A}/\text{dm}^2$). D'autre part, une augmentation de la densité de microfissures peut être due à l'adsorption de composés d'hydroxyde de chrome sur la surface du revêtement [5, 6].

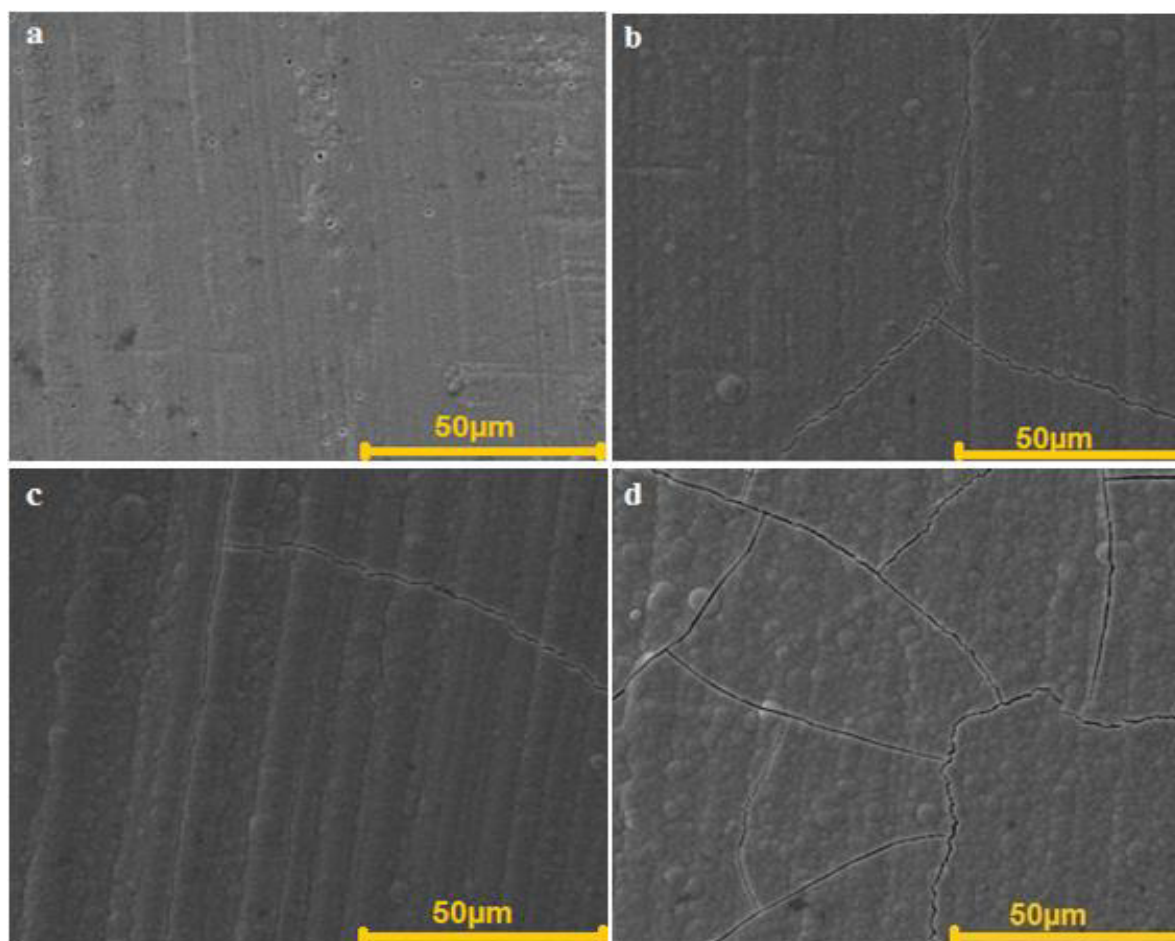


Figure IV-1: Morphologie des dépôts (Ni-Cr) obtenues pour différentes densités de courants :
a = 1, b = 3, c = 5 et d = 8 A/dm².

Alors, d'après l'analyse élémentaire chimique réalisée par EDS (Fig. IV-2) il est bien évident que la teneur en chrome est plus faible par rapport à la teneur en nickel dans le dépôt composite Ni-Cr, cette constatation est due aux conditions initiales et la densité de courant appliquée qui est favorable pour la déposition de nickel, ceci est en accord avec la littérature[7].

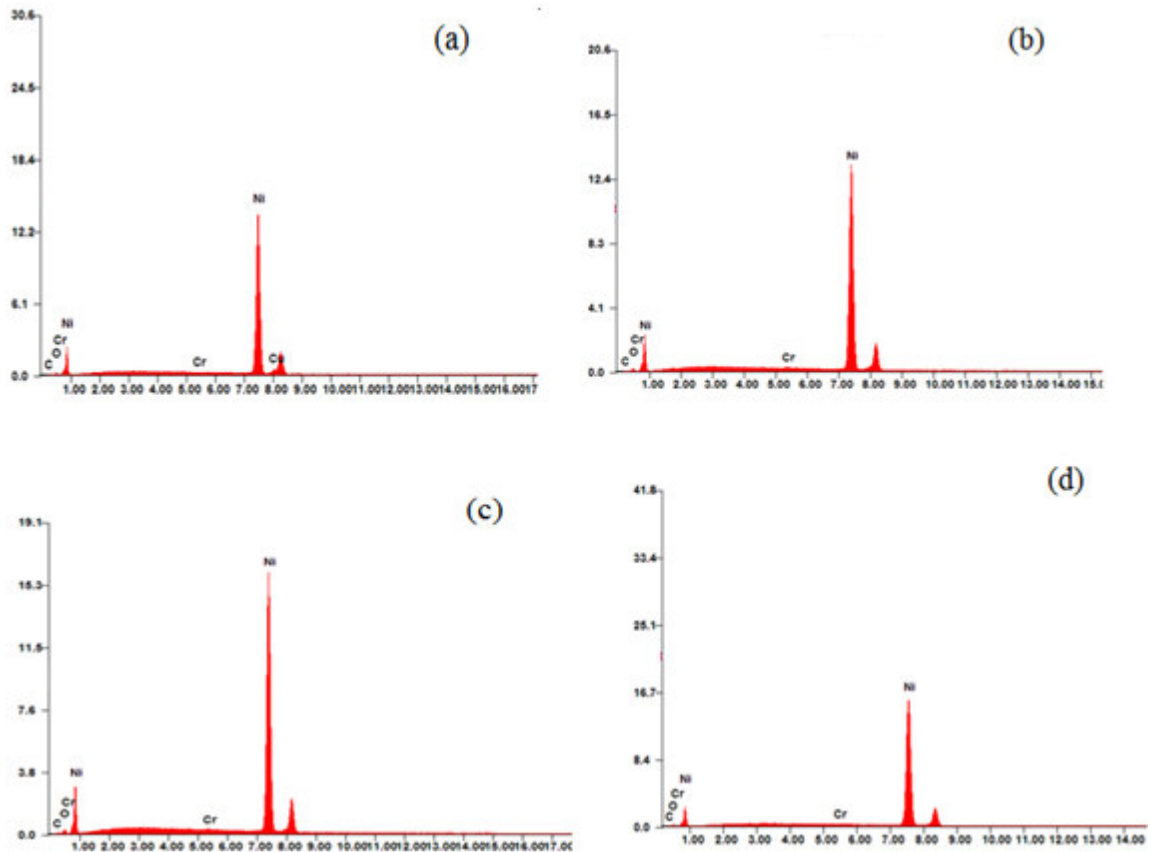


Figure IV-2 : Spectres d'analyse EDS des dépôts Ni-Cr: a = 1, b = 3, c = 5 et d = 8 A/dm².

IV.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour déterminer les phases présentées dans les revêtements électrodéposés sous différentes densités de courant appliquées. A partir de la figure IV-3, aucun pic de diffraction de Cu ne se trouve dans tous les spectres indiquant que les plaques de Cu sont complètement recouvertes par les revêtements, ce qui montre que les fissures susmentionnées étaient superficielles et n'atteignaient pas le substrat. Les pics de diffraction correspondant aux phases NiCr et Ni₂Cr₃ sont retrouvés sur tous les diffractogrammes indiquant la structure microcristalline des revêtements.

Pour les dépôts obtenus à des densités de courant 1, 3 et 5 A / dm², les pics situés à $2\theta = 40^\circ$ et 48° représentent la phase cristalline NiCr qui correspondent aux plans suivants: (200) et (211) respectivement. Les pics enregistrés à $2\theta = 43^\circ$ et 47° représentent la phase cristalline Cr₃Ni₂ dont les plans d'orientation sont les suivants: (330) et (331) respectivement. En revanche, l'augmentation de la densité de courant à 8A/ dm² conduit à l'apparition de nouveau les même phases NiCr et Cr₃Ni₂ (413), correspondants à $2\theta = 74^\circ$ et 76° respectivement.

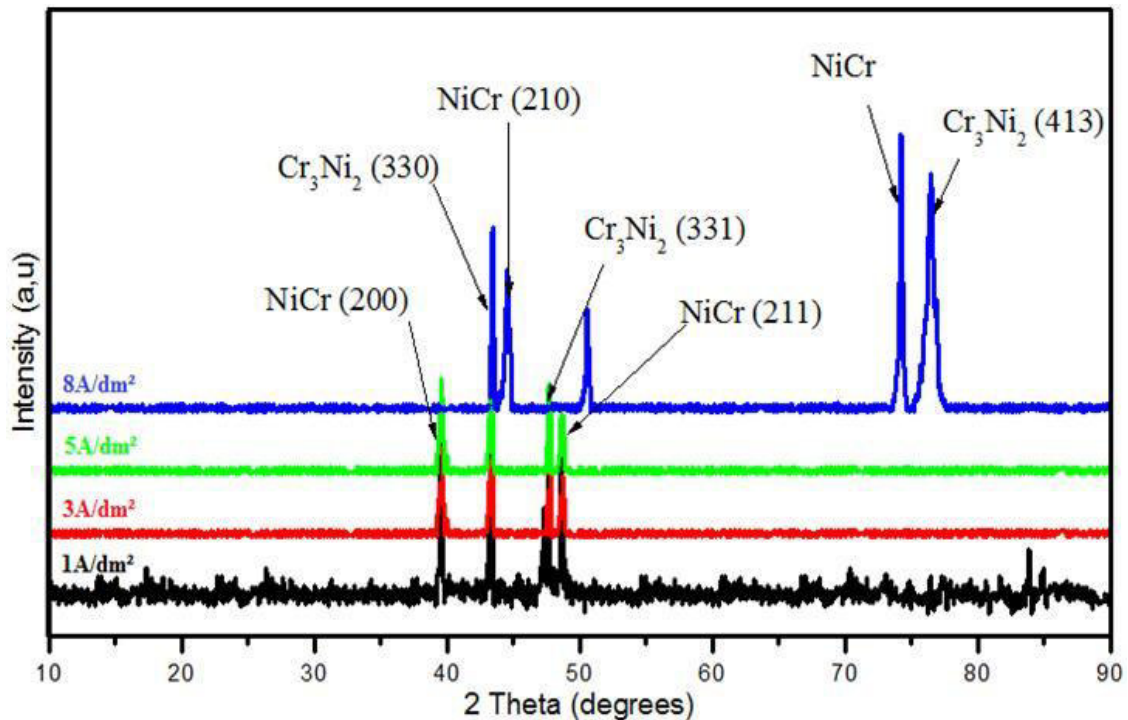


Figure IV-3 : Diffractogramme de rayon X des dépôts composites Ni-Cr en fonction de la densité du courant appliquée.

IV.1.3. Caractérisation mécanique

IV.1.3.1. Microdureté

Le test de la dureté est l'une des techniques simple et facile pour étudier les changements relatifs aux propriétés mécaniques par la variation de la composition chimique des alliages. Les valeurs de la microdureté en fonction de la densité de courant obtenues pour les différents revêtements élaborés dans notre étude sont rassemblées dans le tableau IV-1. La valeur de dureté du substrat est également présentée à titre de comparaison. Il est clair que tous les revêtements ont une microdureté supérieure à celle du substrat (Cuivre). Par contre, l'effet de la densité de courant est remarquable, car les valeurs de la dureté augmentent avec l'augmentation de la densité de courant d'électrodéposition. Les valeurs de microdureté des revêtements passent d'environ de 254 Hv pour le revêtement composite déposée à 1A/dm² à

environ 500 Hv pour un revêtement composite déposée à 8A/dm². Ceci suggère une augmentation presque le double. Cette augmentation est due essentiellement, d'une part à l'augmentation du taux du chrome dans les dépôts, d'autre part, à l'hétérogénéité du revêtement. Par conséquent améliore les propriétés mécaniques des dépôts.

On outre, l'augmentation de la dureté des dépôts composites peut également être attribué à la diminution de la taille des grains puisque les cristallites plus petites pourraient jouer le rôle d'obstacles au mouvement des dislocations, synonyme d'un matériau plus dur [8, 9].

Tableau IV-1: Influence de la densité de courant sur la dureté des revêtements élaborés.

Densité de courant (A/dm ²)	1	3	5	8	Substrat Cu
Dureté (Hv)	254,26	435,73	483,83	499,76	144.53

IV.1.4. Comportement électrochimique des alliages Ni-Cr

IV.1.4.1. Courbes de polarisation (courbes de Tafel)

Des expériences de corrosion ont été effectuées afin de voir l'effet de la densité de courant appliquée sur la tenue à la corrosion des dépôts élaborés dans le milieu agressif. Avant chaque test de corrosion, le dépôt a été immergé dans une solution de NaCl 0,6 M pendant 15 minutes à température ambiante. Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire de potentiel de -1000 mV à +1000 mv avec une vitesse de balayage de 5 mV. S⁻¹. Les courbes de Tafel obtenues sont présentées sur la figure IV-4. Le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité du courant de corrosion I_{corr} sont tirés directement de la courbe de polarisation par la projection du point d'intersection des droites de Tafel sur les axes des potentiels et des densités du courant respectivement. Quant aux valeurs de la résistance de polarisation R_p, elles sont calculées à l'aide de l'équation de Stern-Geary [10] qui relie R_p à I_{corr}.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)I_{corr}} \quad \text{IV-1}$$

Avec β_a et β_c sont les pentes anodique et cathodique de Tafel.

Les valeurs de E_{corr}, I_{corr} et R_p sont rassemblées dans le tableau IV-2.

La densité de courant de corrosion est inversement proportionnelle à la résistance à la corrosion [11]. Les résultats ci-dessous montre que le meilleur dépôt résiste bien à la corrosion et celui électrodéposé à une densité de courant de 3 A/dm². En raison du potentiel de corrosion plus positif, densité de courant faible et résistance de polarisation élevée, ce résultat est dû à l'état morphologique de ce dépôt hétérogène, uniforme et compact.

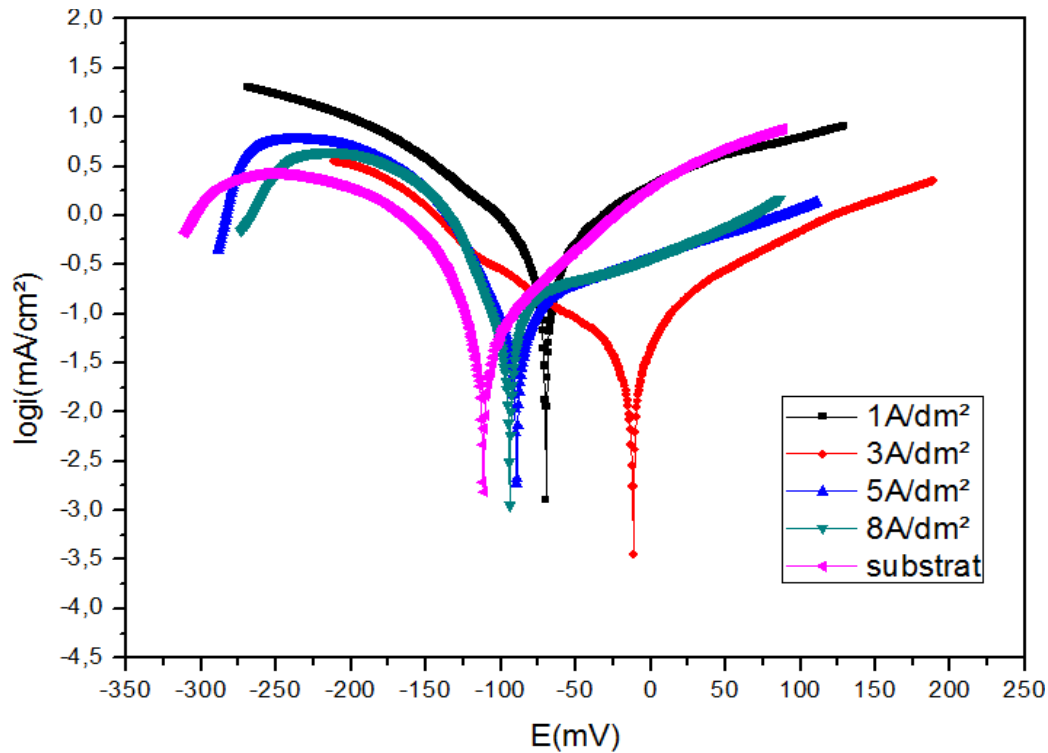


Figure IV-4 : Courbes de polarisations obtenues à température ambiante dans une solution NaCl (0,6 M), pour des différentes densités de courants.

Tableau IV-2 : Paramètres cinétiques électrochimiques évaluées à l'aide de la méthode d'extrapolation Tafel.

Densité de courant (A/dm ²)	1	3	5	8	substrat
R _p (Ω.cm ²)	189.56	303.03	113.11	39.56	17.38
I _{corr} (μA/cm ²)	0.0921	0.0597	0.0958	1.2055	3.2068
E _{corr} (mV)	-69.9	-12.3	-74.1	-94.2	-112.0

IV.1.4.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le but de mieux comprendre l'effet de la variation de densité de courant sur le comportement corrosif (comportement à l'interface) des revêtements Ni-Cr. Une étude par

spectroscopie électrochimique a été effectuée sur différents dépôts dans une solution agressive (NaCl 3.5%). Comme on peut l'observer dans la Figure IV-5 les diagrammes de Nyquist qui consistent en des arcs de cercles incomplets. La formation de ces arcs de cercles peut être attribuée au couplage entre les effets diélectriques (capacitifs) dus aux couches présentes à l'interface métal - électrolyte (double couche électrochimique, film passif ...) et les effets des processus de transfert de charge associés aux réactions électrochimiques anodiques intervenant dans la formation du film passif, et aussi à la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène moléculaire dissous dans l'électrolyte.

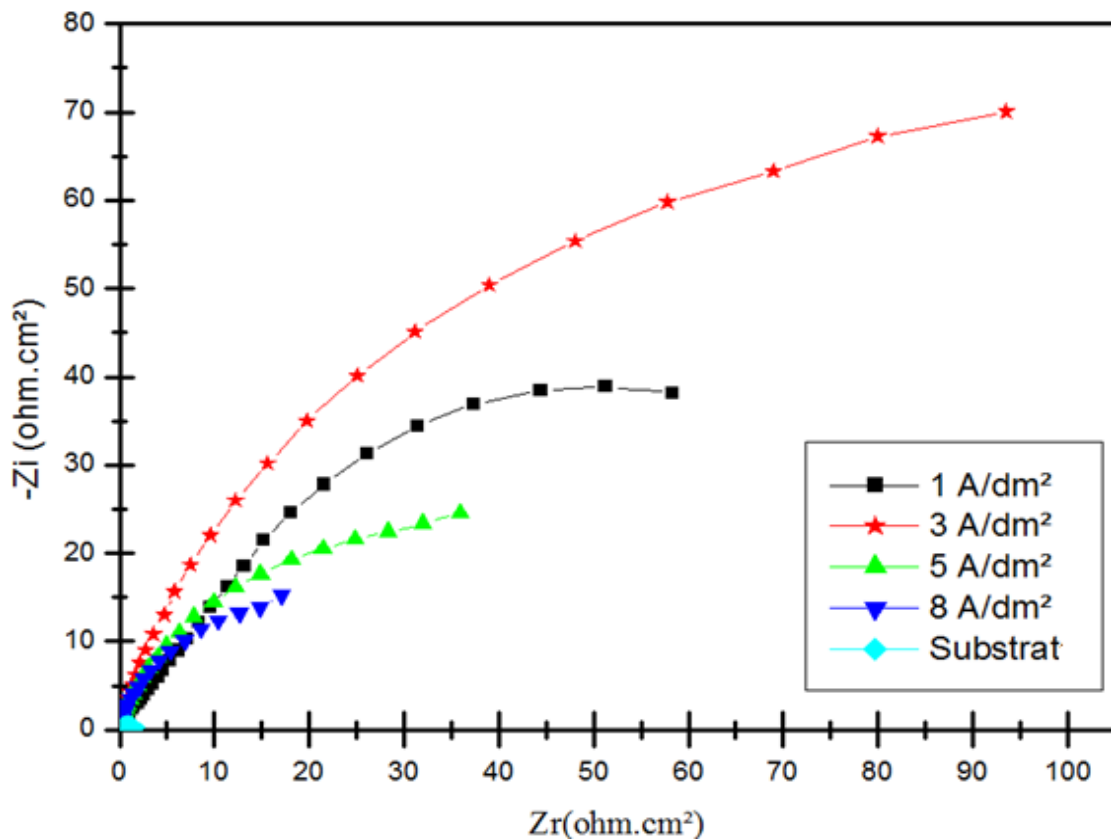


Figure IV-5 : Diagrammes de Nyquist obtenus à température ambiante dans une solution de NaCl (3.5%) pour des différents revêtements Ni-Cr.

Ces diagrammes peuvent être interprétés par un modèle simple de circuit équivalent (voir Figure IV-6), constitué de la résistance de la solution R_s en série avec un sous-circuit constitué d'un élément capacitif (CPE : élément de phase constant représentant la capacité de double couche entre l'électrolyte et le revêtement), en parallèle avec une résistance R_p (dite résistance de polarisation et peut être définie également comme la résistance de transfert de charge), traduisant l'effet des réactions électrochimiques. Le diagramme d'impédance de ce circuit a les mêmes caractéristiques que les diagrammes expérimentaux (arc de cercle), et par

un calcul qui permet l'ajustement du diagramme théorique au diagramme expérimental pour obtenir les valeurs des éléments du circuit équivalent (CPE, R_s , R_p). Ce calcul d'ajustement est réalisé à l'aide du logiciel EC-Lab. Ce circuit équivalent a été aussi vérifié dans la littérature [12-14].

Le tableau IV-3 regroupe les valeurs des paramètres du circuit électrique équivalent électrode/électrolyte calculé à partir de la simulation du système.

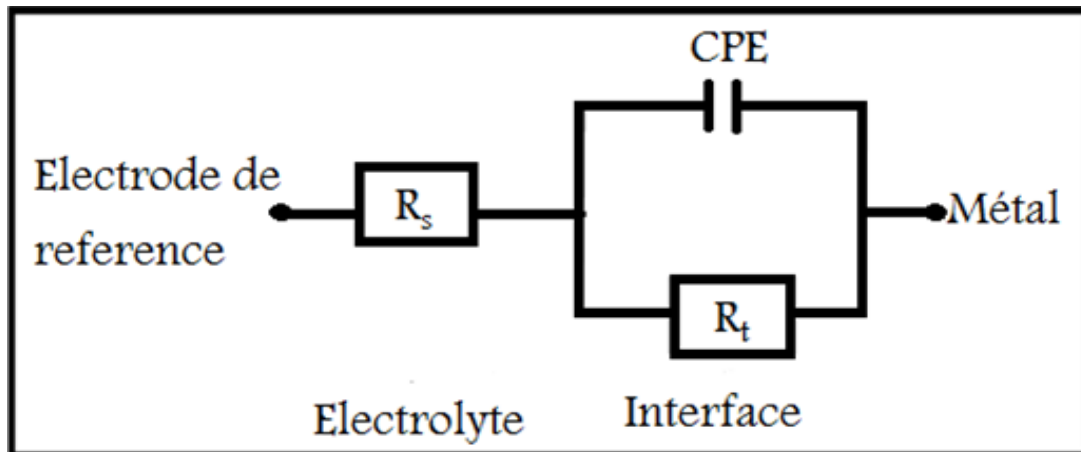


Figure IV-6 : circuit équivalent modélisant l'interface électrode/électrolyte.

L'augmentation du R_p signifie l'amélioration de la résistance à la corrosion. Il est clair, qu'à partir des valeurs du tableau IV-3, Le meilleur résultat est celui correspondant à la densité 3 A/dm², qui présente une R_t très importante et la plus faible capacité de la double couche, ce qui peut être expliqué par la diminution de la surface active en contact direct avec le milieu corrosif [15, 16]. Comme résultat de dépôt du chrome et la formation d'une couche protectrice. La variation des valeurs de la résistance et de la capacité de la double couche, R_t et C_d , suggère un développement de cette couche protectrice qui se forme pendant la mesure et qui augmente la résistance à la corrosion. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus à partir des courbes de polarisation.

Tableau IV-3 : valeurs des composants du circuit électrique équivalent modélisant le comportement à la corrosion.

Densité de courant (A/dm ²)	1	3	5	8	substrat
R_p (K Ω .cm ²)	138.0	172.4	57.06	36.19	2.622
R_s (Ω .cm ²)	164.4	-100	-34.0	-13.1	9.271
C_d (μ F/cm ²)	14.52	11.62	22.31	69.47	1.213

IV. 2. Préparation et caractérisation d'un additif organique naturel

Les raquettes ou cladodes d'Opuntia ficus indica (OFI) ont été récoltées dans la wilaya de Biskra, au lieu-dit seriana (sud-est de l'Algérie) pendant le mois d'avril.

Les cladodes ont été nettoyée par élimination des épines et des tâches noires, puis par rinçage à l'eau de robinet suivi d'eau distillée et séché à l'air libre. Ensuite, la raquette a été broyée dans un mixeur domestique (Moulinex, Masterchef 3000) avant d'être broyer dans un mortier afin d'obtenir une poudre fine. Le bio-agent a été stocké à la température ambiante dans une bouteille en verre pour utilisation ultérieure sans aucun traitement préalable.

IV.2.1.Caractérisation des matériaux

Au cours de cette étape, des essais de caractérisation physique et/ou chimique du matériau ont été effectués avant d'être utilisé ultérieurement dans l'élaboration des dépôts. D'une importance primordiale, la caractérisation permet la validation du matériau utilisé en fonction des paramètres normatifs et facilite la compréhension des interactions entre eux. Afin de caractériser et identifier les composés cristallins présents dans les cladodes de nopal, différentes techniques ont été utilisés. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier les structures cristallines dans l'échantillon de nopal. Une imagerie par microscopie électronique à balayage (SEM) a été réalisée afin d'étudier la morphologie des structures cristallines; la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée pour identifier les éléments chimiques présents dans les cladodes. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été réalisée à titre d'étude complémentaire afin de confirmer la présence de ces composés cristallins.

IV.2.1.1.Analyse structurale

IV.2.1.1.1. Spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique largement utilisée pour identifier les composants chimiques à travers les types de liaisons présentes dans le matériau. La figure IV-7, présente le spectre infrarouge de la poudre de raquette d'Opuntia ficus indica. Comme observé dans le spectre, La présence d'une large bande intense entre $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyle (OH) [17] montrant le caractère hydrophile du biopolymère, suivie de faibles bandes d'étirement C-H à 2922 cm^{-1} [18]. Le faible pic à 2349 cm^{-1} est un composé non

identifié. La bande large autour de $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ correspondait à la présence de l'ion carboxylate présent dans l'acide galacturonique de la fraction de pectine présente dans le biopolymère[19]. Les bandes trouvées à environ $1264\text{-}1431\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribuées aux vibrations d'étirement C-O et de déformation O-H selon Han et al[20]. Le pic observé à 1075 cm^{-1} pourrait être caractéristique de la teneur en polysaccharides du rhamnose. Les bandes à 774 et 608 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations hors du plan N-H et O-H, respectivement[21, 22]. Finalement la bande à 477 cm^{-1} est due à la vibration de MgO.

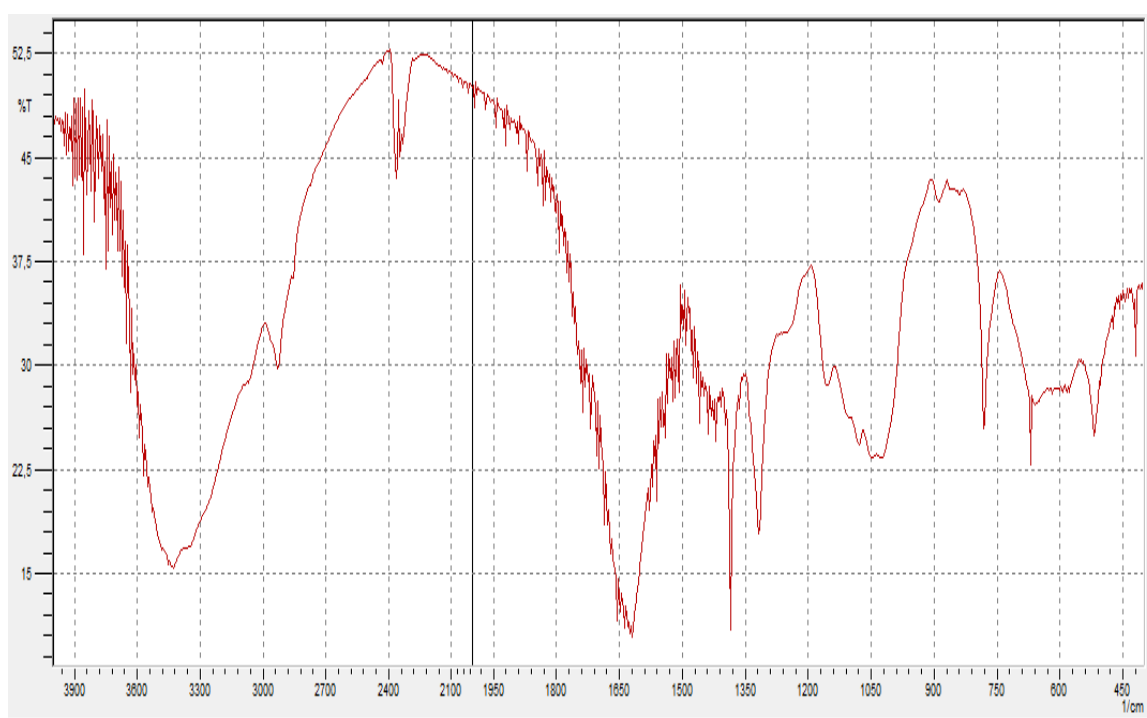


Figure IV-7 : Spectre infrarouge de la poudre de Cladode.

IV.2.1.1.2. Diffraction des rayons X (XRD)

La figure IV-8, montre le diffractogramme correspondant à la poudre de cladode. Le diagramme de rayons X indique la présence des structures cristallines suivantes: oxalate de calcium monohydraté (whewellite), carbonate de calcium, oxyde de magnésium, bicarbonate de calcium et de magnésium.

D'après l'intensité relative des pics diffractés, le principal composant cristallin de la poudre de nopal était l'oxalate de calcium $\text{C}_2\text{CaO}_4\text{H}_2\text{O}$ (Fichier de diffraction des poudres whewellite, PDF n ° 20-0231). Ce résultat concorde avec celui rapporté par Madera-

Santana[23], Monje et Baran[24] et Contreras-Padilla et al[25], qui ont identifié la présence d'oxalate de calcium dans les plantes des genres *Opuntia*.

Ces résultats sont en accord avec la distribution des composés cristallins observée par les analyses SEM et EDS.

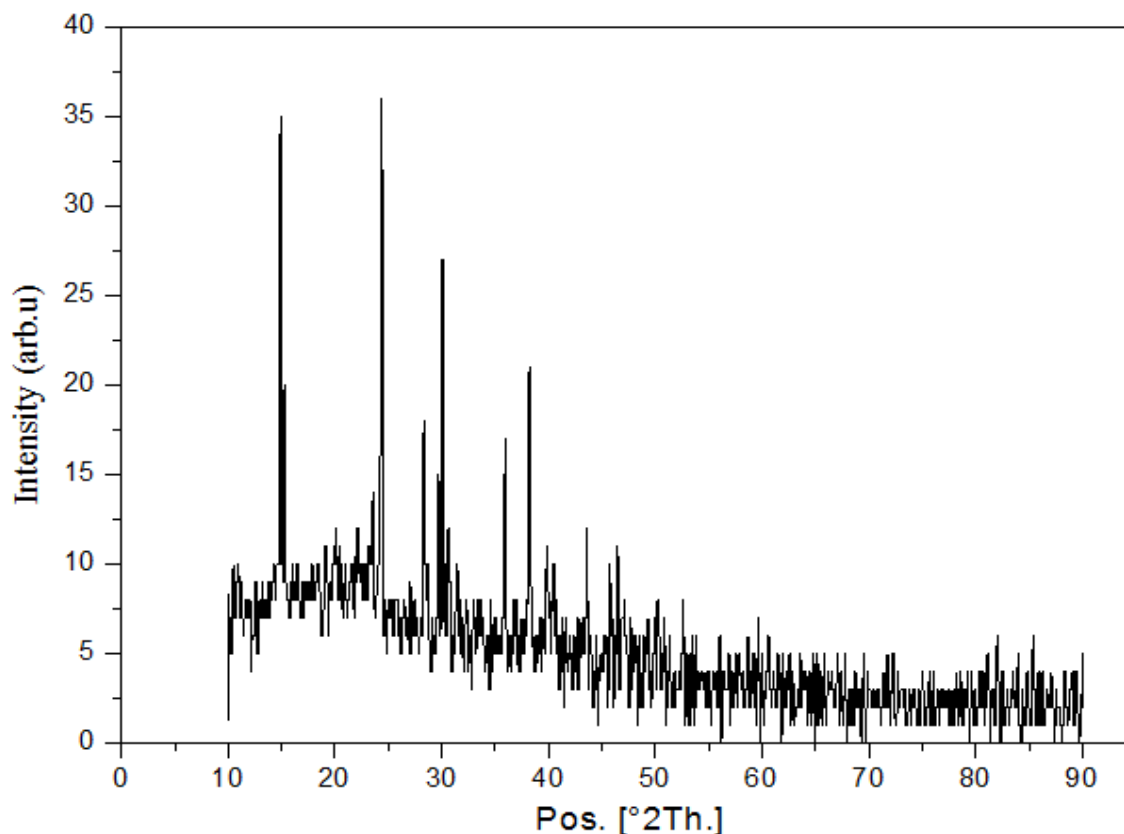


Figure IV-8 : Diffractogramme d'une poudre de cladode.

IV.2.1.2. Analyse morphologique

IV.2.1.2.1. Micrographies électroniques à balayage (MEB)

La figure IV-9 montre l'image au MEB de la poudre de cladode d'OFI qui présente certaines caractéristiques de la morphologie des oxalates. De plus, la morphologie de l'échantillon de la poudre de cladode montre des agglomérats de cristallites en forme d'étoile ou la forme de chou-fleur. Des cristaux d'oxalate de calcium sont présents dans tous les tissus des cladodes d'*O. ficus indica* [26], soit comme $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (weddellite), ou comme $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (whewellite) [27]. Mélainine et al.[28] ont signalé la première preuve de la présence de weddellite dans *O. ficus-indica*. Les druses Whewellite diffèrent principalement des druses weddellite par leurs formes étoilées, avec des cristallites individuelles ayant

Références bibliographiques

1. Huang, C.A., et al., *Characterization of Cr–Ni multilayers electroplated from a chromium (III)–nickel (II) bath using pulse current*. Scripta Materialia, 2007. **57**(1): p. 61-64.
2. Lin, K.-L., et al., *Electroplating of Ni-Cr on steel with pulse plating*. Journal of Materials Engineering and Performance, 1992. **1**(3): p. 359-361.
3. Ghaziof, S., K. Raeissi, and M. Golozar, *Improving the corrosion performance of Cr–C amorphous coatings on steel substrate by modifying the steel surface preparation*. Surface and Coatings Technology, 2010. **205**(7): p. 2174-2183.
4. Saravanan, G. and S. Mohan, *Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr (VI) and Cr (III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques*. Corrosion Science, 2009. **51**(1): p. 197-202.
5. Ramezani-Varzaneh, H., S. Allahkaram, and M. Isakhani-Zakaria, *Effects of phosphorus content on corrosion behavior of trivalent chromium coatings in 3.5 wt.% NaCl solution*. Surface and Coatings Technology, 2014. **244**: p. 158-165.
6. Li, B., A. Lin, and F. Gan, *Preparation and characterization of Cr–P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(6): p. 2578-2586.
7. Huang, C.A., C.K. Lin, and C.Y. Chen, *Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr–Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(24): p. 3686-3691.
8. Low, C., R. Wills, and F. Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(1-2): p. 371-383.
9. Sen, R., S. Das, and K. Das, *Effect of stirring rate on the microstructure and microhardness of Ni–CeO₂ nanocomposite coating and investigation of the corrosion property*. Surface and Coatings Technology, 2011. **205**(13-14): p. 3847-3855.
10. Stern, M. and A.L. Geary, *Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*. Journal of The Electrochemical Society, 1957. **104**(1): p. 56-63.
11. Ebrahim-Ghajari, M., S. Allahkaram, and S. Mahdavi, *Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Co and Co/ZrO₂ nanocomposite coatings*. Surface Engineering, 2015. **31**(3): p. 251-257.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons élaboré par voie électrolytique et caractérisé de point de vue structural, morphologique et électrochimique des revêtements métalliques déposés sur substrats en cuivre.

Nous avons adapté le processus électrolytique (électrodéposition) car c'est une technique très commode pour la production de films et alliages métalliques. Cette technique est moins coûteuse et est facile à mettre en œuvre relativement à d'autres procédés.

Dans ce travail, nous avons étudié l'opuntia ficus indica (OFI) comme un additif organique naturel et élaboré les dépôts de Ni-Cr sur substrats de cuivre. L'effet des paramètres expérimentaux (densité de courant, concentration d'additif) sur les propriétés de ces revêtements ont été étudiés

Avant de procéder à l'élaboration des dépôts, une étude préliminaire a été conduite pour définir les conditions d'électrodéposition optimales autorisant la synthèse de dépôts homogènes et de très bonne adhérence avec le substrat.

Les conséquences attendues étaient:

Au niveau technique : la faisabilité des revêtements Nickel-chrome et la détermination des performances des dépôts.

Au niveau scientifique : une meilleure compréhension des phénomènes d'élaboration des revêtements et de l'effet de l'additif.

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'effet de la densité de courant afin d'observer les évolutions concomitantes de la morphologie et des propriétés structurale et électrochimique des dépôts.

Les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

La mesure de la qualité d'adhérence des couches électrodéposés effectuée par la méthode du choc thermique nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

De point de vue morphologique et structural, la morphologie de surface de tous les revêtements d'alliage Ni-Cr obtenus sont nodulaires et contiennent des microfissures. Cependant, les fissures augmentent avec l'augmentation de la densité de courant, et la composition chimique de l'alliage Ni-Cr varie de façon non linéaire et montre que la teneur en Cr dans l'alliage est présentée comme des traces.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des revêtements Ni/Cr électrodéposés à diverses densités de courant présente deux phases cristallines NiCr et Ni₂Cr₃ et montre que les couches ont une structure cristalline.

Les résultats des testes de la dureté ont montré que la dureté augmente avec l'augmentation de la densité de courant appliquée.

Du point de vue de propriétés électrochimique, les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique et par la polarisation potentiodynamique ont montré que le revêtement en alliage Ni-Cr, électrodéposé à 3 A / dm², présente la plus faible densité de courant de corrosion et la meilleure résistance au transfert de charge parmi tous les dépôts.

L'ajout de l'additif dans les bains de dépositions a causé des changements remarquables sur le processus d'électrodéposition du revêtement Ni-Cr en fonction de la concentration de l'additif ajouté.

L'utilisation de l'opuntia ficus indica comme un additif organique naturel présente un avantage, car elle est un produit facile à manipuler, non toxique et moins coûteux.

Les résultats morphologiques comme structuraux montrent l'influence de l'opuntia ficus indica sur les revêtements Ni-Cr obtenus:

- Morphologie homogène, affinement de la taille des grains.
- Augmentation de taux du chrome dans les revêtements.
- Réduction des tailles des cristallites.

L'étude des propriétés mécaniques a montré une augmentation de la microdureté des dépôts élaborés en présence de l'opuntia ficus indica. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement et la diminution de la taille des grains.

L'effet de l' additif sur les propriétés anticorrosion des dépôts est très important car les dépôts de Ni-Cr préparés en présence de l' *Opuntia ficus indica* ont montré une grande résistance à la corrosion par rapport au dépôt préparé en absence d'additif.

On peut conclure que l'effet de l'*opuntia ficus indica* (OFI) sur la cinétique de déposition et les propriétés du revêtement électrolytique nickel-chrome est probablement attribué à l'adsorption de celle-ci en surface, par des groupements fonctionnels contenant des instaurations, en bloquant certains sites du nickel-chrome.

L'utilisation de plantes contenant les polyphénols dans le domaine de l'électrochimie est un axe nouveau qui s'inscrit dans le cadre de la chimie verte et qui suscite beaucoup d'intérêt et d'engouement, puisque ces plantes riches en composés actifs peuvent remplacer avec succès leurs homologues synthétiques nocifs aussi bien pour l'être humain que pour l'environnement.

Cette étude a permis d'accroître les connaissances sur l'élaboration par voie électrolytique de revêtements Ni-Cr et en présence de l'*opuntia ficus indica*(OFI) comme un additif organique naturel. Une application industrielle pourrait être envisagée à l'avenir.

ملخص

التوضيح الكهروكيميائي يعبر عن عملية نمو الطبقة التي تتكون من تشكيل وطلاء المعادن على المواد الأساسية التي تحدث من خلال عملية الإرجاع الكهروكيميائية لأيونات المعادن المتواجدة في المحاليل.

قمنا في هذا العمل باجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليفات المعدنية المركبة من النيكل و الكروم. تم ترسيب هذه التغليفات باستعمال الطريقة الكهروكيميائية على قطع اسطوانية من النحاس. على وجه التحديد، يركز عملنا على تأثير الإضافات العضوية الطبيعية على الخصائص المورفولوجية, الهيكلية, الميكانيكية والكهربائية للطلاء المركب Ni-Cr المركب كهربائياً على ركائز النحاس المعالجة مسبقاً.

من أجل دراسة خصائص هذه الأغطية، قمنا بالإختبارات التالية: نوعية الالتصاق، التآكل في ماء البحر، الصلادة، الدراسة البنيوية باستعمال الأشعة السينية، الدراسة المورفولوجية باستعمال المجهر الضوئي و المجهر الماسح الإلكتروني متبوعة بتحليل (EDS). وأظهرت الخصائص المورفولوجية التي أجريت بواسطة (MEB) أن مورفولوجية السبائك تختلف في وجود المادة المضافة. كما اشار حيود الأشعة السينية إلى تعديل في الخواص المجهرية للرواسب مثل حجم البلورات. وقد تم تحسين الخواص الميكانيكية والكهروكيميائية لهذه الطلاءات بشكل ملحوظ من خلال إضافة المادة المضافة.

الكلمات المفتاحية: سبائك الطلاء نيكل- كروم, ترسيب كهربائي, المواد المضافة الطبيعية, مورفولوجيا, المعاوقة الكهروكيميائية.

ABSTRACT

Electrodeposition refers to a growth process film which consists of forming a metal coating on a base material occurring through the electrochemical reduction of metal ions from an electrolyte. The corresponding technology is often known as electroplating.

In this work, an experimental study of the nickel- chromium composite coatings has been carried out. The coatings have been electrodeposited on cylindrical parts made of copper. Specifically, our work is focused on the effect of natural organic additive on the morphological, structural, mechanical and electrochemical characteristics of Ni-Cr composite coatings electrodeposited on previously treated copper substrates. The different electrodeposited layers are characterized by various analytical techniques: adhesion quality, corrosion resistance in sea water, Vickers microhardness, X-ray diffraction, morphology by scanning electron microscopy Followed by a microanalysis (EDS). The surface morphology of the films changes in the presence of the additive. X-ray diffraction indicates a modification in the microstructural properties of the deposits such as the size of the crystallites. The mechanical and electrochemical properties of these coatings were significantly improved by the addition of the additive.

Key words: Ni-Cr alloy coatings, electrodeposition, natural organic additive, morphology, electrochemical impedance spectroscopy (EIS).