REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Département Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Tenue à la corrosion et l'effet de pH des revêtements Ni/Al_2O_3 éléctrodéposés sur le substrat en acier

Présenté par

RAHMAOUI Ahlam

GUERMOUCHE Roumaissa

Proposé et Dirigé par

Dr. REKAIK Mouna

Promotion 2024

Remerciement

Gratitude envers le Tout-Puissant pour nous avoir accordé la volonté, la santé et le courage nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous souhaitons également exprimer notre reconnaissance envers notre encadrant, le ***Dr. Rekaik Mouna****, pour avoir accepté de superviser ce travail et pour avoir mis à notre disposition tous les moyens nécessaires pour mener à bien cette étude. Nous lui sommes reconnaissants pour ses conseils précieux et ses encouragements tout au long du processus.*

Un grand merci à M^{me} : ***Benaissa Faiza****, maître de conférences à l'université de Médéa, d'avoir accepté de présider le jury, ainsi qu'à* M^{elle} : ***Fergani Zineb****, maître de conférences à l'université de Médéa, pour avoir pris le temps d'examiner ce modeste travail.*

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance envers nos parents pour tout le soutien inconditionnel qu'ils nous ont apporté depuis notre enfance jusqu'à ce moment.

Enfin, nous adressons nos remerciements à tous nos amis, notre famille et nos proches pour leur soutien et leur encouragement continus.

Dédicaces

Avec fierté, je dédie ma remise de diplôme à la source de ma sécurité, de qui je tire ma force, à mes précieux parents, ma chère mère et mon cher père, mes premiers soutiens et la lumière de mes yeux.

À mes frères, mes piliers, ceux qui ont été d'une grande aide dans mon voyage de recherche, à Faissal, Walid, Abdou.

À ma seule sœur et l'amour de mon cœur, ma sœur jumelle d'âme, Siham, à ma deuxième sœur, Hadjar, et aux plus petits de la maison, Iyad et Miral.

Et la famille Rahmaoui et famille Daoud.

Et un merci spécial à ma binôme Roumaissa et sa famille …

Et à mes enseignante respectés pour leur soutien, leur assistance, ainsi qu'à tous les enseignants du programme GPM.

Enfin, à mes amies et compagnes de route, et à tous ceux qui ont contribué à mon arrivée à cette étape.

Rahmaoui Ahlam

Dédicaces

Je dédie ce travail à:
la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore. Ma mère qui m'a entouré d'amour, d'affection et qui fait tout pour ma réussite, qu'Allah la garde.
L'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi
mon père. Pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'accordé, et pour tout ce qu'il a fait pour moi, qu'Allah le protège.

Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.Et aux petits-enfants de ma famille.

Et un merci spécial à ma binôme Ahlam et sa famille …

À tous mes enseignants, mes amis et amies ou à tous ceux qui m'ont aidé de loin chacun a son nom merci énormément.

À ma famille et toutes les personnes que j'aime

Guermouche Roumaissa

ملخص :

لقد تم تطوير الحاجة إلى تحسين الطلاءات ذات المقاومة الأفضل للتآكل من خلال استخدام الطلاءات الكهربائية المركبة، والتي تتضمن إضافة جزيئات صلبة إلى هيكل النيكل، مثل أكسيد الألمونيوم.

الهدف من هذا البحث هو تطوير وتوصيف، بطريقة فيزيائية وكيميائية وكهر وكيميائية، سبائك $Ni\text{-}Al_2O_3$ المرسبة كهربائياً بتركيزات مختلفة منAl_2O_3 على ركائز فولاذية، والتي تم الحصول عليها من حمام الطلاء الكهربائي: الكبريتات والكلوريد. تم ترسيب طبقات النيكل النقي Ni ومختلف رواسب المركب $Ni\text{-}Al_2O_3$ كهربائيا في ظل ظروف معالجة جهد يساوي 4 فولت، ودرجة حرارة 40±2 درجة مئوية وسرعة تقليب تساوي 250 دورة في الدقيقة. تمت دراسة تأثير تركيز Al_2O_3 من اجل تحديد أفضل الرواسب المركبة.

أظهرت الدراسة المورفولوجية أن وجود أكسيد الألمونيوم (Al_2O_3) كمرسب مشارك في مصفوفة النيكل يغير السطح الفعلي للطبقات. يكشف التوصيف بالأشعة السينية عن وجود مرحلة بلورية واحدة من رواسب النيكل و $Ni\text{-}Al_2O_3$ المركبة ذات المستوى التفضيلي (111). وقد لوحظ أيضًا أن إضافة الألو مينا إلي حمامات التحليل الكهربائي تحسن جودة الطلاءات و تزيد أيضًا من سمكها و صلابتها.

أظهرت تقنية الاستقطاب الديناميكي التي أجريت على الطلاءات المركبة التي تم إنتاجها في محلولين مختلفين من الالكتروليت $0.5M\ K_2SO_4$ و$0.5M$ NaCl أن طلاء $Ni\text{-}Al_2O_3$ بتركيزAl_2O_3 بمقدار 20 جم/لتر أكثر مقاومة للتآكل. أما بالنسبة لتأثير الحمام الإلكتروليتي، فإن حمام الكلوريد يجعل من الممكن الحصول على طلاءات ذات جودة أفضل.

الكلمات المفتاحية: *فولاذ ؛ التغليف الكهروكيميائي ؛ تغليف معدني مركب ؛ حمام الكلوريد والكبريتات؛ الاستقطاب الساكن ؛ تحليل الأشعة السينية؛ تقنية الميكروسكوب الكتروني ؛ الصلابة الدقيقة.*

Résumé:

La nécessité d'améliorer les revêtements avec une meilleure résistance à la corrosion a été développée par l'utilisation d'électrodépositions composites, qui consistent à ajouter des particules solides dans la structure du nickel, comme l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).

L'objectif de cette recherche est d'élaborer et caractériser, d'une manière physico-chimique et électrochimique des alliages Ni-Al_2O_3 électrodéposés à différentes concentration en Al_2O_3 sur des substrats d'acier, obtenus à partir d'un bain de galvanoplastie: sulfaté et chloruré. Les couches de Ni purs et les différents dépôts composites Ni-Al_2O_3 sont électrodéposés dans les conditions d'élaboration d'une tension égale à 4 V, une température de 40±2 °C et une vitesse d'agitation égale à 250 $tr.min^{-1}$. L'effet de la concentration d'Al_2O_3 a été étudié afin de déterminer le meilleur dépôt composite.

L'étude morphologique a montrée que la présence d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) en tant que co-déposé dans la matrice de nickel change la surface réelle des couches. La caractérisation par le rayon X révèle une seule phase cristalline de nickel et des dépôts composites Ni-Al_2O_3 avec le plan préférentiel (111). On a constaté que l'addition de l'alumine dans les bains électrolytiques permet également d'améliorer la qualité des revêtements et aussi croître les épaisseurs des revêtements ainsi que leurs duretés.

La technique de polarisation potentiodynamique effectuée pour les dépôts composites élaborés dans deux solutions électrolytiques différentes 0,5M K_2SO_4 et 0,5M NaCl montrent que le dépôt Ni-Al_2O_3 dont la concentration d'Al_2O_3 est de 20 g/l résiste mieux à la corrosion. Quant à l'influence du bain électrolytique, le bain chloruré permet d'obtenir des revêtements de meilleure qualité.

Mots clés**:** *Acier; Électrodéposition; Revêtement composite Ni-Al_2O_3; Bain chloruré et sulfaté; Polarisation potentiodynamique; DRX ; MEB; Micro-dureté.*

Abstract:

The need to improve coatings with better corrosion resistance was developed through the use of composite electrodepositions, which involve adding solid particles to the nickel structure, such as aluminum oxide (Al_2O_3).

The objective of this research is to elaborate and characterize, in a physicochemical and electrochemical way, Ni- Al_2O_3 alloys electrodeposited at different concentrations in Al_2O_3 on steel substrates, obtained from an electroplating bath: sulfated and chloride. The pure Ni layers and the various Ni-Al_2O_3 composite deposits are electrodeposited under the processing conditions of a voltage equal to 4 V, a temperature of 40±2 °C and a stirring speed equal to 250 rpm. The effect of Al_2O_3 concentration was studied to determine the best composite deposition.

The morphological study showed that the presence of aluminum oxide (Al_2O_3) as a that co-deposit in the nickel matrix changes the actual surface of the layers. X-ray characterization revealed a single crystalline nickel phase and Ni-Al_2O_3 composite deposits with the preferred (111) plane. The addition of alumina to the electrolytic baths has also been found to improve coating quality, as well as increasing coating thickness and hardness.

The potentiodynamic polarization technique carried out on composite deposits elaborated in two different electrolyte solutions, 0.5M K_2SO_4 and 0.5M NaCl show that the Ni-Al_2O_3 deposit, with an Al_2O_3 concentration of 20 g/l is more resistant to corrosion. As for the influence of the electrolytic bath, the chloride bath produces better quality coatings.

Keywords*: Steel; Electrodeposition; Ni-Al_2O_3 composite coating; Chloride and sulfate bath; Potentiodynamic polarization; XRD; SEM; Micro-hardness.*

Remerciement ..... /

Dédicaces ..... /

Résumé ..... /

Table des matières ..... /

Liste des figures ..... /

Liste des tableaux ..... /

Abréviation et symboles ..... /

Introduction générale 1

Chapitre I : Corrosion et techniques de protection contre la corrosion

I.1 Introduction 3

I.2 Définition de corrosion 3

I.3 Types de la corrosion 3

I.3.1 La corrosion chimique (sèche) 3

I.3.2 Corrosion électrochimique (humide) 4

I.3.2.1 Mécanisme de la corrosion électrochimique 4

I.3.3 Corrosion biochimique (bactérienne) 5

I.4 Principales formes de corrosion 6

I.4.1 corrosion généralisée ou uniforme 6

I.4.2 La corrosion localisée 6

I.4.3 La corrosion par piqûre 7

I.4.4 La corrosion galvanique 7

I.4.5 La corrosion caverneuse 8

I.4.6 Corrosion intergranulaire 8

I.4.7 La corrosion sélective 9

I.4.8 La corrosion sous contrainte (CSC) 10

I.4.9 La Corrosion érosion 10

I.5 Les facteurs de la corrosion 10

I.5.1 Facteurs du milieu corrosif 11
I.5.2 Facteurs métallurgiques 11
I.5.3 Facteurs définissant les conditions d'emploi 11
I.5.4 Facteurs dépendant du temps 11
I.5.5 Effet de la température 11
I.5.6 Effet de l'acidité 12
I.5.7 Régime hydrodynamique 12
I.5.8 Salinité 12
I.5.9 Influence de l'oxygène 12
I.6 Protection et lutte contre la corrosion 13
I.6.1 Introduction 13
I.6.2 Protection électrochimique 13
I.6.2.1 La protection cathodique 14
I.6.2.1.1 Protection par anode sacrificielle 14
I.6.2.1.2 Protection par courant imposé 14
I.6.2.2 La protection anodique 14
I.6.3 Inhibiteurs de corrosion 14
I.6.3.1 Propriétés 15
I.6.3.2 Classification des inhibiteurs 15
I.6.3.2.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur 16
I.6.3.2.2 Classification selon la réaction partielle 16
I.6.3.2.3 Classification par mécanisme réactionnel 17
I.6.3.2.4 Inhibition par élimination de l'agent corrosif 17
I.6.3.2.5 Selon le domaine d'application 17
I.6.4 Prévention par un choix judicieux des matériaux 18
I.6.5 Prévention par une forme adaptée des pièces 18
I.6.6 Protection par revêtements 19
I.6.6.1 Revêtements non métalliques 19
I.6.6.2 Revêtements chimiques 21

I.6.6.3 Revêtements métalliques 22

I.7 Conclusion 24

Chapitre II: Dépôts électrolytique

II.1 Introduction 26

II.2 Définition 26

II.2.1 L'électrodéposition 26

II.2.1.1 Les dépôts électrolytiques 26

II.2.2 L'électrolyse 27

II.3 Principe d'électrolyse 27

II.4 Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques 28

II.4.1 Transfert de masse 28

II.4.1.1 La migration 29

II.4.1.2 La diffusion 29

II.4.1.3 La convection 29

II.4.2 Transfert de charges 29

II.4.3 Cristallisation (formation de dépôt) 30

II.5 Facteurs d'un dépôt électrolytique 30

II.5.1 Agitation de l'électrolyse 30

II.5.2 pH du bain 30

II.5.3 Composition de l'électrolyte 30

II.5.4 Densité de courant 31

II.5.5 Température 31

II.5.6 Concentration 32

II.5.7. Nature du dépôt 32

II.5.8 Nature du substrat 32

II.6 Les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition 32

II.6.1 Les avantages de l'électrodéposition 32

II.6.2 Les problèmes rencontrés durant l'électrodéposition 33

II.7 Les applications des dépôts 33

II.8 Contrôle des dépôts 33
II.9 Principaux dépôts électrolytiques 33
II.10 Nickelage électrolytique 34
II.10.1 Nickel 34
II.10.2 Les propriétés 35
II.10.2.1 Propriétés physiques 35
II.10.2.2 Propriétés chimiques et électrochimiques 35
II.10.3 Réactions aux électrodes lors du nickelage 36
II.10.4 Caractéristiques des bains de nickelage 37
II.10.4.1 Composition des bains 37
II.10.4.2 Types d'électrolytes 37
II.11 Conclusion 43

Chapitre III: Conditions et techniques expérimentales

III.1 Introduction 44
III.2 Protocole d'élaboration des dépôts 44
III.2.1 Choix des matériaux et préparation des substrats 44
III.2.1.1 Substrat utilisé 44
III.2.1.1.1 Domaines d'application 45
III.2.1.2 Anodes utilisés 45
III.2.1.3 Particules solides utilisés 45
III.2.2 Préparation de la surface du substrat 46
III.2.2.1 Polissage mécanique 46
III.2.2.2 Dégraissage 47
III.3 Bain électrolytique 47
III.3.1 Choix du bain 47
III.3.2 Bain de nickel pur 48
III.3.3 Electrodéposition de nickel 48
III.3.4 Co-déposition de Ni-Al_2O_3 49
III.3.5 Observations visuelles de l'électrode de travail après le revêtement 50

III.4 Méthodes de caractérisation utilisées 51
III.4.1 Les méthodes physico-chimiques 51
III.4.1.1 Diffraction des rayons X 51
III.4.1.1.1 Le principe de la diffraction des rayons x 51
III.4.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 52
III.4.1.3 Micro-duromètre 53
III.4.1.4 Le pH 54
III.4.1.5 Mesure de l'épaisseur 55
III.4.2 Les techniques électrochimiques 55
III.4.2.1 Techniques stationnaires 56
III.4.2.1.1 Suivie du potentiel d'abandon en fonction du temps 56
III.4.2.1.2 Voltampèrométrie (courbes de polarisation) 57
III.5 Conclusion 58

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1 Introduction 59
IV.2 Caractérisations des structures des dépôts obtenus 59
IV.2.1 Analyse par rayons X 59
IV.2.2 Morphologie des couches électrodéposés 65
IV.2.3 Tests de micro-dureté 66
IV.2.4 Mesure de l'épaisseur 69
IV.2.4.1 Détermination la masse de dépôt 69
IV.3 Caractérisation électrochimique 73
IV.3.1 Courbes de polarisation 73
IV.3.1.1 Montage expérimental 73
IV.3.1.2 Substrats non revêtue 74
IV.3.1.3 Substrats nu et revêtues dans un bain de nickel chloruré 75
IV.3.1.3.1Résultats obtenus et interprétations 75
IV.3.1.3 Substrats nu et revêtues dans un bain de nickel sulfaté 79

IV.3.1.3.1 Résultats obtenus et interprétations 79

IV.3.1.4 Comparaison des vitesses de corrosion des substrats en acier (tôle noire) 83

IV.4 Conclusion 84

Conclusion générale 85

Perspectives 86

Références bibliographique 87

Liste des figures

Numéro	Titre des figures	Pages
I.1	Corrosion sèche	4
I.2	Corrosion électrochimique	5
I.3	Corrosion uniforme	6
I.4	Corrosion localisée	6
I.5	Corrosion par piqûre	7
I.6	corrosion galvanique	8
I.7	Corrosion caverneuse	8
I.8	Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl	9
I.9	Corrosion sélective	9
I.10	Corrosion sous contrainte (CSC)	10
I.11	Corrosion érosion	10
I.12	Les moyens de protection contre la corrosion	13
I.13	La protection électrochimique	13
I.14	Schéma diminution du risque de corrosion-érosion	19
I.15	Revêtements chimiques et traitement de surfaces	21
I.16	Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer)	23
I.17	Revêtement anodique (cas du zinc sur fer)	23
II.1	Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse	28
II.2	Les différentes étapes caractérisant un dépôt électrochimique	29
II.3	Le procédé de dépôt électrolytique (nickel pur)	36
II.4	Procédé de codéposition électrolytique (Ni-Al_2O_3)	42
III.1	Forme du substrat	44
III.2	Photo de polisseuse utilisée dans le polissage mécanique	47
III.3	Schéma de montage d'électrodéposition	49
III.4	Observation visuelles de l'électrode de travail après le revêtement à différentes concentration d'alumine dans les deux bains de déposition chloruré (a, b et c) et sulfaté (d, e et f) 0 (a et d), 20 (b et e) et 30 g.L^{-1} (c et f)	50
III.5	L'appareil de DRX	51
III.6	Schéma illustrant la loi de Bragg	52
III.7	Vue schématique du microscope électronique à balayage	53
III.8	Le micro-duromètre	53
III.9	Schéma de principe de la mesure de la micro-dureté par la méthode Vickers	54
III.10	pH- mètre (a) et papiers pH (b)	55
III.11	Différent variation du potentiel de corrosion	56
III.12	Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique	57
III.13	Représentation schématique d'une courbe intensité-potentiel et des droites de Tafel	58
IV.1	Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b) en présence de 0 g. L^{-1} d'Al_2O_3	60
IV.2	Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b) en présence de 20 g. L^{-1} d'Al_2O_3	60
IV.3	Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain	60

	chloruré (a) et sulfaté (b) en présence de 30 g. L^{-1} d'Al_2O_3	
IV.4	La fiche JCPDS (N°= 04-0850) du Nickel	62
IV.5	Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-Al_2O_3 (a) 0 g/l Al_2O_3, (b) 20 g/l Al_2O_3, (c) 30 g/l Al_2O_3	65
IV.6	Variation de la micro-dureté des dépôts composites en fonction de la concentration d'Al_2O_3 dans un bain chloruré	67
IV.7	Variation de la micro-dureté des dépôts composites en fonction de la concentration d'Al_2O_3 dans un bain sulfaté	68
IV.8	La variation de la micro-dureté des revêtements en fonctions de la concentration d'Al_2O_3 dans les deux bains (sulfaté ou chloruré)	68
IV.9	Variation de l'épaisseur en fonction de pH dans le bain chloruré	70
IV.10	Variation de l'épaisseur en fonction de pH dans le bain sulfaté	71
IV.11	Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration d'Al_2O_3 dans les deux bains chloruré et sulfaté	72
IV.12	Le dispositif utilisé lors des essais électrochimiques	73
IV.13	Photographie de l'électrode de travail	74
IV.14	Courbe de polarisation d'une plaque de l'acier non revêtue dans les deux solutions 0,5M K_2SO_4 et 0,5M NaCl	74
IV.15	Courbes de polarisation d'une plaque d'acier revêtue dans un bain sans alumine dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5M NaCl	75
IV.16	Courbes de polarisation d'une plaque de l'acier revêtue dans un bain de 20 g. L^{-1} d'Al_2O_3 dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5M NaCl	76
IV.17	Courbes de polarisation d'une plaque de l'acier revêtue dans un bain de 30 g. L^{-1} d'Al_2O_3 dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5M NaCl	76
IV.18	Vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'Al_2O_3 des substrats, en acier, revêtus dans un bain de nickel chloruré pour les deux milieux électrolytiques	77
IV.19	Courbes de polarisation d'une plaque de l'acier revêtue dans un bain de 0 g. L^{-1} d'Al_2O_3 dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5 NaCl	80
IV.20	Courbes de polarisation d'une plaque de l'acier revêtue dans un bain de 20 g. L^{-1} d'Al_2O_3 dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5 NaCl	80
IV.21	Courbes de polarisation d'une plaque de l'acier revêtue dans un bain de 30 g. L^{-1} d'Al_2O_3 dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5 NaCl	81
IV.22	Vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'Al_2O_3 des substrats, en acier, revêtus dans un bain de nickel sulfaté pour les deux milieux électrolytiques	82
IV.23	Vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'Al_2O_3 dans les bains de nickel sulfaté et de nickel chloruré pour l'électrolyte K_2SO_4	83
IV.24	Vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'Al_2O_3 dans les bains de nickel sulfaté et de nickel chloruré pour l'électrolyte NaCl	84

Liste des tableaux

Numéro	Titre des tableaux	Pages
I.1	Résistance à la corrosion de quelques métaux	18
I.2	Types de revêtement organique	19
II.1	Propriétés physiques du nickel	35
II.2	Composition des principaux bains de nickelage	37
II.3	Composition des électrolytes au nickel de Watts	38
II.4	Composition des électrolytes au sulfate de nickel	39
III.1	Les différentes propriétés d'alumine	46
III.2	Composition du bain de nickel chloruré	48
III.3	Composition du bain de nickel sulfaté	48
III.4	Paramètres d'électrodéposition du nickel pur et de la codéposition Ni-Al_2O_3 pour le bain chloruré	49
III.5	Paramètres d'électrodéposition du nickel pur et de la codéposition Ni-Al_2O_3 pour le bain sulfaté	50
IV.1	Comparaison des positions de spectre de Ni + 0 g. L^{-1} Al_2O_3 avec sa fiche JCPDF dans les deux bains (chloruré et sulfaté)	62
IV.2	Comparaison des positions de spectre de Ni + 20 g. L^{-1} Al_2O_3 avec sa fiche JCPDF dans les deux bains (chloruré et sulfaté)	62
IV.3	Comparaison des positions de spectre de Ni + 30 g. L^{-1} Al_2O_3 avec sa fiche JCPDF dans les deux bains (chloruré et sulfaté)	63
IV.4	Résultats d'affinement obtenu pour Ni + 0 g. L^{-1} Al_2O_3 dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b)	63
IV.5	Résultats d'affinement obtenu pour Ni + 20 g. L^{-1} Al_2O_3 dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b)	64
IV.6	Résultats d'affinement obtenu pour Ni + 30 g. L^{-1} Al_2O_3 dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b)	64
IV.7	Valeurs de la micro-dureté en dureté de Vickers (HV) des différents dépôts électro- déposées dans un bain chloruré	67
IV.8	Valeurs de la micro-dureté en dureté de Vickers (HV) des différents dépôts électro- déposées dans un bain sulfaté	67
IV.9	Mesure de la masse du revêtement pour le bain chloruré	69
IV.10	Masse des dépôts Ni-Al_2O_3 pour le bain sulfaté	69
IV.11	Mesure des épaisseurs de revêtement Ni-Al_2O_3 pour le bain chloruré	70
IV.12	Mesure des épaisseurs de revêtement Ni-Al_2O_3 pour le bain sulfaté	70
IV.13	Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, dans le cas où l'électrolyte est K_2SO_4	77
IV.14	Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, dans le cas où l'électrolyte est NaCl	77
IV.15	Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, dans le cas où l'électrolyte est K_2SO_4	81
IV.16	Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, dans le cas où l'électrolyte est NaCl.	82

Abréviation et symboles

CC: Courant Continu.

CSC: Corrosion sous contrainte.

DRX: Diffraction des Rayon X.

ESC: Électrode a calomel saturé.

f.e.m: Force électromotrices.

ISO: Organisation Internationale de normalisation (Internationale organisation for standardisation.

IUPAC: Union internationale de chimie pure et appliquée (Internationale Union of Pure and Applied Chemistry).

MEB: Microscope Électronique à Balayage.

NACE: National Association of Corrosion Engineers.

Abréviation et symboles

Lecture	**Désignation**
Ag	L'argent
Al	Aluminium
Al_2O_3	L'oxyde d'aluminium
Au	L'or
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Cl	Chlorine
CO	Le monoxyde de carbone
CO_2	Oxyde de carbone
Cr	Chrome
Fe	Fer
FeS	Sulfure de fer
H	Hydrogène
H_3BO_3	Acide borique
HCl	Chlorure d'hydrogène
H_2S	Sulfure d'hydrogène
H_2SO_4	Acide sulfurique
$Mg(OH)_2$	L'hydroxyde de magnésium
NaCl	Chlorure de sodium
Na_2SO_4	Sulfate de Sodium
NH_3	Ammoniac
NH_4Cl	Chlorure d'ammoniaque
$(NH_4)_2SO_4$	Sulfate d'ammoniaque
Ni	Nickel
Ni-Al_2O_3	Co-dépôt nickel-alumine
NiCl	Chlorure de nickel
$Ni(OH)_2$	L'hydroxyde de nickel
$NiSO_4$	Sulfate de nickel
O_2	Oxygène
S	Soufre
Sn	Etain
Ta	Tantale
Ti	Titane
Zn	Zinc
$Zn(OH)_2$	L'hydroxyde de zinc

Introduction Générale

Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion sont un problème commun en ingénierie, que la pièce, le dispositif, le système, soient en contact avec des solides, des liquides ou des gaz. En général, l'endommagement causé par l'usure ou la corrosion peut être atténué, voire évité, par la substitution de matériaux plus résistants. Cependant, de tels matériaux ont un coût souvent très élevé. Compte tenu de ces impératifs, on est amené à envisager les nouveaux traitements et revêtements de surface, lesquels offrent une autre voie pour combattre l'usure et la corrosion. Le besoin d'améliorer les revêtements pour une meilleure résistance à la corrosion, a permis le développement des dépôts électrolytiques. Parmi les nouveaux procédés de traitement de surface, les revêtements composites électro déposés en raison de leurs spécificités. Ces derniers connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières obtenues suite à l'incorporation de particules solides **[1]**.

Les revêtements composites ont fait l'objet de recherches intenses durant ces dernières années. Ils sont produits par co-déposition des particules inertes dans une matrice métallique à partir d'un bain électrolytique envisagée comme revêtements de composite à matrice métallique (CMM) **[2]** comme les oxydes (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2), les carbures (SiC, TiC) et les nitrures (Si_3N_4).

En utilisant le nickel dans la protection anticorrosive de l'acier, on peut prolonger la durée de vie des structures métalliques et réduire les coûts de maintenance à long terme, de plus, le nickel est également capable de former des alliages protecteurs avec l'acier, créant ainsi une barrière supplémentaire contre la corrosion.

L'objectif de cette étude est de développer des dépôts électrolytiques de nickel ainsi que des dépôts composites nickel-alumine, avec des concentrations variables d'alumine (20 g. L^{-1} et 30 g. L^{-1}), sur des substrats en acier (tôle noire) préalablement traités dans deux bains électrolytiques chloruré et sulfaté. Nous avons opté pour l'alumine (corindon) en raison de sa très grande dureté.

Des essais de résistance à la corrosion dans solutions Al_2O_3 avec $NiSO_4.6H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, $Na_2SO_4.10H_2O$, H_3BO_3, $NiCl_2.6H_2O$, NH_4Cl et NaCl ont été effectués afin de caractériser les dépôts de nickel ainsi que les couches composites nickel-alumine. Ces caractérisations ont été réalisées en utilisant des techniques de polarisation et des techniques physico-chimiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB) et micro-duromètre.

Notre travail est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre aborde les notions générales sur la corrosion, ses types et ses facteurs, ainsi que les méthodes de protection contre ce phénomène.

Le deuxième chapitre vise à définir le dépôt électrolytique, en exposant son principe, ses facteurs et son mécanisme de formation.

Le troisième chapitre présente les méthodes et les conditions expérimentales employées tout au long de cette étude. Dans un premier temps, nous exposons les différentes méthodes d'observation ou d'analyse chimique des dépôts électrolytiques. Ensuite, nous décrivons la préparation et le principe de ces derniers. Enfin, nous détaillons les conditions expérimentales utilisées pour réaliser les essais électrochimiques.

Dans le quatrième chapitre, nous exposons les résultats obtenus sur le comportement électrochimique de l'acier revêtu, par le biais de techniques de polarisation, ainsi que la caractérisation de la corrosion des dépôts électrolytiques.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et évoque les perspectives futures.

Chapitre I

Corrosion et techniques de protection contre la corrosion

I.1 Introduction

La corrosion est un phénomène naturel qui affecte la plupart des matériaux métalliques, entrainant une détérioration de ces derniers. Presque toutes les installations est équipements métalliques sont en interaction avec les différents environnements agressifs **[3]**. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins belliqueuse **[4]**. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui- même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,…), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,…) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) **[5]**.

I.2 Définition de corrosion

Selon IUPAC, la corrosion est une réaction interraciale irréversible d'un matériau (métal, céramique, polymère) avec son environnement qui entraîne une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'un composant **[6]**.

Selon la norme ISO 8044: 2000, la corrosion est définie comme une « interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie » **[7]**.

I.3 Types de la corrosion

I.3.1 La corrosion chimique (sèche): Est la dégradation d'un matériau dans un environnement chimiquement réactif sous l'effet d'une haute température, et éventuellement de contraintes mécaniques **[8]**. La corrosion sèche joue un rôle déterminant dans plusieurs domaines: production et transformation d'énergie (turbines à gaz, moteurs diesel, génie chimique et traitement des déchets (réacteur chimiques), etc.) **[9]**.



Figure I.1: Corrosion sèche **[10]**.

I.3.2 Corrosion électrochimique (humide): C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact **[11]**.

I.3.2.1 Mécanisme de la corrosion électrochimique: Une réaction d'électrochimique est une réaction mettant en jeu un transfert d'électrons entre deux processus appelés oxydation et réduction.

- ✓L'oxydation correspond à une libération, perte d'électrons par une entité chimique (ion, atome ou molécule), elle a lieu sur un site anodique dit anode.
- ✓La réduction est un gain d'électrons qui a lieu sur un site cathodique ou cathode.

Oxydation: $M \rightarrow Mn^{+} + ne^{-}$ (I.1)

Réduction: $Mn^{+} + ne^{-} \rightarrow M$ (I.2)

Mn^{+} : forme oxydée

M : forme réduite du métal

L'ensemble (M/Mn^{+}) est dit couple oxyde-réducteur ou système redox. La réaction de corrosion électrochimique combine simultanément une ou des réactions d'oxydation et une ou des réactions de réduction, c'est réaction de pile.

Toute pile comporte:

- **Un électrolyte**: milieu aqueux conducteur ionique.
- **Une anode**: métal siège de la réaction d'oxydation (perte d'électrons).
- **Une cathode**: siège d'une réaction de réduction (gain d'électrons) d'une espèce présente dans l'électrolyte.

- **Un circuit électrique extérieur**: fil électrique reliant anode et cathode. Il y a une double conduction : électronique et ionique, il y a transfert d'électrons de l'anode à la cathode à l'origine d'un courant électrique qui, par définition, circule en sens inverse, et il y a absence d'accumulation de charges grâce à la simulation des semi-réactions **[12]**.

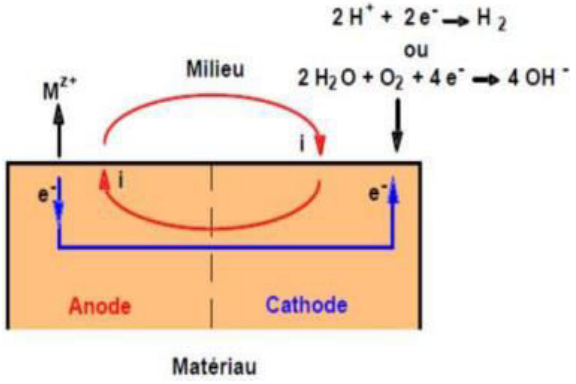


Figure I.2: Corrosion électrochimique **[13]**.

I.3.3 Corrosion biochimique (bactérienne): C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

a. Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2, H_2S, H_2SO_4, NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.
b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.

$$SO_4^{2-} + 8H \rightarrow S^{2-} + 4\,H_2O \qquad (I.3)$$

L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.

$$S^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow FeS \qquad (I.4)$$

c. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène **[14]**.

I.4 Principales formes de corrosion

I.4.1 corrosion généralisée ou uniforme: La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement) **[15]**. Elle est la conséquence de l'oxydation sous forme d'ions, de tous les atomes constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. Ceci se traduit, à l'échelle macroscopique, par une diminution régulière de l'épaisseur de métal, par opposition à la corrosion localisée **[16]**.



Figure I.3: Corrosion uniforme **[17]**.

I.4.2 La corrosion localisée: La corrosion localisée est relative à la corrosion générale, mais sa caractéristique n'est que limitée ou concentrée dans des parties particulières du métal, tandis que le reste de la surface n'est presque pas endommagé ou légèrement corrodé **[18]**. Contrairement à la corrosion généralisée, la corrosion localisée focalise l'attaque dans certains points discrets. L'amorçage est lié à la rupture du film passif **[19]**.

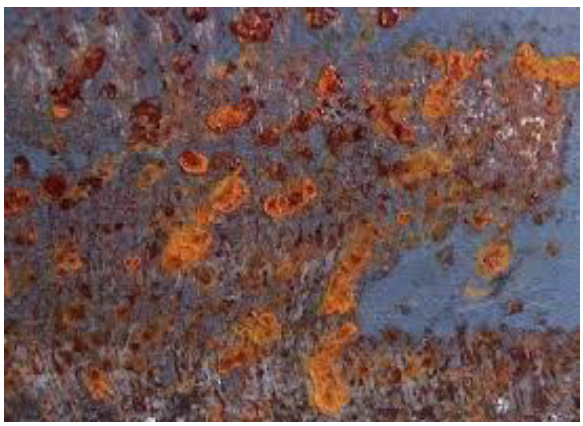


Figure I.4: Corrosion localisée **[20]**.

I.4.3 La corrosion par piqûre: Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Elle est spécifique aux métaux et alliages passivables tels que les aciers inoxydables. Elle correspond à des attaques très locales, liées à l'existence d'hétérogénéités qui aboutissent à la détérioration de la couche passive et à la création de zones anodiques en certains points. La progression est d'autant plus rapide que le rapport entre la surface anodique et la surface cathodique, qui l'environne, est faible. Dès que la piqûre est amorcée, les caractéristiques de la solution environnante évoluent. L'acidification et l'appauvrissement local de la teneur en oxygène de la solution contribuent à aggraver la situation. Une installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, des bromures, des hypochlorites ou des thiosulfates. La présence d'un cation oxydant (Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+},..) permet la formation des piqûres en l'absence d'oxygène **[21]**.



Figure I.5: Corrosion par piqûre **[22]**.

I.4.4 La corrosion galvanique: Résulte du contact entre deux métaux différents sur le plan électrochimique **[23]**. C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile, qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Ainsi que nous l'avons mentionné, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface **[24]**.

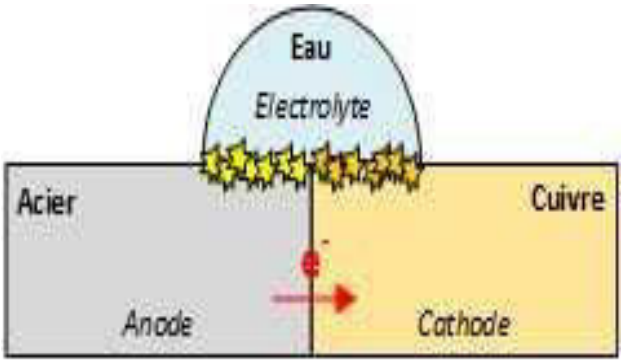


Figure I.6: Corrosion galvanique **[25]**.

I.4.5 La corrosion caverneuse: La corrosion caverneuse est une forme de corrosion localisée qui se développe à l'intérieur de crevasses, typiquement entre des joints par recouvrement, sous des joints d'étanchéité, des rondelles, des rivets, etc. Elle est habituellement causée par la présence d'un électrolyte qui s'est infiltré dans l'espace (typiquement de l'ordre de 50 à 200 µm) laissé entre le métal et un autre métal (similaire ou non au premier) ou un matériau non conducteur **[26]**.



Figure I.7: Corrosion caverneuse **[27]**.

I.4.6 Corrosion intergranulaire: Correspond à une dissolution préférentielle des zones d'émergence des joints de grains à la surface des matériaux mis en présence de milieux agressifs. Les milieux susceptibles d'entraîner l'attaque intergranulaire sont très variés : gaz, solutions, sels fondus, métaux liquides... Les phénomènes observés ont plusieurs origines. Ainsi, la précipitation de phases étrangères au voisinage des joints de grains peut entraîner, suivant la nature de l'environnement agressif, la dissolution préférentielle des précipités ou des zones voisines des précipités appauvries en un élément constituant la matrice. C'est le cas de la corrosion intergranulaire de certains alliages légers et des aciers inoxydables, austénitiques ou ferritiques, sensibilisés **[28]**. Ce type de corrosion se manifeste

aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales **[29]**.



Figure I.8: Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl **[30]**.

I.4.7 La corrosion sélective: Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé **[31]**. Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse **[32]**. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton (ex. 70% Cu -30% Zn) est l'exemple le plus connu. Autres vocables utilisés : dénickélisation pour les alliages Cu-Ni, désaluminisation pour les bronzes d'aluminium, graphitisation pour les fontes grises, etc **[33]**.

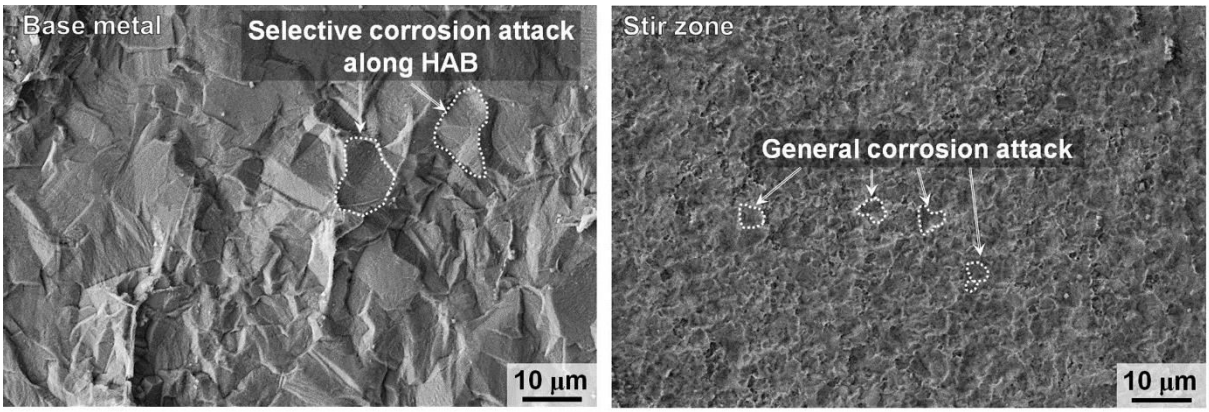


Figure I.9: Corrosion sélective **[34]**.

I.4.8 La corrosion sous contrainte (CSC): Est une forme de corrosion localisée. Ce mode de dégradation se manifeste sous l'effet couplé d'une sollicitation mécanique et d'un environnement agressif. Il se traduit par une modification locale des propriétés mécaniques du matériau induisant une fissuration à caractère fragile **[35]**.

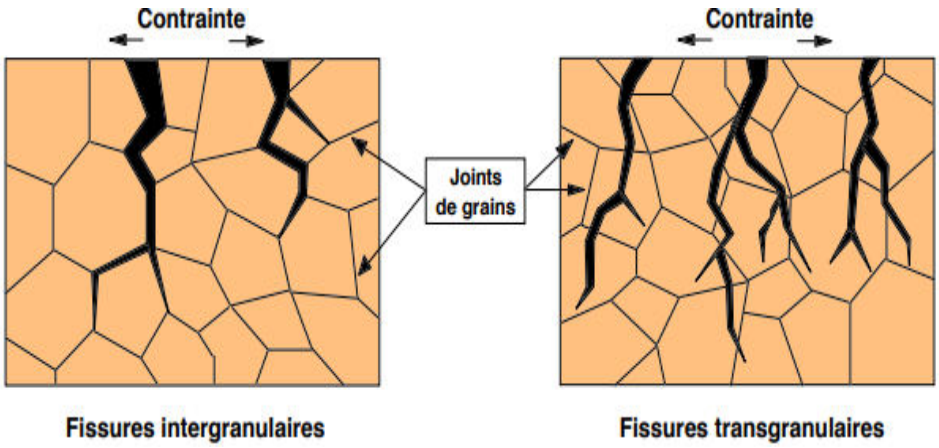


Figure I.10: Corrosion sous contrainte (CSC) **[36]**.

I.4.9 La Corrosion érosion: Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a lieu, souvent, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (air, eau, etc.). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables) **[37]**.



Figure I.11: Corrosion érosion **[38]**.

I.5 Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion impliquent un grand nombre de facteurs qui dépendent à la fois des propriétés du métal et de l'environnement, ces facteurs peuvent être d'origine interne ou externe et peuvent être classés en quatre groupes principaux:

I.5.1 Facteurs du milieu corrosif:

- Concentration du réactif ;
- Teneur en oxygène ;
- pH du milieu ;
- Température ;
- Pression.

I.5.2 Facteurs métallurgiques:

- Composition de l'alliage ;
- Procédés d'élaboration ;
- Impureté ;
- Traitement thermique ;
- Traitement mécanique.

I.5.3 Facteurs définissant les conditions d'emploi:

- Etat de surface ;
- Forme des pièces ;
- Emploi d'inhibiteur Procédés d'assemblage.

I.5.4 Facteurs dépendant du temps:

- Vieillissement ;
- Tensions mécaniques ;
- Modification des revêtements protecteurs **[39,40]**.

I.5.5 Effet de la température: En général, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, parce qu'elle réduit les zones de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'ampleur de son influence varie selon le milieu corrosif dans lequel le matériau est présent.

En règle générale, l'augmentation de la température augmente considérablement la vitesse de corrosion. Ce phénomène s'explique par l'activation thermique des processus anodiques et cathodiques. Le courant d'échange ainsi produit, qui représente la vitesse de corrosion, augmente avec la température. En pratique industrielle, on considère généralement qu'une élévation de 10 à 20 °C fait doubler le taux de corrosion lorsqu'on est en situation de corrosion active.

Dans un milieu aéré, ce phénomène est également significatif, puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution et engendre une augmentation de la valeur de courant limite. Toutefois, la solubilité de l'oxygène baisse, ce qui a l'effet inverse sur la cinétique de corrosion. Ceci explique la différence dans le comportement des systèmes ouverts et fermés **[41]**.

I.5.6 Effet de l'acidité: La sensibilité du matériau à la corrosion varie selon le pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie l'équilibre des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente à mesure qu'on abaisse le pH du milieu **[41]**.

I.5.7 Régime hydrodynamique: Le transport de réactifs à l'interface ainsi que de produits de réaction à l'électrolyte est susceptible de modifier la cinétique des réactions électrochimiques en modifiant la concentration de l'espèce ainsi que le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les taux de réaction en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, C'est ce qui explique l'importance de l'agitation électrolytique dans les essais de corrosion de laboratoire **[41]**.

I.5.8 Salinité: Les chlorures sont des ions agressifs, entraînant souvent une corrosion localisée. Leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale entraîne une acidification du milieu et, d'autre part, la salinité influe sur la conductivité du milieu aqueux **[41]**.

I.5.9 Influence de l'oxygène: L'oxygène joue un rôle essentiel dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages dans les environnements aérés. Dans l'eau de mer aérée, la concentration d'oxygène dissous varie fortement parce qu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges au niveau de l'interface air/océan, diffusions et mélanges dans la masse d'eau, phénomènes de photo oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est soumise aux lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène baisse avec l'augmentation de la température et de la salinité, mais augmente avec l'augmentation de la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2{,}8.10^{-4}$ mol/L à 20 °C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2{,}3.10^{-4}$ mol/L à 20 °C pour une salinité de 0,35 %. En général, la concentration d'oxygène dissous varie de 0 à 5.10^{-3} mol/L **[41]**.

I.6 Protection et lutte contre la corrosion

I.6.1 Introduction: Les méthodes de protection contre la corrosion connues également sous le nom de ‘’contrôle de corrosion’’ sont des techniques utilisées pour minimiser le taux de corrosion, comme l'application d'un revêtement anticorrosif, une protection électrochimique cathodique et des applications qui rendent le métal plus résistant à la corrosion. Parmi ces méthodes on peut citer aussi les inhibiteurs de corrosion qui sont plus préconisés, et peuvent être utilisés comme un moyen unique de protection **[42]**.

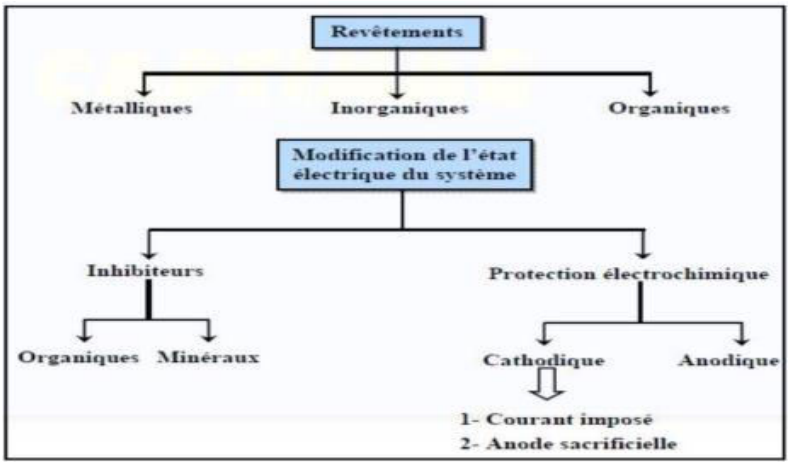


Figure I.12: Les moyens de protection contre la corrosion **[43]**.

I.6.2 Protection électrochimique: Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d’oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle. On distingue deux méthodes de protection **[44]**:

- La protection cathodique ;
- La protection anodique.

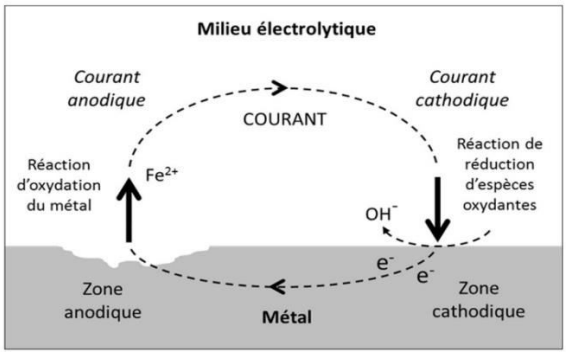


Figure I.13: La protection électrochimique **[45]**.

I.6.2.1 La protection cathodique: Elle consiste à abaisser le potentiel (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{prot}$). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service. Deux possibilités sont pratiquement utilisées:

- La protection par anode sacrificielle ;
- La protection par courant imposé.

I.6.2.1.1 Protection par anode sacrificielle: L'anode forme une pile électrochimique avec la structure à protéger qui joue alors un rôle de cathode, donc l'anode sacrificielle doit posséder un potentiel réversible inférieur à celui du métal que l'on veut préserver. La f.e.m nécessaire est obtenue à partir de la différence entre le potentiel moyen du couple de corrosion et le potentiel propre d'une anode (plus négatif) dite sacrificielle.

I.6.2.1.2 Protection par courant imposé: Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire. Elle offre l'avantage de pouvoir régler la f.e.m ou le courant en fonction des besoins, ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces (implique l'utilisation d'un redresseur) **[44]**.

I.6.2.2 La protection anodique: Elle consiste à élever la tension (métal-milieu) de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_{passiv}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif où la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation. Donc avant d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.à.d l'étendue du palier de passivité. La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitriques ou phosphoriques), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane et le zirconium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés **[46]**.

I.6.3 Inhibiteurs de corrosion: Selon la définition donnée par la Nationale Association of Corrosion Engineers (NACE), un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu, sans modifier la nature de ce dernier **[47]**.

I.6.3.1 Propriétés: Le choix de l'inhibiteur de corrosion à utiliser, en pratique, exige qu'on s'oriente vers un solution-type optimale, l'évaluation duquel se fait selon plusieurs critères essentiels relatifs au cas particulier. Puisque l'idéale ne s'accorde pas toujours avec les moyens disponibles ou les propriétés techniques des matériaux mises en œuvre, le choix résulte souvent d'un compromis en fonction des paramètres clés d'évaluation des inhibiteurs dans et hors la matrice opérationnelle. Une propriété très important des inhibiteurs, a part le fait d'abaisser le taux de corrosion, est la stabilité (thermique et chimique). Vue qu'un inhibiteur peut être utilisée pour une protection permanente ou temporaire (celui-ci pendant une période critique ou le métal est plus vulnérable a la corrosion, par exemple durant le stockage ou nettoyage, ou lorsque le métal subit un traitement sévère), le choix de l'inhibiteur peut se faire ainsi en fonction d'une gamme cible de stabilité. Au delà des essaies préliminaires et avant sa sélection comme un candidat apte aux essaies en situ, un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter ses caractéristiques physiques ;
- être efficace à faible concentration ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu ;
- être stable aux différentes températures d'utilisation ;
- être d'un comportement d'influence zéro sur la stabilité d'autres espèces du milieu ;
- être conforme aux normes relatives à la toxicité ;
- avoir un bon rapport performance-cout **[48]**.

I.6.3.2 Classification des inhibiteurs: Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ;
- Soit à partir du domaine d'application **[49]**.

I.6.3.2.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur:

a- Les inhibiteurs organiques: Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement **[50]**.

b- Les inhibiteurs minéraux: Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{-n} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, …. **[51, 52]**.

I.6.3.2.2 Classification selon la réaction partielle:

a- Inhibiteurs anodique: Les inhibiteurs anodiques (également appelé inhibiteurs de passivation) sont tous inorganique, et ils agissent par un ralentissement de la réaction partielle anodique. Ils bloquent la réaction anodique en favorisant la réaction naturelle de passivation de la surface métallique. L'adsorption intervient aussi dans l'action des inhibiteurs anodiques. En générale, ces inhibiteurs réagissent avec les produits de corrosion initialement formés, et il en résulte la création d'une filme cohésive et insoluble sur le surface métallique **[53, 54]**.

b- Inhibiteurs cathodique: Les inhibiteurs cathodiques forment une couche insoluble des produits de précipitation sur le métal, ce qui le couvre. Ceci réduit le contacte de ce métal avec l'environnent, même il est complètement immergée, ce qui prévient la réaction de corrosion. A cause de ca, la protection cathodique est indépendante de la concentration. Quelques exemples des inhibiteurs cathodiques sont les ions de magnésium, zinc et nickel qui réagit avec l'anion hydroxyle (OH^-) de l'eau, formant ainsi des hydroxydes insoluble comme $Mg(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ et $Ni(OH)_2$, qui se déposent sur les sites cathodiques de la surface métallique, ce qui le protège **[52]**.

c- Inhibiteurs mixtes: Des nombreux inhibiteurs, et principalement les formulations organiques, ont des actions permettant de ralentir les réactions anodiques et cathodiques

de la corrosion. Leur efficacité est étroitement liée à leur pouvoir d'adsorption et de recouvrement des surfaces métallique et de la nature de l'électrolyte **[55]**.

I.6.3.2.3 Classification par mécanisme réactionnel:

a- Inhibition par adsorption: La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide **[55]**.

b- Inhibition par passivation: Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal, diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons qui augmentent le pH prés de la surface métallique **[55]**.

c- Inhibition par précipitation: Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique **[56]**.

I.6.3.2.4 Inhibition par élimination de l'agent corrosif: Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion **[57]**.

I.6.3.2.5 Selon le domaine d'application: Dans la classification relative au domaine d'application, nous pouvons distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés **[50]**.

I.6.4 Prévention par un choix judicieux des matériaux: Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau. Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants:

- domaine d'utilisation ;
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques ;
- traitements sélectionnés ;
- prix et disponibilité des matériaux **[58]**.

Tableau I.1: Résistance à la corrosion de quelques métaux **[58]**.

Milieu	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Ta
Air humide	_	+	+	+	+	m	+	+
Eau froide naturelle aérée	m	+	+	+	_	+	+	+
Eau de mer	_	+	+	m	m	_	+	+
Acide non oxydant	_	m	m	+	_	_	+	+
Acide oxydant	_	+	m	_	_	_	+	+
Acide + Cl-	_	+	m	_	_	_	m	+
Base + O2	+	+	+	+	_	_	+	m
Oxydation à haute température	m	+	+	_	_	_	m	_
+ : Bonne résistance. m: Résistance moyenne. - : Mauvaise résistance.								

I.6.5 Prévention par une forme adaptée des pièces: Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie, il y'a quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter par exemple **[59]**:

- Corrosion en zone humide: La géométrie des composantes employées devra viser dans ce cas à éviter les zones de réaction d'eau en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients **[60]**.

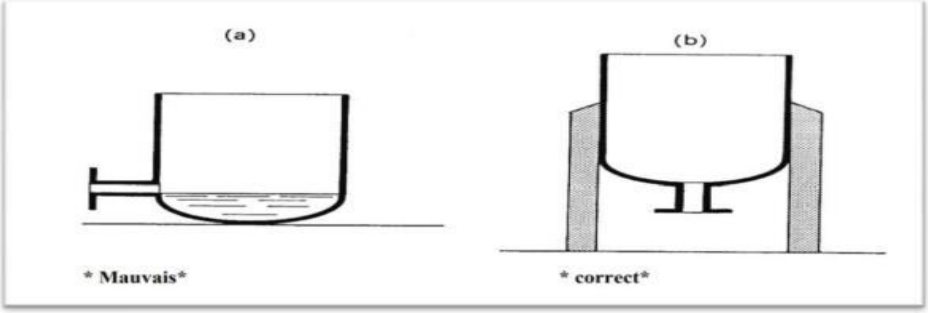


Figure I.14: Schéma diminution du risque de corrosion-érosion **[61]**.

I.6.6 Protection par revêtements: Les revêtements constituant une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur propre comportement vis-à-vis du milieu agressif ainsi que de l'intégrité du revêtement **[62,63]** Sur distinguer :

I.6.6.1 Revêtements non métalliques:

a-Revêtements organiques: forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se devisent en trois familles **[7]**:

- ✓ les revêtements en bitume des structures enterrées ;
- ✓ les revêtements polymériques (caoutchoucs) ;
- ✓ les revêtements par peintures et vernis **[64]**.

Tableau I.2: Types de revêtement organique **[43]**.

Revêtement en bitume	Il est utilisé pour la protection des conduites en acier et en fonte. En général le revêtement en bitume a une épaisseur de 5mm.
Les peintures	Effet barrière et esthétique
Les bandes	Ces produits sont essentiellement utilisés pour la réfection des revêtements aux endroits des soudures de raccordement ou des zones importantes de dégradation
Polyéthylène	Excellents isolants électriques et sont très imperméables à l'eau comme aux gaz mais adhérence moyenne.
Époxyde	Très bonne adhérence et résistance moyenne

b-Revêtements inorganiques: On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques:

- les couches de conversion ;
- les couches étrangères au substrat **[65]**.

❖ **Les couches de conversion:** Elles sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

-L'anodisation: Pratiquée surtout sur l'aluminium, consiste à renforcer le film d'oxyde naturel par une oxydation anodique. L'anodisation de l'aluminium sert à des fins décoratives (coloration) et augmente la résistance à la corrosion atmosphérique. Pour réaliser l'anodisation de l'aluminium, on l'immerge dans une solution appropriée, par exemple l'acide sulfurique, et on applique une tension de 15 à 25 V durant 30 à 60 minutes.

-La phosphatation: S'applique surtout aux aciers au carbone. Ce procédé renforce l'adhésion des peintures. On fabrique les couches de phosphate par immersion de l'objet dans une solution acide, qui contient des ions de phosphate, provoquant une corrosion de l'acier. Des produits de réaction précipitent à la surface, formant ainsi une couche de phosphate.

-La chromatation: S'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement préalable de phosphatation ou d'anodisation, dont elle renforce l'effet. Toutefois, la toxicité des chromates envers l'environnement naturel constitue un inconvénient majeur. Pour réaliser une chromatation, on immerge l'objet dans une solution qui contient des ions chromates ou bichromates. Les couches de chromatation forment une barrière entre le métal et l'environnement. De plus, les chromates piégés dans le film protègent le substrat par un effet chimique : ils maintiennent des conditions oxydantes et facilitent la passivation du métal dans les pores et les défauts du film **[66]**.

❖ **Les couches étrangères au substrat:** Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants:

-Emaillage: Les revêtements d'émail, de verre ou de porcelaine sont tous des dépôts de verre à coefficient de dilatation approprié, fondus sur les métaux. Les

dépôts d'émail sont surtout utilisés sur l'acier, mais certains dépôts sont également réalisables sur le cuivre, le laiton et l'aluminium. En plus de son intérêt décoratif, l'émaillage protège les métaux de base contre la corrosion dans de nombreux milieux. Bien que la présence de pores dans le dépôt soit tolérée lorsque la protection cathodique complète la protection par émaillage, le dépôt doit être parfait et sans aucun défaut pour d'autres applications. Les dégâts mécaniques ou la rupture par choc thermique constituent les inconvénients principaux des dépôts de verre **[58]**.

-Dépôts de ciment de portland: Les dépôts de ciment de portland ont l'avantage d'être bon marché, d'avoir un coefficient de dilatation de ($1,0x\ 10^{-5}$/ °C) proche de celui de l'acier ($1,2x10^{-5}$/ °C) et une grande facilité d'application et d'entretien. Les dépôts peuvent s'appliquer par coulée centrifuge (comme pour l'entretien des canalisations), à la truelle ou par projection. L'épaisseur normale est de 0,5 à 2,5 cm, les dépôts plus épais étant généralement renforcés par du grillage. Ces dépôts sont utilisés pour protéger les canalisations d'eau en fonte ou en acier contre l'eau ou le sol ou les deux à la fois avec un rendement excellent. Les inconvénients des dépôts de ciment résident dans le fait qu'ils sont sensibles aux chocs mécaniques ou thermiques **[58]**.

-La céramique réfractaire: il existe de nombreux revêtements en céramique réfractaire : oxydes, carbures, nitrures, borures, carbone amorphe, diamant, etc. Ils protègent principalement contre l'usure ou contre la corrosion à haute température **[50]**.

I.6.6.2 Revêtements chimiques: Les revêtements chimiques Ils font appel à une réaction chimique pour créer à la surface de la pièce une couche de sel neutre imperméable et parfaitement adhérente. Cette protection réalise une excellente base pour une finition ultérieure.



Figure I.15: Revêtements chimiques et traitement de surfaces **[67]**.

a. Phosphatation (pour métaux ferreux):

- **Bain antirouille:** Les pièces sont immergées dans un bain d'acide phosphorique + bioxyde de manganèse (durée 2 h), on obtient une couche protectrice noire, verdâtre.
- **Parkérisation:** Immersion des pièces dans un bain contenant de l'acide phosphorique + bioxyde de manganèse + zinc et chauffé à 100 °C pendant 1h.On obtient une couche protectrice verdâtre.
- **Bondérisation:** Procédé identique à la parkérisation, auquel on ajoute un accélérateur oxydant pour réduire la durée d'immersion à l0 mn.

b. Mordançage (pour alliage ultra-légers): Les pièces sont immergées dans un bain de bichromate de potassium + catalyseur (durée 10 mn). On obtient une teinte jaune laiton, des retouches locales peuvent être effectuées à l'acide sélénieux (pour rayures profondes) **[33]**.

c. Alodisation (pour alliages légers): Les pièces sont immergées dans un bain d'alodine (durée 10 mn), on obtient une couche protectrice jaunâtre **[68]**.

I.6.6.3 Revêtements métalliques: Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliqués sur d'autre substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti – corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome **[69]**.

a. Mécanisme de protection par revêtements métalliques: Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques:

- Revêtements nobles ou cathodiques ;
- Revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels.

a.1 Revêtements nobles ou cathodiques: Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut **[64]**.

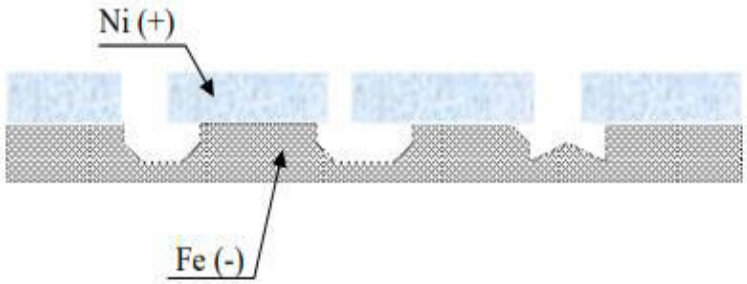


Figure I.16: Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) **[69]**.

a.2 Revêtements anodiques ou sacrificiels: Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement **[64]**.

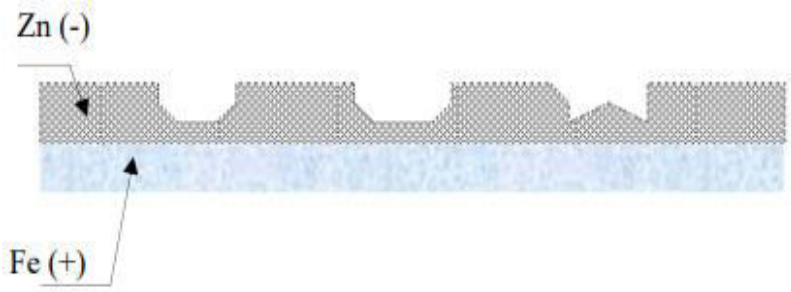


Figure I.17: Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) **[69]**.

b. Technique d'élaboration des revêtements métalliques: Les techniques les plus usuelle dans l'élaboration des revêtements métalliques se résument dans ce qui:

b.1 Dépôt au pistolet: Les dépôts au piston se font sur différents substrats métalliques. Le principe de ces dépôts est la projection à grande vitesse du métal protecteur après son passage à travers une source de chaleur qui le transforme d'une forme solide poudreuse ou en fils en une forme fondue. Les dépôts obtenus ont un aspect granuleux et poreux mais ne sont ni du point de vu dimension du substrat ni du point de vu épaisseur **[58]**.

b.2 Dépôt par immersion: Les métaux à déposer sont caractérisés par une faible température de fusion, ce sont principalement le zinc, l'aluminium, l'étain, le plomb et leurs alliages. Le substrat est plongé dans un bain du métal ou de sels métalliques fondus. Ce procédé simple, donne des couches de bonne adhérence et de faible porosité **[70]**. La structure du dépôt est assez complexe vu les phénomènes de diffusion entre le substrat et le revêtement **[71]**.

b.3 Dépôt chimique en phase vapeur: Dans ce procédé, un mélange de gaz contenant un composé volatil du métal à déposer et un réducteur sont introduits dans une enceinte réactionnelle où le composé volatil se réduit à la surface de substrat. Cette technique permet la déposition des matériaux réfractaires, des carbures, des borures, des siliciures, des nitrures et des oxydes avec des épaisseurs importantes **[71]**.

b.4 Dépôt physique en phase vapeur: Les dépôts physiques en phase vapeur constituent un ensemble de procédés qui conduisent à la formation de dépôt à de très faibles pressions en trois étapes : la vaporisation du métal à déposer, le transport sous forme vaporisée jusqu'à la surface à revêtir et enfin la condensation et la croissance du dépôt **[71]**.

b.5 L'électrodéposition: Ce procédé consiste en l'immersion de la structure à protéger dans une solution contenant le métal à déposer et de faire passer un courant entre cette structure et une autre électrode **[72]**. Le substrat conducteur d'électricité ou rendu superficiellement conducteur, est branché comme cathode dans la cellule d'électrolyse.

b.6 Dépôt chimique: L'élaboration des revêtements par technique chimique, est un procédé de plus attractif dans l'industrie, il a lieu, sans apport extérieur de courant, dans une solution aqueuse contenant le sel du métal à déposer groupe du tableau périodique. Dans le cas des dépôts chimiques, les revêtements obtenus sont uniformes quelle que soit la complexité du substrat et de bonne reproductibilité, de plus ils peuvent être réalisés sur des surfaces isolantes après activation **[73]**.

b.7 Dépôt métallique électrolytique: Le dépôt métallique est réalisé à partir d'un électrolyte contenant selon les cas, outre les ions du métal à déposer, des agents complexant, des agents tampons, des sels inertes ou des additifs organiques pour améliorer les qualités de (brillance, dureté, adhérence, etc.) du revêtement réalisé. La vitesse du dépôt est liée directement à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode et l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, nécessite la régénération périodique de la solution. Un grand nombre de métaux se prêtent à l'électrodéposition : Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, de même des alliages : Sn-Ni, Zn-Fe, Au-Cu, etc **[69]**.

I.7 Conclusion

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution.

Elle coûte cher et pose de redoutables problèmes : elle induit de graves dommages, cause de nombreux accidents et n'est pas sans conséquences écologiques notables **[43]**.

Il y a plusieurs formes de corrosion possible pour un métal ou un alliage. Pour lutter efficacement contre ce phénomène, il existe diverses méthodes de protection, parmi d'autre, la protection par revêtement métallique « Dépôts électrolytiques » dont fait l'objet de notre mémoire.

Chapitre II

Dépôts électrolytiques

II.1 Introduction

La technique de l'électrodéposition existe depuis très longtemps. Il s'agit d'un processus de revêtement d'une fine couche d'un métal sur un autre métal pour modifier ses propriétés de surface, en donnant des électrons aux ions dans une solution. Cette technique de fabrication ascendante est polyvalente et peut être appliquée à une large gamme d'applications potentielles. L'électrodéposition gagne en popularité ces dernières années en raison de sa capacité à fabriquer des nanostructures unidimensionnelles telles que des nano-bâtonnets, des nano-fils et des nanotubes **[74]**. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé au niveau de la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal **[75]**.

Dans ce chapitre nous allons présenter quelques informations sur la procédure de l'électrodéposition, les facteurs d'un dépôt électrolytique, les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition ainsi que les techniques de co-déposition.

II.2 Définition

II.2.1 L'électrodéposition: L'électrodéposition, abrégée en dépôt de revêtement d'une fine couche d'un métal sur un autre métal pour modifier ses propriétés de surface. Basée sur le principe de l'électrolyse, c'est un processus qui utilise un courant électrique pour réduire les cations d'un matériau souhaité à partir d'un électrolyte et les déposer sous forme de mince film sur une surface de substrat conducteur. Cela est fait pour obtenir la résistance électrique et à la corrosion souhaitée, réduire l'usure et le frottement, améliorer la tolérance à la chaleur et à des fins décoratives. Ainsi, les propriétés de surface d'un matériau peuvent être adaptées et de nouveaux matériaux pour une variété d'applications peuvent être explorés grâce à cette technique **[74]**.

II.2.1.1 Les dépôts électrolytiques: Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution **[76]**. La

méthode l'électrodéposition couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...).

II.2.2 L'électrolyse: L'électrolyse est un processus d'échange au cours du quel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. La réaction a lieu dans une solution d'eau salée: l'électrolyte. Les ions doivent pouvoir circuler librement dans l'eau pour passer d'une électrode à l'autre. Les deux électrodes sont reliées par l'électrolyte et par un générateur de courant électrique **[77]**.

II.3 Principe d'électrolyse

Un traitement électrolytique nécessite:

- ✓ Une solution d'électrolytes, c'est-à-dire capable de transporter le courant ;
- ✓ Au moins deux conducteurs d'électrons (électrodes) et la possibilité de former un circuit ;
- ✓ Du courant habituellement un courant continu.

Le traitement électrolytique nécessite que l'électrolyte ferme le circuit électrique entre les électrodes. Lorsque les électrodes sont raccordées à une source de courant continu (CC), une électrode (la cathode) est chargée négativement tandis que l'autre (l'anode) est chargée positivement. Les ions positifs (cations) de l'électrolyte se déplaceront vers la cathode et les ions chargés négativement (anions) vers l'anode (Figure II.1). Cette migration d'ions au travers de l'électrolyte constitue le courant électrique dans cette partie du circuit. La migration des électrons vers l'anode, au travers du câblage et d'une source d'alimentation en courant électrique (fournie par des redresseurs), puis leur retour vers la cathode, constituent le courant du circuit externe. L'électrolyte convertit donc l'énergie électrique en énergie chimique.

L'énergie chimique des réactions électrolytiques entraîne des changements de l'état d'oxydation dans certaines parties du circuit (dans l'électrolyte, au niveau des anodes ou au niveau de l'interface) et peut se manifester sous tout ou partie des formes suivantes:

- ➢ La dissolution des ions métalliques dans l'électrolyte ;
- ➢ Le dépôt de métal provenant de l'électrolyte ;
- ➢ Certains revêtements de conversion de couche, par exemple, l'anodisation, modifient l'état d'oxydation au niveau de la surface de l'anode ;
- ➢ L'émission de gaz **[64]**.

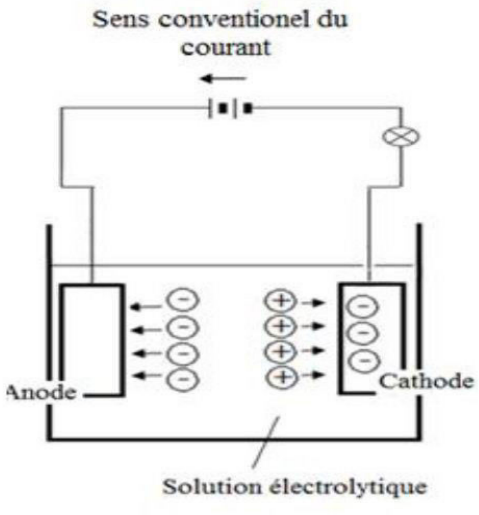


Figure II.1: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse **[64]**.

II.4 Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques

L'obtention des dépôts métalliques simples ou alliés s'effectue après imposition d'un potentiel entre les électrodes ou un courant électrique dans une cellule contenant un électrolyte renfermant des ions métalliques sous forme de complexes. Les réactions électrochimiques d'oxydoréduction qui ont lieu entre la surface des électrodes et les espèces ioniques se trouvant au milieu de la solution peuvent se dérouler en plusieurs étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation **[78]**.

II.4.1 Transfert de masse:

L'électrodéposition a la capacité de produire une distribution relativement uniforme du métal sur une cathode de forme irrégulière. Bien que l'uniformité dépende de la distribution des champs électriques à l'intérieur de l'électrolyte vers la surface de l'électrode, d'autres facteurs importants doivent être pris en compte. L'ajout d'agents (additifs) à l'électrolyte, par exemple, peut influencer le mécanisme microscopique de la déposition électrolytique, réduisant la rugosité du dépôt et produisant un effet visuel connu sous le nom d'embellissement. Afin d'obtenir des couches avec une propriété souhaitée, comme une épaisseur uniforme et une faible rugosité, ou un électrolyte avec une capacité de remplissage élevée, c'est-à-dire avec la capacité de produire des dépôts à l'intérieur des trous. Fondamentalement, trois mécanismes sont responsables du transport de masse à l'intérieur d'une cellule électrochimique : la diffusion, la migration et la convection **[79]**.

II.4.1.1 La migration: Les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

II.4.1.2 La diffusion: Les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.

II.4.1.3 La convection: Elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique **[80]**.

II.4.2 Transfert de charges:

Le transfert de charges est un processus qui se produit à l'interface électrode/ solution dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique, il est considéré comme étant un phénomène assez difficile, ou les ions subissent une succession de plusieurs étapes avant qu'ils se déchargent sur la surface de l'électrode.

Dans ce contexte plusieurs théories ont été mises en œuvre pour d'écrire un tel processus. Selon la théorie de Lorenz, les ions présents dans la double couche électrochimique se déplacent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent puis se déchargent pour former des atomes sur la surface de l'électrode. La théorie la plus répandue est développée depuis les années 1960 par Bockris, dans ce cas, le modèle suppose que l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface de l'électrode et diffuse superficiellement sous forme d'adion (ion solvaté et adsorbé) vers un site d'incorporation où il se neutralise pour former un atome **[81]**.

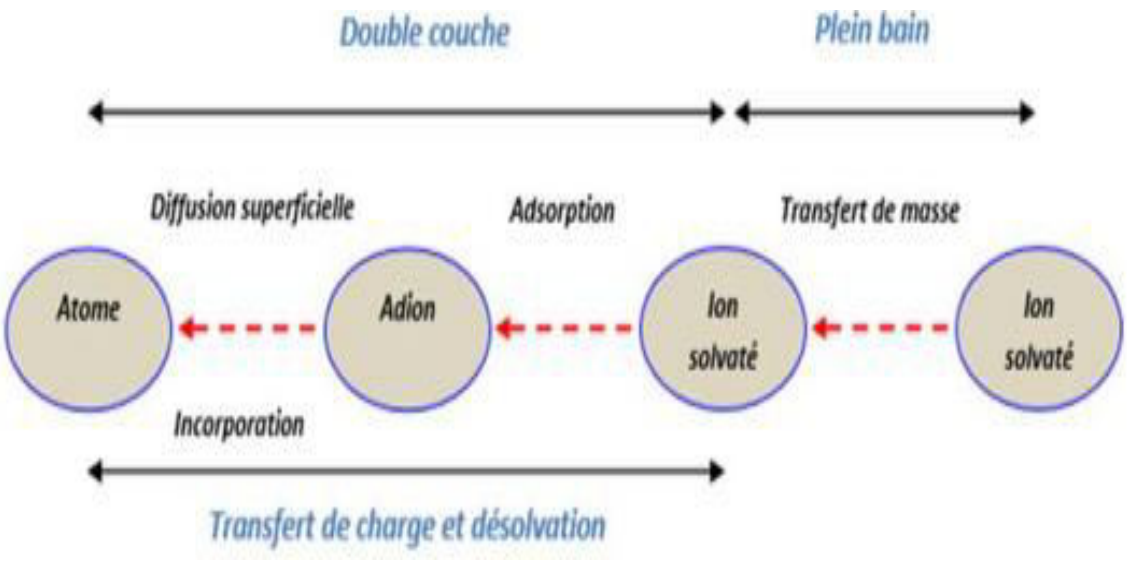


Figure II.2: Les différentes étapes caractérisant un dépôt électrochimique **[81]**.

II.4.3 Cristallisation (formation de dépôt):

Cette étape concerne l'incorporation des atomes dans l'édifice cristallin, c'est-à-dire la fixation dans les sites de croissance d'une couche cristalline. La formation du dépôt métallique fait intervenir deux phénomènes fondamentaux **[82]**. D'une part, les cristaux existant grossissent, par addition de nouveaux atomes du métal, en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis, ce qui permet de poursuivre la croissance cristalline du cristal initial (croissance). D'autre part, de nouveaux cristaux sont formés, à partir de germes produits spontanément sur la surface, indépendamment des autres cristaux préexistants (germination ou nucléation) **[83]**.

II.5 Facteurs d'un dépôt électrolytique

Il existe plusieurs paramètres qui influent les caractéristiques de dépôt, on cite:
II.5.1 Agitation de l'électrolyse: Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion **[84]**.

II.5.2 pH du bain: Les réactions cathodiques et anodiques qui ont lieu durant l'électrolyse conduisent à des variations de pH il faut donc contrôler ce paramètre régulièrement. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une solution tampon **[85]**.

II.5.3 Composition de l'électrolyte: La structure du dépôt dépend de la composition du bain et plus précisément de la nature et de la concentration des éléments constitutifs suivants:

a. Espèces électro-réductibles: L'espèce électro-réductible est le constituant principal des bains électrolytiques, il intervient à la réaction de transfert de charge au niveau de la cathode d'où son déposition par voie électrochimique sur la surface de substrat. Pour obtenir une structure fine de dépôt, on est tenu à utiliser des bains qui ont des concentrations élevés d'ions du métal à déposer, ce qui implique des densités de courant plus élevées et donc des vitesses accrues. L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhérent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution

d'un sel simple, par exemple le nitrate d'argent est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact, très adhérent et les cristaux sont alors petits .

b. Sels conducteurs: Ce sont des composés ioniques fortement dissociés, ne prennent pas part au processus électrolytique mais ils ont pour rôle d'augmenter la conductivité de la solution. Ce composé permet de diminuer la résistance de l'électrolyte. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite et de ce fait, l'énergie consommée est plus faible.

c. Sels tampons: Dans la pratique le pH joue un rôle fondamental sur le pouvoir oxydant ou réducteur, sur la solubilité de certains sels et sur la stabilité des complexes. Les solutions tampons sont des solutions dont le pH reste sensiblement constant malgré l'apport ou la formation de H^+ ou OH^- et malgré la dilution. L'effet tampon dépend de la nature, la concentration des constituants de la solution et la région de pH. Il est maximal lorsque la solution renferme en parties égales l'acide faible et son sel.

d. Additifs: Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire et les sels minéraux, des additifs constitués de mélange de substances organiques ou inorganiques. Malgré leurs faibles concentrations dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. En général les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électrodéposition (régulation de l'électrodéposition) et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés comme la structure, la dureté, la ductibilité, la brillance). Donc ce sont des composés ajoutés pour améliorer les propriétés finales des dépôts ou pour avoir des propriétés nouvelles **[86]**.

II.5.4 Densité de courant: La vitesse de formation des germes est aussi en relation avec la densité de courant. Ainsi, si la densité de courant croit, la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. Cependant si la densité de courant est grande, la croissance des cristaux est irrégulière **[87]**.

II.5.5 Température: Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croissent aussi, cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des

atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance de petits cristaux **[88]**.

II.5.6 Concentration: En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins **[89]**.

II.5.7. Nature du dépôt: Les métaux n'ont pas tous la même disposition à donner des structures compactes, ainsi, à partir de sels simples ou fortement dissociés (électrolyte fort) on peut considérer trois groupes:

- les premiers correspondent aux métaux ayant une tendance marquée à donner des dépôts grossiers: Ag, Pb, Sn…
- les seconds correspondent aux métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte: Cu, Zn, Cd…
- le troisième groupe est celui des métaux qui donnent des dépôts très fins, lisses et semi-brillants: Fe, Co, Ni… **[84]**.

II.5.8 Nature du substrat: La surface métallique du substrat doit être très propre et parfaitement polie parce que les propriétés de la couche dépendent de celle-là. De plus, la structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface du substrat **[90]**.

II.6 Les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition

II.6.1 Les avantages de l'électrodéposition: Sont

- La production en une seule étape de pièces ayant des formes complexes répondant à des normes précises ;
- Ce processus peut être utilisé aussi bien à l'échelle industrielle qu'à l'échelle artisanale ;
- Le plan de base et les équipements pour la protection de certaines pièces précises n'est relativement pas cher ;
- L'habilité de la production des produits recouverts par des couches très minces et sans porosité.

II.6.2 Les problèmes rencontrés durant l'électrodéposition: Les inconvénients sont:

- Les tensions internes inter cristallines ;
- La distribution non uniforme du métal ;
- La faible vitesse de déposition **[91]**.

II.7 Les applications des dépôts

Parmi les applications on distingue: l'application des dépôts épais est très variée mais généralement pour objectif.

- ✓La protection contre la corrosion;
- ✓Le durcissement des surfaces;
- ✓La récupération des pièces usées corrodées ou présentant des défauts d'usinage **[92]**.

II.8 Contrôle des dépôts

Les contrôles s'effectuent principalement sur: l'adhérence, l'épaisseur, la dureté et l'aspect micrographique.

✓ L'intérêt de revêtements composites pour limiter l'usure ou améliorer le frottement, est soutenu par de nombreuses études. La plupart de celles-ci s'intéressent à la comparaison du comportement tribologique d'une matrice avec et sans particules. En effet, l'incorporation de particules provoque des variations de propriétés mécaniques intrinsèques de la matrice susceptibles de modifier le comportement tribologique des revêtements **[92]**.

II.9 Principaux dépôts électrolytiques

Les principales opérations de métallisation des surfaces sont:

- ✓Le chromage
- ✓ Zingage;
- ✓Plombage;
- ✓Etamage;
- ✓ Cuivrage;
- ✓ Laitonnage;
- ✓Argenture;
- ✓Dorure;
- ✓Oxydation anodique de l'aluminium;

✓Nickelage **[93]**.

II.10 Nickelage électrolytique

Le recouvrement des métaux et même des matières non conductrices de courant, par le nickel est très couramment utilisé depuis fort longtemps. C'est sans aucun doute le métal le plus employé, en galvanoplastie, à côté du cuivre. De ce fait, il existe des formules et de nombreux procédés pour déposer le nickel aussi bien sur les métaux que sur les matières inertes telles que les résines synthétiques **[94]**.

Le nickelage est un procédé de revêtement largement répandu, utilisé pour augmenter la résistance et améliorer l'aspect esthétique de diverses pièces métalliques. Ce processus est essentiel dans de nombreux secteurs, notamment dans l'industrie automobile, l'électronique et la décoration.

Dans le cadre du nickelage électrolytique, les pièces à traiter sont immergées dans un bain électrolytique. Un courant électrique est ensuite appliqué, permettant le dépôt d'une couche uniforme et adhérente de nickel sur l'objet. Ce procédé assure non seulement une protection contre l'usure et la corrosion, mais confère également une surface lisse et un fini brillant aux pièces traitées **[95]**.

II.10.1 Nickel: Le nickel (Ni) est un métal blanc, brillant et dur, présent en faible quantité dans la croûte terrestre, surtout sous forme de minerais sulfurés, oxydés et silicatés. Il est couramment utilisé pour fabriquer des alliages de métaux solides et durables (aluminium, cuivre et fer). Il est retrouvé dans de nombreux objets courants comme les casseroles inoxydables, les pièces de monnaie, les piles rechargeables, les batteries nickel-cadmium **[96]**. Le nickel est un élément d'origine naturelle présent partout dans l'environnement, surtout à l'état bivalent **[97]**.

Sous forme de revêtement électrolytique, la consommation de nickel électrolytique est beaucoup plus élevée que les autres métaux tels que le zinc, le cuivre ou le chrome. Le dépôt de nickel a le pouvoir d'améliorer les performances des pièces en acier et en aluminium utilisées dans l'industrie automobile (radiateur, amortisseur, piston, roulement, raccord, engrenages, etc). D'autres applications de dépôt de nickel est son déposition en sous couche dans le domaine de la connectique où il sert de base aux dépôts de métaux onéreux tels que l'or en particulier pour éviter la diffusion dans le substrat et pour des raisons de coût. Le nickel électrolytique est utilisé également en dépôts très épais (plusieurs centaines de

micromètres) dans le domaine de l'électroformage, par exemple pour la fabrication de moules, ou dans le domaine du rechargement pour reprendre les cotes de certaines pièces en complément ou en parallèle des méthodes de projection thermique ou de soudure **[86]**.

II.10.2 Les propriétés:

II.10.2.1 Propriétés physiques: Elles sont données dans le tableau suivant**:**

Tableau II.1: Propriétés physiques du nickel **[98]**.

Symbole	**Ni**
Isotopes stables	^{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	13.6 10^{-6} $(°C)^{-1}$ à 20 °C
Conductivité thermique	74 à 95 W. m^{-1}. K^{-1}
Résistivité électrique	6.85 μΩ . cm (de 6.8 à 11.5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture R_m	> 350 Mpa
Limite d'élasticité R_e	150 MPa
Cristallisation	Cubique faces centrées (a_0 =0.3524 nm)
Température de Curie	359 °C
Champ coercitif	280 à 400 A/m (Fer: 50 à 80 A/m)
Aimantation à saturation	0.61 T (Fer: 2.16 T)

II.10.2.2 Propriétés chimiques et électrochimiques: Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation +2. Il peut se présenter au degré +3 et très exceptionnellement au degré +4. Au degré d'oxydation 2, le nickel donne de manière générale des composés verts, de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau). Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Le potentiel standard du couple Ni/Ni^{+2} correspondant à la réaction: **Ni** ↔ $\boldsymbol{Ni^{+2}+2e^-}$ (II.1) est égal à -0,25/ESH (électrode Standard à Hydrogène).

Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont, en l'absence d'oxydant, une action très limitée sur le nickel. L'acide nitrique fumant passif le nickel,

tandis que les solutions plus diluées nitriques ou phosphoriques provoquent une attaque qui, pour l'acide nitrique, peut être accentuée par la présence d'acide fluorhydrique ou d'eau oxygénée. Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700 °C, à l'ammoniaque (jusqu'à 400 °C).

L'hydroxyde $Ni(OH)_2$ (vert clair) présente un produit de solubilité à 20°C d'environ 10^{-16} : il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe $Ni(NH_3)_6(OH)_2$ **[98]**.

II.10.3 Réactions aux électrodes lors du nickelage : Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni^{+2} puisqu'entièrement dissociés **[94]**.

Anode et cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constance de l'électrolyte:

Dissolution de nickel à l'anode : $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^{-}$ (II.2)

Dépôt de nickel à la cathode : $Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$ (II.3)

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

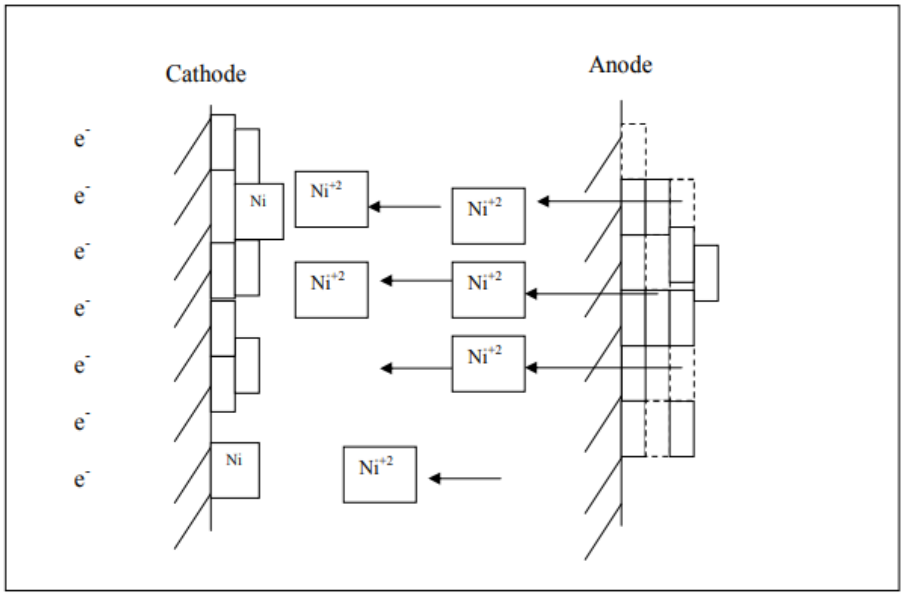


Figure II.3: Le procédé de dépôt électrolytique (nickel pur) **[99]**.

II.10.4 Caractéristiques des bains de nickelage:

II.10.4.1 Composition des bains: Il existe quatre principaux bains de nickelage: bain de Watts, bain au nickel sulfamate, bain au chlorure et bain au fluoborate. Chaque formulation comporte un sel métallique spécifique majoritaire. La composition de ces bains est donnée pour information dans le tableau II.2 **[78]**.

Tableau II.2: Composition des principaux bains de nickelage **[78]**.

Bain de Watts	Sulfate de nickel $NiSO_4, 6H_2O$	220 à 280 g /L
	Chlorure de nickel $NiCl_2,6H_2O$	35 à 65 g /L
	Acide borique H_3BO_3	35 à 45 g /L
	Température	45 à 55 °C
	Densité de courant cathodique	2 à 10 A/dm^2
	pH	3 à 5
Bain Nickel Sulfamate	Sulfamate de nickel $Ni(NH_2SO_3)_2.4H_2O$	250 à 450 g /L
	Chlorure de nickel $NiCl_2,6H_2O$	5 à 30 g /L
	Acide borique H_3BO_3	30 à 40 g /L
	Température	40 à 60 °C
	Densité de courant cathodique	5 à 20 A /dm^2
	pH	3.5 à 4.5
Bain au Chlorure	Chlorure de nickel $NiCl_2,6H_2O$	280 à 300 g /L
	Acide borique H_3BO_3	28 à 30 g /L
	Température	60 à 65 °C
	Densité de courant cathodique	3 à 8 A/dm^2
	pH	2 à 2.3
Bain au Fluoborate	Fluoborate de nickel $Ni(BF_4)_2$	200 à 480 g/L
	Acide fluoboriqueHBF_4	5 à 40 g /L
	Acide borique H_3BO_3	30 à 40 g /L
	Température	40 à 80 °C
	Densité de courant cathodique	Jusqu'à 30 A /dm^2
	pH	2 à 3.5

II.10.4.2 Types d'électrolytes:

II.10.4.2.1 Dépôt Ni pur (Nickelage):

a. Électrolyte au nickel de Watts: Le bain de nickelage utilisé est un bain de type watts dont la composition est la suivante:

Tableau II.3: Composition des électrolytes au nickel de Watts.

Constituants	Gamme de teneur	Teneur moyenne
Sulfate de nickel $NiSO_4$,$6H_2O$ ……(g/L)	150 à 400	260
Chlorure de nickel $NiCl_2$,$6H_2O$ ……..(g/L)	20 à 80	40
Acide borique H_3BO_3 …….(g/L)	15 à 60	40
.pH ……	3 à 5	4
.Température ……..(℃)	35 à 65	50
.Densité de courant (A/dm^2)	2 à 10	4

Le bain de Watts est constitué principalement de sulfate de nickel, de chlorure de nickel et d'acide borique. Le rôle de ces trois principaux constituants est précisé ci-dessous.

- Sulfate de nickel: De formule brute $NiSO_4$, $6H_2O$, il est la source principale d'ions Ni^{2+}. Grâce à cette formulation, il est possible d'obtenir des concentrations élevées en nickel. Sont coût est relativement modéré. Sa bonne solubilité, favorise son usage industriel. La teneur des ions Ni^{2+} augmente lorsque la densité de courant est élevée, ce qui permet d'obtenir une bonne conductivité, alors que la diminution de cette teneur provoque une chute du rendement cathodique [**75**].

- Chlorure de nickel: Une des fonctions principales de l'ion chlorure est d'améliorer la dissolution anode en réduisant la polarisation. Il permet d'améliorer l'efficacité de la cathode et permet également d'améliorer la conductivité électrique de la solution. Une petite quantité de chlorure de nickel est généralement ajoutée aux solutions de sulfamate de nickel pour minimiser la passivité de l'anode, en particulier à fortes densités de courant **[100]**.

- Acide borique: Cela sert comme une faible mémoire tampon dans une solution de placage de nickel. Son effet principal est de contrôler le pH dans le film de cathode. En l'absence d'un tampon, un gisement de nickel, à la température ordinaire, a tendance à être dur, fissuré et dénoyauté. L'acide borique est obtenu sous une forme très pure et peu coûteuse, il est non-volatile et stable, il produit des dépôts de couleurs blanches, il est utile dans son action de lissage du dépôt. Il est unique en son effet coopératif avec le nivellement des agents d'addition **[101]**.

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5. Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on contrôle le pH par addition de

produits. Un additif courant est l'acide borique (H_3BO_3) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction : $H_3BO_3 \leftrightarrow H_2BO^-_3 + H^+$ (II.4)

Son action d'après la littérature étant maximale vers pH 4, l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon dans les bains de nickelage dont on veut maintenir le pH entre 3 et 5 **[102]**. Il pourrait également avoir un rôle catalytique en diminuant la surtension de la déposition du nickel **[103]**.

La composition classique des bains de Watts est donnée dans le Tableau II.3. Comme dans la quasi-totalité des dépôts électrolytiques, les dépôts obtenus sont mats, les contraintes résiduelles sont faibles et les duretés varient de 100 à 250 HV **[104]**.

b. Électrolyte au sulfate de nickel: La plupart des solutions électrolytiques commerciales utilisées pour le nickelage sont basées sur le bain de sulfate de composition:

Tableau II.4: Composition des électrolytes au sulfate de nickel.

Constituants	Gamme de teneur
Sulfate de nickel $NiSO_4,6H_2O$……g /L	75 à 150
Sulfate de sodium Na_2SO_4 …….. g/L	0 à 10
Acide borique H_3BO_3 …… g/L	30 à 40

Le bain de nickelage sulfaté, quelque soit sa destination, doit contenir:

- ✓ Un sel générateur du métal qui est le sulfate de nickel, c'est la source principale d'ions Ni^{++} ;
- ✓ Un sel facilitant la corrosion d'anode telle que le chlorure de nickel, le chlorure de magnésium ou le chlorure de sodium ;
- ✓ Un ou plusieurs conducteurs de courant tels que le sulfate de magnésium, le sulfate de soude ou le sulfate d'ammonium ;
- ✓ Un agent tampon qui est l'acide borique.

Eventuellement des agents d'addition divers **[94]**.

❖ **Conditions opératoires**

- Température ..... 35 à 65 °C en moyenne 50 °C ;
- Densité de courant cathodique……2 à 10 A /dm^2 ;
- Rapport surfacique anode/cathode…….. 1/1 ou 2/1 ;
- Agitation …… air surpressé mécanique.

Les hautes températures permettent d'accroître les densités de courant maximales, la conductivité de l'électrolyte et, secondairement, la limite de solubilité des constituants et le pouvoir de répartition, et de réduire la tension nécessaire. La baisse du pH peut permettre de plus grandes densités de courant de nickelage mais déséquilibre les rendements anodique (qui augmente) et cathodique (qui diminue). Les dépôts de nickel ainsi obtenus sont mats, tendres et ductiles. Ils se polissent aisément **[105]**.

c. Électrolytes à fortes teneurs en chlorure:

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

Si les dépôts réalisés avec de tels électrolytes sont avantageux du fait du gain de vitesse de dépôt et de sa meilleure répartition. En revanche, le surcoût et la corrosivité de l'électrolyte ajoutés à la relative fragilité des dépôts seront des éléments à prendre en considération.

d. Électrolytes au sulfamate de nickel:

Utilisés récemment dans l'industrie, les bains au sulfamate de nickel, se développent assez lentement surtout à cause de leur prix assez élevé. Les avantages que ce bain apporte sont assez nombreux, et l'influence des modifications qu'on lui applique à la suite des recherches récentes peuvent présager un avenir très positif. En plus de la vitesse très grande de déposition de la couche de nickel et de son pouvoir courant particulièrement élevé, c'est la qualité du métal déposé très ductile presque sans tension interne et de forte épaisseur, qui a permis un développement assez étendu de cette espèce de bain.

La qualité de nickel déposé à une vitesse trois fois plus grande que celle connue dans les bains au sulfate de nickel est incomparablement meilleure que celle que fournissent tous les autres bains de nickelage.

Les bains constitués avec ces sels ($Ni\ (NH_2SO_3)_2$) hautement solubles permettent de hautes vitesses de nickelage et se caractérisent par une relative simplicité de maintenance et des dépôts de nickel peu tendus, ductiles et de bonne résistance.

e. Électrolytes au fluoborate de nickel:

Le bain au fluoborate de nickel est connu depuis très longtemps mais une certaine agressivité de ce produit vis à vis du matériel de l'atelier de galvanoplastie et même des cuves le contenant, a tenu à l'écart l'utilisation de ce bain d'une façon industrielle.

Le fluoborate de nickel Ni $(BF_4)_2$ sert de base à quelques bains de nickelage, mais son développement reste limité par son coût et le caractère très corrosif de l'électrolyte.
Son pouvoir tampon est intrinsèquement très élevé, à quoi s'ajoutent une haute conductivité et une bonne dissolution anodique.

f. Nickelage au tonneau:

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

Dans certains cas difficiles (pièces très compactes ou tonneau à faible perforation) on ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium ou le sulfate de sodium, améliorant la conductivité du bain **[106]**.

g. Nickelage dur:

Ce type de nickelage fait le plus souvent usage d'un électrolyte au sulfate ou au sulfamate, auquel est ajouté un agent d'addition organique qui permet de régler la dureté du dépôt mais donne un codépôt de soufre limitant sa tenue à une température inférieure à 200 °C. C'est pourquoi on utilisera une composition à base de sel d'ammonium (I) ou de composés phosphorés (II), donnant ainsi un codépôt Ni - P (2 à 15 % en masse) dont la dureté est susceptible de croître par traitement thermique **[91]**.

h. Nickelage noir:

Ce procédé est largement tombé en désuétude depuis qu'est apparu le chromage noir, plus aisément contrôlable et qui donne un revêtement plus noir et de meilleure tenue au frottement et à la corrosion **[105]**.

II.10.4.2.2 Dépôt composite:

a. Historique des revêtements composites: L'origine de ces revêtements remonte au début même de l'électrolyse. Les sels utilisés au premier temps de l'électrolyse étant des fines particules solides introduites dans les bains causant la formation des dépôts rugueux **[107, 108]**. C'est en 1966, que sont apparues en Allemagne les premières applications industrielles, notamment les dépôts Ni-SiC comme revêtement anti-usure. De nouvelles familles d'électrodéposition contenant des particules solides dans la matrice métallique ont été développées dans les dernières années pour obtenir des propriétés désirables telles que la dureté **[105]**.

b. Théories de codéposition:

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

L'incorporation d'ions complexés présents dans les bains est également rapportée dans la littérature sous la dénomination codéposition. Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique.

Le degré de cette incorporation est entre autre fonction de l'intensité de courant, de la concentration en particules dans le bain et du transport de masse le long de la cathode. Une telle codéposition est par exemple la codéposition de complexes de cobalt dans des dépôts électrolytes d'or. Ceci a permis le développement de dépôts qui possèdent une excellente résistance à l'usure **[105]**.

La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de particules solides dans la matrice en métal par le dépôt électrolytique.

A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, Cr_2O_3 et TiO_2. Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode suite à la réduction des ions métalliques présents dans le bain d'électrolyse **[4, 105]**.

Le mécanisme du dépôt composite est représente d'une façon schématisée dans la (figure II.4).

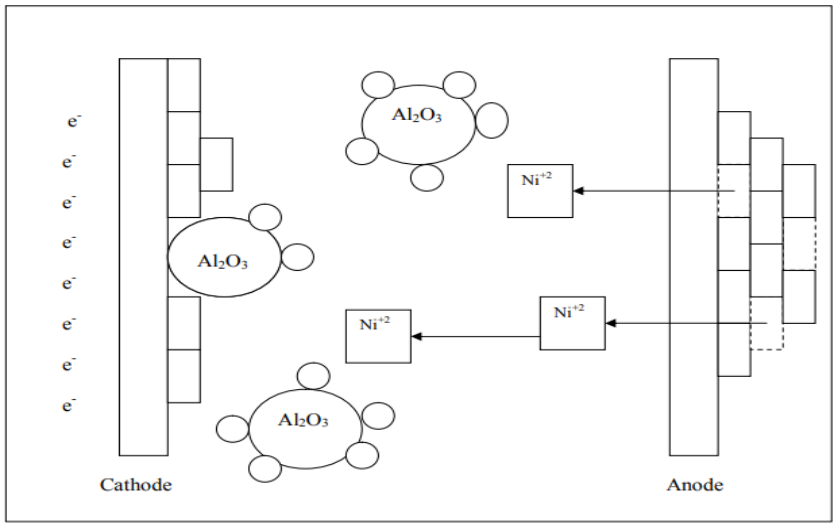


Figure II.4: Procédé de codéposition électrolytique (Ni-Al_2O_3) **[4]**.

c. Dépôts composites métal-particules: Des dépôts réalisés en régime électrodéposés en présence de particules minérales (oxydes, carbures...) ou organiques (PTFE...) en suspension dans l'électrolyte, confirment l'amélioration structurale des couches obtenues **[108]**.

d. Principes généraux de la codéposition des métaux: Les principaux facteurs qui déterminent la possibilité de codé poser deux ou plusieurs métaux et leur teneur relative dans l'alliage sont :

- Le potentiel d'équilibre de chacun des métaux dans l'électrolyte donné ;
- La surtension cathodique de dépôt de chacun des métaux ;
- La concentration relative des ions métalliques dans la solution ;
- La surtension de dégagement d'hydrogène ;
- Les conditions de dépôt : température, densité de courant, conditions hydrodynamiques, présence d'additifs, etc.

Pour obtenir un codépôt, il est donc indispensable de rapprocher les potentiels de décharge des métaux, c'est-à-dire :

- ✓ Rapprocher les potentiels d'équilibre des deux métaux ;
- ✓ Accroitre la surtension de dépôt du métal le plus électropositif : on peut modifier la cinétique de dépôt du métal en la rendant plus difficile en ayant recours à un agent complexant **[70]**.

II.11 Conclusion

Pour conclure ce chapitre, la présence des particules solides dans les bains d'électrodéposition a une influence sur l'élaboration des revêtements et est nécessaire à améliorer les performances physicochimiques, mécaniques et électrochimiques des revêtements. Les recherches sur de nouvelles particules 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 des particules; moins chers et plus performants. Dans ce travail nous avons étudié la fabrication des dépôts composites Ni-Al_2O_3 par déposition électrochimique sur un substrat d'acier. Ces particules forment alors une suspension stable et bien dispersée dans la solution.

Chapitre III

Conditions et technique expérimentales

III.1 Introduction

Dans ce chapitre on va présenter le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) utilisées pour l'électrodéposition des revêtements Ni-Al_2O_3 sur un substrat d'acier (tôle noire). Pour caractériser ces revêtements nous avons utilisés les techniques de caractérisations suivantes: la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), les mesures mécaniques (micro-dureté). D'autre part, les méthodes électrochimiques (droite de Tafel).

Ces différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés. Ces techniques étant complémentaires, chacune d'elles nous permettent de déduire les propriétés des revêtements que les autres ne les procurent pas.

III.2 Protocole d'élaboration des dépôts

III.2.1 Choix des matériaux et préparation des substrats: L'objectif visé par la présente étude se résume dans l'élaboration des revêtements d'un matériau composite Ni-Al_2O_3 sur des substrats en acier par l'emploi de technique électrolytique. Avant l'opération de nickelage, les échantillons sont soigneusement préparés pour permettre un bon recouvrement et une meilleure adhérence du revêtement.

III.2.1.1 Substrat utilisé: Comme substrat, nous avons utilisé de l'acier ordinaire (tôle noire) de forme rectangulaire, de dimension (25 x 40 x 1,5) mm.



Figure III.1: Forme du substrat.

III.2.1.1.1 Domaines d'application:

- Automobile : joint de portière, longeron de portière ;
- Travaux publics : palplanches, glissières d'autoroutes ;
- Bâtiment : bardages, éléments de structures, couvertures, planchers, plafonds, portes, échafaudages ;
- Équipement intérieur : mobilier de bureau, électroménager ;
- Transports: longerons, cadres de portières ;
- Agriculture : piquets de vigne, systèmes de clôture, silos **[109]**.

III.2.1.2 Anodes utilisés: Afin de garantir l'enrichissement des bains électrolytiques par les ions de nickel, et pour l'homogénéité des dépôts, nous avons utilisé des plaques rectangulaires de nickel pure (99.5%).

III.2.1.3 Particules solides utilisés: Les particules solides utilisées sont des fines particules d'oxyde d'aluminium Al_2O_3.

L'alumine (Al_2O_3) ou oxyde d'aluminium est un composé très dur, seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. À température ambiante, l'alumine est insoluble dans tous les composés chimiques courants et peu conductrice d'électricité. Elle présente une température de fusion élevée, légèrement supérieure à 2000 °C. L'alumine est reconnue pour ses excellentes propriétés, qui sont énumérées ci-dessous, notamment :

- Bonne tenue mécanique aux températures élevées ;
- Bonne conductivité thermique ;
- Grande résistivité électrique ;
- Grande dureté ;
- Bonne résistance à l'usure ;
- Inertie chimique **[110]**.

Les différentes propriétés d'Al_2O_3 sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau III.1: Les différentes propriétés d'alumine **[111]**.

Propriétés	Valeurs	Symboles
Propriétés physiques		
-Masse volumique (g /cm^3)	3.9	ρ
-Poids moléculaire (g/mole)	102	M
-Température maximale d'utilisation sous air (°C)	1700-1800	-
Propriétés mécaniques		
- Dureté (Mohs)	9	
- Module d'Young (GPa)	300-400	E
- Coefficient de poisson	0.25	V
- Résistance à la flexion (MPa)	380	σ_f
- Ténacité (Mpa.m1/2)	2-3	K_{IC}
Propriétés électriques		
-Constante diélectrique	9-10	ε_r
- Résistivité électrique à 20°C (Ohm.cm)	$> 10^{14}$	σ
- Résistance diélectrique (Kv/mm)	$10 - 20$	-
Propriétés thermiques		
-Chaleur spécifique (J/K/kg)	900	$\mathbf{C_p}$
- Conductivité thermique (W/m/K)		
. à 20°C	26-35	λ
. à 500°C	10-15	
-Dilatation linéaire ($\times 10^{-6}$) de 20 à 1000 °C	8-9	α
- Point de fusion (°C)	2050	-

III.2.2 Préparation de la surface du substrat: La préparation des surfaces des pièces à revêtir est une étape primordiale qui améliore la qualité du revêtement (adhérence, recouvrement et uniformité). Elle comporte généralement deux étapes:

III.2.2.1 Polissage mécanique: Le polissage mécanique des substrats a été réalisé par un papier abrasif au carbure de silicium. Une polisseuse rotative, menue d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée (180, 220, 320, 500, 800 et en fin 1200).



Figure III.2: Photo de polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.

III.2.2.2 Dégraissage: Les lames ont été dégraissées avec un solvant approprié comme l'acétone peut être utilisée pour enlever grossièrement les contaminants déposés sur les surfaces des électrodes, puis les rincer avec de l'eau distillée, sécher à l'air libre.

III.3 Bain électrolytique

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

- Sulfate de Nickel ($NiSO_4.6H_2O$) ;
- Sulfate d'Ammoniaque $(NH_4)_2SO_4$;
- Sulfate de Sodium $(Na_2SO_4.10H_2O)$;
- Chlorure de Nickel ($NiCl_2.6H_2O$) ;
- Acide Borique (H_3BO_3) ;
- Chlorure de Sodium (NaCl) ;
- Chlorure d'Ammoniaque (NH_4Cl).

III.3.1 Choix du bain: Le choix du bain a été dicté par le fait qu'il répond aux critères suivant :

- ❖ Coût faible ;
- ❖ Bon rendement.

III.3.2 Bain de nickel pur: L'élaboration des dépôts de nickel et des dépôts composites nickel-alumine a été réalisée au niveau du laboratoire chimie 6 de l'université Yahia Farés de Médéa.

Les bains de nickel on été préparé selon les gammes suivantes:

Tableau III.2: Composition du bain de nickel chloruré.

Constituants	Teneur [g. L^{-1}]
$NiCl_2.6H_2O$	11,885
NH_4Cl	12,303
NaCl	4,091
H_3BO_3	6,183

Tableau III.3: Composition du bain de nickel sulfaté

Constituants	Teneur [g. L^{-1}]
$NiSO_4.6H_2O$	13,1425
$(NH_4)_2SO_4$	39,642
Na_2SO_4. $10H_2O$	14,204
H_3BO_3	6,183

III.3.3 Electrodéposition de nickel: Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, figure III.3.

Une cellule d'électrolyse de 250 ml (bécher), remplie d'environ 150 ml de volume qui contient trois électrodes, reliées à une source de courant (générateur de courant continu). Le substrat est pris comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire. Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre, un multimètre et une électrode de verre à un pH–mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodéposition.

L'électrodéposition s'effectue selon les conditions opératoires suivantes:

- Agitation (vitesse = 250 $tr.min^{-1}$) ;
- Tension: 4 V ;

- Distance entre les plaques de nickel et l'électrode de travail: 2 cm ;
- Température du bain: 40 ± 2 °C ;
- Temps de dépôt: 75 min.

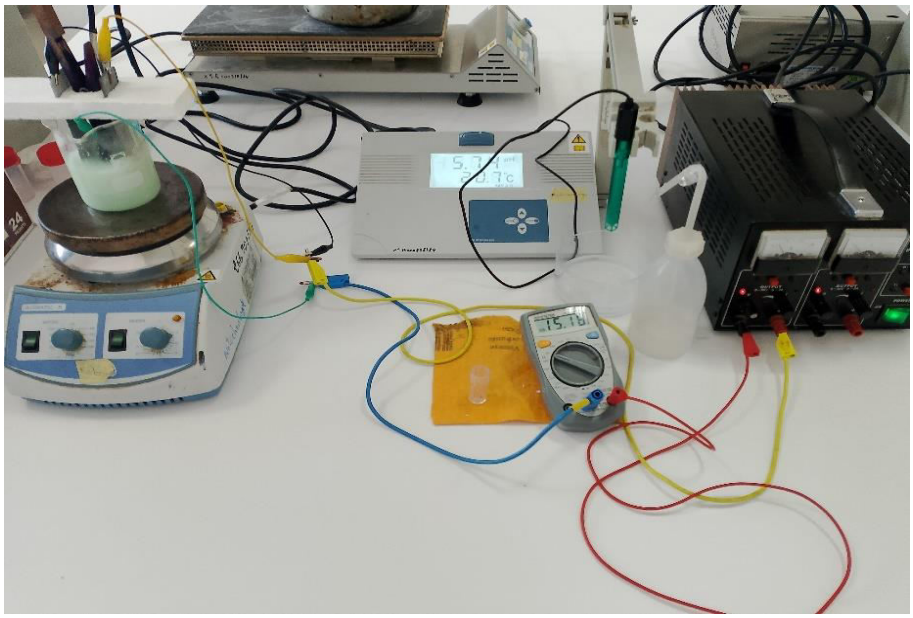


Figure III.3: Schéma de montage d'électrodéposition **[112]**.

III.3.4 Co-déposition de Ni-Al_2O_3:

Nous avons ajouté 20 et 30 g/l d'Al_2O_3 respectivement au bain précédent.

Les différents paramètres d'électrodéposition du Ni pur et Ni- Al_2O_3 sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau III.4: Paramètres d'électrodéposition du nickel pur et de la codéposition Ni-Al_2O_3 pour le bain chloruré.

N°=échantillon	Concentration d'Al_2O_3 [g.L^{-1}]	Temps du dépôt [mn]	Température Du bain [°C]	pH	Tension [V]	Hauteur du revêtement [cm]
1	0	75	40	3.76	4	2.5
2	0	75	39	3.76	4	2.5
3	0	75	41	3.76	4	2.5
4	20	75	39	3.82	4	2.5
5	20	75	38	3.82	4	2.5
6	20	75	40	3.82	4	2.2
7	30	75	40	3.87	4	2.5
8	30	75	40	3.87	4	2.5
9	30	75	40	3.87	4	2.5

Tableau III.5: Paramètres d'électrodéposition du nickel pur et de la codéposition Ni-Al_2O_3 pour le bain sulfaté.

N°=échantillon	Concentration d'Al_2O_3 [g.L^{-1}]	Temps du dépôt [mn]	Température Du bain [°C]	pH	Tension [V]	Hauteur du revêtement [cm]
1	0	75	40	5.05	4	2
2	0	75	39	5.05	4	2
3	0	75	41	5.05	4	2
4	20	75	39	5.25	4	2
5	20	75	38	5.25	4	2
6	20	75	40	5.25	4	2
7	30	75	40	5.61	4	2
8	30	75	40	5.61	4	2
9	30	75	40	5.61	4	2

III.3.5 Observations visuelles de l'électrode de travail après le revêtement:

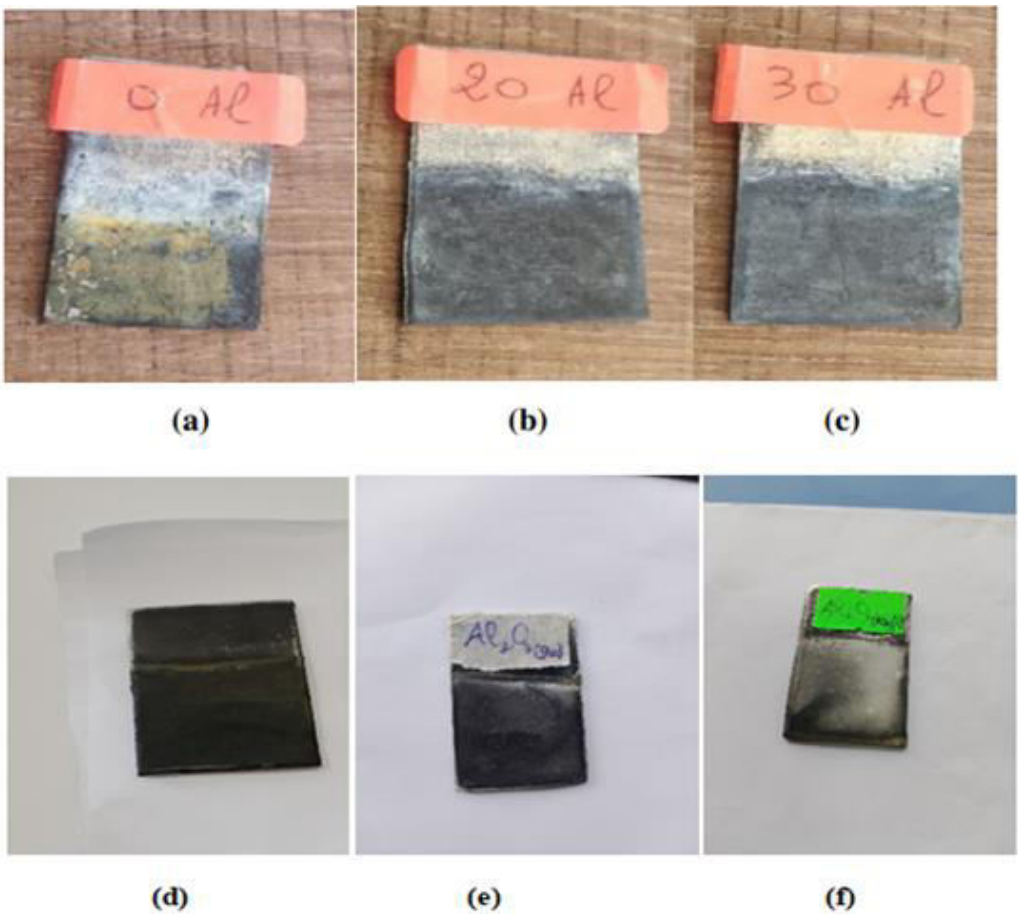


Figure III.4: Observation visuelles de l'électrode de travail après le revêtement à différentes concentration d'alumine dans les deux bains de déposition chloruré (a, b et c) et sulfaté (d, e et f) 0 (a et d), 20 (b et e) et 30 g.L^{-1} (c et f).

III.4 Méthodes de caractérisation utilisées

Différents tests de caractérisations morphologiques et structurales ont été menés par l'utilisation de la diffraction par rayons X (XRD) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Des tests de polarisation ont également été mis à contribution. Dans ce qui suit on va montrer l'intérêt de chaque technique dans la caractérisation des propriétés physiques et mécaniques des revêtements réalisés **[113]**.

III.4.1 Les méthodes physico-chimiques:

III.4.1.1 Diffraction des rayons X: La diffraction des rayons X est un outil puissant et polyvalent pour identifier la structure cristalline, la taille des cristallites, la texture, la contrainte et même l'épaisseur d'un échantillon parfaitement plan. Chaque cristal donne lieu à un diagramme de diffraction unique. Ce schéma de diffraction est mis en correspondance avec une base de données de référence ce qui conduit à la détermination des phases cristallisées composant l'échantillon. Le diagramme dépend de la taille de la maille unitaire et de la façon dont les mailles unitaires sont organisées. Les principaux composants de l'appareil de DRX sont la source de rayonnement X, le dispositif qui maintient l'échantillon pouvant être mis en rotation et le détecteur **[114]**.



Figure III.5: L'appareil de DRX **[115]**.

III.4.1.1.1 Le principe de la diffraction des rayons x: Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau incident de rayons X monochromatique et parallèle sur un

échantillon. Ce dernier subit la diffraction dans une direction donnée par chacune des familles de ses plans réticulaires favorablement orientés en remplissant la condition ou la loi de Bragg exprimée ci-dessous:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad \text{(III.1)}$$

Avec:

n: est un nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion;

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

d : Distance de deux plans réticulaires.

θ : Angle d'incidence des rayons X **[116]**.

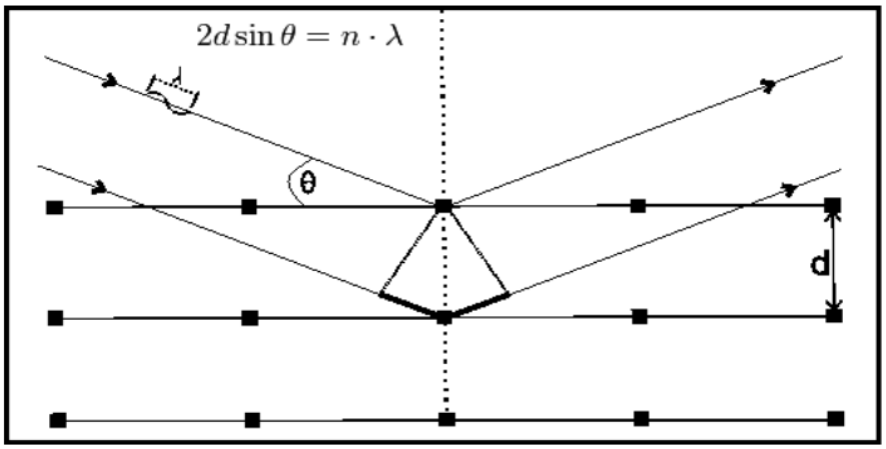


Figure III.6: Schéma illustrant la loi de Bragg **[117]**.

III.4.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB):

La Microscopie électronique à balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence des défauts. Cette technique nous permet aussi de déterminer l'épaisseur de nos couches en exploitant les images de la coupe perpendiculaire de la couche mince. Son principe est basé sur l'interaction électron-matière où l'échantillon est bombardé par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). La présentation schématique du principe est illustrée sur la figure III.7 **[118]**.

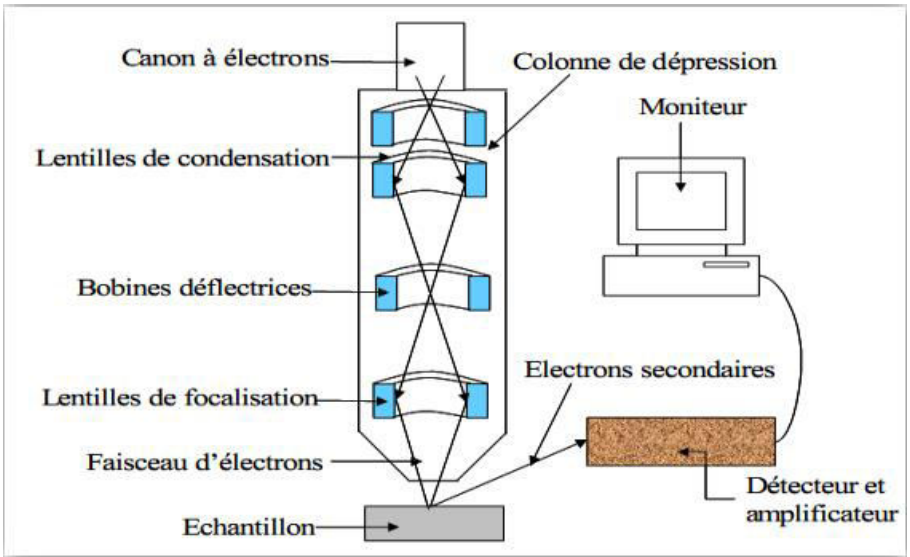


Figure III.7: Vue schématique du microscope électronique à balayage **[118]**.

III.4.1.3 Micro-duromètre:

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

Réalisés sous très faible charge, les essais de micro-dureté permettent des mesures très localisées (sur environ 100 μm^2). A l'aide d'un micro-duromètre, on peut par exemple déterminer la dureté d'une phase donnée dans un échantillon polyphasé ou celle d'un échantillon très fragile et mince **[119]**.



Figure III.8: Le micro-duromètre **[120]**.

Pour nos mesures on a utilisé la méthode Vickers. La mesure de dureté Vickers (Hv) se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° (Figure III.9). L'empreinte a donc la forme d'un carré et on mesure les deux diagonales (d_1) et (d_2) de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur (d) en effectuant la moyenne de (d_1) et (d_2). C'est cette valeur (d) qui sera utilisée pour le calcul de la dureté. La force (F) et la durée de l'appui sont également normalisées. Le degré de dureté est ensuite lu sur un abaque **[119]**.

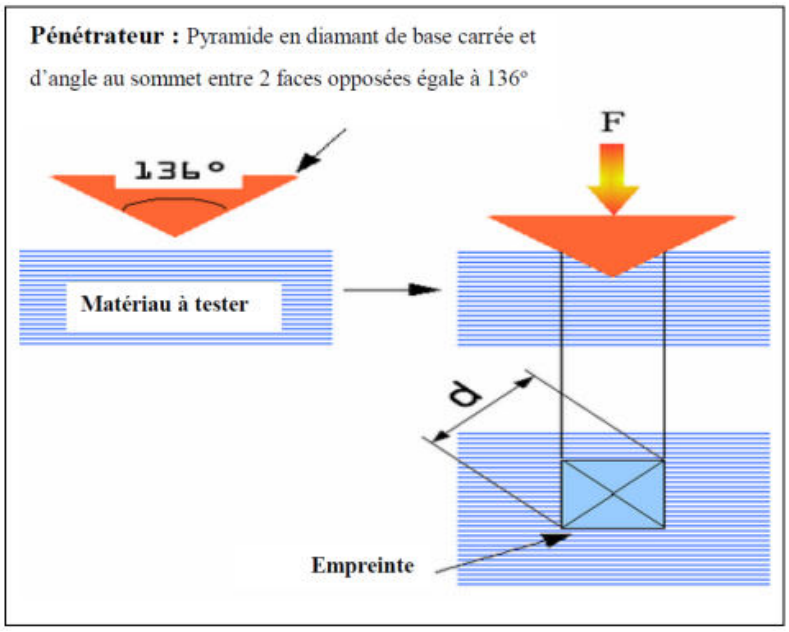


Figure III.9: Schéma de principe de la mesure de la micro-dureté par la méthode Vickers **[119]**.

III.4.1.4 Le pH:

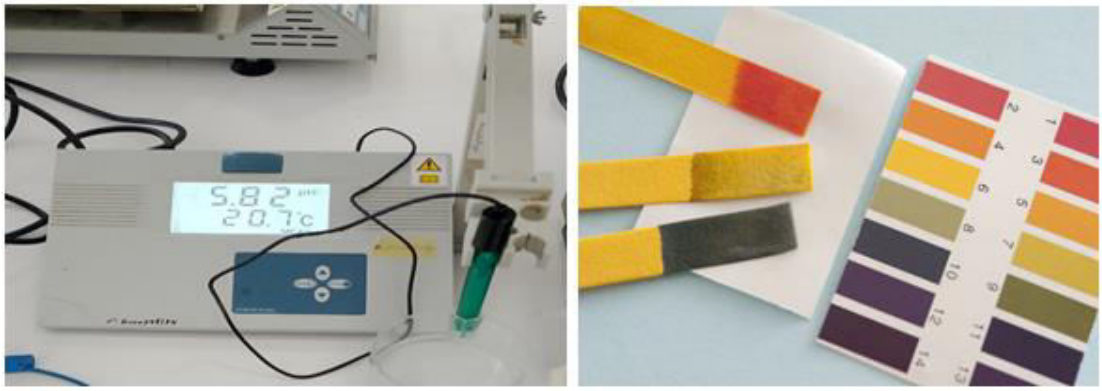
Le pH est un nombre qui indique si une solution est acide ou basique et avec quel degré (faiblement ou fortement). Le pH est une des rares grandeurs chimiques à ne pas posséder d'unité.

Comment mesure-t-on le pH ?

Le pH peut être évalué en utilisant du papier pH. Il s'agit de bandelettes imbibées de produits chimiques qui prennent des couleurs différentes selon la valeur du pH. Il suffit alors de déposer une goutte de solution sur une bandelette et d'observer sa couleur. En comparant cette couleur à une échelle, on en déduit la valeur du pH.

Remarque: Il s'agit d'une méthode qui ne donne qu'une valeur approximative et ne permet de déterminer le pH qu'à l'unité près.

Le pH d'une solution peut être mesuré en utilisant un appareil appelé pH-mètre. Un pH-mètre est constitué d'une sonde (elle-même constituée d'électrodes). Après avoir plongé cette sonde dans une solution le pH-mètre affiche la valeur du pH. Le pH-mètre permet une mesure rapide et précise du pH (en général au dixième ou au centième près) **[121]**.



(a) (b)

Figure III.10: pH- mètre (a) et papiers pH (b) **[122]**.

III.4.1.5 Mesure de l'épaisseur: la mesure de l'épaisseur des couches a été effectuée par la méthode pondérale selon l'équation suivante :

$$e = m/(S.\rho) \qquad \text{(III.2)}$$

Avec:

- e (cm): Épaisseur du dépôt ;
- ρ (cm): Masse volumique de dépôt ($d_{dépôt}$ = 8,9 g/cm^3) ;
- S (cm): La surface de la partie immergée de la pièce à revêtir ;
- m dépôt = Dm= m_f-m_i ;
- m_f (g): La masse de l'échantillon après revêtement ;
- m_i (g): La masse de l'échantillon avant revêtement.

III.4.2 Les techniques électrochimiques: Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son

environnement, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance,…) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film,…).

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts :

- Les méthodes stationnaires ;
- Les méthodes non-stationnaires dites transitoires **[123]**.

III.4.2.1 Techniques stationnaires: Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution **[124]**.

III.4.2.1.1 Suivie du potentiel d'abandon en fonction du temps: Avant de se stabilises et d'atteindre une valeur fixe, le potentiel de corrosion d'un matériau plongé dans une solution subit en fonction du temps, différentes variations relatives aux phénomènes interfaciaux qui peuvent avoir lieu. Ces variations peuvent être aussi dues à la fonction de composés insolubles ou au dégagement de gaz. La figure III.11 donne les différentes variations possibles d'évolution des courbes E=f (t). La courbe (a) montre un potentiel qui augmente avec le temps jusqu'à stabilisation ceci traduit la formation d'une couche passive de composés insoluble qui protège le métal, c'est la passivation. La courbe (b) relative à une diminution de potentiel correspond à une attaque corrosive du matériau. La courbe (c) indique une passivation suivie d'une attaque et la courbe (d) une attaque suivie d'une passivation **[125]**.

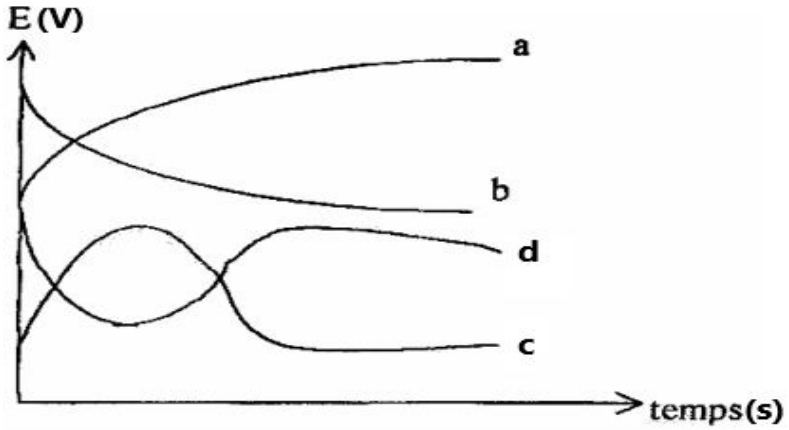


Figure III.11: Différent variation du potentiel de corrosion **[14]**.

III.4.2.1.2 Voltampèrométrie (courbes de polarisation):

La voltampérométrie est une technique électrochimique stationnaire couramment employée, notamment dans l'étude de la dégradation des matériaux par corrosion. Le principe de la technique consiste à imposer au système étudié une rampe linéaire de potentiel (E) et à mesurer sa réponse en courant (I). Il est utile de mentionner que la vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi-stationnaire. Le résultat obtenu est alors généralement sous forme de courbes I = f(E) qui sont appelées courbes de polarisation. La voltampèrométrie consiste donc à immerger les pièces revêtues dans un milieu corrosif dans le but de déterminer les taux de corrosion, et par conséquent les résistances à la corrosion de ces pièces **[113]**.

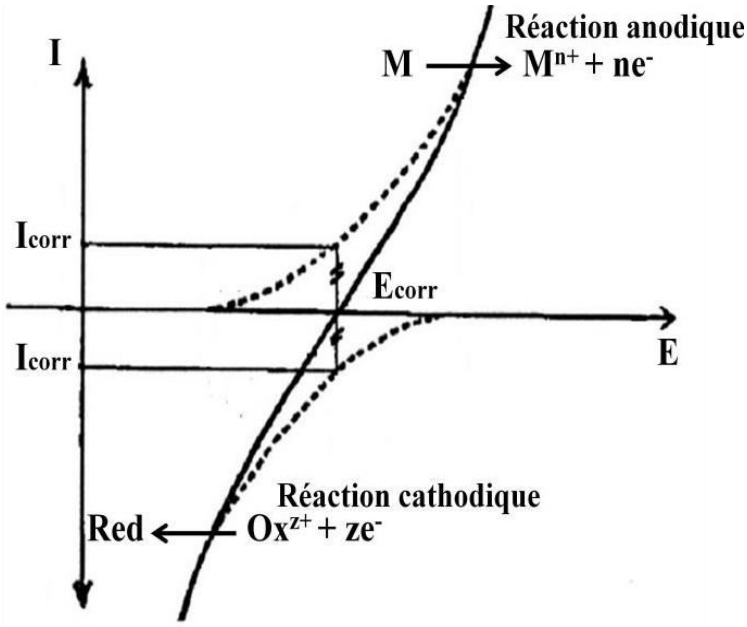


Figure III.12: Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique **[126]**.

a. Méthode 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:

$$E = a + b \log I \qquad \text{(III.3)}$$

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.13). 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 **[127]**.

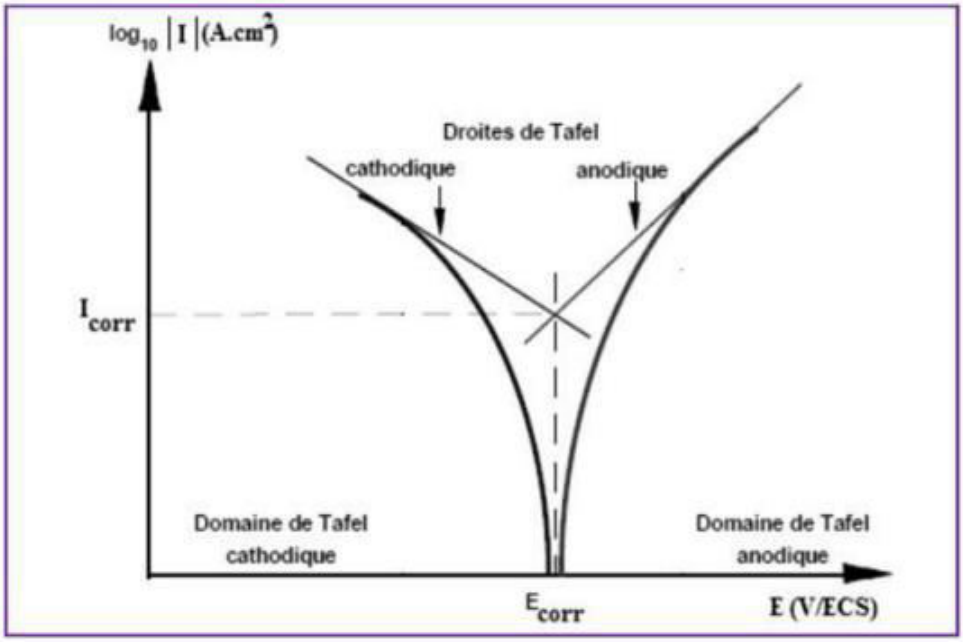


Figure III.13: Représentation schématique d'une courbe intensité-potentiel et des droites de Tafel **[127]**.

b. Méthode de résistance de polarisation (méthode 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 :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right) = R_p = \frac{\beta_a \times |\beta_c|}{2.303(\beta_a + |\beta_c|)} \times \frac{1}{i_{corr}} \qquad \text{(III.4)}$$

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.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes étapes expérimentales pour l'élaboration électrolytique des dépôts métalliques Ni-Al_2O_3. Les caractérisations de ces derniers peuvent 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.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux relatifs à des dépôts de nickel et des dépôts composites Ni-Al_2O_3 élaborés en fonction de la concentration d'Al_2O_3. Les alliages Ni- Al_2O_3 sont électrodéposées sur des substrats d'acier par voie électrolytique. Ce chapitre présente aussi des renseignements morphologiques, structuraux et électrochimiques de l'alliage Ni-Al_2O_3.

IV.2 Caractérisations des structures des dépôts obtenus

IV.2.1 Analyse par rayons X: L'analyse par rayons X a été menée sur des pièces revêtues pour diverses conditions expérimentales. Ainsi l'influence du bain électrolytique (sulfaté ou chloruré) et l'incorporation d'alumine sur la structure cristalline a été considérée. Les diffractogrammes obtenus permettent de déterminer les plans réticulaires et la structure cristalline du revêtement.

La comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux de références répertoriés dans les bases de données permet de confirmer ou d'infirmer la formation de telle ou telle phase (dans notre travail nous avons utilisé le fichier JCPDS comme référence). Nous avons utilisé, pour analyser nos échantillons, le diffractomètre model X'PERT PRO PAN (Université Abderrahmane Mira de Béjaia), les conditions d'enregistrement sont:

- Rayon X produits par une anticathode de cuivre alimentée sous 40 KV et 30 mA;
- Matériau d'anode est Cu, avec λ_{Cu}=1,5406 A°;
- Fente de divergence, fixe, 0,5;
- Diagramme des échantillons enregistré sur un domaine angulaire compris : 4-100° (2θ) par pas de 0,016, temps de comptage 10 s par pas;
- Goniomètre de configuration téta-2téta.

Les diffractogrammes de nos échantillons obtenus par le dépôt composite Ni-Al_2O_3 dans les deux bains électrolytiques (sulfaté ou chloruré) sont exposés dans les figures ci-dessous.

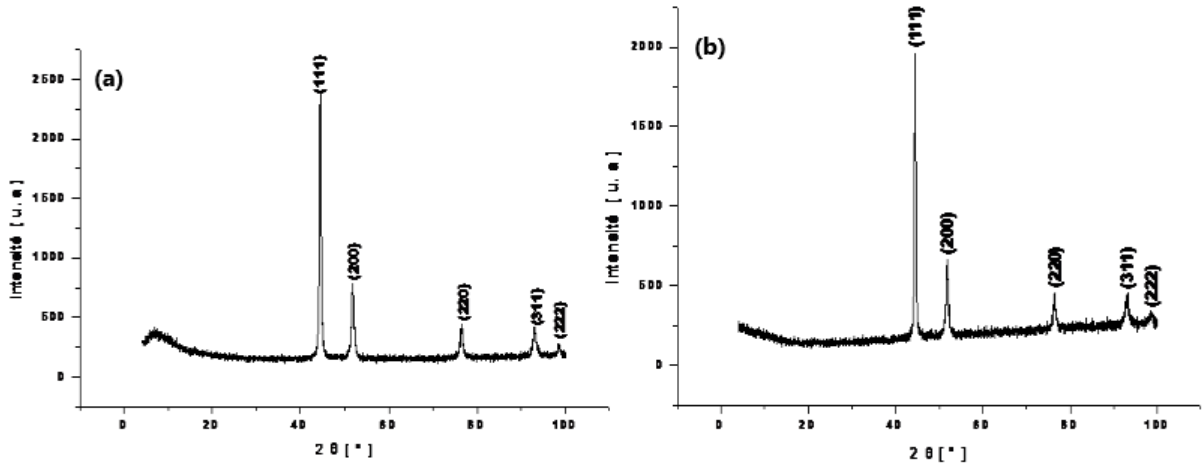


Figure IV.1: Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b) en présence de 0 g. L^{-1} d'Al_2O_3.

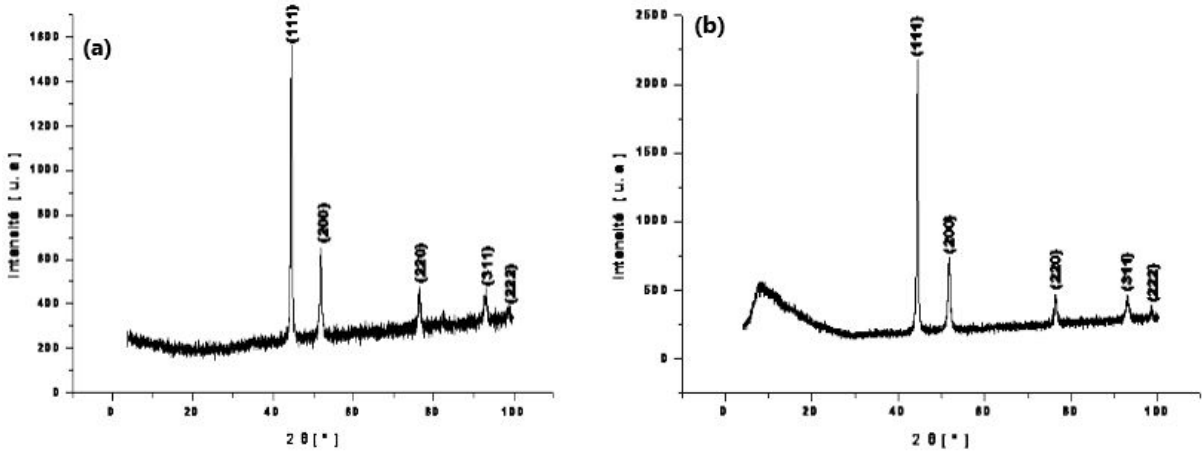


Figure IV.2: Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b) en présence de 20 g. L^{-1} d'Al_2O_3.

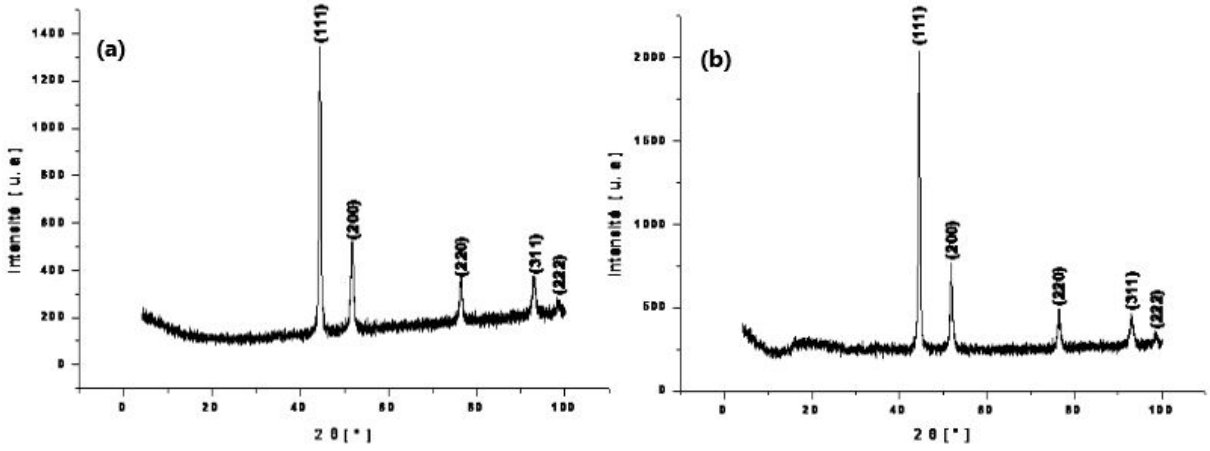


Figure IV.3: Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b) en présence de 30 g. L^{-1} d'Al_2O_3.

On peut constater que tous les profiles exhibent clairement les pics de diffraction de la phase de nickel (Ni) qui cristallise dans le groupe d'espace Fm3m de système cubique. En effet, en considérant les figures IV.1, IV.2 et IV.3, on peut constater que les mêmes plans réticulaires sont obtenus et par conséquence la même structure cristalline qui correspond à celle du nickel. Il semble que l'incorporation des particules d'alumine et le type de bain n'ont pas d'influence sur le type de la structure cristalline du revêtement. Gheorghies et al. **[128]** ont également montré des résultats similaires dans les nano composites Ni-alumine.

En revanche, il est utile de mentionner l'influence de ces conditions expérimentales sur les intensités de diffraction des différents pics. En effet, l'incorporation d'alumine a engendré l'accroissement de l'intensité du premier pic (111) qui est l'orientation préférée et prépondérante. On peut également remarquer que le deuxième pic (200) pour le bain sulfaté présente une intensité de diffraction plus grande que celle correspondant au bain chloruré. Ceci peut être attribué à la croissance préférentielle des grains de Ni en présence d'alumine **[129]**. Toujours selon Wen-Ya Li et al. **[130]** les faibles intensités du pic d'Al_2O_3 sont dues au fait que les particules d'Al_2O_3 sont presque couvertes par les particules de Ni. Le décalage d'un pic par rapport à sa position théorique est attribué aux contraintes internes aux films, c'est-à-dire que plus les pics de Ni sont proches de leur position théorique, plus cela suggère que ces films ont moins de contraintes **[131]**.

Les largeurs des pics dépendent aussi du type de bain et reflètent des changements dans les tailles des grains. Qualitativement, il est évident que les pics dans les figures IV.2 et IV.3 (sulfaté avec alumine) sont plus large que ceux correspondant au bain chloruré avec alumine. Dans **[132]**, l'élargissement des pics de diffraction a été attribué aux imperfections cristallines telles que les joints de grains induits par la petitesse des tailles de grains et les micro-contraintes qui sont néfastes aux propriétés des revêtements.

Pour bien confirmer la formation de la phase Ni, nous avons fait une comparaison avec la fiche JCPDS (N°=04-0850) (Figure IV.4) de cette phase, les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suintants:

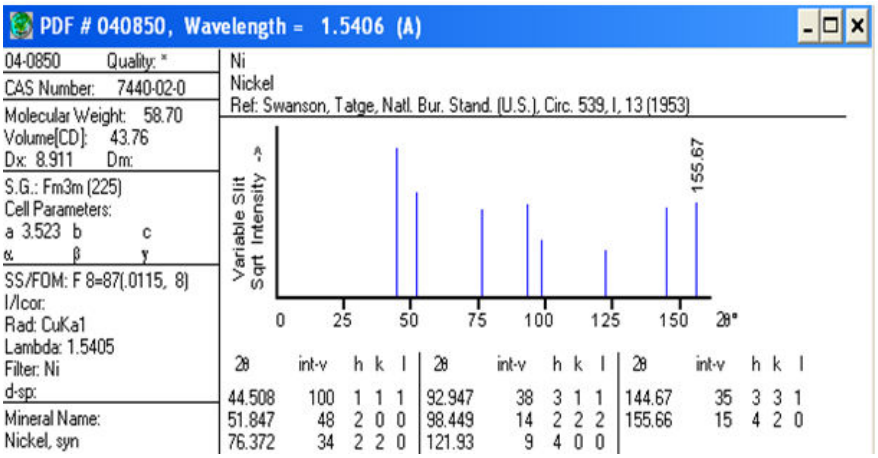


Figure IV.4: La fiche JCPDS (N°= 04-0850) du Nickel.

Tableau IV.1: Comparaison des positions de spectre de Ni + 0 g. L^{-1} Al_2O_3 avec sa fiche JCPDF dans les deux bains (chloruré et sulfaté).

N° de pic	Bain chloruré		Bain sulfaté		hkl
	Le spectre observé	**La fiche JCPDS**	**Le spectre observé**	**La fiche JCPDS**	
	2 θ [°]	**2 θ [°]**	**2 θ [°]**	**2 θ [°]**	
01	44.508	44.508	44.508	44.508	111
02	51.835	51.847	51.835	51.847	200
03	76.366	76.372	76.434	76.372	220
04	93.179	92.947	93.264	92.947	311
05	98.602	98.449	98.551	98.449	222

Tableau IV.2: Comparaison des positions de spectre de Ni + 20 g. L^{-1} Al_2O_3 avec sa fiche JCPDF dans les deux bains (chloruré et sulfaté).

N° de pic	**Bain chloruré**		**Bain sulfaté**		**hkl**
	Le spectre observé	**La fiche JCPDS**	**Le spectre observé**	**La fiche JCPDS**	
	2 θ [°]	**2 θ [°]**	**2 θ [°]**	**2 θ [°]**	
01	44.537	44.508	44.412	44.508	111
02	51.847	51.847	51.671	51.847	200
03	76.531	76.372	76.372	76.372	220
04	93.055	92.947	92.947	92.947	311
05	98.444	98.449	98.404	98.449	222

Tableau IV.3: Comparaison des positions de spectre de Ni + 30 g. L^{-1} Al_2O_3 avec sa fiche JCPDF dans les deux bains (chloruré et sulfaté).

N° de pic	Bain chloruré		Bain sulfaté		hkl
	Le spectre observé	La fiche JCPDS	Le spectre observé	La fiche JCPDS	
	2 θ [°]	2 θ [°]	2 θ [°]	2 θ [°]	
01	44.508	44.508	44.508	44.508	111
02	51.92	51.847	51.886	51.847	200
03	76.519	76.372	76.417	76.372	220
04	93.077	92.947	92.958	92.947	311
05	98.211	98.449	98.432	98.449	222

L'affinement des paramètres de maille est effectué par le logiciel Celref V3 (version 3) et les résultats obtenus pour chaque échantillon dans les deux bains sont représentés dans des tableaux (IV.4, IV.5 et IV.6) respectivement.

Tableau IV.4: Résultats d'affinement obtenu pour Ni + 0 g. L^{-1} Al_2O_3 dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b).

(a)

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54060	3.5201	3.5201	3.5201	90.00	90.00	90.00	43.616
0.0000	0.00000	0.0066	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(calc)	diff.
1	1	1	44.5080	44.5080	44.5469	-0.0389
0	0	2	51.8350	51.8350	51.9098	-0.0748
0	2	2	76.3660	76.3660	76.4789	-0.1129
1	1	3	93.1790	93.1790	93.0680	0.1110
2	2	2	98.6020	98.6020	98.5861	0.0159

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.0901
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0805

(b)

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54060	3.5200	3.5200	3.5200	90.00	90.00	90.00	43.614
0.0000	0.00000	0.0080	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(calc)	diff.
1	1	1	44.5080	44.5080	44.5477	-0.0397
0	0	2	51.8350	51.8350	51.9107	-0.0757
0	2	2	76.4340	76.4340	76.4804	-0.0464
1	1	3	93.2640	93.2640	93.0699	0.1941
2	2	2	98.5510	98.5510	98.5882	-0.0372

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.1101
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0985

Tableau IV.5: Résultats d'affinement obtenu pour Ni + 20 g. L^{-1} Al_2O_3 dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b).

(a)

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54060	3.5224	3.5224	3.5224	90.00	90.00	90.00	43.702
0.0000	0.00000	0.0053	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	44.5370	44.5370	44.5161	0.0209
0	0	2	51.8470	51.8470	51.8732	-0.0262
0	2	2	76.5310	76.5310	76.4197	0.1113
1	1	3	93.0550	93.0550	92.9886	0.0664
2	2	2	98.4440	98.4440	98.4987	-0.0547

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.0723
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0647

(b)

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54060	3.5245	3.5245	3.5245	90.00	90.00	90.00	43.783
0.0000	0.00000	0.0030	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	44.4120	44.4120	44.4872	-0.0752
0	0	2	51.6710	51.6710	51.8388	-0.1678
0	2	2	76.3720	76.3720	76.3640	0.0080
3	1	1	92.9470	92.9470	92.9142	0.0328
2	2	2	98.4040	98.4040	98.4167	-0.0127

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.0937
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0838

Tableau IV.6: Résultats d'affinement obtenu pour Ni + 30 g. L^{-1} Al_2O_3 dans le bain chloruré (a) et sulfaté (b).

(a)

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54060	3.5250	3.5250	3.5250	90.00	90.00	90.00	43.800
0.0000	0.00000	0.0118	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	44.5080	44.5080	44.4811	0.0269
0	0	2	51.9200	51.9200	51.8315	0.0885
0	2	2	76.5190	76.5190	76.3523	0.1667
1	1	3	93.0770	93.0770	92.8985	0.1785
2	2	2	98.2110	98.2110	98.3994	-0.1884

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.1610
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.1440

(b)

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54060	3.5237	3.5237	3.5237	90.00	90.00	90.00	43.752
0.0000	0.00000	0.0019	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	44.5080	44.5080	44.4985	0.0095
0	0	2	51.8860	51.8860	51.8523	0.0337
0	2	2	76.4170	76.4170	76.3858	0.0312
1	1	3	92.9580	92.9580	92.9434	0.0146
2	2	2	98.4320	98.4320	98.4488	-0.0168

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar)) : 0.0260
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0232

Les figures IV.1, IV.2 et IV.3 permet de mettre en évidence les différences qui existent entre les différents spectres des échantillons cristallins et indique les positions et les intensités des différents pics:

- Tous les spectres obtenus par rayon X sont presque les mêmes, et sont semblables au spectre sans alumine dans les deux bains électrolytiques (chloruré et sulfaté), car les quantités d'alumine sont très petites;
- Tous les pics de Ni sont superposés sur le domaine des angles qui correspondent plus précisément aux valeurs des angles données par la fiche JCPDF;
- La position des pics de Ni obtenus est très proche à celle théorique donné par la base de donné qui nous a permet de dire que le nickel obtenu présente moins des contrainte interne (le décalage d'un pic par rapport à sa position théorique est attribué à des contraintes internes aux films c'est-à-dire, plus les pics de Ni sont plus proches de leur position théorique plus cela suggère que ces films présentent moins de contraintes).

IV.2.2 Morphologie des couches électrodéposées: L'examen de la morphologie des dépôts électrodéposés, obtenus à partir du bain de chloruré a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). L'observation des différents échantillons a donné les résultats présentés dans la figure suivante:

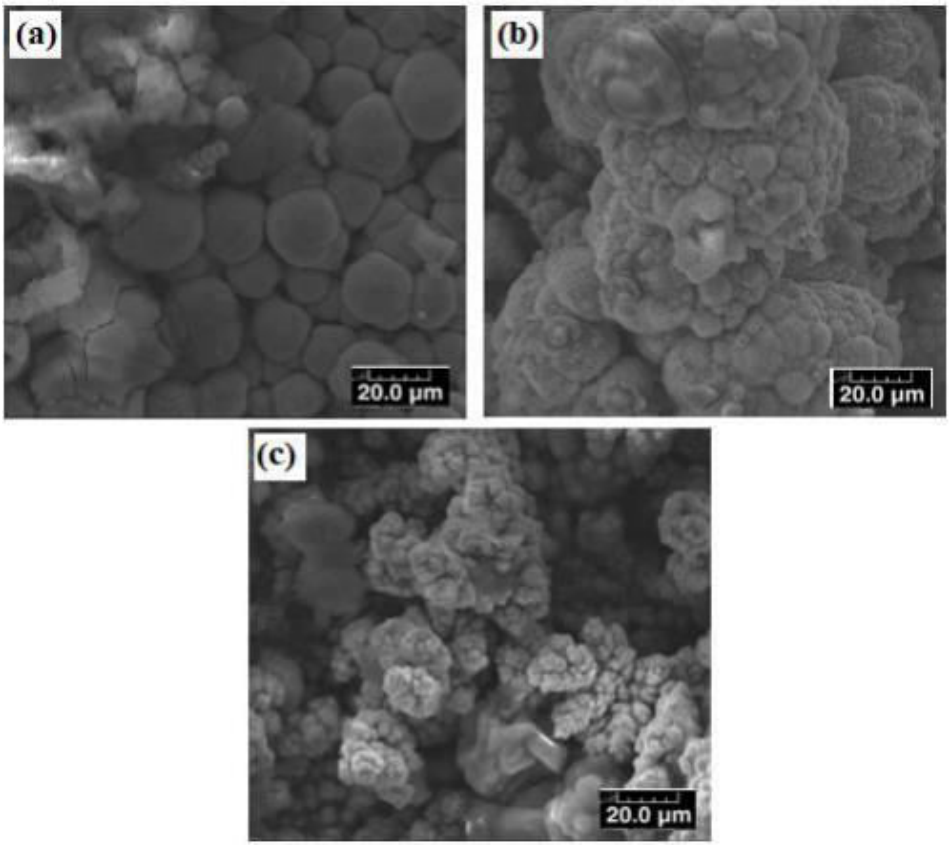


Figure IV.5: Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-Al_2O_3 (a) 0 g/l Al_2O_3, (b) 20 g/l Al_2O_3, (c) 30 g/l Al_2O_3.

Pour 0 g/l alumine, nous observons des grains sphériques et gros de taille uniforme (Figure IV.5.a). Cependant, avec les additions des particules d'Al_2O_3, la forme des grains du nickel est devenu nodulaire (Figures IV.5.b et c) et leur taille sera de plus en plus petite avec l'augmentation de la teneur en alumine.

Pourtant, l'augmentation de la concentration des particules d'alumine dans les bains de nickelage en dessous d'une certaine limite conduit à leur agglomération, due à l'énergie de surface élevée des particules et aux interactions plus intenses entre les particules **[133]**. Ces agglomérats sont incorporés et distribués d'une manière non uniforme sur toute la surface de l'électrode. Par conséquence, de meilleures propriétés mécaniques (en termes de dureté notamment) et anticorrosives peuvent être obtenues.

Quelques chercheurs ont étudié la co-déposition des particules inertes par le dépôt électrolytique et ont constaté qu'il y a une tendance intense d'agglomération parmi des particules dus à leur de forte activité. Si les particules ne sont pas bien dispersées dans le bain, ils sont susceptibles d'être incorporées comme agrégats dans la matrice métallique **[134]**.

La vue d'ensemble de ces images (Figure IV.5), nous amène à une conclusion d'intensité de la rugosité de la surface des dépôts composites, contiennent également des pores profonds. Nous pouvons également observer que la rugosité de la surface des dépôts et la présence de pores augmentent avec l'augmentation de la concentration d'Al_2O_3. Ce résultat était attendu, car l'augmentation du nombre de grains à la surface de dépôt le rend plus rugueuse et concave.

IV.2.3 Tests de micro-dureté:

La méthode utilisée est celle de Vickers qui est l'une des plus précises méthodes pour la détermination de la micro-dureté des couches minces. Les valeurs remarquées représentent la moyenne des 4 essais différents de la même surface d'un échantillon.

Les tests de micro-dureté ont été menés au niveau du Hall technologie l'université de Jijel en utilisant le micro-duromètre décrit dans le chapitre précèdent. Les résultats obtenus pour les revêtements réalisés avec et sans alumine et ce pour les deux types de bains (chloruré et sulfaté) sont exposés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau IV.7: Valeurs de la micro-dureté en dureté de Vickers (HV) des différents dépôts électro- déposées dans un bain chloruré.

Échantillon	Micro-dureté (HV)
Substrat	160.55
Dépôt du nickel pur	216.618
Dépôt du nickel pur + 20g/l Al_2O_3	235.45
Dépôt du nickel pur + 30g/l Al_2O_3	238.23

Tableau IV.8: Valeurs de la micro-dureté en dureté de Vickers (HV) des différents dépôts électro- déposées dans un bain sulfaté.

Échantillon	Micro-dureté (HV)
Substrat	160.55
Dépôt du nickel pur	210.918
Dépôt du nickel pur + 20g/l Al_2O_3	229.75
Dépôt du nickel pur + 30g/l Al_2O_3	232.53

Les valeurs de la micro-dureté sont tracées en fonction de la concentration d'alumine dans les deux bains dans les figures qui suivent.

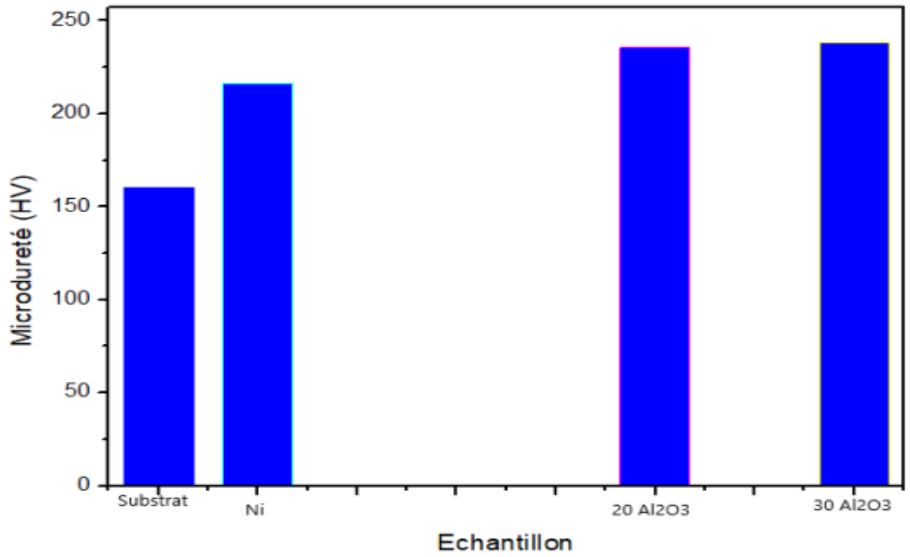


Figure IV.6: Variation de la micro-dureté des dépôts composites en fonction de la concentration d'Al_2O_3 dans un bain chloruré.

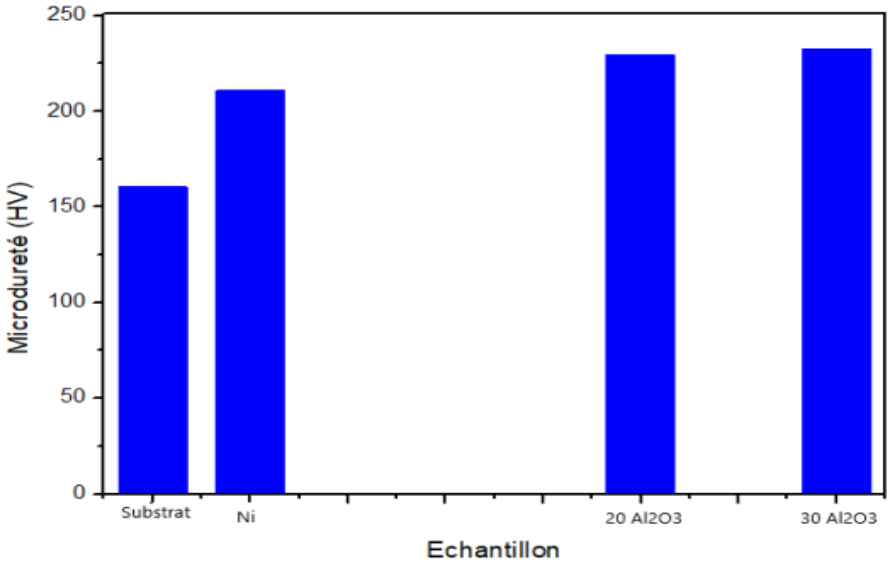


Figure IV.7: Variation de la micro-dureté des dépôts composites en fonction de la concentration d'Al_2O_3 dans un bain sulfaté.

Ces résultats montrent que, les revêtements préparés à partir du bain choisit possèdent une bonne dureté, et l'addition de particules solides (Al_2O_3) dans la matrice de nickel augmente la micro-dureté d'où apparaît la fragilité des revêtements. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement, et par conséquent améliore les propriétés mécaniques des dépôts dans les deux bains électrolytiques (chloruré et sulfaté).

Dans la figure IV.8, on va étudier l'influence du bain électrolytique sur la micro-dureté des revêtements en fonction de la concentration d'alumine, à savoir les bains (sulfaté ou chloruré) avec et sans alumine.

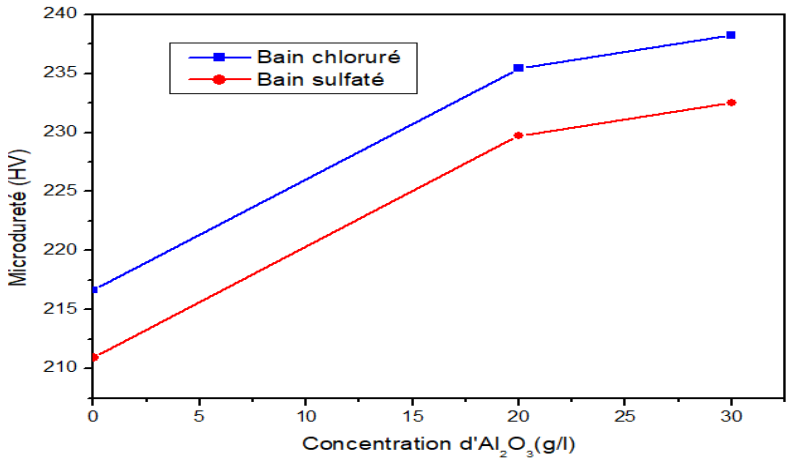


Figure IV.8: La variation de la micro-dureté des revêtements en fonctions de la concentration d'Al_2O_3 dans les deux bains (sulfaté ou chloruré).

D'après la figure IV.8, on observe que l'incorporation d'alumine dans les deux bains (chloruré et sulfaté) engendre une augmentation de la dureté. L'amélioration des propriétés mécaniques des revêtements composites comparés à ceux uniquement avec du nickel. L'examen de cette figure permet aussi de conclure qu'en général les revêtements réalisés dans le bain chloruré ont de plus grandes duretés que ceux obtenus dans le bain sulfaté.

IV.2.4 Mesure de l'épaisseur:

IV.2.4.1 Détermination la masse de dépôt:

La différence de masse de l'échantillon, avant et après du revêtement, a été déterminée à l'aide d'une balance digitale de précision. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau IV.9: Mesure de la masse du revêtement pour le bain chloruré.

Bain		**masse de revêtement de chaque échantillon Δm (g)**		
[ ] d'Al_2O_3	**pH**	**Δm_1**	**Δm_2**	**Δm_3**
Ni pur	3.76	0.0499	0.0497	0.0495
Ni+20Al_2O_3	3.82	0.0563	0.0564	0.0562
Ni+30Al_2O_3	3.87	0.0606	0.0605	0.0607

Tableau IV.10: Masses des dépôts Ni-Al_2O_3 pour le bain sulfaté.

Bain		**masse de revêtement de chaque échantillon Δm (g)**		
[ ] d'Al_2O_3	**pH**	**Δm_1**	**Δm_2**	**Δm_3**
Ni pur	5.04	0.0442	0.0441	0.0443
Ni+20Al_2O_3	5.25	0.0544	0.0539	0.0552
Ni+30Al_2O_3	5.61	0.0594	0.0571	0.0587

Après la détermination de la masse de dépôt, les épaisseurs des dépôts Ni-Al_2O_3 dans les deux bains électrolytiques ont été calculées selon la relation : $\mathbf{e = \Delta m / (S.\ \rho)}$ (IV.1)

Les tableaux (**IV.11 et IV.12**) illustrent les mesures des épaisseurs obtenues.

Tableau IV.11: Mesure des épaisseurs de revêtement Ni-Al_2O_3 pour le bain chloruré.

Échantillon		Épaisseur (µm)
pH	**[ ] d'Al_2O_3**	
3.76	**Ni pur**	18.61
3.82	**Ni+20Al_2O_3**	21.09
3.87	**Ni+30Al_2O_3**	22.70

Tableau IV.12: Mesure des épaisseurs de revêtement Ni-Al_2O_3 pour le bain sulfaté.

Échantillon		Épaisseur (µm)
pH	**[ ] d'Al_2O_3**	
5.04	**Ni pur**	16.55
5.25	**Ni+20Al_2O_3**	20.41
5.61	**Ni+30Al_2O_3**	21.87

Les variations des épaisseurs des revêtements en fonction de pH pour les deux bains électrolytiques (chloruré et sulfaté) sont exposées dans les figures IV.9 et IV.10.

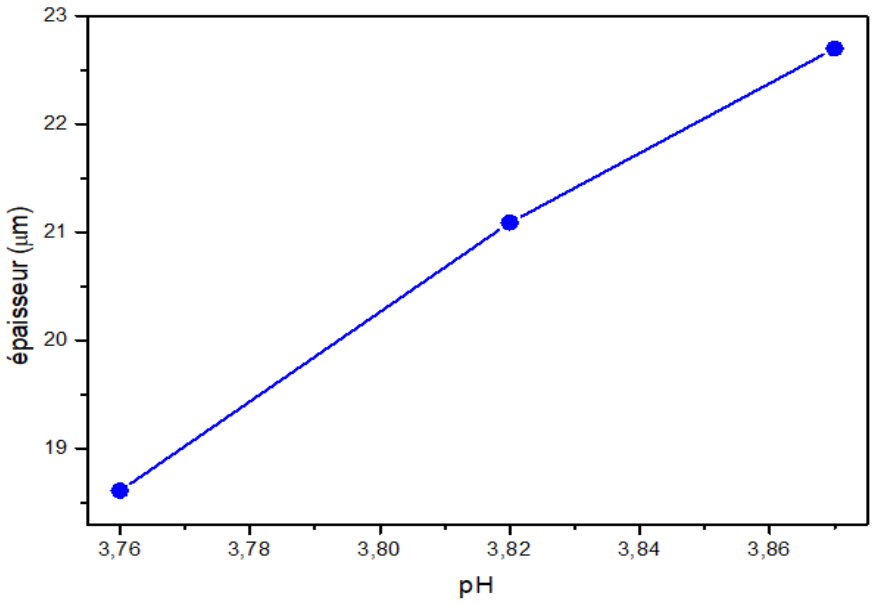


Figure IV.9: Variation de l'épaisseur en fonction de pH dans le bain chloruré.

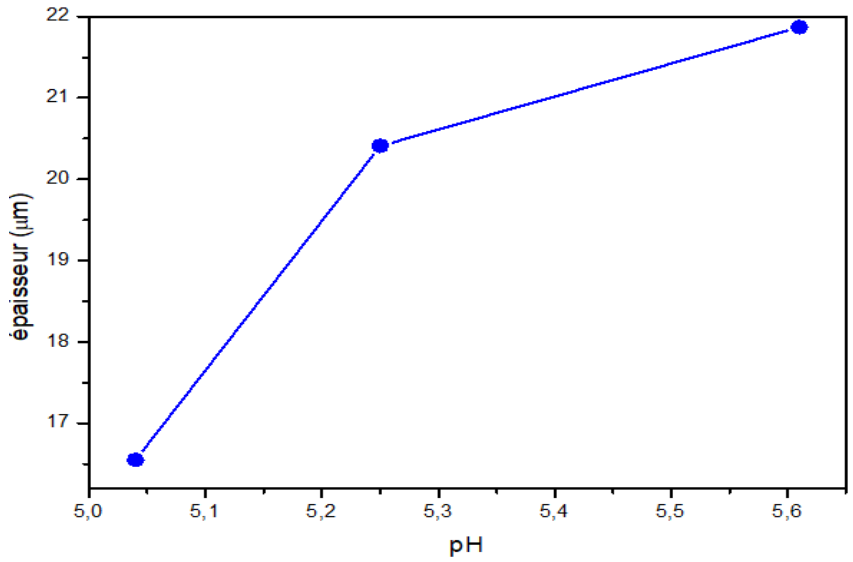


Figure IV.10: Variation de l'épaisseur en fonction de pH dans le bain sulfaté.

On remarque que l'épaisseur du revêtement croît avec l'accroissement de pH dans les deux bains électrolytiques (chloruré et sulfaté) pour les conditions expérimentales considérées.

Les figures (IV.9 et IV.10) montrent que, l'épaisseur du dépôt augmente de 18.61 µm à 22.70 µm (bain chloruré) et de 16.55 µm à 21.87 µm (bain sulfaté), quand la valeur du pH passant de 3.76 à 3.87 (bain chloruré) et de 5.04 à 5.61 (bain sulfaté). Cela est dû essentiellement à l'augmentation du pH dans notre bain qui provoque une augmentation des particules incorporées dans la matrice métallique.

On observe aussi, les épaisseurs des revêtements formés dans le bain chloruré sont plus importantes que celles obtenues dans le bain sulfaté. Donc le bain chloruré permet d'obtenir des revêtements plus épais.

Les normes NF A 91-101 et A91-103 donnent, pour le nickelage sur acier, des épaisseurs variant de 5 à 50 µm **[135]**.

L'évolution de l'épaisseur des films de Ni-Al_2O_3 en fonction de la concentration d'Al_2O_3 de dépôt dans les deux bains électrolytiques (chloruré et sulfaté) a été mesurée et est représentée sur la figure (IV.11).

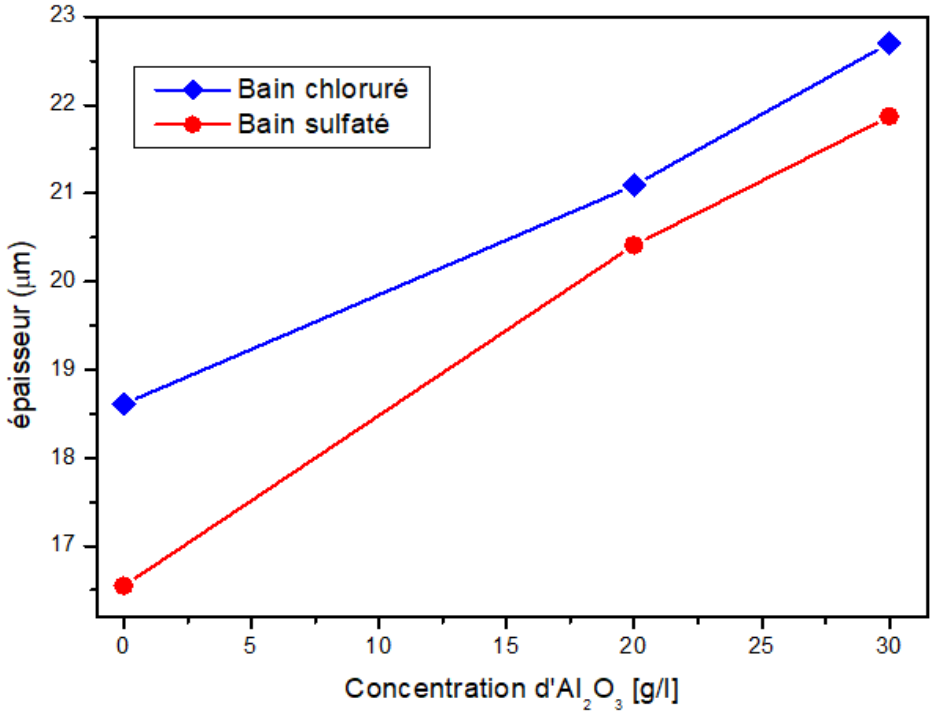


Figure IV.11: Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration d'Al_2O_3 dans les deux bains chloruré et sulfaté

Nous remarquons qu'il y a une variation entre l'épaisseur du film métallique et la concentration d'Al_2O_3 de dépôt. Ainsi, nous pouvons remarquer en 0 g/l Al_2O_3 de dépôt l'épaisseur de la couche de Ni-Al_2O_3 est 18.61µm pour le bain chloruré et est 16.55 µm pour le bain sulfaté, alors que 30 g/l Al_2O_3 de dépôt l'épaisseur la couche de Ni n'a pu dépasser les 22.70 µm pour le bain chloruré et 21.87 µm pour le bain sulfaté. Ceci indique que la cinétique de dépôt du Ni- Al_2O_3 est rapide que celle du Ni pur pour les deux bains.

Des courbes exposées ci-dessus, on peut tirer les conclusions suivantes:

- Les épaisseurs des revêtements formés dans le bain chloruré sont plus importantes que celles obtenues dans le bain sulfaté et ceci aussi bien pour les dépôts avec ou sans alumine ;
- Pour un même bain (sulfaté ou chloruré), l'introduction de l'alumine n'a pas une grande influence sur les épaisseurs des revêtements.

IV.3 Caractérisation électrochimique

IV.3.1 Courbes de polarisation:

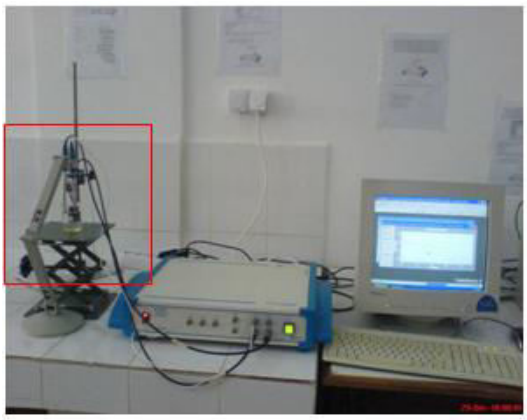
IV.3.1.1 Montage expérimental: Le dispositif expérimental permettant le tracé des courbes de polarisation (droites de Tafel) et comporte un montage à trois électrodes (Figure IV.12).

- ✓ Électrode de travail: acier revêtu par le dépôt composite Ni-Al_2O_3;
- ✓ Électrode auxiliaire en platine: une grille cylindrique de grande surface entourant l'électrode de travail;
- ✓ Électrode de référence au calomel saturé: E.S.C.

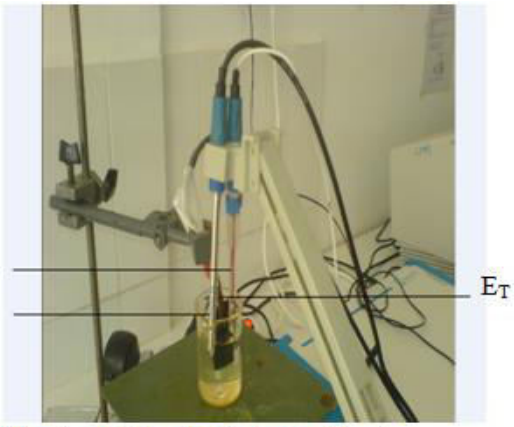
Les trois électrodes sont reliées à un ensemble qui constitue la chaîne de mesure (potentiostat-galvanostat, analyseur de réponse en fréquences...).

Le potentiostat permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ensuite, nous mesurons le courant stationnaire qui s'établit, après un certain temps, dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode ou électrode auxiliaire.

Nous avons utilisé un potentiostat-galvanostat Voltalab 40 de type Radio-Meter PGZ 301 avec fonction de transfert intégrée, piloté par le logiciel VoltaMaster 4 du laboratoire LIME (Laboratoire des Interactions Matériaux-Environnement) de l'université de Jijel.



Montage à trois électrodes équipé d'un Voltalab 40 PGZ 301 piloté avec un PC.



Représentation de photographie du montage à trois électrodes.

Figure IV.12: Le dispositif utilisé lors des essais électrochimiques.

- **E_R:** Électrode de référence (électrode au calomel saturé E.S.C).
- **E_T:** Électrode de travail (à étudier).
- **E_A:** Électrode auxiliaire ou contre électrode (électrode de platine).

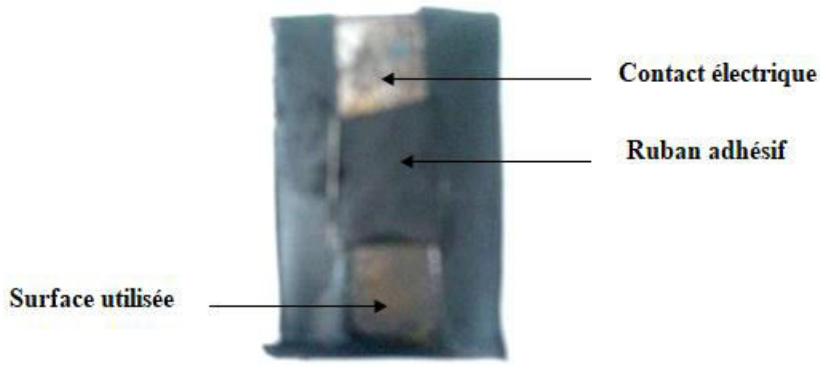


Figure IV.13: Photographie de l'électrode de travail.

Nous disposons d'une surface de 1 cm^2 de notre électrode de travail déjà préparée (dépôt électrolytique dans les deux bains chloruré et sulfaté) proche de l'électrode de référence. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à 0,25 $mV.s^{-1}$, de -800 mV jusqu'à +600 mV/ECS. Le potentiel de l'électrode de travail (E_T) atteint sa stabilité après une attente de 30 minutes. Les courbes de polarisation potensiodynamiques ont été tracées dans deux milieux électrolytiques différents aérés et sans agitation (K_2SO_4 à 0,5M et NaCl à 0,5M) **[2]** à la température ambiante.

IV.3.1.2 Substrats non revêtue:

Les courbes de polarisation potensiodynamiques de l'acier nu dans les deux milieux sus-cités, après 30 min, d'immersion sont reportées sur la figure IV.14.

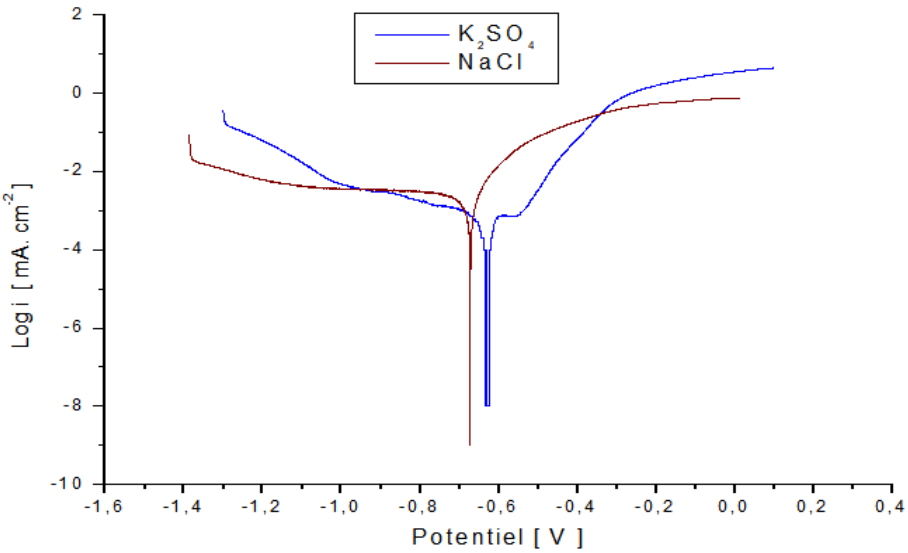


Figure IV.14: Courbe de polarisation d'une plaque de l'acier non revêtue dans les deux solutions 0,5M K_2SO_4 et 0,5M NaCl.

Les valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités des courants de corrosion (i_{corr}) sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel).

Les valeurs de vitesse de corrosion (V_{corr}) sont calculées à partir de la formule suivante:

$$\mathbf{V_{corr} = 3.27 \frac{i_{corr} \times M}{\rho \times n}} \qquad \text{(IV.2)}$$

Avec:

V_{corr}: Vitesse de corrosion [mm. an^{-1}];

i_{corr}: Densité du courant [mA. cm^{-2}];

M: Masse molaire [g. mol^{-1}];

ρ: Masse volumique [g. cm^{-3}];

n: Valence **[136]**.

IV.3.1.3 Substrats nu et revêtues dans un bain de nickel chloruré:

IV.3.1.3.1 Résultats obtenus et interprétations: Les courbes de polarisation potensiodynamiques de l'acier revêtu de différentes concentrations en alumine pour le bain chloruré dans les deux milieux K_2SO_4 et NaCl, après 30 min, d'immersion sont reportées sur les figures IV.15, IV.16 et IV.17.

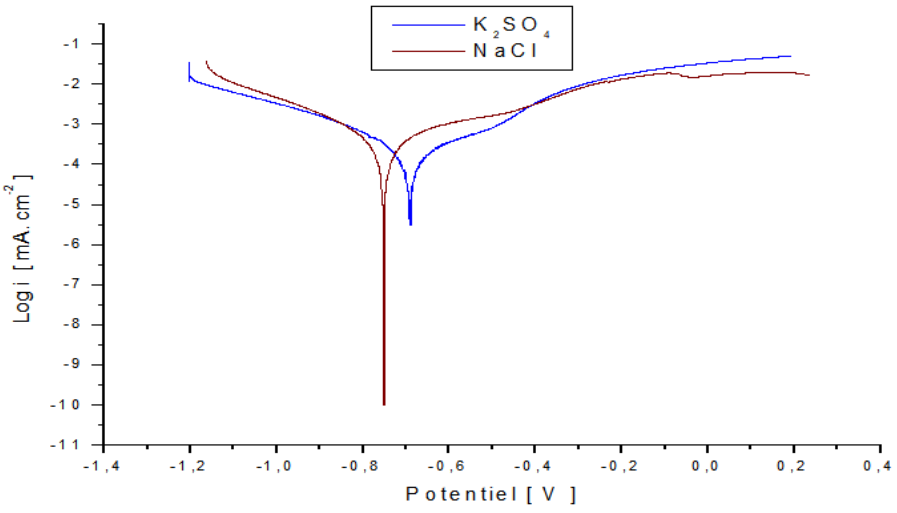


Figure IV.15: Courbes de polarisation d'une plaque d'acier revêtue dans un bain sans alumine dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5M NaCl.

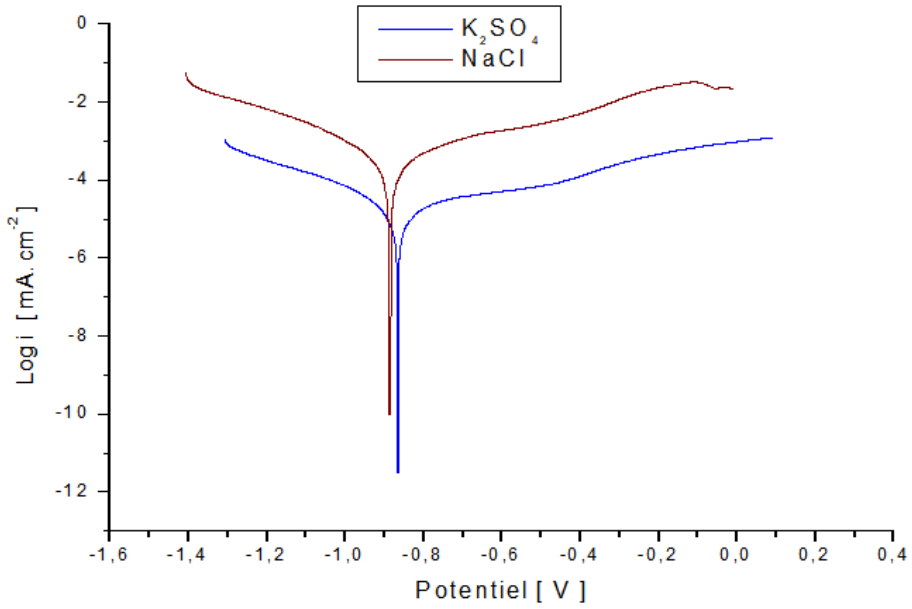


Figure IV.16: Courbes de polarisation d'une plaque de l'acier revêtue dans un bain de 20 g. L^{-1} d'Al_2O_3 dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5M NaCl.

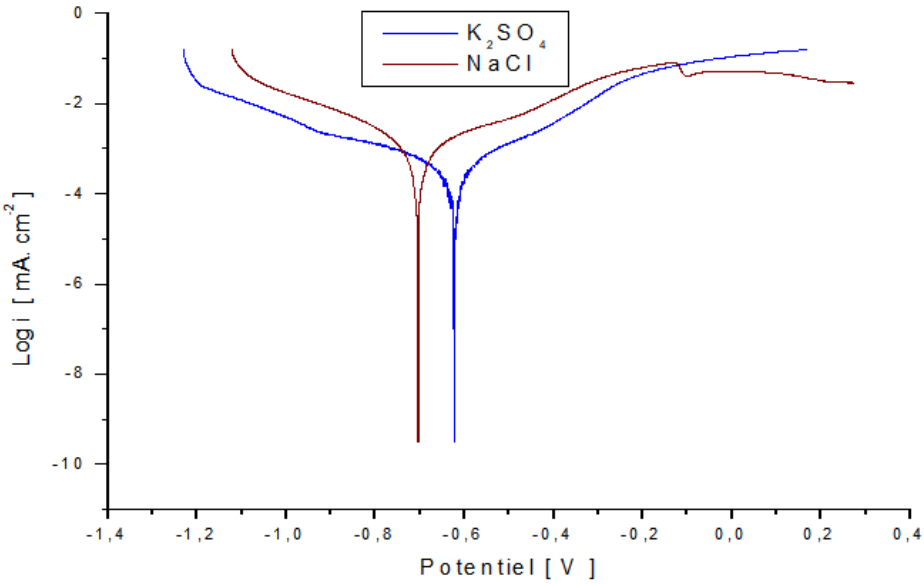


Figure IV.17: Courbes de polarisation d'une plaque de l'acier revêtue dans un bain de 30 g. L^{-1} d'Al_2O_3 dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5M NaCl.

La vitesse de corrosion, la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation, figures [(IV.14), (IV.15), (IV.16) et (IV.6)], sont regroupés dans les tableaux suivants.

Tableau IV.13: Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, dans le cas où l'électrolyte est K_2SO_4.

[Ni] + [Al_2O_3] [g. L^{-1}]	E_{corr} [mV]	i_{corr} [mA. cm^{-2}]	V_{corr} [mm. an^{-1}]
Non revêtue	-629.80	0.730	8.548
Ni + 0	-687.87	0.244	2.86
Ni + 20	-864.86	0.024	0.277
Ni + 30	-623.92	0.469	5.491

Tableau IV.14: Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, dans le cas où l'électrolyte est NaCl.

[Ni] + [Al_2O_3] [g. L^{-1}]	E_{corr} [mV]	i_{corr} [mA. cm^{-2}]	V_{corr} [mm. an^{-1}]
Non revêtue	-673.12	2.774	32.48
Ni + 0	-752.19	0.632	7.398
Ni + 20	-886.18	0.314	3.676
Ni + 30	-704.09	1.062	12.433

A partir des valeurs des tableaux IV.13 et IV.14, on construit le graphe ci-dessous.

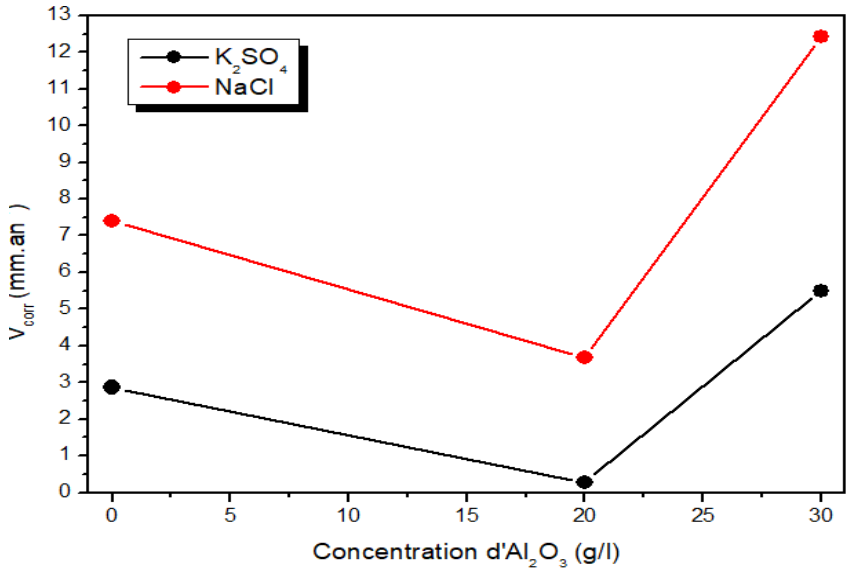


Figure IV.18: Vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'Al_2O_3 des substrats, en acier, revêtus dans un bain de nickel chloruré pour les deux milieux électrolytiques.

Le test de la corrosion accélérée dans les milieux électrolytiques (0,5M K_2SO_4, 0,5M NaCl) **[2]** montre que la vitesse de corrosion de l'électrode d'acier (substrat) est élevée par rapport à celle des dépôts de nickel électrodéposés, qui résistent mieux à la corrosion. Quant aux cas des couches codéposées, il apparaît une diminution de la vitesse de corrosion, résultant de l'incorporation des particules solides (Al_2O_3) dans la matrice métallique et qui possède une bonne tenue à la corrosion dans ce milieu par rapport au nickel pur ce qui est en accord avec la littérature **[137]**.

Suite aux observations à l'œil nu des échantillons, après immersion dans des solutions à 0,5M NaCl et à 0,5M K_2SO_4 **[2]**, et vue la nature des revêtements de nickel sur acier (revêtements cathodiques), la forme de corrosion rencontrée dans le cas où l'électrolyte est NaCl est une corrosion localisée. Elle consiste en des attaques locales du film passif dues à la présence de pores sur les dépôts réalisés; par contre, dans le cas où l'électrolyte est K_2SO_4, la forme de corrosion est uniforme (l'attaque est répartie sur toute la surface).

Le tracé des courbes de polarisation pour les électrodes recouvertes du dépôt composite Ni-Al_2O_3, montre qu'il y a une modification du potentiel de corrosion du matériau ainsi traité.

Le dépôt composite Ni-Al_2O_3 déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (déplacement cathodique) une fois comparé à celui de l'acier dans les deux solutions (NaCl et K_2SO_4). Cependant, le décalage de ce potentiel est remarquablement plus négatif pour les lames immergées dans NaCl que pour celles immergées dans K_2SO_4 **[136]**.

D'après les courbes de polarisation obtenues sur les lames revêtues (**Tableau IV.13**) immergées dans K_2SO_4 nous constatons une diminution de la densité du courant de corrosion en fonction de la concentration d'alumine ajoutée au bain de nickel jusqu'à 20 g. L^{-1}, après cette valeur, nous remarquons une nouvelle augmentation de la densité du courant.

D'après la (**figure IV.18**) nous remarquons une diminution progressive de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'alumine ajoutée au bain jusqu'à un optimum correspondant à la concentration de 20 g. L^{-1}. Au delà de cet optimum, on constate une nouvelle augmentation progressive de vitesse de corrosion.

Ceci s'explique par la présence de particules d'alumine dans la matrice de nickel, qui remplissent les pores existant dans celle-ci et ce, dans l'intervalle [0, 20] g. L^{-1}. Au-delà de 20 g. L^{-1}, il y a une augmentation du taux de corrosion qui peut être interprétée par la présence

excessive de particules d'Al_2O_3, dans la structure de nickel éléctrodéposé, qui perturbe l'efficacité du film constitué ainsi par un taux de recouvrement en Al_2O_3 plus poreuse que le cas du Ni avec moins d'alumine.

Cela signifie aussi que le comportement à la corrosion des revêtements composites Ni-Al_2O_3 dépend non seulement de la composition chimique, mais aussi de la composition des phases et de la microstructure du revêtement, comme il a été indiqué dans le travail de S. Ghaziof **[138]**.

Le même comportement a été signalé dans les travaux de recherche **[139, 140]**. Ceci montre que l'incorporation de particules améliore la résistance à la corrosion des revêtements composites.

Même résultats observés pour les courbes de polarisation des lames revêtues (**Tableau IV.14**) immergées dans NaCl.

Nous remarquons une diminution progressive de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'alumine ajoutée au bain jusqu'à un optimum correspondant à la concentration de 20 g. L^{-1}. Au delà de cet optimum, nous constatons une nouvelle augmentation progressive de la vitesse de corrosion qui peut être expliqué par la présence des défauts et des dislocations ou des hétérogénéités chimiques dans la matrice métallique et/ou par une incorporation non uniforme des particules due à la formation des agglomérats.

IV.3.1.3 Substrats nu et revêtues dans un bain de nickel sulfaté:

IV.3.1.3.1 Résultats obtenus et interprétations:

Les figures suivantes représentent l'ensemble des courbes de polarisation des dépôts obtenus dans un bain de nickel sulfaté à différentes concentrations d'Al_2O_3, testés dans les deux milieux 0.5M K_2SO_4 et 0.5M NaCl **[2]**.

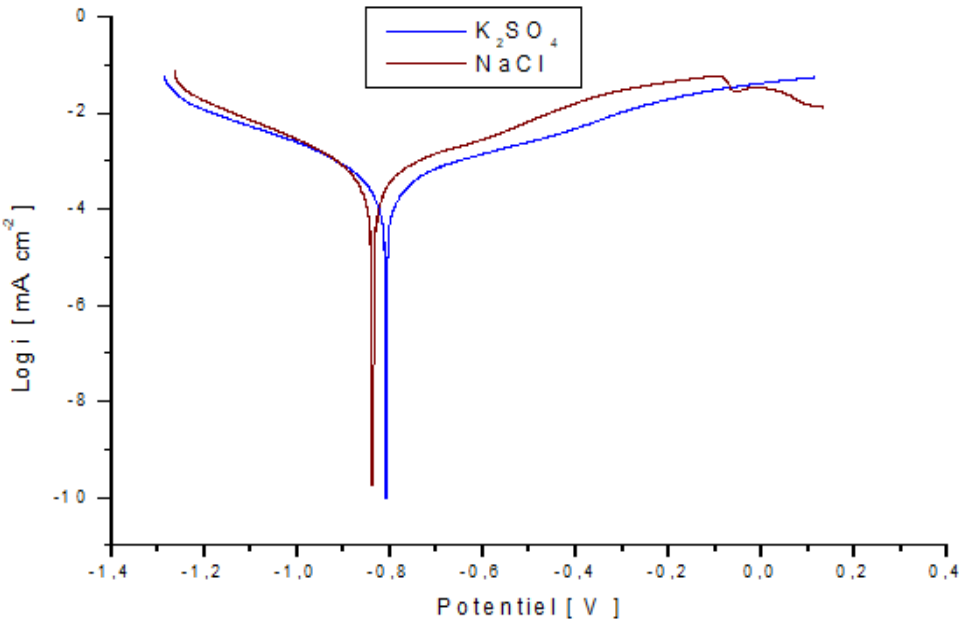


Figure IV.19: Courbes de polarisation d'une plaque de l'acier revêtue dans un bain de 0 g. L^{-1} d'Al_2O_3 dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5 NaCl.

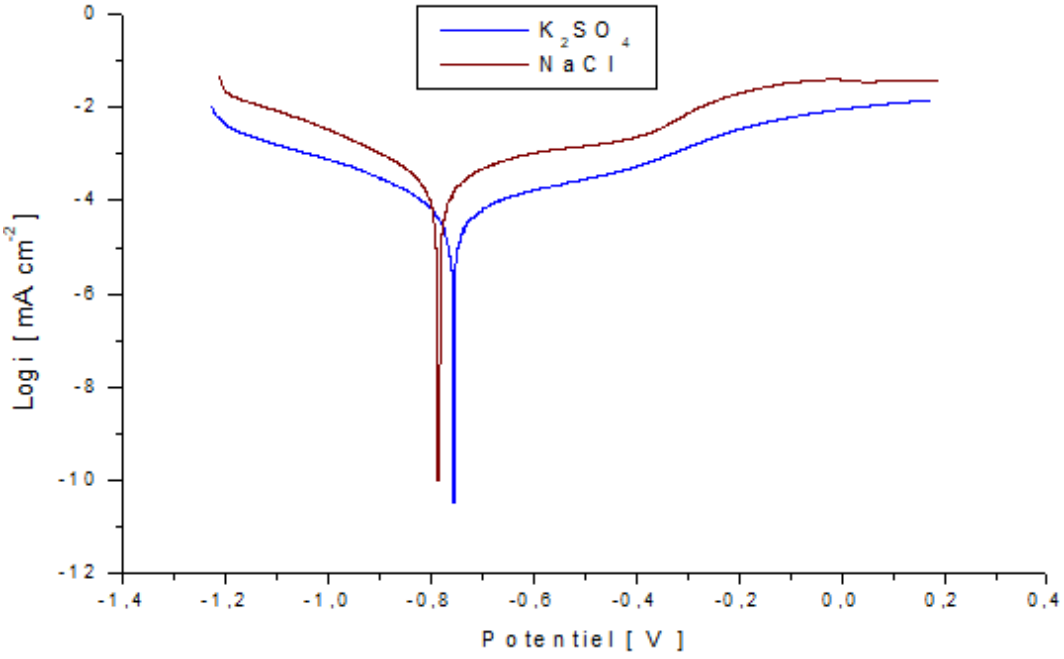


Figure IV.20: Courbes de polarisation d'une plaque de l'acier revêtue dans un bain de 20 g. L^{-1} d'Al_2O_3 dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5 NaCl.

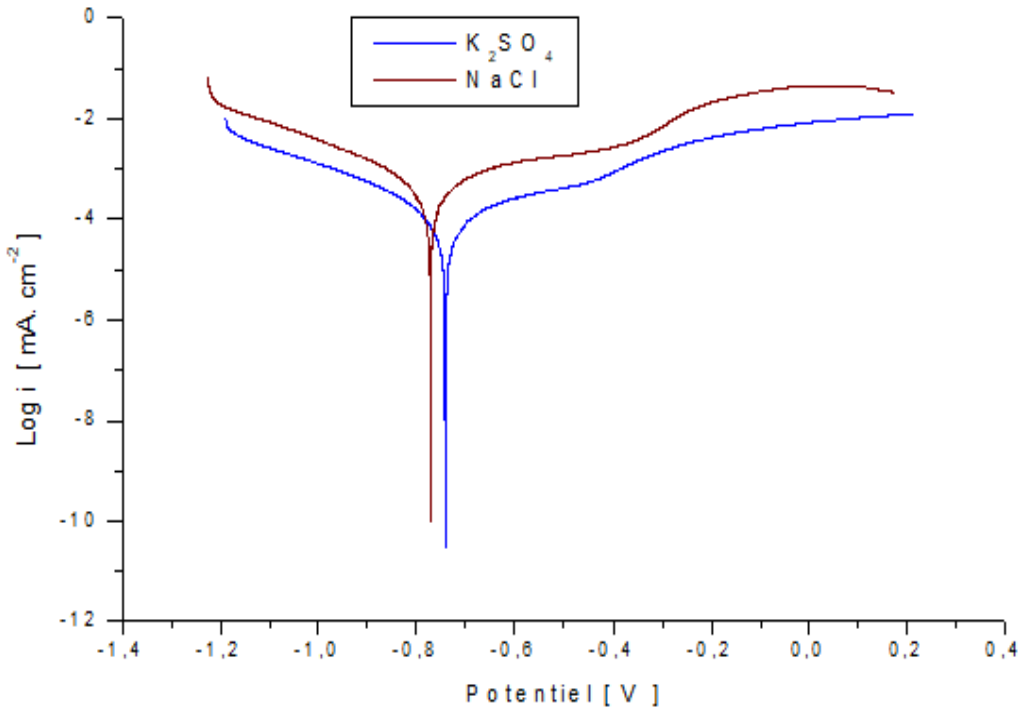


Figure IV.21: Courbes de polarisation d'une plaque de l'acier revêtue dans un bain de 30 g. L^{-1} d'Al_2O_3 dans 0,5M K_2SO_4 et 0,5 NaCl.

Toutes les valeurs de la vitesse de corrosion, la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation, figures (IV.14), (IV.19), (IV.20) et (IV.21) sont reportées sur les tableaux IV.15 et IV.16.

Tableau IV.15: Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, dans le cas où l'électrolyte est K_2SO_4.

[Ni] + [Al_2O_3] [g. L^{-1}]	E_{corr} [mV]	i_{corr} [mA. cm^{-2}]	V_{corr} [mm. an^{-1}]
Non revêtue	-629.80	0.730	8.548
Ni + 0	-809,11	0,392	4,593
Ni + 20	-754,68	0,074	0,866
Ni + 30	-738,96	0,125	1,46

Tableau IV.16: Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, dans le cas où l'électrolyte est NaCl.

[Ni] + [Al_2O_3] [g. L^{-1}]	E_{corr} [mV]	i_{corr} [mA. cm^{-2}]	V_{corr} [mm. an^{-1}]
Non revêtue	-673.12	2.774	32.48
Ni + 0	-838,16	0,524	6,134
Ni + 20	-786,29	0,496	5,809
Ni + 30	-772,98	0,524	6,141

A partir des valeurs du tableau IV.15 et IV.16, on construit la figure suivante.

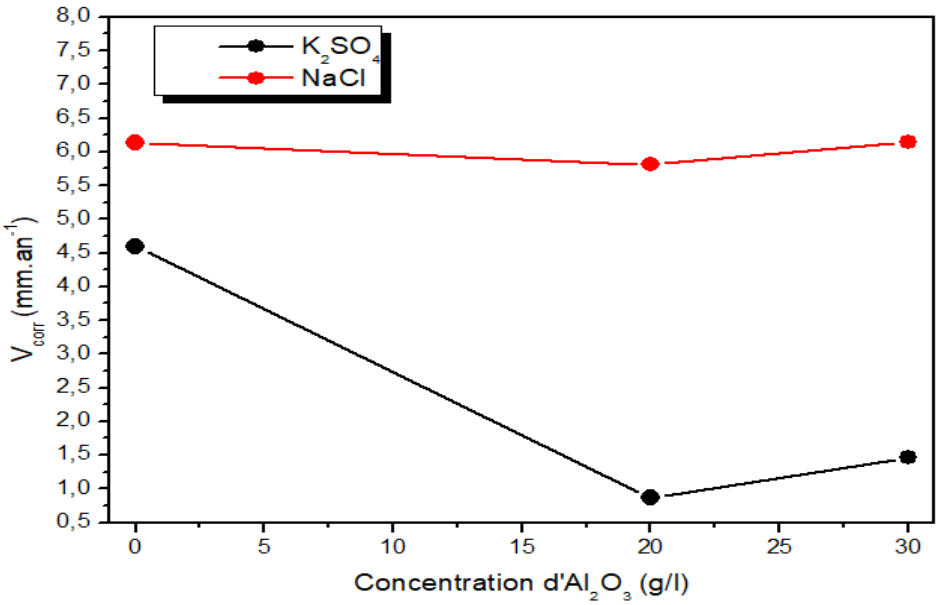


Figure IV.22: Vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'Al_2O_3 des substrats, en acier, revêtus dans un bain de nickel sulfaté pour les deux milieux électrolytiques.

D'après les figures (IV.19, IV.20 et IV.21) et les tableau (IV.15 et IV.16), on observe un déplacement vers des valeurs plus négatives du potentiel de corrosion des courbes de polarisation du revêtement de nickel pur et celles des dépôts composites Ni-Al_2O_3, comparativement à celle du substrat non revêtu.

Les branches anodiques des courbes de polarisation de substrat revêtu par le nickel pur et celles des revêtements composites Ni-Al_2O_3 présentent une allure identique. On remarque tout d'abord une augmentation progressive du courant en fonction de l'augmentation du

potentiel. Ceci peut s'expliquer tout d'abord par une attaque subie par les revêtements suivie par une formation d'un film protecteur sur la surface des dépôts.

D'après la figure (IV.22), on observe que le taux de corrosion le plus faible (0,866 mm/an) pour le milieu électrolyte K_2SO_4 et (5,809 mm/an) pour le milieu électrolyte NaCl, des revêtements composites et du revêtement de nickel, est obtenu pour une concentration de 20 g/l d'Al_2O_3. La diminution du taux de corrosion s'explique par l'incorporation des particules d'Al_2O_3 dans les pores existant au niveau de la matrice de nickel. L'augmentation du taux de corrosion, des revêtements composites, observée au-delà de la valeur de 20g/l d'Al_2O_3 peut être expliquée par la répartition accrue et non-uniforme des nanoparticules d'Al_2O_3 dans le dépôt, qui pourrait conduire à l'apparition des défauts dans le réseau cristallin d'où leur comportement comme des sites de corrosion.

IV.3.1.4 Comparaison des vitesses de corrosion des substrats en acier (tôle noire):

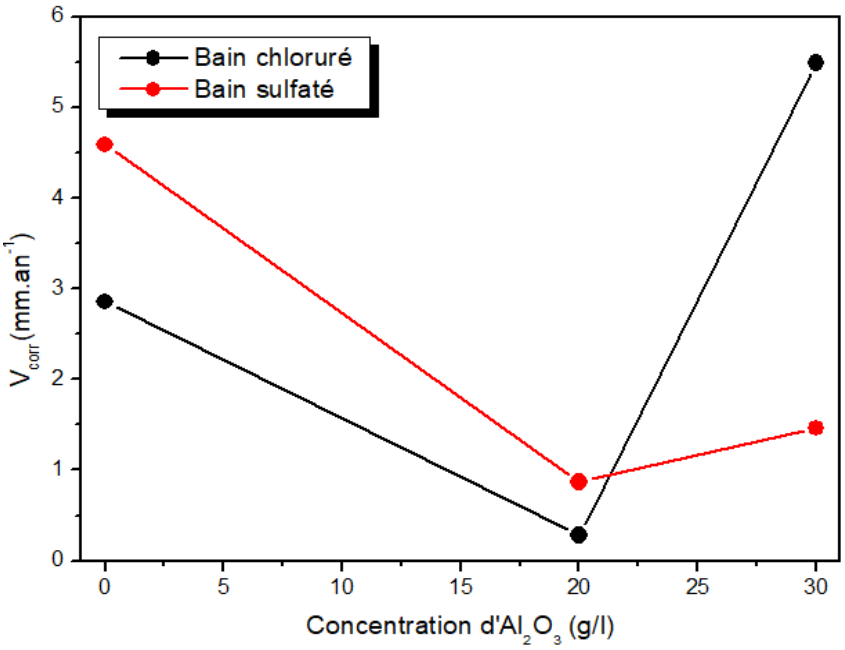


Figure IV.23: Vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'Al_2O_3 dans les bains de nickel sulfaté et de nickel chloruré pour l'électrolyte K_2SO_4.

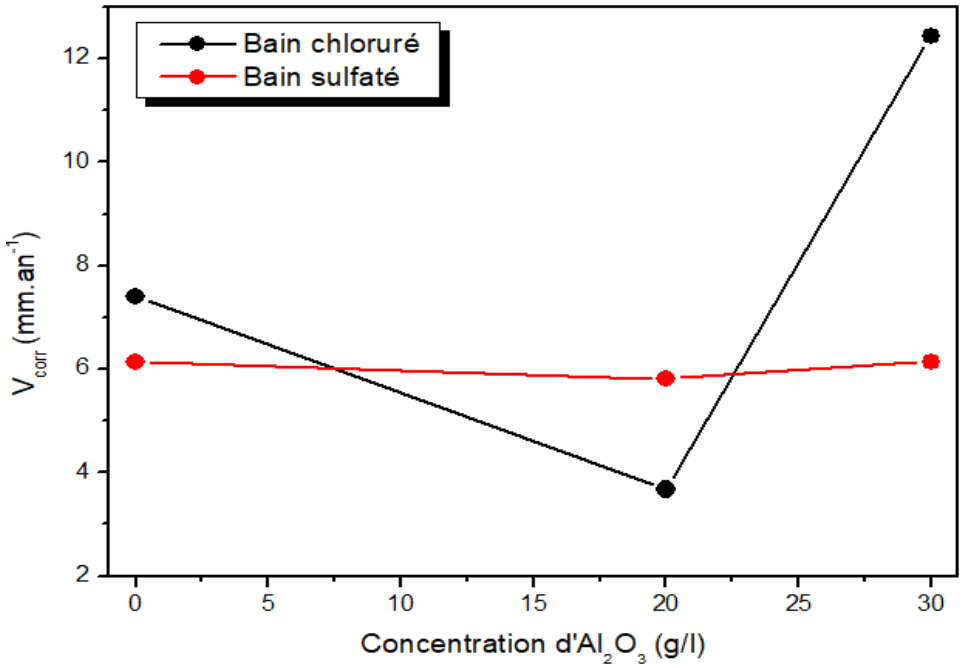


Figure IV.24: Vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'Al_2O_3 dans les bains de nickel sulfaté et de nickel chloruré pour l'électrolyte NaCl.

La variation de la vitesse de corrosion des revêtements composites Ni-Al_2O_3 on fonction de l'ajout d'Al_2O_3 peut être expliquée par l'hétérogénéité microstructurale du revêtement engendrant des défauts dans le réseau cristallin d'où la possibilité de présence de sites favorables à l'initiation de la corrosion.

Les figures (IV.23 et IV.24) montrent que les revêtements composites élaborés à partir du bain de nickel chloruré possèdent une bonne résistance à la corrosion par rapport à ceux du bain de nickel sulfaté.

IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet de la concentration en Al_2O_3 sur les déférentes caractéristiques des dépôts Ni- Al_2O_3 a été également interprété. L'incorporation des particules Al_2O_3 dans la matrice de nickel change nettement la surface réelle des couches

Les résultats obtenus à partir des essais expérimentaux montrent que la résistance à la corrosion des revêtements composites Ni-Al_2O_3 est influencée par les paramètres d'élaboration et ce à des degrés divers.

Conclusion générale

Dans ce travail, une étude expérimentale des revêtements composites Ni-Al_2O_3 a été menée. Pour cela, des différentes conditions expérimentales a été considérée, telles que la nature du bain électrolytique (sulfaté ou chloruré) et la présence ou non d'alumine dans les bains.

Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats d'acier, ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles que la diffraction par rayons X, l'étude morphologique, la mesure de micro-dureté.

Ces revêtements ont été également soumis à deux milieux électrolytiques, le premier agressif composé d'une solution de NaCl, le deuxième moins agressif composé d'une solution K_2SO_4 et ce dans le but d'étudier leurs résistances à la corrosion. La cinétique de corrosion a ainsi été déterminée par la méthode de polarisation pour tous les revêtements réalisés.

Cette étude nous a permis de conclure que :

- La structure cristalline du revêtement, de système cubique, ne varie pas avec la nature des bains et l'incorporation ou non d'alumine.
- La morphologie des revêtements de type ″ nodulaire ″ a été obtenue ainsi que la rugosité du revêtement.
- Les pièces revêtues dans le bain chloruré sont de meilleure qualité des points de vue épaisseur et micro-dureté.
- L'incorporation de l'alumine dans les bains permet de faire croître l'épaisseur et la dureté des revêtements.
- Les tests de corrosion effectués par la technique de polarisation potentiodynamique des dépôts dans deux environnement différents (Na Cl 0,5 M) et (K_2SO_4 0,5 M) permet que le meilleur dépôt composite qui résiste bien à la corrosion et celui en utilisant une concentration de 20 g/l en Al_2O_3, qui présente la valeur minimale de la densité de corrosion.
- La concentration de 20 g/l d'Al_2O_3 assure une meilleure protection des revêtements composites réalisés sur les substrats en acier dans les deux bains chloruré et sulfaté.

- Les revêtements composites Ni-Al_2O_3 obtenus à partir d'un bain de nickel chloruré assurent une meilleure protection contre la corrosion que ceux obtenus à partir d'un bain de nickel sulfaté.

Perspectives

Pour les travaux futurs, nous suggérons:

- ✓Refaire les mêmes tests en utilisant la technique de l'impédance, la caractérisation par la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDAX) et la microscopie à force atomique (AFM).
- ✓Étudier l'effet des paramètres, tels que le temps, la densité de courant, la vitesse d'agitation, la température et les additifs, pour améliorer l'incorporation des nanoparticules aux revêtements et relier cet effet à leurs propriétés anticorrosives.

Références Bibliographiques

[1] Laala Chelani, Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier, Thése de doctorat de l'université Mostefa Ben Boulaid de Batna 2, 2018.

[2] A. C. Ciubotariu, L. Benea, M. L. Varsanyi, V. Dragan, Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al_2O_3-Ni nano composite coatings, Electrochimica Acta, 53 (2008) 4557-4563.

[3] Karima Bouhria, Cours de corrosion et protection des métaux, pour les étudiants de troisième année licence métallurgie de l'université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, 2021/2022.

[4] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson, Paris, 1969.

[5] Milcard Faustin, Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve (Apocynacées), Thèse de doctorat de l'université des Antilles et de la Guyane, 2013.

[6] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), A. D. McNaught, A. Wilkinson, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997), Created by S. J. Chalk, ISBN 0-9678550-9-8, https://doi.org/10.1351/goldbook, online version (2019).

[7] Maud Barbalat, Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées, Thèse de doctorat de l'université de La Rochelle, 2012.

[8] Valérie Parry, Corrosion sèche des métaux-Méthodes d'étude, Technique de l'ingénieur, M4220, 2015.

[9] Mohamed Lyamine Chelaghmia, Cours de vieillissement et dégradation des matériaux, pour les étudiants de première année master génie des procèdes des matériaux de l'université 8 Mai 1945 de Guelma, 2018.

[10] https://www.metal-interface.fr/sites/default/files/styles/news_detail/public/corrosion 1024x777.png?itok=EezEB2M3

[11] J. P. Scharff, R. Perrin, Chimie Industrielle, 2éme Edition, Masson sciences, Dunod, 1999.

[12] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Technique et ingénierie, Dunod, Paris, 1999.

[13] https://www.researchgate.net/profile/E-Nouicer/publication/330225278/figure/fig7/AS:712903887974400@1546980940052/Representation-schematique-dune-pile-de-corrosion.ppm

[14] Said Bensaada, Cours de corrosion, pour les étudiants de première année magistère en hydraulique urbaine et ouvrage de l'université Mohamed Khider de Biskra,disponible sur : www. Univ-Biskra . dz / Bensaada / corrosion.pdf.

[15] https://archives.uness.fr/sites/campus-unf3s-2014/odontologie/enseignement/chap6/site/html/cours.pdf

[16] Lionel Jaubert, Étude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2004.

[17] https://physique-chimie-college.fr/cours-3eme-chimie/la-corrosion-des-metaux/

[18] F. Zhigang, J. Cao, Y. Guan, Corrosion control technologies for aluminum alloy vessel, Springer singapore, 2020.

[19] G. S. Frankel, Pitting corrosion of metals a review of the critical factors, Electrochemical Society, 145 (1998) 2186-2198.

[20] https://ww2.ac-poitiers.fr/vehicules-materiels/sites/vehicules-materiels/IMG/pdf/la_corrosion_prof.pdf

[21] https://fr.scribd.com/document/371784588/Seminaire-Corrosion-Protection

[22] https://www.sirris.be/fr/inspiration/parkwind-calcule-limpact-des-piqures-de-corrosion-sur-la-duree-de-vie-residuelle-des

[23] https://tnb.ca.abb.com/fr/fichier/SS_Corrosion_FR_web.pdf

[24] Max Hélie, Matériaux métalliques phénomènes de corrosion, Commissariat à l'énergie atomique d'université d'Evry-Val d'Essonne.

[25] https://www.maltep.com/fr/content/26-mise-a-la-terre-et-protection-la-corrosion-galvanique

[26] Marie Christine Gagnon, Danick Gallant, Sofiene Amira, Luc Charrow, Guide de solutions pratiques permettant de contrer la corrosion galvanique entre l'aluminium et l'acier dans le domaine du transport terrestre, Archives des publications du CNRC, Canada, 2010.

[27] https://ask.hilti.fr/article/les-principaux-types-de%20corrosion/pzvjbp.

[28] M. Froment, Corrosion intergranulaire. Sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire des matériaux métalliques, Physique colloques, 36 (1975) c4-371-c4-385.

[29] Amel Oulabbas, Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement, Mémoire de magister de l'université Mohamed Chérif Messaadia de Souk-Ahras, 2013.

[30] A. Col, M. Colombié, Matériaux métalliques, phénomènes de corrosion, 4^{ième} partie, les différentes formes de corrosion aqueuse, Dunod, 2010.

[31] S. Audisio, Le livre multimédia de la corrosion, Villeurbanne cedex, INSA de Lyon.

[32] Nadia Abekhti, Aicha Bendahir, Corrosion dans les installations pétrolières de surface causes, effets et remèdes, Mémoire de master de l'université Ahmed Draia d'Adrar, 2019.

[33] Rafik El Arslene Dra, Cours Corrosion « Cours et exercices », pour les étudiants de troisième année en génie des procèdes, et industries pétrochimiques de l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, 2023.

[34] H. J. Kim, H. Fujii, S. J. Lee, Corrosion behavior and microstructure of stir zone in Fe-30Mn-3Al-3Si twinning-induced plasticity steel after friction stir welding, Metals, 10 *(* 2020) 1557-1571.

[35] Farid Lekmine, Etude de la corrosion sous contraintes dans les pipelines, Thèse de doctorat de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2012.

[36]http://n6a.free.fr/Support_cours/I2_M%C3%A9canique/Cours_du_CETIM_%28Mr_HOLTERBACH%29/Cours_Corrosion-Partie_3.pdf

[37] Hakim Bensabra, Cours de corrosion et protection des métaux, pour les étudiants de première année master en génie des matériaux de l'université Mohamed Seddik Ben Yahia de Jijel, 2016.

[38] https://ingenieriamecanicacol.blogspot.com/2016/07/corrosion-por-erosion.html

[39] Narimane Saigaa, Étude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique, Mémoire de master de l'université Larbi Tébessi de Tébessa, 2016.

[40] Abdeljalil Bensaha, Abdel basset Sabrou, Étude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de periploca, Mémoire de master de l'université de Ghardaïa, 2020.

[41] Zoulikha Khiati, Lhouari Mhah, Cours de Corrosion et protection des métaux, pour étudiants de première année master Hygiène et sécurité industrielle, de troisième année licence Génie des procédés et de troisième année licence Raffinage et pétrochimie de l'université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2023.

[42] M. S. Okyere, Corrosion protection for the oil and gas industry: pipelines, subsea equipment, and structures, CRC Press, 1st edition, 2019.

[43] Mohamed el Mokhtar Mansouri, Étude de corrosion en utilisant les inhibiteurs, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2020.

[44] A. Campa, Protection des surfaces métalliques contre la corrosion, technologie professionnelle pour les mécaniciens, Foucher, Paris, 1971.

[45] https://www.linkedin.com/pulse/module-4-la-protection-cathodique-part-1-maouale-mbainaiwala/

[46] Christian Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, Technique de l'ingénieur, COR1005, 1990.

[47] E. H. Norman, Nace glossary of corrosion terms, Materials protection, 4 (1965) 79-80.

[48] R. Vera , R. Schrebler , P. Cury , R. Del Rio, H. Romero, Corrosion protection of carbon steel and copper by polyaniline and poly(ortho-methoxyaniline) films in sodium chloride medium.Electrochemical and morphological study, Applied electrochemistry, 37 (2007) 519-525.

[49] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des Matériaux, EPFL Press, Lausanne, 1993.

[50] G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anti-corrosion: pratique industrielle, Hermes science publications, Paris, 2002.

[51] I.L. Rozenfeld, Corrosion inhibitors, McGraw-Hill, New York, 1981.

[52] C. C. Nathan, Corrosion inhibitors, National association of corrosion engineers (NACE), Houston, 1973.

[53] V. Gentil, Corrosão, 4ª ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 2003.

[54] P.R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, Mc Graw Hill Handbook, New York, 1999.

[55] S.J. Ketcham, I.S. Shaffer, Exfoliation corrosion of aluminum alloys, ASTM International, 1972.

[56] Clinton Chinogurei, Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium, Mémoire de master de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, 2018.

[57] A. Zielinski, E. Renauld, M. Puiggali, J.M. Olive, M. Cid, D. Desjardins**,** Effects of tempers on environmental-assisted failure of an Al-Zn-Mg-Cu alloy, Materials processing technology, 53 (1995) 491-498.

[58] H. Uhlig, Corrosion et protection, Corrosion and corrosion control, Dunod, Paris, 1970.

[59] Mounir Abdelli, Étude de la corrosion et la protection cathodique des installations des hydrocarbures en milieu urbains: cas de station des services et dépôt de carburant d'Adrar, Mémoire de master de l'université Ahmed Draia d'Adrar, 2022.

[60] R. Bensimon, les matériaux métalliques, tome III, la corrosion des matériaux métalliques, Pyc Edition, France*,* 1972.

[61] P. M. Chess, J. P. Broomfield, Cathodic protection of steel in concrete and masonry, CRC Press, New York, 2014.

[62] R. Baboian, Corrosion tests and standards: application and interpretation, ASTM international, USA, 2005.

[63] J.J. Lamoureux, Précis de corrosion, Sciences des matériaux, Masson, 1994.

[64] Laala Ghilani, Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier X45, Mémoire de magister de l'université de Batna 2, 2008.

[65] https://pdfcoffee.com/moyens-de-lutte-contre-la-corrosion-pdf-free.html

[66] E. H. Hollingsworth, H. Y. Ilunsicker, ASM Metals Handbook, Park, Ohio, 1987.

[67] https://ceranov-technologies.fr/revetement-chimique/

[68] http://cla.vidal.free.fr/protec%20corros.htm

[69] M. Audisio, H. Mazille, Les revêtements protecteurs dans l'industrie: principe, applications, choix, Institut national des sciences appliquées, Centre d'actualisation scientifique et technique (CAST), Lyon, 1977.

[70] Samira Herizi, Khalissa Debiche, Élaboration et caractérisation de revêtement d'alliage Co-Ni-P, Mémoire de master de l'université Mohamed El Bachir Elibrahimi de Bordj Bou Arreridj, 2020.

[71] Fatma Debchi, Djamila Mechri, L'effet de pH sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Nickel-Cobalt, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2012.

[72] G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Company, 3ed Edition, USA, 1985.

[73] Salim Boussaggama, Caractérisations des dépôts Ni-TiO_2 élaborés par la voie électrochimique, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2015.

[74] https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/122/44122714.pdf

[75] Hayet Hadri-Belbah, Étude de l'effet des polyphénols du daphne gnidium L. sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thèse de doctorat de l'université 8 Mai 1945 de Guelma, 2018.

[76] El Hachmi Guettaf Temam, Élaboration et caractérisation des revêtements de nickel et de ses composites Ni/Mo élaborés par voie électrolytiques en présence d'un inhibiteur de corrosion, Thèse de doctorat de l'université Mohamed Kheider de Biskra, 2015.

[77] https://www.lenntech.fr/electrolyse.htm

[78] Aurélie Godon, Relations structure/composition/propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thèse de doctorat de l'université de la Rochelle, 2010.

[79] A. A. Pasa, M. L. Munford, Electrodeposition, Encyclopedia of chemical processing, Taylor & Francis, Brazil, 2006.

[80] Jérémy Mallet, Électrodéposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage Co_xPt_{1-x}, Thèse de doctorat de l'université Reims Champagne-Ardenne, 2004.

[81] Salem Boudinar, Électrodéposition du système manganèse bismuth : cinétique de dépôt, Thèse de doctorat de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015.

[82] J. Bockris, G. A. Razumney, Fundamental aspects of electrocrystallization, Plenum press, New York, 1967.

[83] Nassim Bouamama, Sabrina Madene, Élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin, Mémoire de master de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2015.

[84] Louis Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », Technique de l'ingénieur, M1591, 1973.

[85] Philippe Piessen, Chromatation, technique de l'ingénieur, M1555, 1978.

[86] Ilhem Djaghout, Étude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, Thèse de doctorat de l'université 8 Mai 1945 de Guelma, 2016.

[87] B. Trémillon, Électrochimie analytique et réactions en solution, Masson, Pris, 1993.

[88] Fatima Chaima Bourennane, Nour El Houda Boussaadia, Electrodéposition du cuivre sur un support en or : étude des phénomènes de nucléation-croissance, Mémoire de master de l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj, 2022.

[89] Abderrahim Henni, Co-déposition de dépôts composites Ni / Mo en présence s'un additif organique, Mémoire de Master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2015.

[90] Aissa Chaouli, Cinétique de formation des couches minces métalliques nanostructurées, Mémoire de master de l'université 8 mai 1945 de Guelma, 2021.

[91] Hamid Kheraz, Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre, Mémoire de magister de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2010.

[92] Tushar Borkar, Electrodéposition of nickel composite coatings, Mémoire de master de l'université d'état de Cleveland de Mumbai, 2010.

[93] Abdeldjalil Djeribaa, Influence des traitements de surface sur les propriétés mécaniques, Mémoire de magister de l'université Frères Mentouri de Constantine, 2007.

[94] R. H. Rousselot, Réparation du potentiel et du courant dans les électrolytes, Dunod, Paris, 1959.

[95] https://www.kerbirio.fr/nickel-electrolytique/

[96] https://www.eurofins-biomnis.com/referentiel/liendoc/precis/NICKEL.pdf

[97] https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/contaminants/psl1-lsp1/compounds_nickel_composes/nickel-fra.pdf

[98] Patrick Benaben, Frédéric Durut, Nickelage électrolytique. Caractéristiques, Techniques de l'ingénieur, M 1610, 2002.

[99] Amer Mekkauoi, Élaboration et caractérisation des revêtements de nickel déposés par voie électrochimique, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2013.

[100] Ismail Gacem, Électrodéposition et caractérisation d'un dépôt composite Ni /particule solide, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2019.

[101] O. Agboola, R. Sadiku, O.I. Ojo, O. Akanji, O.F. Biotidara, Influence of operation parameters on metal deposition in bright nickel-plating process, Portugaliae electrochimica acta, 29 (2011) 91-100.

[102] J. K. Dennis, T. E. Such, Nickel and chromium plating, Newnes-Butterworth, U.S.A, 1972.

[103] R. Lévêque, Traitements et revêtements de surface des métaux, Dunod, Paris, 2007.

[104] Rabeh Slimani, Réalisation et caractérisation de film de nickel déposé par des techniques électrochimique et chimique sur l'aluminium, Thèse de doctorat de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2016.

[105] Saida Marmi, Comportement à la corrosion des revêtements à base de nickel et de chrome sur des substrats de cuivre, Thèse de doctorat de l'université Mahamed Khider de Biskra, 2017.

[106] Ben Temam Hachemi, Synthèse par voie électrochimique de revêtements composites constitués d'une matrice de nickel et d'une dispersion de particules solides, Thèse de doctorat de l'université Mohamed Kheider de Biskra, 2007.

[107] C. G. Fink, J. D. Prince, Codeposition of copper and graphite, Transactions of the american electrochemical society, 54 (1928) 315-321.

[108] V. B. Singh, D. K. Singh, An overview on the preparation, characterization and properties of electrodeposited-metal matrix nanocomposites, Nanoscience & Technology, 1 (2014) 1-20.

[109] https://uisenegal.com/produit/toles-planes/

[110] https://www.final-materials.com/fr/13-alumine

[111] Maria Magdalena Şovar, Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur: procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus, Thèse de doctorat de l'université polytechnique de Bucarest, 2006.

[112] Laboratoire pédagogique chimie 6 de l'université Yahia Fares de Médéa

[113] Abla Hamada, Optimisation de la procédure d'électrodéposition des revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés sur des substrats en acier, Thèse de doctorat de l'université de Batna 2, 2017.

[114] Youcef Karar, Electrodéposition de couches minces bismuth-manganèse en milieux eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents) pour l'élaboration de la phase magnétique LTP-BiMn, Thése de doctorat de l'université Grenoble Alpes, 2022

[115] http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx2.html

[116] Imane Bouali, Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications, Thèse de doctorat de l'université Lorraine de Nancy et de l'université Caddi Ayyad de Marrakech (Maroc), 2018.

[117] https://www.researchgate.net/figure/Schema-illustrant-la-loi-de-Bragg-Avec-th-langle-du-faisceau-incident-et-du-plan-d_fig48_257757933

[118] Amer Mekkaoui, Électrodéposition et caractérisation des couches minces nanostructurées à base d'oxydes, Thèse de doctorat de l'université de Mohamed Khider de Biskara, 2018.

[119] Abla Hamada, Résistance la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans uns milieu agressif, Mémoire de magister de l'université de Batna 2, 2009.

[120] https://www.testwell.fr/gamme/durete-microdurete/#1528892659319-406c8c3f-2383

[121] http://www.lycee-saint-joseph.com/wp-content/uploads/3PM_Sciences-physiques_25-mai-2020.pdf

[122] https://www.lesamesfleurs.com/cdn/shop/products/ph_paper_500x.jpg?v=1630605911

[123] Pascale Bommersbach, Évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.

[124] W. B. Rossirer, F. J. Hamilton, Physical methods of chemistry, electrochemical methods, John Wiley & sons, Interscience, New-York, 1986.

[125] Soumiya Henanou, Étude de la variation de pH du bain de nickelage chimique à base d'hypophosphite de sodium sur les propriétés des dépôts chimique, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2023

[126]
https://d3i71xaburhd42.cloudfront.net/466cccb2f92a26e9e348d530bfced8965a8f362a/72-Figure2.5-1.png]

[127] Elkhanssa Aidaoui, L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés, Thèse de doctorat de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2020.

[128] C. Gheorghies, G. Carac, and I. V. Stasi, Preparation and structural characterization of nickel/alumina nano-particles composite coatings, Optoelectronics and advanced materials, 8 (2006) 1234-1237.

[129] A. Sasi , M. Monda , S. Daya , S. Kumar, Electro deposition of nickel-alumina composite coating, Materials today: proceedings, 2 (2015) 3042-3048.

[130] W. Y. Li, C. Zhang, H. Liao, J. Li, C. Coddet, Characterizations of cold-sprayed nickel-alumina composite coating with relatively large nickel-coated alumina powder, Surface and coatings technology, 202 (2008) 4855-4860.

[131] M. Rekaik, N. Azzouz, M. Ferkhi, Anticorrosive properties of nickel-alumina composite coatings on a steel substrate, Analytical & Bioanalytical Electrochemistry, 15 (2023) 382-393.

[132] L. Qin, J. Xu, J. Lian, Z. Jiang, Q. Jiang, A novel electrodeposited nanostructured Ni coating with grain size gradient distribution, Surfce and caoting technologie, 203 (2008) 142-147.

[133] B. M. Praveen, T. V. Venkatesha, Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO_2 composite coatings, Applied surface science, 254 (2008) 2418-2424.

[134] A. Sohrabi, A. Dolati, M. Ghorbani, A. Monfared, P. Stroeve, Nanomechanical properties of functionally graded composite coatings: electrodeposited nickel dispersions containing silicon micro- and nanoparticles, Materials chemistry and physics, 121 (2010) 497-505.

[135] A. Mihi, N. Bouzeghaia, R. Benbouta, 18ème congrès français de mécanique, Grenoble, 27-31 août 2007.

[136] A. C. Ciubotariu, L. Benea, M. L. Varsanyi, V. Dragan, Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al_2O_3-Ni nano composite coatings, Electrochimica Acta, 53 (2008) 4557-4563.

[137] I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer, Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel, Corrosion science, 45 (2003) 1173-1189.

[138] S. Ghaziof, W. Gao, Zn-Ni-Al_2O_3, Nano-composite coatings prepared by solenhanced electroplating, Applied surface science, 351(2015) 869-879.

[139] B. M. Praveen, T. V. Venkatesha, Electrodeposition and corrosion resistance properties of Zn-Ni/TiO_2 nano composite coatings, International journal of electrochemistry, 2011 (2011) 1-4.

[140] A. Blejan, D. Bogdana , M. Popb , A. V. Popa, L. M. Muresan, Structure, morphology and corrosion resistance of Zn-Ni-TiO_2 composite coatings, Optoelectronics and advanced materials-rapid communications, 5 (2011) 25-29.