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

Caractérisations des dépôts Ni-Al_2O_3 élaborés par la voie électrochimique

Présenté par

FERID Ikram

GHERABA Ikrame

Proposé et Dirigé par

Dr. REKAIK Mouna

Promotion 2025


بسم الله الرحمن الرحيم

Remerciement

En premier lieu, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donnée la volonté,

la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Puis, nous tenons remercie notre encadreur Dr. Rekaik Mouna, d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Nous tenons à remercier vivement Dr. Fergani Zineb maître de conférences à l'université de Médéa d'avoir accepté de présider ce jury, et Dr. Benaissa Faiza maître de conférences à l'université de Médéa, d'avoir pris le temps d'examiner ce modeste travail.

Nous remercions nos parents pour tout le soutien qu'ils nous ont apporté depuis l'enfance jusqu'à ce moment là.

Finalement, nous remercions toute les amies, la famille et tous les proches.

Dédicace

Je dédie ce travail à deux personnes importantes dans ma vie.

Tout d'abord, à notre message qui encourage chaque personne

à profiter de sa jeunesse avant de vieillir.

Ensuite, à mon père idéal qui a beaucoup sacrifié pour me donner une éducation sans défaut.

Quant à ma mère, elle est pour moi un modèle de patience et de force qui a su me guider vers le succès grâce à ses prières et ses conseils avisés.

À mes frères, Hamza, Saïdane, Badr Eddine, et mon petit frère HafedChams Eddine, qui me considèrent comme un exemple à suivre.

À ma seule sœur, Khloud, que j'espère voir réaliser les plus grands succès.

À ma grand-mère et mon grand-père.

À ma collègue Ikram et sa famille.

À ma famille et à toutes les personnes que j'aime.

Ferid Ikram

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À ma chère mère Saliha {Rabi yerhamha},

À mon cher père Menouar,

Qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

À mes frères (Abdellah ; Ridha ; Halim), et leurs femmes (Rafika ; Cherifa ; Salma) et enfants (Abderrahmane ; Nour elyakine ; Nour han ; Tasnim ; Badis).

À ma chère sœur Soumia et son mari Billel,

À ma chère petite sœur Ibtihal

Pour leur soutien moral et leurs précieux conseils tout au long de mes études.

À mon cher grand père,

Qui je souhaite une bonne santé.

À la femme de mon père Ratiba.

À mon cher binôme,

À mes chères amies,

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

À toute ma famille (GHERABA et SOUALHI)

GHERABA Ikrame

ملخص :

يركز هذا العمل علي تطوير وتوصيف الطلاءات المركبة المكونة من النيكل وأكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) ، و المترسبة بواسطة تقنية الطلاء الكهربائي على ركيزة فولاذية. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تحسين مقاومة التآكل في البيئات العدوانية.اهتمت الدراسة بشكل خاص بتأثير درجة حرارة الحمام الالكتروليتي وتركيز جسيمات الألومينا على خصائص الرواسب.

أظهرت النتائج أن الطلاءات التى تم الحصول عليها لها التصاق جيد ومورفولوجيا متجانسة ،بالاضافة الى صلادة دقيقة عالية،خصوصا عند تركيز مثالي قدره 20غ/ل من Al_2O_3، ودرجة حرارة 45 درجة مئوية وجهد 4 فولت. كشفت اختبارات التاكل ، التي اجريت عن طريق فقدان الكتلة ، عن تحسين كبير في مقاومة التاكل ، لا سيما في وسط مكلور.

تؤكد هذه العروض فعالية جزيئات الالومينا كحاجز مادي، وتسلط الضوء على امكانات هذه الطلاءات المركبة للتطبيقات في البيئات الشديدة والتاكل الشديد .

***الكلمات المفتاحية**: الترسيب المشترك ؛ الطلاء المركب من النيكل وأكسيد الألمنيوم ؛ حمام الكبريتات ؛ فقدان الكتلة ؛ تحليل الأشعة السينية ؛ تقنية المجهر الضوئي ؛ الصلابة الدقيقة.*

Résumé:

Ce travail a porté sur l'élaboration, par électrodéposition, de revêtements composites Ni-Al_2O_3 sur substrat en acier, dans le but d'améliorer leur résistance à la corrosion en milieux agressifs. L'étude s'est particulièrement intéressée à l'influence de la température du bain électrolytique et de la concentration en particules d'alumine (Al_2O_3) sur les propriétés des dépôts.

Les résultats ont montré que les revêtements obtenus présentent une bonne adhérence, une morphologie homogène, ainsi qu'une micro-dureté élevée, notamment pour une concentration optimale de 20 g/l d'Al_2O_3, à 45 °C et 4 V. Les essais de corrosion, réalisés par perte de masse, ont révélé une amélioration significative de la résistance à la corrosion, en particulier en milieu chloruré.

Ces performances confirment l'efficacité des particules d'alumine en tant que barrière physique, et soulignent le potentiel de ces revêtements composites pour des applications en environnements sévères et fortement corrosifs.

***Mots clés:** Co-déposition; Revêtement composite Ni-Al_2O_3; Bain sulfaté; Perte de masse ; DRX ; Microscope optique; Micro-dureté.*

Abstract:

This work focused on the development, by electrodeposition, of Ni-Al_2O_3 composite coatings on a steel substrate, with the aim of improving their corrosion resistance in aggressive environments. The study specifically investigated the influence of electrolyte bath temperature and alumina (Al_2O_3) particle concentration on the properties of the deposits.

The results showed that the obtained coatings exhibit good adhesion, homogeneous morphology, and high microhardness, particularly for an optimal concentration of 20 g/l of Al_2O_3, at 45 °C and 4 V. Corrosion tests, performed using the mass loss method, revealed a significant improvement in corrosion resistance, especially in chloride-rich environments.

These performances confirm the effectiveness of alumina particles as a physical barrier, and highlight the potential of these composite coatings for applications in severe and highly corrosive environments.

***Keywords:** Co-deposition; Ni-Al_2O_3 composite coating; Sulfate bath; Mass loss; XRD; Optical microscope; Microhardness.*

Tables des matières

Remerciement ..... ……/

Dédicaces ..... ……/

Résumé ..... ……/

Table des matières ..... ……/

Liste des figures ..... ……/

Liste des tableaux ..... ……/

Abréviation et symboles ..... ……/

Introduction générale 1

Chapier I

Notions générales sur la corrosion et les techniques de protection

I.1 Introduction 3

I.2 Définition de corrosion 3

I.3 Processus de la corrosion (types de corrosion) 3

I.3.1 La corrosion chimique (sèche) 4

I.3.2 La corrosion bactérienne 4

I.3.3 La corrosion électrochimique (humide) 5

I.3.3.1 Mécanisme détaillé de la corrosion électrochimique 5

I.4 Les morphologies de la corrosion 6

I.4.1 La corrosion uniforme (généralisée) 6

I.4.2 La corrosion galvanique 6

I.4.3 La corrosion par piqûre 7

I.4.4 La corrosion caverneuse 7

I.4.5 La corrosion sélective 8

I.4.6 Corrosion sous contrainte 8

I.4.7 La corrosion intergranulaire 9

I.4.8 La corrosion par érosion 9

I.5 Mécanisme de la corrosion 9

I.6 Les facteurs de corrosion 10
I.7 Moyens de protection contre la corrosion 11
I.7.1 Prévention par un choix judicieux des matériaux 12
I.7.2 Prévention par une forme adaptée des pièces 13
I.7.3 Protection électrochimique 14
I.7.3.1 Protection cathodique 15
I.7.3.2 Protection anodique 16
I.7.4 Protection par inhibiteurs de corrosion 16
I.7.4.1 Définition 16
I.7.4.2 Classification des inhibiteurs 17
I.7.4.3 Propriétés des inhibiteurs 19
I.7.5 Protection par revêtements 20
I.7.5.1 Définition 20
I.7.5.2 Choix du revêtement 20
I.7.5.3 Les types de protection par revêtements 20
I.7.5.3.1 Revêtements non métalliques 21
I.7.5.3.2 Revêtement chimique 22
I.7.5.3.3 Revêtements thermoplastiques 22
I.7.5.3.4 Les revêtements minéraux 22
I.7.5.3.5 Revêtements métalliques 23
I.8 Conclusion 25

Chapier II

Généralités sur les dépôts électrolytiques

II.1 Introduction 26
II.2 Définition 26
II.3 Cinétique d'électrodéposition 27
II.4 Principe de l'électrodéposition 27
II.5 Mécanismes de l'électrodéposition 29

II.5.1 Transport de masse 29
II.5.2 Transfert de charges 30
II.5.3 Cristallisation (formation de dépôt) 31
II.6 Facteurs d'un dépôt électrolytique 31
II.6.1 Nature de l'électrolyte 31
II.6.2 Agitation de l'électrolyte 31
II.6.3 Conductibilité de l'électrolyte 32
II.6.4 Le pH du bain 32
II.6.5 Température 32
II.6.6 Densité de courant 32
II.6.7 Concentration de l'électrolyte 33
II.6.8 Nature du substrat et son état de surface 33
II.6.9 Tension d'électrolyse 33
II.7 Les avantages et les inconvénients des dépôts électrolytiques 33
II.7.1 Avantages 33
II.7.2 Inconvénients 34
II.8 Nickelage électrolytique 34
II.8.1 Généralités sur les dépôts électrolytiques du nickel 34
II.8.2 Caractéristiques du nickel 35
II.8.2.1 Caractéristiques physico-chimiques du nickel 35
II.8.2.1.1 Propriétés physique 35
II.8.2.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques 36
II.8.3 Domaines d'utilisation du nickel 37
II.8.4 Electrodéposition du Nickel 38
II.8.4.1 Les avantages et les inconvénients des dépôts à base de nickel 38
II.8.4.1.1 Les avantages 38
II.8.4.1.2 Les inconvénients 38
II.8.4.2 Caractéristiques des bains de nickelage 38

II.8.4.2.1 Composition des bains 38
II.8.5 Réactions aux électrodes lors du nickelage 40
II.9 Revêtements composites obtenus par la voie électrolytique 41
II.9.1 Définition 41
II.9.2 Historique des revêtements composites 42
II.9.3 Différents types de revêtements composites 42
II.9.4 Mécanisme 43
II.10 Incorporation de particules dans une matrice de nickel 45
II.11 Conclusion 45

Chapier III

Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

III.1 Introduction 46
III.2 Élaboration des dépôts 46
III.2.1 Matériels utilisé 46
III.2.2 Produits chimiques 47
III.2.3 Matériaux 47
III.2.3.1 Substrat utilisé 47
III.2.3.1.1 Composition chimique 48
III.2.3.1.2 Caractéristique mécanique 48
III.2.3.2 Plaque de Nickel 48
III.2.3.3 Particules solides utilisés 48
III.2.4 Préparation des substrats et des bains 50
III.2.4.1 Préparation des échantillons 50
III.2.4.2 Le choix et la composition du bain 52
III.3 Les techniques de caractérisation des dépôts élaborés 54
III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX) 55
III.3.2 Le microscope optique 56
III.3.3 La micro-duromètre 57

III.3.3.1. Essai de la dureté Vickers 58
III.3.4 Mesure de l'épaisseur 59
III.3.5 Les techniques électrochimiques 60
III.3.5.1 Méthode de la masse perdue 60
III.4 Conclusion 61

Chapitre IV Résultats et discussions

IV.1 Introduction 62
IV.2 Caractérisations des structures des dépôts obtenus 62
IV.2.1 Diffraction des rayons X 62
IV.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X 63
IV.2.2 Morphologie des couches électrodéposées 67
IV.2.3 Mesure de la micro-dureté 70
IV.2.4 Mesure de l'épaisseur 72
IV.2.4.1 Détermination de la masse du dépôt 72
IV.2.5 Caractérisation électrochimique 76
IV.2.5.1 Méthode de la masse perdue 76
IV.3 Conclusion 79
Conclusion générale 80
Références bibliographiques 82

Liste des figures

Figure I.1 : Corrosion chimique 4
Figure I.2 : Corrosion bactérienne 4
Figure I.3 : Corrosion électrochimique 5
Figure I.4 : Corrosion uniforme 6
Figure I.5 : Corrosion galvanique 7
Figure I.6 : Quelques exemples de corrosion par piqûres 7
Figure I.7 : Corrosion caverneuse 8
Figure I.8 : Corrosion sélective 8
Figure I.9 : Corrosion sous contrainte (CSC) 8
Figure I.10 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl 9
Figure I.11 : Corrosion par érosion 9
Figure I.12 : Diagramme potentiel-pH du fer 10
Figure I.13 : Illustration de différentes mesures de protection conte la corrosion 12
Figure I.14 : Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct 13
Figure I.15 : Réduction des contraintes locales dans une tête 13
Figure I.16 : Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation 14
Figure I.17 : Protection contre la corrosion galvanique :(a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle 14
Figure I.18 : Méthode de protection applicable aux métaux passivable 14
Figure I.19 : Principes de la protection par anodes sacrificielles 15
Figure I.20 : Principe de la protection par courant imposé 15
Figure I.21 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : Epass < E < Etransp 16
Figure I.22 : Métal au contact d'un milieu agressif 17
Figure I.23 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion 19
Figure I.24 : Revêtement cathodique 23
Figure I.25 : Revêtement anodique 23
Figure II.1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolys……....27

Figure II.2: Courbe de polarisation…….....29

Figure II.3 : Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition 30
Figure II.4 : Premier dispositif d'électrodéposition 34
Figure II.5 : Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène 36
Figure II.6 : Diagramme tension-pH du système nickel/eau à 25° 37
Figure II.7 : Réactions aux électrodes lors du nickelage 41
Figure II.8 : Représentation schématique du revêtement composite 42
Figure II.9 : Mécanisme de déposition des particules dans le dépôt métallique 44
Figure III.1 : Dimensions et forme des pièces utilisées……...48

Figure III.2 : Photo de polisseuse utilisée dans le polissage mécanique 51
Figure III.3 : Schéma de montage de la cellule de l'électrodéposition 54
Figure III.4 : Illustration de la condition de Bragg : réflexion sélective sur une famille de plan (hkl).56

Figure III.5 : Microscope optique utilisé 57
Figure III.6 : Principe de dureté Vickers 58
Figure III.7 : Appareil de micro-dureté Vickers 59
Figure III.8 : Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue 61
Figure IV.1 : Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain en présence de 0 g/l d'Al_2O_3 64
Figure IV.2 : Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain en présence de 20 g/l d'Al_2O_3 64
Figure IV.3 : Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain en présence de 30 g/l d'Al_2O_3 64
Figure IV.4 : La fiche JCPDS (N°= 04-0850) du Nickel 67
Figure IV.5 : Photos prisent par microscope optique (X 20) des revêtements élaborés à partir d'une solution de Ni-Al_2O_3 (a) Ni, (b) 10g/l, (c) 20g/l, (d) 30g/l et (e) 40g/l d'Al_2O_3 68
Figure IV.6 : Photos prisent par microscope optique (X 20) des revêtements élaborés à partir d'une solution de Ni-Al_2O_3 (a) Ni, (b) 10g/l, (c) 20g/l et (d) 30g/l d'Al_2O_3 69

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les facteurs de la corrosion 11
Tableau I.2 : Résistance à la corrosion de quelques métaux purs dans différents milieux 12
Tableau I.3 : Types de revêtements 20
Tableau II.1 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel……..……35

Tableau II.2 : Composition des principaux bains de nickelage ……38

Tableau III.1 : Les matériels utilisés…….46

Tableau III.2 : Propriétés des produits utilisent……..47

Tableau III.3 : Composition chimique des aciers (tôles noires) utilisés 48
Tableau III.4 : Caractéristiques mécaniques du substrat 48
Tableau III.5 : Quelques propriétés: mécaniques, physiques, thermiques, électriques et les résistances chimiques pour l'alumine 49
Tableau III.6 : Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires 52
Tableau III.7 : Compositions chimique du bain d'électrodéposition pour obtenir un dépôt de nickel pur 52
Tableau III.8 : Compositions chimique des bains d'électrodéposition et conditions opératoires d'obtention un dépôt composite de Ni/Al_2O_3 53
Tableau IV.1 : Plaque revêtue dans un bain sulfaté sans alumine……66

Tableau IV.2 : Plaque revêtue dans un bain sulfaté en présence de 20 g/l d'Al_2O_3 66
Tableau IV.3 : Plaque revêtue dans un bain sulfaté en présence de 30 g/l d'Al_2O_3 66
Tableau IV.4 : Valeurs de la micro-dureté en dureté de Vickers (HV) des différents dépôts électro-déposées dans un bain sulfaté à V= 4 V et T= 40 et 45 °C. 71
Tableau IV.5 : Masses des dépôts Ni-Al_2O_3 pour V = 4V et T = 40 °C 73
Tableau IV.6 : Masses des dépôts Ni- Al_2O_3 pour V = 4V et T = 45 °C 73
Tableau IV.7 : Mesure des épaisseurs de revêtement Ni-Al_2O_3 pour V = 4V et T = 40 et 45 °C 73
Tableau IV.8 : Pertes de masse (en g) des dépôts composites Ni-Al_2O_3 après 21 jours d'immersion dans NaCl (0,6 M) 76
Tableau IV.9 : Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examinés par la méthode de la masse perdue (exprimé en g / cm^2. j) pour différents paramètres expérimentaux 77

Abréviation et symboles

Lecture	Désignation
Al	Aluminum
Al_2O_3	L'oxyde d'aluminium
CCl_4	Tetrachloromethane
Cdc	Capacité de double couche
$CH_3C_6H_4SO_2NH_2$	p-Toluenesulfonamide
C_3H_6O	Acétone
CMM	Composite à matrice métallique
Cu	Cuivre
Cr	Chrome
DRX	Diffraction des Rayons X
Fe	Fer
H	Hydrogène
H_3BO_3	Acide borique
HCl	Acide chlorhydrique
l_a	Le courant anodique
l_c	Le courant canodique
K_2SO_4	Sulfate de potassium
$MgSO_4$	Sulfate de magnésium
MoO_2	Dioxyde de molybdene
NaCl	Chlorure de sodium
Na_2CO_3	Carbonate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
$Na_2SO_4.10H_2O$	Sulfate de Sodium
$(NH_4)_2SO_4$	Sulfate d'ammoniaque
Ni	Nickel
Ni-Al_2O_3	Co-dépôt nickel-alumine
$NiSO_4.6H_2O$	Sulfate de nickel hydraté
PA	Protection Anodique
PC	Protection Cathodique
PE	Polyéthylène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
Sn	Etain
SiC	Carbure de silicium
SiO_2	Oxyde de silicium
Ta	Tantale
Ti	Titane
TiO_2	Dioxyde de titane
Zn	Zinc
ZrO_2	Oxyde de zirconium



Introduction générale

La corrosion des matériaux métalliques est un problème majeur dans de nombreux secteurs industriels comme la construction, le transport ou l'énergie. Ce phénomène naturel détériore les métaux exposés à des milieux agressifs (humides, salins ou acides), entraînant des pertes économiques et des problèmes de sécurité.

Parmi les métaux utilisés comme revêtements protecteurs, le nickel occupe une place privilégiée en raison de ses bonnes propriétés mécaniques, de sa résistance à l'usure et de son comportement globalement satisfaisant face à la corrosion. Toutefois, dans des milieux particulièrement agressifs comme les environnements chlorurés ou marins, les revêtements de nickel pur peuvent montrer des limites. Pour améliorer la performance de ces revêtements, des solutions avancées ont été développées, notamment l'introduction de revêtements composites.

Les revêtements composites métalliques, élaborés par électrodéposition, permettent d'incorporer des particules inertes (telles que des céramiques) dans une matrice métallique. L'ajout de ces particules peut conférer au revêtement des propriétés nouvelles ou améliorées, notamment en termes de résistance à la corrosion, à l'usure, à l'abrasion ou à la température. Parmi les particules les plus utilisées, l'alumine (Al_2O_3) est particulièrement appréciée pour sa stabilité chimique, sa dureté élevée et sa faible réactivité.

La technique d'électrodéposition (ou dépôt électrochimique) se distingue par sa simplicité, son faible coût et sa capacité à former des couches homogènes sur des substrats de formes complexes. Elle permet un bon contrôle des paramètres de dépôt (tension, température, concentration en particules, agitation, etc.), ce qui la rend idéale pour la fabrication de revêtements composites. Cependant, la réussite de l'incorporation des particules dans la matrice métallique et la qualité du revêtement final dépendent fortement de ces paramètres opératoires.

Dans ce contexte, l'incorporation de particules d'Al_2O_3 dans une matrice de nickel par électrodéposition représente une voie prometteuse pour développer des revêtements plus résistants à la corrosion, particulièrement adaptés aux milieux agressifs. Ce type de revêtement composite offre une protection renforcée grâce à l'effet barrière des particules céramiques, qui limitent la pénétration des espèces corrosives au sein du métal.

Malgré l'intérêt croissant pour les revêtements composites Ni-Al_2O_3, plusieurs aspects restent à approfondir, notamment l'effet des paramètres de dépôt sur l'incorporation des

particules et les propriétés finales du revêtement. En particulier, les mécanismes par lesquels les particules influencent la résistance à la corrosion ne sont pas encore totalement élucidés. Dès lors, une question centrale se pose **:** comment les conditions de dépôt influencent-elles la structure, la dureté et le comportement anticorrosion des revêtements composites Ni-Al_2O_3 élaborés par électrodéposition?

Ce mémoire a pour objectif principal d'étudier l'influence des conditions de dépôt électrochimique sur les performances des revêtements composites Ni-Al_2O_3. Pour cela, les objectifs spécifiques suivants sont définis:

- Élaborer des revêtements composites à base de nickel et de particules d'alumine par la technique d'électrodéposition.

- Étudier l'effet de plusieurs paramètres opératoires (température, concentration de particules) sur la structure, la morphologie, la micro-dureté et l'aspect des dépôts.
- Évaluer la résistance à la corrosion des dépôts obtenus à travers des tests de perte de masse (en immersion prolongée)
- Identifier les conditions optimales permettant d'obtenir un revêtement présentant de bonnes propriétés mécaniques et une résistance renforcée à la corrosion.

Notre travail est structuré en quatre chapitres :

- **Chapitre 1**: Présentation générale de la corrosion, ses mécanismes, ses formes, et les méthodes de protection.
- **Chapitre 2**: Principe du dépôt électrolytique et étude des facteurs influençant le dépôt.
- **Chapitre 3**: Description des méthodes expérimentales et des conditions utilisées pour élaborer les revêtements et évaluer leurs propriétés.
- **Chapitre 4**: Analyse des résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation morphologique, mécanique et anticorrosive des dépôts réalisés.
- Enfin, une conclusion générale synthétisera les résultats obtenus et proposera des perspectives pour la poursuite des travaux.



Chapier I

Notions générales sur la corrosion et les techniques de protection

I.1 Introduction

Les minéraux présents dans la nature sont souvent des composés métalliques, principalement des oxydes et des sulfures.

Lorsqu'ils sont extraits et utilisés sous forme métallique, ces matériaux deviennent sensibles à la corrosion, un phénomène naturel de dégradation causé par l'environnement (humidité, oxygène, sels, etc.). Cette réaction chimique ou électrochimique peut compromettre la résistance, la sécurité et la durabilité des structures métalliques. Pour y remédier, plusieurs méthodes de protection sont mises en œuvre : choix judicieux des matériaux, traitements de surface (revêtements, peintures) ou modification de l'environnement (inhibiteurs) **[1]**.

Ce chapitre présente les bases du phénomène de corrosion ainsi que les principales techniques de protection utilisées.

I.2 Définition de corrosion

La corrosion, dans le dictionnaire français Larousse « bas latin corrosio,-onis, action de ronger », Il s'agit d'une « dégradation d'un matériau sous l'action du milieu ambiant et par un processus autre que mécanique » **[2]**.

La norme ISO 8044 (1999) définit la corrosion comme étant une « interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou de son système technique constitué par les deux facteurs » **[3]**.

Selon EonCoat, la corrosion est le processus de dégradation d'un matériau provoqué par une réaction chimique avec son environnement. La corrosion du métal se produit lorsqu'une surface exposée entre en contact avec un gaz ou un liquide, et lorsque le processus est accéléré par l'exposition à la température chaude, aux acides et aux sels **[4]**.

I.3 Processus de la corrosion (types de corrosion)

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut détermine le type de corrosion:

I.3.1 La corrosion chimique (sèche):

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre un métal (phase solide) et des agents corrosifs présents dans le gaz ambiant (phase gazeuse). La corrosion chimique, ou oxydation sèche, est un processus d'oxydoréduction qui se produit sans électrolyte, donc sans circulation de courant électrique. Les échanges d'électrons ont lieu directement entre les espèces réactives. L'air contient plusieurs agents corrosifs, tels que l'oxygène, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO_2), le dioxyde de soufre (SO_2) ou encore le sulfure d'hydrogène, parmi lesquels le CO_2 joue souvent un rôle majeur. La formation de la rouille résulte généralement de l'action conjointe de ces composés, en présence même d'une faible acidité. Ce type de corrosion nécessite le plus souvent des températures élevées, et la réaction globale peut s'exprimer comme suit **[5]**:

A (solide) + B (gaz) ⟶ AB (solide) **(I.1)**



Figure I.1: Corrosion chimique **[6]**.

I.3.2 La corrosion bactérienne:

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme de développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal **[7]**.



Figure I.2: Corrosion bactérienne **[8]**.

I.3.3 La corrosion électrochimique (humide):

La corrosion électrochimique est un processus dans lequel un métal se dégrade par des réactions chimiques avec son environnement, souvent en présence d'un électrolyte. Ce processus implique le transfert d'électrons entre les anodiques, où l'oxydation se produit, et les cathodiques, où la réduction se produit, accélérant ainsi la détérioration du matériau. Comprendre les mécanismes de corrosion électrochimique est essentiel pour développer des techniques de protection efficaces, comme les revêtements et la protection cathodique **[9]**.

I.3.3.1 Mécanisme détaillé de la corrosion électrochimique:

1. **Formation de zones anodiques et cathodiques:** En présence d'un électrolyte, des différences locales sur la surface du métal, telles que des variations de composition ou des contraintes mécaniques, créent des régions anodiques (où se produit l'oxydation) et cathodiques (où se produit la réduction).
2. **Réactions aux électrodes:**
   - *À l'anode* : Le métal subit une oxydation, perdant des électrons pour former des ions métalliques. Par exemple, pour le fer : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$ **(I.2)**
   - *À la cathode* : Les électrons libérés à l'anode sont consommés par une réaction de réduction. Dans un environnement aqueux contenant de l'oxygène dissous, la réaction cathodique typique est : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ **(I.3)** ou, en milieu neutre ou basique : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH$ **(I.4)**
3. **Formation de la pile électrochimique locale:** Les réactions anodiques et cathodiques créent une différence de potentiel, générant un courant électrique qui favorise la dissolution continue du métal à l'anode.
4. **Produits de corrosion:** Les ions métalliques formés peuvent réagir avec des anions présents dans l'électrolyte pour former des composés insolubles, tels que la rouille ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) dans le cas du fer, qui s'accumulent sur la surface du métal **[10]**.

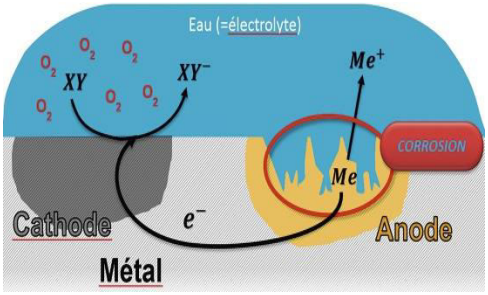


Figure I.3: Corrosion électrochimique **[11]**.

I.4 Les morphologies de la corrosion

Lorsque le métal est exposé à un milieu agressif, la nature de la corrosion dépend de la répartition des zones anodiques et cathodiques, ainsi que d'autres facteurs comme les contraintes mécaniques ou biologiques.

La corrosion peut être uniforme, affectant toute la surface (corrosion généralisée), ou ralentie par la formation de films passivants.

Toutefois, même en état passif, des attaques localisées peuvent survenir sur de petites zones, souvent plus dangereuses en raison de leur discrétion et de leur capacité à provoquer des défaillances rapides **[12]**.

I.4.1 La corrosion uniforme (généralisée): Ce type de corrosion se caractérise par une perte de métal répartie de manière homogène sur l'ensemble de la surface exposée, entraînant une diminution régulière de l'épaisseur du matériau **[13]**. La corrosion uniforme est la forme la plus courante de corrosion et la plus simple à détecter. Elle peut survenir sur des surfaces non protégées, dites "actives", où le métal est directement exposé à l'environnement, ce qui peut entraîner une dégradation rapide. À l'inverse, lorsque le métal est protégé par une couche superficielle d'oxydes formant un film passif, la vitesse de dégradation est significativement réduite, bien qu'elle ne soit pas totalement éliminée **[14]**.



Figure I.4: Corrosion uniforme **[14]**.

I.4.2 La corrosion galvanique: La corrosion galvanique**,** également appelée corrosion bimétallique, est un processus électrochimique qui se produit lorsque deux métaux différents sont en contact électrique direct dans un environnement conducteur, tel qu'une solution aqueuse contenant des électrolytes. Dans cette situation, un couple galvanique se forme,

entraînant la corrosion accélérée du métal le moins noble (l'anode), tandis que le métal le plus noble (la cathode) est protégé **[15,16]**.



Figure I.5: Corrosion galvanique **[17]**.

I.4.3 La corrosion par piqûre: La corrosion par piqûres, également connue sous le nom de corrosion localisée, est une forme de dégradation extrêmement ciblée des matériaux métalliques, se manifestant par la formation de petits trous ou cavités à leur surface. Ce phénomène est particulièrement insidieux car il peut entraîner des perforations profondes tout en laissant le reste de la surface métallique apparemment intacte **[18]**.



Figure I.6: Quelques exemples de corrosion par piqûres **[19]**.

I.4.4 La corrosion caverneuse: La corrosion caverneuse, également appelée corrosion en crevasse, est une forme de corrosion localisée qui se produit dans des espaces confinés ou des interstices où une solution stagnante est présente. Ces zones peuvent inclure les joints entre deux surfaces métalliques, sous des joints d'étanchéité, des dépôts, des têtes de boulons ou de rivets, et d'autres endroits similaires **[14]**.



Figure I.7: Corrosion caverneuse **[20]**.

I.4.5 La corrosion sélective: La **corrosion sélective**, également appelée désemballage ou démétallification, est un processus par lequel un élément spécifique d'un alliage est préférentiellement éliminé par corrosion, laissant derrière une structure altérée et souvent poreuse. Ce phénomène se produit généralement lorsque l'élément le moins noble de l'alliage est dissous, tandis que les éléments plus nobles restent en place, formant une structure affaiblie **[21,22]**.



Figure I.8: Corrosion sélective **[23]**.

I.4.6 Corrosion sous contrainte (CSC): Est une forme de dégradation des matériaux métalliques résultant de l'action simultanée d'une contrainte mécanique de traction et d'un environnement corrosif spécifique. Cette combinaison peut entraîner la formation et la propagation de fissures, conduisant potentiellement à une rupture soudaine du matériau, même si les contraintes appliquées sont inférieures à la limite d'élasticité du matériau **[24]**.



Figure I.9: Corrosion sous contrainte (CSC) **[25]**.

I.4.7 La corrosion intergranulaire: Est une forme de corrosion localisée qui attaque préférentiellement les joints de grains d'un métal ou d'un alliage, tandis que l'intérieur des grains demeure relativement intact. Cette attaque le long des joints de grains peut affaiblir la structure du matériau, le rendant susceptible à des ruptures soudaines **[26,27]**.

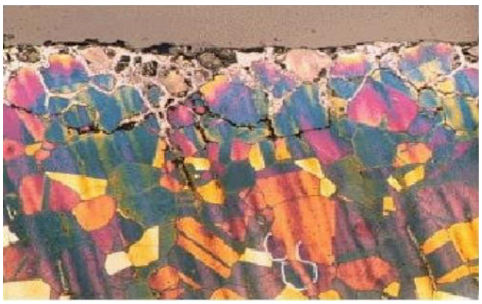


Figure I.10: Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl **[28]**.

I.4.8 La corrosion par érosion: Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle a souvent lieu sur les métaux exposés à l'écoulement **[29]**.

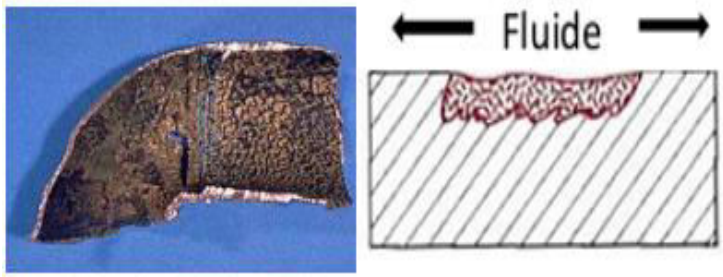


Figure I.11: Corrosion par érosion **[30,31]**.

I.5 Mécanisme de la corrosion

Le mécanicisme de la corrosion d'un métal dans différant forme de la corrosion, en généralement la même origine qui est de nature électrochimique, Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante :

- ✓ Réaction anodique de dissolution du métal (M) :

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-} \qquad \textbf{(I.5)}$$

- ✓ Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (Ox) :

$$Ox \rightarrow Red + ne^{-} \qquad \textbf{(I.6)}$$

L'espèce susceptible de se réduire doit être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu **[32,33]**. Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont :

- Corrosion du métal ;
- Immunité du métal ;
- Passivité du métal ;
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

L'utilisation de diagramme E-pH peut être définie les trois domaines de la corrosion humide :

- **Domaine d'immunité:** c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire.
- **Domaine de corrosion:** c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique, Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.
- **Domaine de passivité:** c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal à donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal **[34]**.

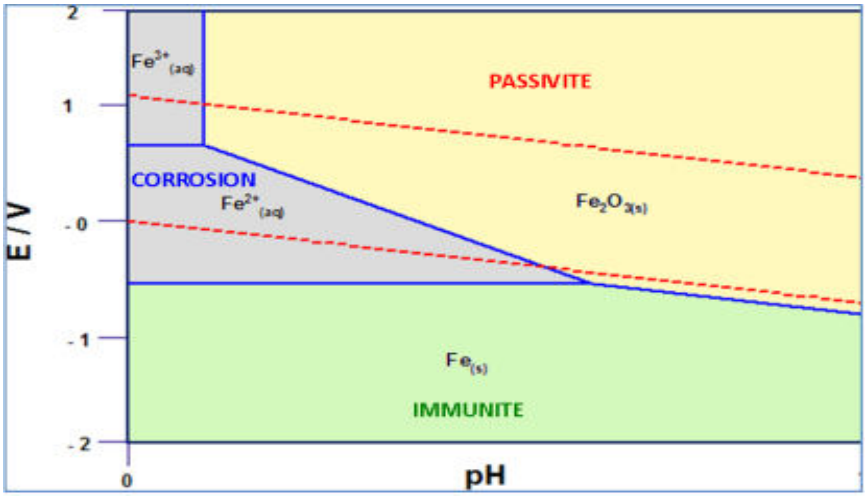


Figure I.12: Diagramme potentiel-pH du fer **[35]**.

I.6 les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1) **[36]** :

Tableau I.1: Les facteurs de la corrosion **[36]**.

Facteurs définissent les modes d'attaques	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant de temps
- Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Additions d'inhibiteur - Température - Pression	- Composition de l'alliage - Procédé d'élaboration - Impuretés - Traitement thermiques - Traitement mécaniques - Additions protectrices	- Etat de surface forme des pièces - Sollicitation mécaniques - Emploi d'inhibiteurs - Procédés d'assemblage	- Vieillissement - Tensions mécaniques - Température - Modification des revêtements protecteurs

I.7 Moyens de protection contre la corrosion

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement **[37]**.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptées, contrainte en fonction des applications…), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface…) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) **[38]**.

Les différents moyens de lutte contre la corrosion sont (figure I.13):

- ✓Prévention par un choix judicieux des matériaux ;
- ✓Prévention par une forme adaptée des pièces ;
- ✓Protection électrochimique ;
- ✓Protection par inhibiteurs de corrosion ;
- ✓Protection par revêtement **[39-41]**.

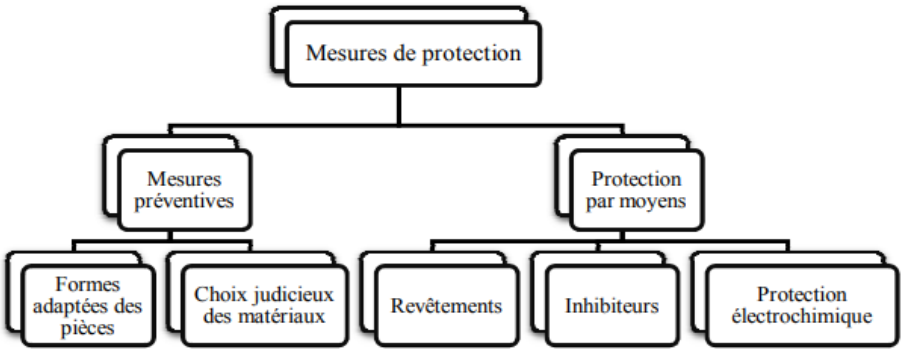


Figure I.13: Illustration de différentes mesures de protection conte la corrosion **[42]**.

I.7.1 Prévention par un choix judicieux des matériaux:

Le choix du matériau doit principalement tenir compte des influences défavorables du milieu et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion dans certains milieux agressifs. Et le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi tant d'autres dans le choix des matériaux. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul **[41]**.

Le tableau ci-dessous indique la résistance à la corrosion de quelques métaux purs dans les différents milieux.

Tableau I.2: Résistance à la corrosion de quelques métaux purs dans différents milieux **[5,19,35]**.

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 + O_2	+	+	+	+	-	-	+	m
Oxydation à haute température	m	+	+	-	-	-	m	-
+ : Bonne résistance, m : Résistance moyenne, - : Mauvaise résistance								

I.7.2 Prévention par une forme adaptée des pièces:

En donnant une forme adaptée aux objets, le concepteur peut diminuer les risques de corrosion. En effet, la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante **[43]**.

Les formes les plus simples permettent une meilleure protection, car on peut les entretenir plus facilement, considérons quelques exemples :

a. Zones humides: La corrosion nécessite la présence d'humidité. Le concepteur fera donc en sorte d'éliminer l'humidité ou, l'empêcher de s'accumuler dans des endroits parfois inaccessibles. Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, certains éléments de structures métalliques étant exposés périodiquement aux eaux de pluie. De même, dans l'industrie chimique il faut assurer une vidange complète des récipients de toute sorte de produit pendant les phases de non-utilisation **[44]**.



Figure I.14: Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct **[2]**.

b. Contraintes: La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Elle dépend donc de la géométrie. L'usinage introduit souvent des contraintes résiduelles dans les pièces. Un traitement thermique adéquat permet alors de les réduire, indépendamment de la forme **[44]**.

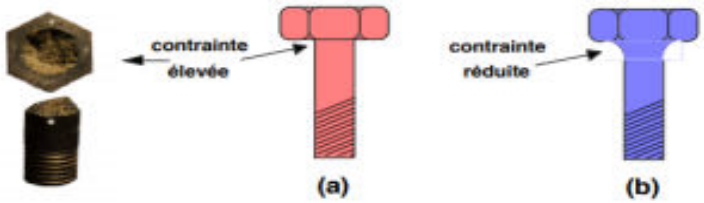


Figure I.15: Réduction des contraintes locales dans une tête **[2]**.

c. Ecoulement des fluides: Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion, entre autre, il faut éviter les changements brusques de direction. Le rayon de coude d'une conduite d'eau, par exemple, devrait être égal ou supérieur à trois fois le diamètre de celle-ci **[44]**.



Figure I.16: Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation **[2]**.

d. Elimination de la corrosion: Un contact électrique et électrolytique entre différents métaux permet la formation de piles galvaniques, causant une corrosion accélérée du métal moins noble. Par choix adapté des matériaux ou en séparant différents métaux par un isolant, on évite ce type de corrosion.

Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement différents métaux. L'emploi de pièces sacrificielles, peu coûteuses et facilement remplaçables, permet de résoudre le problème dans certains cas **[44]**.



Figure I.17: Protection contre la corrosion galvanique :(a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle **[2]**.

I.7.3 Protection électrochimique:

La corrosion électrochimique d'un métal est résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible **[45]**.

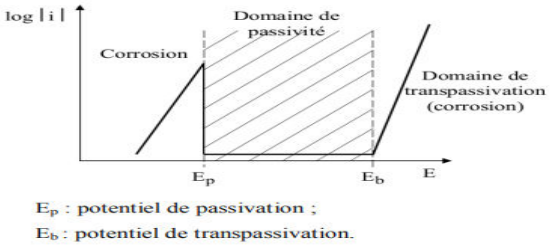


Figure I.18: Méthode de protection applicable aux métaux passivable **[42]**.

Deux types de protection électrochimiques peuvent être envisagés :

- Protection cathodique.
- Protection anodique **[45]**.

I.7.3.1 Protection cathodique: Est une méthode plus économique avec une utilisation pratiquement illimitée. Elle est surtout utilisée pour la protection des canalisations métalliques (tuyauteries) souterraines ou les constructions se trouvant en contact avec l'eau, tels que les câbles, les réservoirs, les conduites, etc. elle a une grande importance dans l'application dans le domaine de transport du pétrole et gaz.

Le principe est d'abaisser la tension métal-milieu à l'emmener dans sa zone d'immunité. Le courant circule du positif (+) vers le négatif (-), par conséquent le métal est protégé si le courant entre dans la structure en provenance de l'électrolyte.

Cette protection est produit soit par :

- **L'anode réactive ou sacrificielle:** dont le métal est relié électriquement avec un autre métal moins noble que lui, la force électromotrice (f-e-m) nécessaire, est obtenue à partir de la différence entre la tension moyenne du couple de corrosion et la tension propre (plus négative) et l'anode sacrificielle **[2]**.

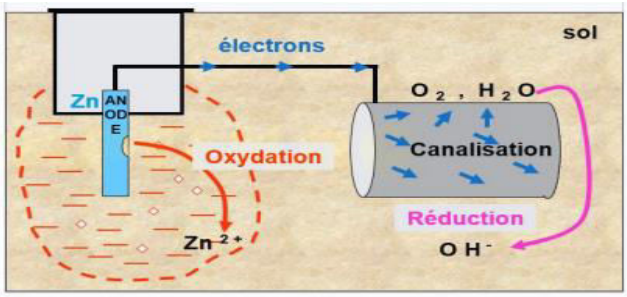


Figure I.19: Principes de la protection par anodes sacrificielles **[46]**.

- **Un courant imposé:** en utilisant un générateur –extérieur au système métal/solution-de f-e-m réglable qui débitera un courant continu nécessaire à protection. Cette méthode a l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant), en fonction des besoins et permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces. La longueur de la construction à protéger, dépend de l'état de l'isolation, de la grandeur de la surface de protection et du potentiel de protection utilisé et elle peut varier de 2 à 20 km **[2]**.

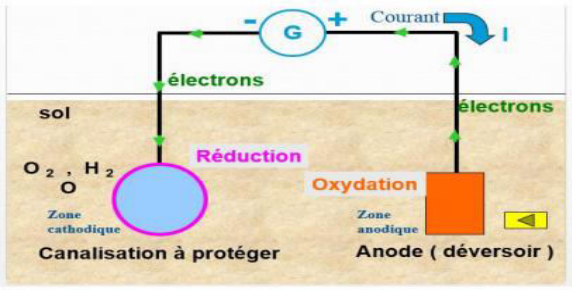


Figure I.20: Principe de la protection par courant imposé **[46]**.

I.7.3.2 Protection anodique:

Cette méthode est applicable qu'aux métaux qui peuvent être passivés. Pour que cette méthode puisse être appliquée, Le principe est d'augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive. Il faut que le courbe intensité-potentiel présente un palier de passivation entre 500 et 1000 mV/H_2 **[2]**.

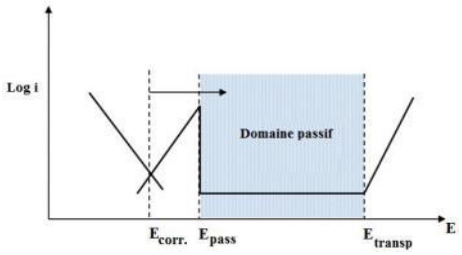


Figure I.21: Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{transp}$ **[42]**.

I.7.4 Protection par inhibiteurs de corrosion:

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. L'addition de produits chimiques aux milieux corrosifs pour diminuer ou stopper ce danger, peut préserver ainsi une durée de travail aux installations dans des conditions convenables. Ces produits chimiques sont appelés inhibiteurs de corrosion **[47]**.

En général, cette technique se porte sur une combinaison de plusieurs méthodes qui prend en compte les caractéristiques du matériau, celles de l'environnement et le coût de l'opération **[42]**.

I.7.4.1 Définition:

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en petite quantité au réactif corrosif, permet de diminuer la vitesse de corrosion ou d'annuler son agressivité vis-à-vis du métal (figure I.20). Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissant en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature **[45]**.



(a) sans inhibiteur de corrosion **(b)** avec inhibiteur de corrosion

Figure I.22: Métal au contact d'un milieu agressif **[48]**.

I.7.4.2 Classification des inhibiteurs:

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice et se distinguent selon plusieurs critères **[49,50]**:

- **Selon leur composition chimique**

1. **Les inhibiteurs organiques:** Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour les raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière **[51]**. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Du fait de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organiques peuvent être efficaces même en milieu très acide (pH inferieur à 4) où la corrosion dépend de la décharge de protons hydrogènes à la surface du métal **[52]**.
2. **Les inhibiteurs inorganiques (minéraux):** Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide **[53]**. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,… **[54,55]**. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^-. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement **[56,57]**.

➢ **Selon leur mode d'action**

1. **Inhibiteurs d'adsorption:** Ils se basent sur deux types de liaisons : liaison électrostatique (physisorption) et liaison chimique (chimisorption) **[58]**. Le blocage de la surface est réalisé sans modifier l'énergie d'activation et les réactions élémentaires anodique et cathodique sur les parties non recouvertes. Un recouvrement neutre de la surface représente un recouvrement purement géométrique, sans préférence de l'adsorbant pour des sites particuliers de la surface **[59]**.
2. **Inhibiteurs passivant:** Ils forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal et les molécules inhibitrices. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité **[60]**.

➢ **Selon la nature électrochimique du processus**

1. **Inhibiteurs cathodiques:** Les inhibiteurs cathodiques sont des isolants électriques peu conducteurs qui s'opposent au passage des électrons et donc à la poursuite de la corrosion. Ils forment un film protecteur sur les surfaces cathodiques par la création d'un composé insoluble dans la zone de pH élevé bloquant ainsi la réaction électrochimique liée à la présence d'oxygène. Il faut, cependant remarquer que ce type d'inhibiteur ne stoppe jamais totalement la corrosion, les inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces et non dangereux que les inhibiteurs anodiques **[42]**.
2. **Inhibiteurs anodiques:** Ils sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, les silicates et les chromates. Leur mode d'action consiste à déplacer le potentiel de corrosion du matériau vers des valeurs plus nobles afin d'obtenir un film passif protecteur sur l'anode **[61]**. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionnera comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour cela que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. Un

autre mécanisme fait intervenir une modification de la cinétique de dissolution anodique par absorption de l'inhibiteur. Il n'y a pas un simple blocage des sites préférentiels de dissolution du métal, il y a aussi une intervention de l'inhibiteur au niveau des intermédiaires réactionnels accompagnants les différentes étapes de la dissolution du métal **[59]**.

3. **Inhibiteurs mixtes:** Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques où ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion **[42]**.

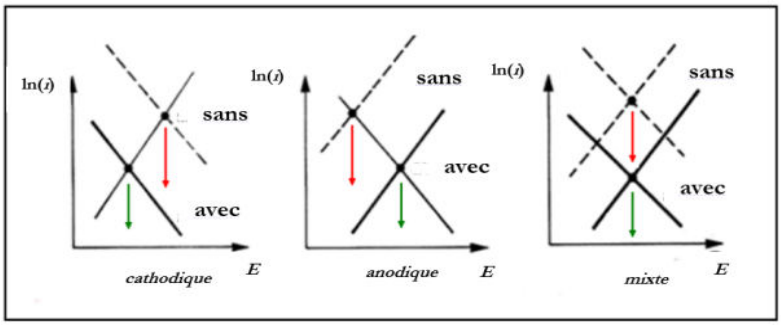


Figure I.23: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion **[62]**.

I.7.4.3 Propriétés des inhibiteurs:

Il peut être utilisé en vue d'une protection temporaire : durant une période où le matériau à protéger est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, etc.) ou encore lorsque il est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, filetage, etc.

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce métal. Par exemple, un inhibiteur utilisé lors du décapage acide d'un acier peut, s'il est mal choisi, aggraver les risques de pénétration de l'hydrogène dans le métal ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides ;
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en provoquant l'apparition d'émulsions, voire de mousses ;
- Être stable à la température d'utilisation ;

- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux **[63]**.

I.7.5 Protection par revêtements:

I.7.5.1 Définition : La protection par revêtements est l'une des méthodes les plus courantes pour prévenir la corrosion des métaux. Elle consiste à appliquer une couche protectrice sur la surface métallique afin d'empêcher le contact direct entre le métal et l'environnement corrosif (air, humidité, eau salée, produits chimiques, etc.) **[64]**.

I.7.5.2 Choix du revêtement: Le choix d'un revêtement anticorrosion doit remplir les conditions suivantes :

- Résistance d'isolement élevée ;
- Imperméabilité à la vapeur d'eau, à l'air ;
- Faible transmission d'espèces ioniques ;
- Inertie chimique et bactériologique ;
- Adhérence et de mouillabilité à la surface métallique ;
- Résistance mécanique, pour que les propriétés anticorrosion puissent être maintenues de façon permanente.

I.7.5.3 Les types de protection par revêtements: La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques, non métalliques, chimique, thermoplastiques et minéraux (Tableau I.3).

Tableau I.3: Types de revêtements **[65]**.

Revêtement métallique	**Revêtement non métallique**		**Revêtement chimique**	**Revêtement thermoplastique**	**Revêtement minéraux**
	Organiques	Inorganiques			
Chrome Aluminium Plomb Etain Cadmium Cuivre Nickel Argent	Peintures Vernis Laques Résine Graisses Cire	Couches de conversion Couches étrangères au substrat	Oxydation Phosphatation	Revêtement en polyéthylène	Les dépôts de céramique

I.7.5.3.1 Revêtements non métalliques:

A. Revêtements inorganiques:

Il s'agit des couches obtenues par conversion chimique de surface et des couches étrangères au substrat.

1. Couches de conversion: Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi et, par conséquent, contiennent toujours des ions du substrat. On distingue les couches suivantes **[19]**:

- Anodisation: Elle est pratiquée surtout sur l'aluminium. Elle 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 **[66]**.

- Phosphatation: Les revêtements au phosphate sont les revêtements de conversion les plus fréquemment utilisés et probablement le traitement de surface le plus largement utilisé. Ils sont utilisés pour traiter l'acier, l'aluminium, zinc.

- **Chromatisation:** Elle s'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement préalable de phosphatation ou d'anodisation, dont elle renforce l'effet. 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. Toutes fois, la toxicité des chromates envers l'environnement naturel constitue un désavantage majeur. Pour réaliser une chromatation, on immerge l'objet dans une solution qui contient des ions chromates ou bichromates **[42]**.

2. Les couches étrangères au substrat: Ces couches sont, en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas de réaction du substrat. Les revêtements minéraux non métalliques étrangers au substrat comprennent :

- ✓ Les émaux ;
- ✓ Les ciments ;
- ✓ Les ciments réfractaires **[19]**.

B. Revêtements organiques:

Il s'agit principalement des peintures et matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités telles que l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, la grande adhérence, la stabilité chimique, l'élasticité élevée et la bonne résistance à l'usure. Ils se devisent en trois familles **[67]**:

- Revêtements en bitume: On utilise ces revêtements pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm). La plasticité réduite considérablement les risques des endommagements mécaniques.

- Revêtements polymériques: Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :

- les thermo plastes (PVC, propylène, etc.);
- les caoutchoucs (naturels ou synthétiques);
- les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

L'efficacité de la protection polymériques dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts. Leur épaisseur est de l'ordre de 100 à 500µm, mais elle varie selon les cas.

- Peintures et les vernis: L'importance économique des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des métaux sont protégés par des peintures. Il est nécessaire d'appliquer deux ou plusieurs couches. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme primaires anticorrosion. Ils sont distingués par des couches très minces (<100µm) **[42]**.

I.7.5.3.2 Revêtement chimique: On produit les revêtements chimiques par anodisation, dans ce processus on produit le revêtement, généralement un oxyde sur une surface de métal de façon à ce que le métal soit une anode dans une pile contenant un électrolyte **[29, 68]**.

I.7.5.3.3 Revêtements thermoplastiques: Revêtement en polyéthylène extrudé, avec primaire d'accrochage à base de caoutchouc butyle d'épaisseur 3 mm environ. Bandes adhésives minces, à support PVC, ou polyéthylène, appliquées sur primaire, et recouvertes d'une bande de protection mécanique supplémentaire **[69]**.

I.7.5.3.4 Les revêtements minéraux: L'email, les dépôts de céramique sont utilisés dans de situations difficiles ou les conditions thermiques et chimiques rendent impossible l'utilisation d'autre revêtements. Ces revêtements n'autorisent aucune mise en forme et exigent des précautions de manipulation. Les techniques modernes de dépôts (CVD, PVD...) permettent le

développement d'un nombre croissant de revêtements minéraux à base d'oxydes, de carbures, de nitrures, etc. dont certains ont des propriétés protectrices vis-à-vis de la corrosion aqueuse **[70]**.

I.7.5.3.5 Revêtements métalliques:

A. Introduction:

Les revêtements métalliques servent généralement à protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Ils peuvent aussi être appliqués à d'autres substrats tels que le cuivre ou le laiton, tels que les revêtements au chrome sur les robinets. Selon leur comportement corrosif par rapport au substrat, il existe deux types de revêtements métalliques:

- Ceux plus nobles qu'un substrat cathodique ;
- Ceux moins nobles que le substrat des anodes **[19]**.

1. **Revêtement cathodique:** les revêtements nobles dits aussi cathodiques par rapport au substrat : (par exemple les revêtements au Ni, Ag, Cu, Pb ou Cr sur l'acier). Ces derniers sont nobles dans la classification des potentiels de dissolution par rapport au métal de base **[71]**.

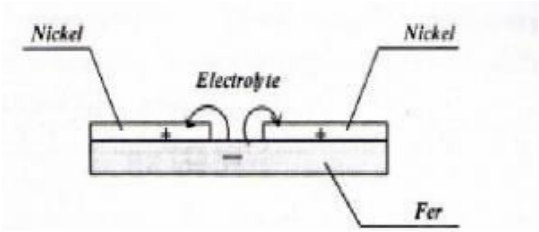


Figure I.24: Revêtement cathodique **[72]**.

2. **Revêtement anodique:** les revêtements sacrificiels dits aussi anodiques ou consommables, 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 **[42]**.

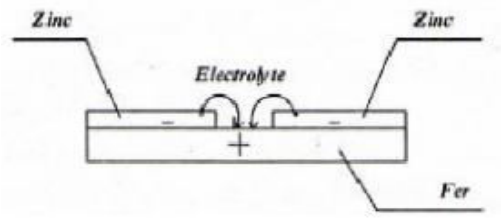


Figure I.25: Revêtement anodique **[72]**.

B. Procédés de fabrication de revêtements métalliques: Différentes techniques sont utilisées pour fabriquer des revêtements métalliques et en voici les principales:

- ✓ **La déposition chimique:** Elle sert à recouvrir les substrats en acier, comme elle trouve de nombreuses applications en électronique pour la déposition du cuivre. C'est une réaction de corrosion l'inverse on réduit les ions métalliques dans l'électrolyse a l'aide d'un réducteur. Cette technique s'applique aux substrats isolants comme les polymères **[73]**.

- La réaction avec la surface du matériau à recouvrir (déposition du Cu sur le substrat en Fe):

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Cu + Fe^{2+} \qquad \textbf{(I.7)}$$

- La réaction avec un autre corps (réduction des ions Ni^{2+} avec l'ion hypophosphite) :

$$Ni^{+} + H_2PO^{-2} \rightarrow Ni + H_2PO^{-} + 2H^{+} \qquad \textbf{(I.8)}$$

- ✓ **L'immersion dans un métal liquide:** C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondue du métal de revêtements, un procédé permettant de recouvrir l'acier de zinc (la galvanisation) son point de fusion est de 420°C, il se forme un dépôt dont l'épaisseur dépend de la durée d'immersion. À l'interface, il se crée une zone d'inter diffusion qui assure une bonne adhésion. D'autres métaux à basse température de fusion, notamment l'aluminium, peuvent être déposés de la même façon **[74]**.
- ✓ **La déposition par phase gazeuse (P.V.D, C.V.D):** Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD : Physical Vapour Déposit), soit par voie chimique (dépôt CVD : Chemical Vapour Déposit) **[75]**.
- ✓ **La déposition par projection (métallisation à chaud):** Le matériau sous forme poudre, fil, ou cordon, est fondu au chalumeau ou à l'arc et projeté sous forme des gouttelettes très fines sur le substrat à l'aide d'un pistolet où il se solidifie rapidement. La méthode permet d'obtenir un peu de temps des couches épaisses de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres mais souvent poreuses de plus les pertes résultent de la pulvérisation peuvent être importante. Cette méthode est un emploi assez simple, elle peut utilisée pour projeter de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le cuivre **[75]**.
- ✓ **Métallisation par pistolet:** Le métal fondu au chalumeau est projeté en fines gouttelettes sur la structure à protéger. Les revêtements présentent un aspect

granuleux et ils sont très poreux, de plus, les pertes résultant de la pulvérisation peuvent être importantes (50%). Pour obtenir une bonne protection, le métal de base doit être décapé par sablage et le dépôt doit atteindre plusieurs dixièmes de millimètre d'épaisseur. Cette méthode est d'un emploi assez simple. Elle peut être utilisée pour projeter de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le nickel, le cuivre et même des alliages comme l'acier inoxydable **[72]**.

- ✓ **Le dépôt électrolytique:** Réalisés généralement en solution aqueuse et plus rarement en solution organique ou en bain de sels fondus, ces dépôts s'effectuent en plaçant la pièce à recouvrir en situation de cathode dans un électrolyte contenant, sous forme de sels simples ou complexes, les ions du métal à déposer. La réaction s'effectue plus ou moins facilement selon la stabilité de l'ion et sa mobilité. L'adhérence du dépôt est souvent bonne mais dépend beaucoup de la qualité de la préparation préalable de la surface.

  Diverses solutions électrolytiques sont utilisées et mises au point plus ou moins empiriquement pour chaque type de métal ou d'alliage à déposer. Chacune a pour objet d'obtenir des caractéristiques particulières du dépôt (pureté, brillance, adhérence, action nivelant, contraintes déterminées, dureté, finesse de grain, porosité, rendement, présence contrôlée d'inclusions d'oxydes ou de carbures, etc.) **[72]**. Un grand nombre de métaux se prêtent à l'électrodéposition : Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, de même des alliages par Co-déposition de deux ou plusieurs métaux: Sn-Ni, Zn-Fe, Au-Cu, Cu-Zn-Sn, etc. **[75]**.

I.8 Conclusion

La corrosion c'est un phénomène physico-chimique elle résulte à partir d'une interaction entre un métal et son environnement, cette phénomène à une grande importance car elle touche tous les domaines par ces différents et nombreux types. La prévention contre la corrosion on peut le faire par plusieurs méthodes, notamment la protection par revêtement métallique, telle que le « dépôt électrolytique », qui est le sujet de notre mémoire.



Chapier II

Généralités sur les dépôts électrolytiques

II.1 Introduction

L'élaboration des dépôts métalliques a d'abord été dominée par des méthodes physiques telles que l'évaporation sous vide ou la pulvérisation cathodique. Bien que ces techniques permettent des dépôts sur des substrats non conducteurs, elles présentent plusieurs limitations : températures élevées, défauts de structure, faible épaisseur des couches, coûts élevés et complexité de mise en œuvre.

Face à ces inconvénients, l'électrodéposition s'impose comme une alternative efficace. Elle se distingue par sa simplicité, son faible coût, la possibilité de travailler à température ambiante, et un contrôle précis de l'épaisseur et de la structure du dépôt via des paramètres comme la densité de courant, le temps, ou la composition du bain **[76]**.

Ce chapitre présente les principes de l'électrodéposition, les techniques d'élaboration des revêtements composites, et un état de l'art sur les dépôts composites à base de particules d'alumine (Al_2O_3).

II.2 Définition

Un dépôt électrolytique (ou électrodéposition) est un procédé électrochimique utilisé pour déposer une fine couche de métal sur la surface d'un objet conducteur à l'aide d'un courant électrique et une solution contenant des ions métalliques (électrolyte). Ce procédé est couramment utilisé dans des domaines comme la métallurgie, l'électronique ou la bijouterie.

Il consiste à faire migrer des ions métalliques d'une solution (appelée bain électrolytique**)** vers une pièce à revêtir (la cathode), sous l'action d'un courant électrique continu. Les ions métalliques se réduisent à la surface de la cathode, formant un revêtement métallique uniforme **[77]**.

Ou

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications **[78]**. Les termes "déposition" et "électrodéposition" sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser "dépôt" ou "électro dépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu usités dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tout les termes anglophones **[79]**.

II.3 Cinétique d'électrodéposition

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

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre **[80]**. L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres d'électrodéposition **[81]**. Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface **[82,83]** dont:

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

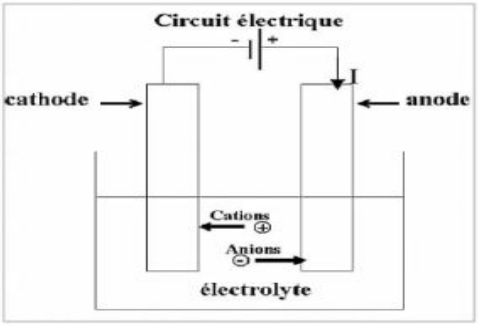


Figure II.1: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse **[80]**.

II.4 Principe de l'électrodéposition

Un système électrochimique est constitué de deux électrodes (conducteur électronique), d'un électrolyte (conducteur ionique) contenant un couple redox (espèces électroactives) assurant une transformation chimique avec un transfert d'électrons **[84]**. L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution, afin de réaliser un

dépôt sur un substrat. 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 à déposer et selon le cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants ou des additifs. Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre **[80,85]**.

L'électrodéposition a plusieurs avantages, entre autres sa simplicité de mise en œuvre, son coût peu élevé, la gamme de températures étendue utilisée et les possibilités de géométries complexes qu'elle offre. Les revêtements issus de l'électrodéposition sont destinés souvent à conférer de nouvelles propriétés au substrat, telle que la protection contre la corrosion, la brillance métallique, la rugosité nanométrique et l'amélioration de différentes propriétés, etc. Le choix du métal et le sel qui lui correspond dépend des objectifs de l'étude.

Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique. L'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction (II.1) **[86]**.

$$M^{n+} + ne^- \overset{1}{\leftrightarrow} M \qquad (\mathbf{II.1})$$

La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \qquad (\mathbf{II.2})$$

Avec :

- ✓ **E^0**: Le potentiel standard du couple ox/red (V) ;
- ✓ **R**: La constante des gaz parfaits (8.314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$) ;
- ✓ **T**: La température à laquelle s'effectue la réaction (K) ;
- ✓ **n**: Le nombre d'électrons mis en jeu ;
- ✓ **F**: La constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons) ;
- ✓ **a**: L'activité du réactif ou du produit (a = γ *concentration [mol. L^{-1}], où γ n'est que très rarement égal à un. On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_I différent du potentiel E_{eq}, on favorise la réaction (II.1) soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq}, il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La courbe donnant le courant (I) en fonction du potentiel (E) est appelée courbe de polarisation (figure II.2). La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension η. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} - IR_s \qquad (\mathbf{II.3})$$

Où :

- ✓ **E_I**: Le potentiel appliqué (V) ;
- ✓ **R_s**: La résistance de solution (Ω) ;
- ✓ **I**: Le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une Réduction (A).

Le terme IR_s représente le terme de chute ohmique. La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail_référence) **[78,87,88]**.

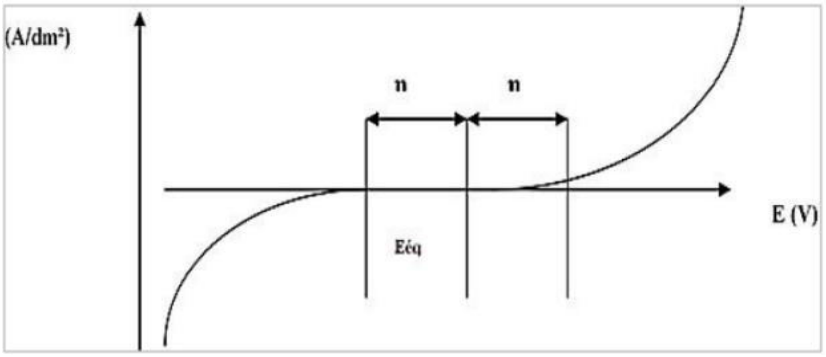


Figure II.2: Courbe de polarisation **[89]**.

II.5 Mécanismes de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique (figure II.3). Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous.

II.5.1 Transport de masse: Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Il s'agit du

transfert des ions hydratés depuis la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène **[90]**.

a. Migration: Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique, ou le déplacement des particules chargées sous l'influence de ce champ s'appelle la migration. Le mouvement des charges est équivalent à un courant I.

b. Convection: La convection peut être forcée si une agitation est créée, elle peut être naturelle en raison des différences de densité et de température qui engendrent un mouvement de la solution le long de l'électrode. En galvano technique, on favorise généralement le transport de masse par agitation.

c. Diffusion: La diffusion est due aux modifications de concentration au niveau de l'électrode en raison du passage du courant. Lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, la substance électro active est consommée au fur et à mesure, il en résulte une limitation de l'intensité **[91,92]**.

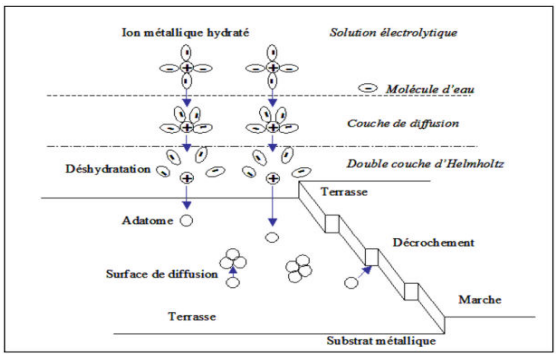


Figure II.3: Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition **[90,93]**.

II.5.2 Transfert de charges: Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions. Une polémique reste cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris **[94,95]**. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau

cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adatome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle **[78,88]**.

II.5.3 Cristallisation (formation de dépôt): Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur mie surface plane, il diffuse alors vers mie imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer **[96]**. La formation des dépôts est le résultat de deux processus :

- La formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des atomes sur la surface de l'électrode (nucléation).
- Le grossissement de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline).

Tout d'abord, les cristaux existants grossissent par addition des nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline, c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis, soit donner naissance à de nouvelles cristallites à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt sera constitué de petits cristaux [l'électrodéposition **[90**].

II.6 Facteurs d'un dépôt électrolytique

La structure du dépôt est une caractéristique importante car elle conditionne ses propriétés. Cette structure généralement dépend de plusieurs facteurs : la nature du dépôt, la nature du substrat, les conditions d'électrolyse (la température, la densité de courant, pH du bain, la composition du bain, les agents d'additions)… **[97]**.

II.6.1 Nature de l'électrolyte: 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, nitrate d'argent ($AgNO_3$) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits **[98]**. Les dépôts de fer obtenus à partir d'une solution chlorhydrique sont plus grossiers que ceux obtenus à partir d'une solution sulfurique **[92]**.

II.6.2 Agitation de l'électrolyte: Pendant l'électrolyse, la concentration d'électrolyte à la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour standardiser la

concentration des éléments dans l'électrolyte par ce qu'elle diminue au niveau de la cathode au cours du processus de l'électrolyse. L'agitation permet d'obtenir un dépôt continu et régulier et facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion **[43]**. L'agitation du bain a pour but de:

- ✓ Provoquer le départ des bulles de gaz qui se forment sur le dépôt.
- ✓ Augmenter l'intensité limite anodique ou cathodique dans le bain **[99]**.

II.6.3 Conductibilité de l'électrolyte: L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible **[94,100]**. Une bonne conductibilité assure une circulation efficace du courant, ce qui:

- ➢ Réduit la chute de tension dans l'électrolyte ;
- ➢ Permet un dépôt uniforme sur la cathode ;
- ➢ Améliore le rendement énergétique du processus.

II.6.4 Le pH du bain: Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité **[43,101]**.

II.6.5 Température: Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi; cela accélère le processus de microcristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux **[44]**.

II.6.6 Densité de courant: Une augmentation de la densité de courant facilite la formation de nouveaux germes, en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface. Elle provoque également une baisse de la concentration des cations dans la couche de diffusion, de telle sorte que ces ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissance des cristaux déjà formés. Par ailleurs la polarisation cathodique augmente, et de ce fait les grains cristallins du dépôt sont plus fins. Cependant, si la densité de courant dépasse une certaine valeur, la taille

des grains ne diminue plus et généralement dans ce cas, le dépôt devient poreux et spongieux et souvent peu adhérent à la cathode **[102]**.

II.6.7 Concentration de l'électrolyte: II est préférable d'avoir dans un électrolyte peu d'ions électro actifs libres et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoir d'ions métalliques à déposer. Pour les électrolytes bien ionisés, qui contiennent à l'état libre beaucoup d'ions électroactifs, on ajoute généralement des sels conducteurs qui rétrograder la dissociation du sel métallique, diminuant aussi la concentration d'ions libres tout en maintenant une réserve importante qui peut se dissocier en cas de besoin. Dans les électrolytes complexes, la concentration d'ion libre et très faible. La tension d'équilibre est alors déplacée vers des valeurs plus négatives, du fait de la diminution de la concentration des ions électro actifs libres, et la surtension augmente, entraînant la formation de dépôts constitués de cristaux très lins **[103]**.

II.6.8 Nature du substrat et son état de surface: Le traitement de surface à recouvrir est extrêmement important, il faut donc éviter toute interposition de substance étrangère comme graisse, dépôt d'impureté, salissure et des oxydes. Il est indispensable de choisir judicieusement les conditions opératoires, afin de favoriser au maximum le contact direct entre les atomes du réseau du substrat et ceux du métal à déposer.
Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie **[104]**.

II.6.9 Tension d'électrolyse: On appelle tension de décomposition de l'électrolyte la tension à laquelle en observant un courant appréciable. L'élévation de la tension, fait augmenter la densité du courant, par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique augmente et favorise des dépôts fins **[105]**.

II.7 Les avantages et les inconvénients des dépôts électrolytiques

II.7.1 Avantages: La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt **[106,107]**:

- La voie électrolytique est de plus en plus, à cause de sa grande souplesse ainsi elle est moins couteuse, moins destructive et présente l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain,… de plus elle permet de travailler à des températures ordinaires **[76]**.

- Pour la réalisation de certaines nano- structures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés.
- Elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile.
- Elle peut aussi permettre de préparer des multicouches de bonne qualité structurale **[96]**.
- Optimisation des caractéristiques physiques et mécaniques des dépôts.

II.7.2 Inconvénients:

- Les générateurs d'impulsions sont plus onéreux que les unités à courant continu.
- Cette technique requiert une préparation préalable soignée avec une série d'étapes pour obtenir des résultats optimaux **[108]**.
- Nécessité d'une surface conductrice.
- Temps de traitement parfois long.

II.8 Nickelage électrolytique

II.8.1 Généralités sur les dépôts électrolytiques du nickel: L'électrodéposition du nickel a un part important sur le plan commercial mondial et aussi un processus de finition des surfaces, polyvalent. Son importance commerciale est traduite par la large consommation du nickel sous forme de métal ou sur ces différents sels dans l'élaboration des dépôts électrolytiques, soit environ 100 000 tonnes dans le monde entier.

Les applications du nickelage électrolytique convergent vers trois grandes catégories ; le décoratif, le fonctionnel, et la galvanoplastie.

BOTTGER a développé la première formulation pratique pour placage du nickel, une solution aqueuse de sulfate d'ammonium et de nickel en 1843. BIRD apparemment déposé le nickel sur une électrode de platine en 1837 à partir d'une solution de chlorure de nickel ou au sulfate, et SHORE a breveté une solution de nitrate de nickel en 1840 **[109]**.

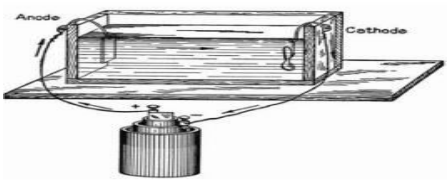


Figure II.4: Premier dispositif d'électrodéposition **[110]**.

WATTS **[111]** a proposé une solution d'un mélange de sulfate de nickel, Chlorure de nickel, acide borique, cette formule, facile et relativement moins chère, est adopté à ce jour.

II.8.2 Caractéristiques du nickel: Le nickel, métal gris blanc à reflets jaunes connu depuis des siècles (fabrication d'armes et de monnaie) n'a pourtant été isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Axel Frédérick Cronstedt. Il se trouve présent dans le manteau et noyau terrestre (sous forme essentiellement de sulfures, oxydes ou silicate) ou allié au fer dans certaines météorites.

Le nickelage constitue le procédé de revêtement électronique le plus répandu tant par les quantités utilisées que par le grand nombre d'applications liées à sa relative facilité de dépôt à des épaisseurs très variables, à ses propriétés mécaniques et à la variété des substrats ainsi couverts **[112]**.

II.8.2.1 Caractéristiques physico-chimiques du nickel:

II.8.2.1.1 Propriétés physique: Le nickel pur est un métal de couleur gris-blanc, doté d'un éclat brillant, d'une bonne ductilité et d'une grande résistance. Il peut former des alliages par fusion avec divers métaux tels que le fer, le cuivre, le chrome, le cobalt et le manganèse. Toutefois, lorsqu'il est allié par électrolyse, le choix des métaux compatibles ainsi que les applications possibles sont bien plus restreints, se limitant principalement au cobalt, au fer, au phosphore, au tungstène et à l'étain. Par ailleurs, le nickel possède un faible ferromagnétisme, représentant environ 27 % de celui du fer. Ses principales propriétés physiques sont présentées dans le tableau ci-dessous **[113,114]**.

Tableau II.1: Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel **[113,114].**

Symbole	**Ni**
Masse atomique	58,71 uma
Masse volumique	8,907 g. cm^{-3}
Densité	8,8
Température de fusion	1453°C
Cristallisation	Cubique faces centrées (a = 0,3524 nm)
Conductivité thermique	74 à 95 W m^{-1} K^{-1}
Résistivité électrique	6,85 μΩ cm à 20 °C

Résistance à la rupture Rm	Supérieure ou égale à 350 MPa
Limite d'élasticité Re	150 MPa
Allongement A	30 à 40%
Dureté Vickers	150 HV
Température de Curie	359°C

II.8.2.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques: Le nickel se présente majoritairement sous forme ionique avec un degré d'oxydation de +2. Il peut également exister sous l'état +3 et, de manière extrêmement rare, sous l'état +4. Lorsqu'il est au degré d'oxydation +2, il forme généralement des composés de couleur verte, qui peuvent avoir différents degrés d'hydratation, principalement avec six ou sept molécules d'eau.

Lorsqu'il est exposé à l'oxygène, le nickel métallique développe une couche de passivation constituée d'oxyde, ce qui le protège de l'oxydation à froid. Il offre une bonne résistance à la corrosion, aussi bien dans l'eau distillée que dans l'eau de mer, bien qu'une dégradation locale puisse être observée en présence d'eau de mer stagnante **[112]**.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni^{2+}, correspondant à la réaction: $Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$ **(II.4)**, est de **-0,25 V** par rapport à l'échelle standard de l'hydrogène (ESH)**.** Figure (II.5) **[115]**.

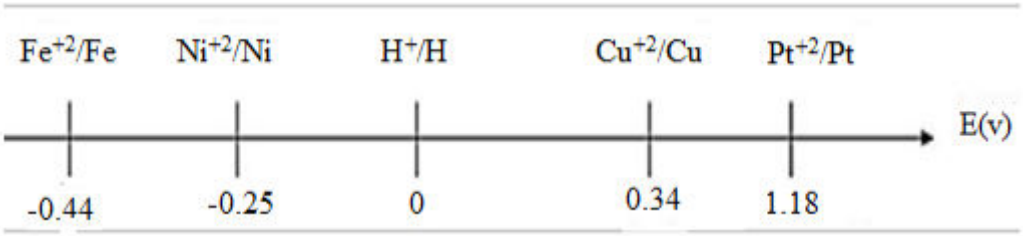


Figure II.5: Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène **[115]**.

Le diagramme tension-pH du système nickel/eau (figure II.6) illustre les divers comportements électrochimiques du nickel selon la polarisation des électrodes, en l'absence de substances oxydantes ou réductrices. Concernant sa réactivité avec les acides, les acides minéraux comme l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique ont un effet limité sur le nickel en l'absence d'agents oxydants. L'acide nitrique fumant génère une couche de passivation, tandis que ses solutions plus diluées ainsi que l'acide phosphorique peuvent

entraîner une attaque plus prononcée. Dans le cas de l'acide nitrique, cette action peut être amplifiée par la présence d'acide fluorhydrique ou d'eau oxygénée.

Le nickel est également résistant aux acides organiques, aux alcools et aux bases fortes comme la soude et la potasse jusqu'à une température de 700 °C, ainsi qu'à l'ammoniaque jusqu'à 400 °C. Cependant, la présence de sulfures modifie significativement son comportement en raison de leur capacité à éliminer la couche de passivation **[112]**.

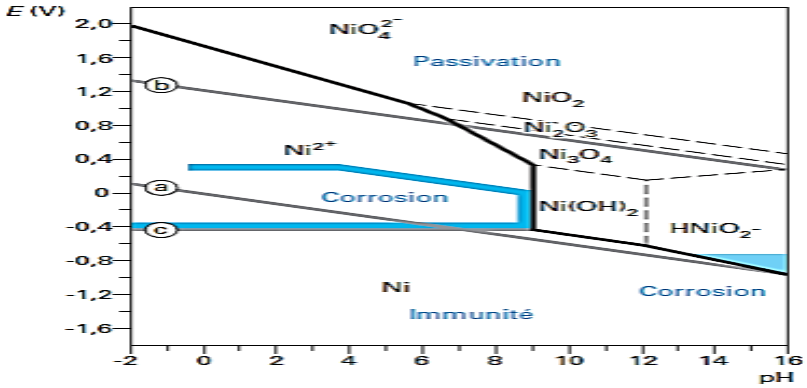


Figure II.6: Diagramme tension-pH du système nickel/eau à 25° **[74]**.

II.8.3 Domaines d'utilisation du nickel: Le nickel a été et est souvent utilisé pour limiter les conséquences de la corrosion atmosphérique car son potentiel standard est voisin de zéro. Il est particulièrement apprécié pour sa bonne résistance à certaines corrosions et notamment à la corrosion à chaud par des gaz et pour sa tenue mécanique à chaud. Mais pour de nombreux emplois, on a recours à des alliages de nickel présentant:

- Une tenue spécifique à des milieux corrosifs très agressifs.
- Une tenue particulière à chaud impliquant à la fois la résistance mécanique et la résistance à la corrosion par des gaz chauds (ces alliages sont alors très employés dans la construction des moteurs aéronautiques et spatiaux) **[116]**.

Le nickel intervient dans la composition de 3000 alliages, l'essentiel de la production mondiale de nickel (60%) intervient dans la fabrication de l'acier inoxydable, ce dernier présent d'excellentes propriétés d'hygiène, il est utilisé pour fabriquer des équipements ménagers (éviers, couverts, casseroles, plats…), de l'électroménager (machines à laver, fours à micro-ondes, cuisines pour restauration), des outils de production de l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et matériel chirurgical. 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) **[97]**.

II.8.4 Electrodéposition du Nickel: Électrodéposition du nickel est l'un des procédés de placage de métal les plus courants, plus de la moitié de la production globale mondiale du nickel est utilisé sous la forme de revêtements. La raison de son utilisation répandue réside dans la combinaison des ces propriétés utiles conjointement avec un coût relativement faible du métal. Un de ses avantages est la tendance à la passivation, la résistance à la corrosion dans un certain nombre de médias, en particulier dans l'eau acides, alcalins, organiques et minéraux **[91]**.

II.8.4.1 Les avantages et les inconvénients des dépôts à base de nickel:

II.8.4.1.1 Les avantages:

- Résistance à la corrosion (notamment avec une sous-couche de cuivre ou un vernis de finition).
- Aspect brillant et décoratif (utilisé pour bijoux, robinetterie, etc.).
- Bonne dureté et résistance à l'usure.
- Conductivité électrique correcte.
- Bonne adhérence sur métaux (acier, laiton, cuivre, etc.).

II.8.4.1.2 Les inconvénients:

- Sensibilité aux variations de pH**,** température et concentration**.**
- Peut donner un dépôt poreux si mal contrôlé.
- Pollution par métaux lourds (bains à traiter).
- Nécessite une préparation de surface parfaite (dégraissage, décapage).

II.8.4.2 Caractéristiques des bains de nickelage:

II.8.4.2.1 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) **[80,117]**.

Tableau II.2: Composition des principaux bains de nickelage **[80,117]**.

Bain	Constituants et formule	Concentration
	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

Bain de Watts	Température	45 à 55 °C
	Densité de courant cathodique	2 à 10 A/dm²
	pH	3 à 5
Bain Nickel Sulfamate	Sulfamate de nickel Ni $(NH_2\ SO_3)_2\ .4H_2O$	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/dm2
	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/dm²
	pH	2 à 2,3
Bain au Fluoborate	Fluoborate de nickel $Ni(BF_4)_2$	200 à 480 g/L
	Acide fluoborique HBF_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/dm²
	pH	2 à 3,5

Cet électrolyte constitue la base de la majorité des bains industriels modernes, qu'ils soient semi-brillants, brillants, multicouches, satinés ou noirs. Il est plus couramment désigné sous le nom de bain de Watts, en référence à son découvreur en 1916.

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser le bain de Watts en raison de ses propriétés avantageuses par rapport à d'autres types de bains **[118,119]**:

- Il est facilement accessible, simple d'utilisation et composé d'éléments de grande pureté.
- Son coût est inférieur à celui des bains au sulfamate et au fluoborate de nickel, notamment pour le processus d'électrodéposition.

- Il est moins corrosif pour les équipements de travail comparé au bain à base de chlorure.

Le bain de Watts est principalement composé de sulfate de nickel, de chlorure de nickel et d'acide borique. Chacun de ces éléments joue un rôle bien défini, précisé ci-après :

1. Sulfate de nickel: Le sulfate de nickel est le composant principal du bain de Watts. Une augmentation de la concentration en ions Ni^{2+} permet d'atteindre des densités de courant plus élevées et d'améliorer la conductivité de l'électrolyte, tandis qu'une diminution de cette concentration entraîne une baisse du rendement cathodique. Son coût relativement abordable, ainsi que sa stabilité et sa bonne solubilité, en font un choix privilégié pour une utilisation industrielle.

2. Chlorure de nickel: Le chlorure de nickel joue un rôle essentiel en facilitant la dissolution de l'anode, en améliorant la conductivité de la solution électrolytique et en optimisant la répartition du dépôt. Il contribue également à accroître le coefficient de diffusion des ions Ni^{2+}, permettant ainsi d'atteindre une densité de courant maximale.

3. Acide borique: Faiblement ionisé, l'acide borique joue un rôle de tampon dans les électrolytes utilisés pour le nickelage. Il libère progressivement des ions H^+ dans le film cathodique au fur et à mesure de leur consommation, compensant ainsi ceux impliqués dans la réaction secondaire qui accompagne toujours le dépôt. Ce mécanisme empêche la précipitation de l'hydroxyde de nickel et optimise la stabilité du bain, son efficacité étant maximale autour d'un pH de 4 ± 1.

En l'absence d'acide borique, la réduction des protons s'intensifierait avec l'augmentation de la densité de courant, entraînant une élévation du pH et la formation d'hydroxyde de nickel. Cela aurait un impact négatif sur la qualité du dépôt obtenu **[120]**.

II.8.5 Réactions aux électrodes lors du nickelage: Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni^{+2} puisqu'entièrement dissociés **[44]**.

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

Dissolution de nickel à l'anode :

$$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^- \qquad \textbf{(II.5)}$$

Dépôt de nickel à la cathode :

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni \qquad (\mathbf{II.6})$$

La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97 % entre pH 2 et 6 **[74,91]**.

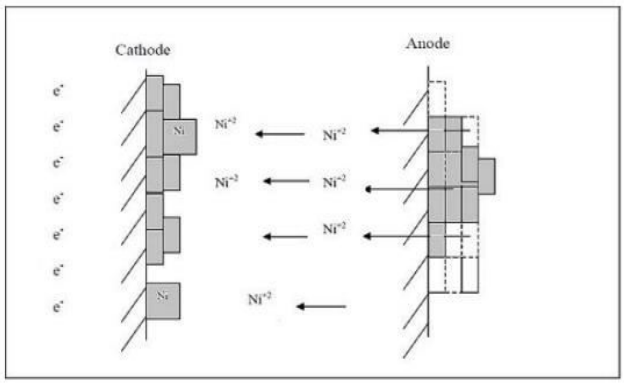


Figure II.7: Réactions aux électrodes lors du nickelage **[91]**.

La décharge d'ions nickel n'est pas la seule réaction qui peut se produire à la cathode, un petit pourcentage du courant est consommé dans la décharge d'ions d'hydrogène dans l'eau. Les atomes d'hydrogène libérés forment des bulles de l'hydrogène gazeux à la surface de la cathode **[44]**.

L'inclusion d'hydrogène provoque la formation dans le revêtement de nickel de petites piqûres. Pour supprimer ces défauts on ajoute d'un agent d'addition dit agent mouillant qui diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode. Donc facilite l'évacuation du gaz hydrogène en diminuant la taille des bulles et par suite diminue le risque de piqûre **[98]**.

II.9 Revêtements composites obtenus par la voie électrolytique

II.9.1 Définition: Les matériaux constitués de plusieurs composants, appelés matériaux composites**,** sont conçus pour répondre à des besoins spécifiques. En combinant des matériaux de même nature ou de natures très différentes, on peut obtenir des propriétés globales améliorées, inaccessibles avec un seul matériau. Ce couplage permet d'atteindre des niveaux élevés de performance et de répondre à des exigences complexes.
Ces matériaux sont utilisés dans de nombreux secteurs, notamment dans les industries aéronautiques et aérospatiales, où l'analyse fonctionnelle des systèmes fait apparaître des besoins multiples qu'un matériau unique ne peut satisfaire seul **[121]**.

Parmi les procédés permettant la fabrication de composites, l'électrodéposition s'avère particulièrement adaptée. Elle permet d'associer un métal et une poudre céramique (comme ZrO_2, Al_2O_3, SiC, etc.) afin de tirer parti des avantages de chacun. Le revêtement composite obtenu présente des propriétés supérieures:

- Dureté accrue ;
- Meilleure adhérence entre les particules et le métal ;
- Contrôle précis de l'épaisseur ;
- Possibilité de déposer métaux purs ou alliages.

Ces revêtements, en plus de leurs propriétés mécaniques, offrent souvent une protection anticorrosion, notamment dans des applications de zingage, nickelage, cuivrage, argentage, etc **[122]**.

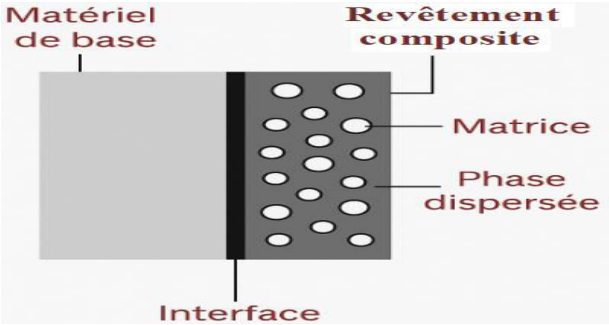


Figure II.8: Représentation schématique du revêtement composite **[123]**.

II.9.2 Historique des revêtements composites: L'origine des revêtements composites remonte aux premiers temps de l'électrolyse. À cette époque, les sels utilisés dans les bains électrolytiques étaient introduits sous forme de fines particules solides, ce qui entraînait la formation de dépôts à la surface rugueuse **[124,125]**. 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 **[126]**.

II.9.3 Différents types de revêtements composites: Une grande diversité de systèmes composites métal-particules a fait l'objet de nombreuses recherches. Les matrices métalliques utilisées dans ces revêtements sont variées et incluent notamment le nickel, le cuivre, l'argent, l'or, le chrome, l'étain, le zinc, le cadmium et le plomb. Ces métaux sont souvent associés, par co-déposition électrolytique, à des particules solides de différentes natures. Parmi les particules utilisées, on retrouve:

- ✓Céramiques: SiC (carbure de silicium), Al_2O_3 (alumine), TiO_2, ZrO_2 ;
- ✓ Lubrifiants solides: Talc, MoS_2 (disulfure de molybdène), PTFE (polytétrafluoroéthylène).

Ces associations ont permis de produire avec succès des revêtements composites tels que: ZrO_2-Ni**,** SiC-Ni**,** Ni-PZT**,** Ni-diamant**,** Al_2O_3-Cu**,** Zn-Al_2O_3, Al_2O_3-Ni**.**

Les objectifs principaux de ces recherches sont:

- L'amélioration de la résistance à l'usure **;**
- L'augmentation de la dureté des revêtements ;
- La réduction du coefficient de frottement ;
- Le renforcement de la résistance à la corrosion **[122]**.

II.9.4 Mécanisme: Plusieurs chercheurs se sont penchés sur le mécanisme d'électrodéposition des revêtements composites métal-particules. Malgré la diversité des approches expérimentales, la majorité des travaux convergent vers l'existence de trois mécanismes principaux intervenant dans l'incorporation des particules dans la matrice métallique **[121]**:

1. **Mouvement électrophorétique:** Les particules chargées (souvent positivement via l'ajout de tensioactifs cationiques ou par ajustement du pH) subissent un déplacement sous l'effet du champ électrique généré entre les électrodes. Ce mouvement, appelé mouvement électrophorétique, entraîne les particules vers la cathode où elles peuvent interagir avec la surface métallique en formation. Ce mécanisme est d'autant plus important que la taille des particules est petite (nano-échelle), et que la charge de surface est élevée.
2. **Adsorption des particules sur la cathode:** Une fois à proximité de la cathode, les particules doivent s'adsorber temporairement à la surface métallique pour pouvoir être intégrées. Cette étape dépend de:

   - ✓ La nature des interactions de surface (forces électrostatiques, van der Waals) ;
   - ✓ La concentration en particules dans le bain ;
   - ✓ La présence de dispersants ou de surfactants.

Cette adsorption peut être réversible ou irréversible selon les conditions du bain et la nature des particules.

3. **Intégration mécanique des particules dans la couche métallique:** Lorsque le dépôt métallique progresse (réduction des ions Ni^{2+} par exemple), les particules adsorbées peuvent être piégées mécaniquement dans la matrice métallique en croissance. Ce piégeage est possible si:

   - ✓ La particule est toujours présente à la surface au moment de la réduction ;
   - ✓ La vitesse de dépôt métallique est suffisante pour encapsuler la particule.

Selon le modèle proposé par Celis, Buelens et Roos (1987) **[127,128]**, deux processus fondamentaux gouvernent le mécanisme de codéposition des particules dans un dépôt métallique (Figure II.9):

1. **L'adsorption des ions métalliques sur la surface des particules:** Avant d'atteindre la cathode, les ions métalliques (par exemple Ni^{2+}) présents dans la solution électrolytique peuvent s'adsorber à la surface des particules solides en suspension (comme Al_2O_3). Cette étape crée une interface ion-particule favorable à une réduction ultérieure.
2. **La réduction des ions adsorbés à la cathode:** Une fois que les particules, recouvertes d'ions métalliques, atteignent la cathode, les ions adsorbés sont réduits électrochimiquement en métal. Ce processus favorise la fixation des particules à la surface cathodique, puisque la couche métallique nouvellement formée entoure et intègre mécaniquement la particule dans le dépôt.

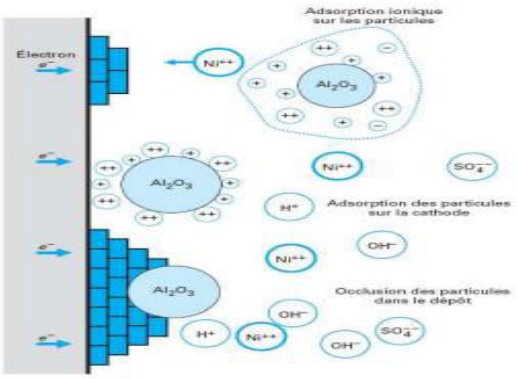


Figure II.9: Mécanisme de déposition des particules dans le dépôt métallique **[127]**.

II.10 Incorporation de particules dans une matrice de nickel

Les revêtements composites à base de nickel sont constitués d'une matrice métallique de nickel dans laquelle sont dispersées diverses particules solides. Ces particules peuvent être d'origines variées, incluant notamment des oxydes, carbures, nitrures, polymères, et autres matériaux fonctionnels. Plusieurs types de particules ont été étudiés et incorporés avec succès, parmi lesquels : les particules de diamant **[129]**, carbure de silicium (SiC) **[130]**, polytétrafluoroéthylène (PTFE) **[131]**, graphite **[132]**, ainsi que des carbures de chrome **[133]**. Dans le cas particulier des particules de carbure, leur incorporation dans la matrice de nickel est facilitée en les maintenant en suspension dans l'électrolyte à l'aide d'un système de bullage (injection d'air ou de gaz inerte), permettant d'éviter leur sédimentation. Généralement, le substrat est disposé verticalement, et peut parfois être mis en rotation afin d'améliorer l'homogénéité de la distribution des particules au sein du film métallique déposé.

Malgré leur fort potentiel et les nombreux travaux de recherche, peu de bains électrolytiques composites sont commercialisés à l'échelle industrielle. Certains revêtements décoratifs à base de nickel ont toutefois trouvé des applications, grâce à leurs qualités esthétiques et fonctionnelles. Les revêtements composites Ni-matrice sont en effet utilisés pour améliorer la résistance à l'usure, réduire le frottement, protéger contre la corrosion **[134]**, améliorer la lubrification **[135]** ou limiter les arcs électriques dans les contacts. De plus, ces composites suscitent un intérêt croissant dans les domaines de l'électrochimie et de l'électronique, comme en témoigne l'utilisation du Ni-RuO_2 dans les électrodes pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau **[136]**.

II.11 Conclusion

La présence de particules solides dans les bains d'électrodéposition influence fortement les propriétés finales des revêtements composites. Leur nature, taille et répartition jouent un rôle clé dans l'amélioration des performances mécaniques, chimiques et électrochimiques des dépôts. Dans cette optique, l'intégration de particules efficaces et économiques suscite un intérêt croissant.

Dans ce travail, nous avons étudié l'élaboration de dépôts composites Ni-Al_2O_3 sur substrat en acier. Les particules d'alumine, choisies pour leur stabilité chimique, ont permis d'obtenir une suspension homogène, condition indispensable à une co-déposition uniforme et à l'amélioration des propriétés du revêtement.



Chapitre III

Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons le dispositif expérimental utilisé pour l'électrodéposition, en détaillant la procédure expérimentale, incluant la préparation des surfaces, la composition des bains électrolytiques, les conditions opératoires, ainsi que les paramètres spécifiques adoptés au cours des dépôts.

Nous exposerons également les techniques de caractérisation mises en œuvre pour analyser les revêtements obtenus, telles que: la diffraction des rayons X (DRX), le microscope optique, la mesure de la micro-dureté et les méthodes électrochimiques, comme la mesure de la perte de masse.

Ces techniques, complémentaires les unes des autres, permettent de fournir une vision globale et précise des propriétés physico-chimiques, mécaniques et électrochimiques des revêtements, chaque méthode apportant des informations spécifiques que les autres ne permettent pas nécessairement de révéler.

III.2 Élaboration des dépôts

III.2.1 Matériels utilisés:

Tableau III.1: Les matériels utilisés.

Matériels	Modèle
Polisseuse	HE HITECH EUROPE
Générateur de courant ou de tension continue	REGULATED DC POWER SUPPLY DC1731
Agitateur mécanique avec leur barreau aiment	Heidolph-Standard
Balance électronique	Digital Jewelry Scale
pH- mètre	STARTERSOO
Thermométre	TP300
Microscope optique	optique microscopique Italy
Diffractomètre des rayons X	X'PERT PRO PAN
Micro-duromètre	Zwick /Rosll

III.2.2 Produits chimiques: Les propriétés des produits chimiques utilisés pour la préparation des différents bains de traitement sont résumées dans le tableau III.2.

Toutes les solutions ont été préparées à l'aide d'eau distillée**,** en utilisant les réactifs chimiques suivants, dont la pureté est appropriée pour une utilisation en laboratoire:

Tableau III.2: Propriétés des produits utilisent.

Produits	Formules	Masses moléculaires (g/mol)	Pureté (%)
Sulfate de nickel hydraté	$NiSO_4.6H_2O$	262,85	262,85
Sulfate d'ammoniaque	$(NH_4)_2SO_4$	132.14	132.14
Sulfate de Sodium	$Na_2SO_4.10H_2O$	142.04	142.04
Acide borique	H_3BO_3	51,81	51,81
Alumine	Al_2O_3	101,96	101,96
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	40
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	36,5
Acétone	C_3H_6O	58,08	58,08
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105,99	105,99
Sulfate de potassium	K_2SO_4	174.26	174.26
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	58,44

III.2.3. Matériaux:

III.2.3.1 Substrat utilisé: Dans cette étude, les substrats utilisés pour les revêtements par électrodéposition sont constitués de tôle noire en acier. Ce matériau est un acier doux non galvanisé, généralement employé dans l'industrie pour la fabrication de portes et de cadres de portes, les structures métalliques, les composants automobiles, les équipements industriels et les substrats pour traitements de surface, tels que l'électrodéposition.

Pour cette expérience, les substrats ont été découpés sous forme de plaquettes rectangulaires de 25 mm × 40 mm × 1,5 mm**,** comme illustré à la figure III.1, afin d'assurer une surface uniforme et reproductible pour les dépôts.



Figure III.1: Dimensions et forme des pièces utilisées.

III.2.3.1.1 Composition chimique: La composition chimique en pourcentage massique est donnée dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Composition chimique des aciers (tôles noires) utilisés **[137]**.

Acier		Carbone (C)	Manganèse (Mn)	Phosphore (P)	Soufre (S)	Azote (N)	Cuivre (Cu)
Désignation symbolique	Désignation numérique						
S235JR	**1.0038**	≤ 0,17	≤ 1,40	≤ 0,035	≤ 0,035	≤ 0,012	≤ 0,55

III.2.3.1.2 Caractéristique mécanique: Les caractéristiques mécaniques sont indiquées dans le tableau suivant:

Tableau III.4: Caractéristiques mécaniques du substrat **[137]**.

Propriété	Valeur
Limite d'élasticité (Re)	≥ 235 MPa
Résistance à la traction (Rm)	360-510 MPa
Allongement à la rupture (A5)	≥ 26 %

III.2.3.2 Plaque de Nickel: Afin de garantir l'enrichissement du bain électrolytique en ions nickel et d'assurer l'homogénéité des dépôts durant l'électrodéposition, des anodes sous forme de plaques rectangulaires de nickel pur (99,5 %) ont été utilisées.

III.2.3.3 Particules solides utilisés: Alumine (Al_2O_3): Les particules solides incorporées dans les revêtements composites sont de fines particules d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3),

également appelé alumine. Ce composé céramique est largement reconnu pour ses excellentes propriétés physico-chimiques et mécaniques, qui en font un matériau de choix dans de nombreuses applications industrielles. L'alumine est un matériau très dur, dépassé uniquement par le diamant et quelques matériaux de synthèse. À température ambiante, elle est insoluble dans les solvants chimiques courants et présente une très faible conductivité électrique, la rendant adaptée aux applications nécessitant un isolant électrique. De plus, elle possède une température de fusion élevée, située légèrement au-dessus de 2000 °C, ce qui lui confère une excellente stabilité thermique.

Parmi ses principales propriétés, on peut citer:

- ✓ Excellente tenue mécanique à haute température ;
- ✓ Bonne conductivité thermique ;
- ✓ Très grande résistivité électrique ;
- ✓ Haute dureté ;
- ✓ Très bonne résistance à l'usure ;
- ✓ Grande inertie chimique, même dans des environnements agressifs.

Ces caractéristiques font de l'alumine un renfort idéal dans les revêtements métalliques composites, notamment pour améliorer la dureté, la résistance à l'abrasion et la tenue à la corrosion des dépôts à matrice de nickel. Le tableau III.5 présente les principales propriétés de l'alumine (Al_2O_3) sous ses aspects mécaniques, physiques, thermiques, électriques ainsi que sa résistance chimique.

Tableau III.5: Quelques propriétés: mécaniques, physiques, thermiques, électriques et les résistances chimiques pour l'alumine **[138]**.

Propriétés	Valeurs	Symboles
Propriétés physiques:		
- Masse volumique ($g.cm^{-3}$);	3,9	ρ
- Poids moléculaire ($g.\ mole^{-1}$);	102	M
- Température maximale d'utilisation sous air (°C).	1700-1800	-
Propriétés mécaniques:		
- Dureté (Mohs);	9	-

- Module d'Young (GPa); - Coefficient de Poisson; - Résistance à la flexion (MPa); - Ténacité (Mpa.$m^{1/2}$).	300-400 0,25 380 2-3	E v σ_f K_{1C}
Propriétés électriques -Constante diélectrique ; -Résistivité électrique à 20°C (Ohm.cm) ; -Résistance diélectrique (KV/mm) ;	 9-10 > 1014 10-20	 ε_r σ -
Résistance chimiques -Acides- concentrés ; -Acides- dilués ; –Alcalins ; -Halogènes ; -Métaux.	 Bonne Bonne Bonne Bonne Bonne	
Propriétés thermiques : - Chaleur spécifique (J.K^{-1}. Kg^{-1}); -Conductivité thermique (W/m/K) ; • à 20°C • à 500°C -Dilatation linéaire (x10^{-6}) de 20 à 100 ; - Point de fusion (°C).	 900 26-35 10-15 8-9 2050	 C_p λ α -

III.2.4 Préparation des substrats et des bains: Avant toute déposition, les substrats ont fait l'objet d'un traitement de surface minutieux afin de garantir une bonne adhésion du revêtement. Parallèlement, la solution électrolytique contenant les particules d'Al_2O_3 a été soumise à une agitation continue pendant 48 heures, afin d'assurer une dispersion homogène des particules dans le bain. Les conditions opératoires (concentration en particules, température, densité de courant, durée du dépôt, etc.) ont été choisies en fonction des propriétés finales recherchées pour les revêtements (dureté, résistance à la corrosion, etc.).

III.2.4.1 Préparation des échantillons: Les revêtements Ni/Al_2O_3 ont été déposés sur des substrats en acier (tôle noire) ayant subi une préparation de surface spécifique, visant à

garantir un état de surface propre, reproductible, et favorable à l'adhésion du dépôt. La procédure comprend plusieurs étapes:

A. **Polissage:** Le polissage constitue une opération de finition dont l'objectif principal est de réduire la rugosité de la surface et de modifier sa topologie afin de la rendre plus homogène, lisse et apte à recevoir un revêtement par électrodéposition. Parmi les paramètres influençant la qualité du polissage, la vitesse tangentielle de l'outil est un facteur déterminant pour assurer un travail efficace et uniforme **[139]**.

   Le polissage mécanique des substrats a été effectué à l'aide de papiers abrasifs de granulométries croissantes (120, 240, 320, 600, 800, 1000, 1200), permettant d'éliminer progressivement les aspérités et les défauts de surface.

   Après polissage, les échantillons ont été soigneusement lavés à l'eau distillée pour éliminer les particules abrasives résiduelles, puis séchés à l'air libre.



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

B. **Dégraissage électrolytique:** Le dégraissage a été effectué par électrolyse dans un bain alcalin, les substrats en acier servant de cathode. Le bain est constitué d'une solution aqueuse de NaOH et Na_2CO_3 (Tableau III.6). Le traitement est réalisé pendant 3 minutes, à température ambiante, sous une densité de courant de 3 A/dm². Cette étape permet d'éliminer efficacement les graisses, huiles ou impuretés organiques.

Tableau III.6: Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires **[140]**.

Compositions	NaOH Na_2CO_3	10 g/l 30 g/l
Conditions	Densité du courant Temps Température	3 A/dm^2 3 min Ambiante (°C)

C. **Décapage chimique:** Afin de supprimer les couches d'oxydes résiduels, un décapage chimique est effectué par immersion des substrats dans une solution acide contenant 10 % d'acide chlorhydrique (HCl) pendant 3 minutes. Cette étape favorise une activation chimique de la surface métallique.

D. **Rinçage:** Après le décapage, les échantillons sont soigneusement rincés à l'eau distillée, puis à l'acétone afin d'éliminer toute trace de résidus chimiques ou oxydes. Ce rinçage garantit une surface propre et immédiatement prête pour la déposition.

III.2.4.2 Le choix et la composition du bain:

a. Bain électrolytique: Les revêtements composites Ni/Al_2O_3 ont été obtenus par électrodéposition à partir de bains électrolytiques contenant quatre concentrations différentes de particules d'alumine: 10, 20, 30 et 40 g/l. Les dépôts ont été réalisés sous des conditions bien définies, résumées dans le tableau III.8, et à différentes températures afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les caractéristiques des revêtements. Des plaquettes de nickel de pureté 99,95 % ont été utilisées comme anodes solubles, assurant l'enrichissement du bain en ions Ni^{2+} tout au long du processus de dépôt.

Tableau III.7: Compositions chimique du bain d'électrodéposition pour obtenir un dépôt de nickel pur **[141]**.

Produits	**Concentration (g/l)**
$NiSO_4.6H_2O$	13,1425
$(NH_4)_2SO_4$	39, 642
$Na_2SO_4.10H_2O$	14,204
H_3BO_3	6 ,18

Tableau III.8: Compositions chimique des bains d'électrodéposition et conditions opératoires d'obtention un dépôt composite de Ni/Al_2O_3.

Composition (g/l)	$NiSO_4.6H_2O$	13,1425
	$(NH_4)_2SO_4$	39,642
	$Na_2SO_4.10H_2O$	14,204
	H_3BO_3	6,18
	Al_2O_3	10, 20, 30, 40
Conditions	Température du bain (°C)	40, 45 ± 2
	Agitation modérée (tr. min^{-1})	250
	Tension (V)	4
	Temps de dépôt (min)	60
	Distance entre les plaques de nickel et l'électrode de travail (cm)	2

L'élaboration des dépôts de nickel ainsi que des dépôts composites nickel-alumine a été réalisée au sein du laboratoire de chimie 1 de l'université Yahia Fares de Médéa.

b. Choix du bain: Le choix du bain électrolytique a été guidé par plusieurs critères essentiels pour assurer la faisabilité et l'efficacité du procédé d'électrodéposition. Les principaux facteurs pris en compte sont les suivants:

- **Un coût réduit:** Les composants du bain doivent être accessibles et peu onéreux, ce qui permet de réduire les coûts de production, notamment en vue d'une application industrielle.
- **Un bon rendement électrochimique:** le bain doit permettre une déposition efficace du nickel et l'incorporation homogène des particules d'alumine, garantissant ainsi des revêtements de qualité avec des performances physico-chimiques optimales.

c. Dispositif expérimental: Le dispositif mis en œuvre pour les opérations de revêtement électrolytique est composé des éléments suivants (figure III.3):

- **Une source de tension continue** (générateur), assurant l'alimentation électrique du système ;
- **Une cellule d'électrolyse:** d'un volume total de 250 ml, contenant environ 180 ml de solution électrolytique par expérience.
- **Trois électrodes:**
  - Deux anodes en nickel (Ni), utilisées pour enrichir le bain en ions Ni^{2+}.
  - Une cathode en acier (électrode de travail), placée au centre de la cellule, à une distance d'environ 2 cm des anodes.
- **Un multimètre:** utilisé pour surveiller la tension et l'intensité pendant le dépôt ;
- **Un thermomètre:** pour surveiller la température du bain électrolytique pendant le processus.
- **Un agitateur magnétique chauffant:** la cellule est placée sur cet agitateur, équipé d'un système de chauffage et d'un dispositif d'agitation. Une barre aimantée est introduite dans la solution pour assurer une agitation homogène et maintenir les particules d'Al_2O_3 en suspension.

L'ensemble de ce montage assure le bon déroulement de l'électrodéposition, en garantissant des conditions contrôlées et reproductibles, indispensables pour l'obtention de dépôts homogènes et de qualité.

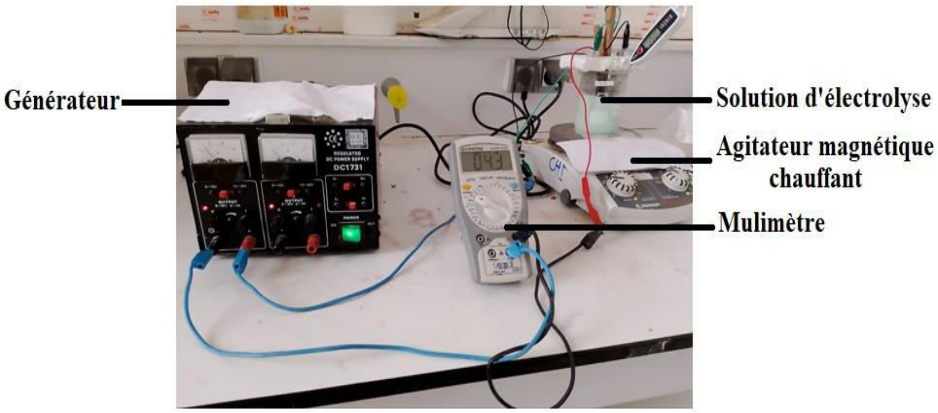


Figure III.3: Schéma de montage de la cellule de l'électrodéposition **[142]**.

III.3 Les techniques de caractérisation des dépôts élaborés

Afin d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des revêtements composites Ni/Al_2O_3, il est nécessaire de recourir à différentes techniques de caractérisation.

Ces analyses permettent d'évaluer les aspects structuraux, morphologiques, mécaniques et électrochimiques des dépôts obtenus. Les dépôts réalisés ont été caractérisés à l'aide des méthodes suivantes:

- **La diffraction des rayons X (DRX):** pour l'analyse structurale, l'identification des phases, l'orientation cristallographique et l'estimation de la taille moyenne des cristallites ;
- **Le microscope optique:** pour observer la morphologie de surface et l'uniformité des dépôts.
- **La mesure de la micro-dureté:** pour évaluer les propriétés mécaniques des revêtements ;
- **La mesure de l'épaisseur des dépôts:** afin de contrôler la régularité du dépôt selon les conditions opératoires ;
- **Les essais de polarisation électrochimique (La perte de masse):** pour analyser le comportement électrochimique et la résistance à la corrosion.

Ces techniques complémentaires fournissent une vision globale et précise des propriétés des revêtements, chaque méthode apportant des informations spécifiques essentielles à la compréhension du comportement du matériau.

III.3.1 Diffraction des rayons X (DRX): La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle constitue une technique essentielle pour l'identification des phases cristallines. Elle permet d'obtenir des informations précieuses sur la pureté du matériau, son degré de cristallinité **[143]** ainsi que la disposition des atomes dans différentes structures cristallines et la taille des cristallites. À l'état solide, les atomes peuvent être organisés en plans réticulaires séparés par une distance spécifique. Ces plans sont définis par trois valeurs appelées indices de Miller, notées h k l.

Lorsque l'arrangement atomique est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde, il émet des photons de même longueur d'onde. Si le faisceau incident forme un angle avec le plan réticulaire, marqué θ, la mesure des photons diffractés est prise à un angle de 2θ, comme le montre la figure III.4. La théorie de la diffraction des rayons X a été développée par W.L. Bragg et G. Wulff, qui ont résumé leurs résultats selon la relation suivante :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \qquad \textbf{(III.1)}$$

Où :

d_{hkl}: Distance inter réticulaire du plan cristallographique correspondant, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl);

θ: Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg);

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

λ: Longueur d'onde du faisceau de rayons X **[144]**.

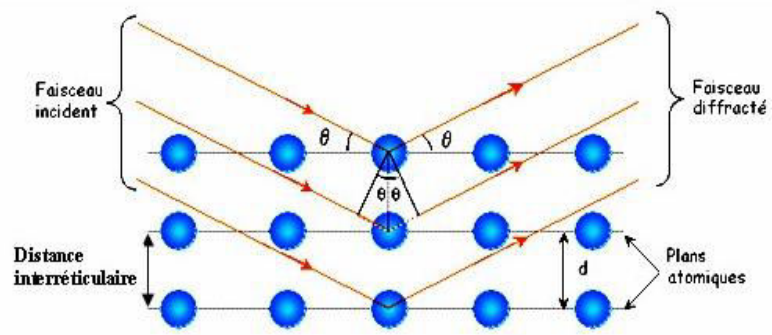


Figure III.4: Illustration de la condition de Bragg : réflexion sélective sur une famille de plan (hkl) **[145]**.

La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [80]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \textbf{(III.2)}$$

Avec:

D: Taille moyenne des cristallites (nm) ;

β: Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré ;

θ: Position angulaire (angle de Bragg).

III.3.2 Le microscope optique: Le microscope optique est un instrument d'observation qui utilise la lumière visible pour agrandir l'image des objets très petits. Il est couramment utilisé pour examiner la morphologie de surface des matériaux. Dans le cadre de cette étude, il a été utilisé afin d'observer la surface des revêtements obtenus après électrodéposition. Il permet d'évaluer la morphologie**,** l'uniformité du dépôt, la présence de défauts (fissures, pores, inclusions), ainsi que la distribution des particules de renforcement telles que l'alumine (Al_2O_3) dans la matrice de nickel. Il fonctionne grâce à un système de lentilles convergentes qui focalisent la lumière transmise ou réfléchie par l'échantillon.

Lors de l'observation, la lumière éclaire l'échantillon, puis traverse ou est réfléchie par

celui-ci. L'objectif du microscope capte cette lumière et forme une image agrandie intermédiaire. Cette image est ensuite agrandie à nouveau par l'oculaire pour être observée à l'œil nu. Le grossissement total est le produit des grossissements de l'objectif et de l'oculaire. La résolution du microscope optique est limitée par la longueur d'onde de la lumière visible, permettant d'observer des détails de l'ordre de 0,2 µm. Cette technique permet une première analyse qualitative de la répartition des particules, de la densité des dépôts ainsi que de la présence éventuelle de défauts de surface (porosités, fissures, etc.). L'observation est facilitée par un grossissement variable, offrant une visualisation à différentes échelles.

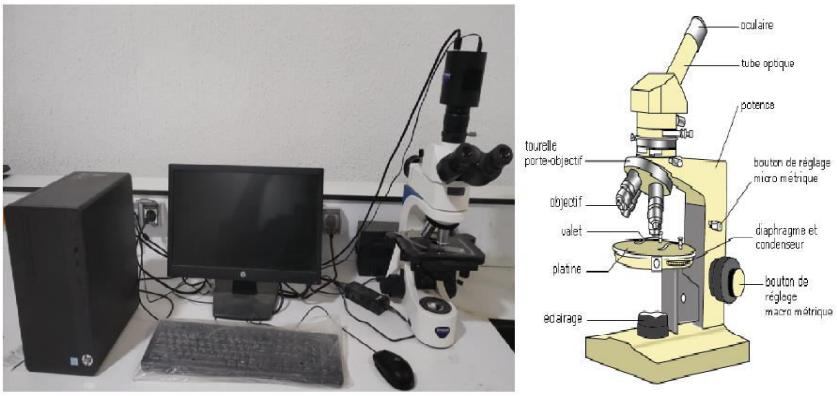


Figure III.5: Microscope optique utilisé.

Le microscope optique est largement utilisé dans divers domaines, notamment :

- La biologie pour l'observation de cellules et de tissus ;
- La médecine pour le diagnostic histologique ;
- La science des matériaux pour l'analyse de la structure des matériaux.

III.3.3 La micro-duromètre: La dureté est une propriété physique fondamentale qui caractérise la capacité d'un matériau à résister à la déformation plastique locale, généralement causée par la pénétration d'un objet plus dur. Elle reflète donc la résistance du matériau à l'enfoncement, à l'abrasion ou à la rayure. Cette propriété est fortement influencée par la composition chimique**,** la structure cristalline, ainsi que l'état métallurgique du matériau (traitement thermique, taille des grains, etc.). L'essai de dureté consiste à appliquer une force normale contrôlée à l'aide d'un pénétrateur (bille, cône ou pyramide), pendant un temps déterminé, puis à mesurer soit la surface soit la profondeur de l'empreinte laissée sur le matériau.

La dureté est généralement définie comme le rapport entre la charge appliquée et la surface de l'empreinte résiduelle. Il existe plusieurs types d'essais de dureté, parmi les plus courants:

- **Brinell** (bille en acier ou tungstène, mesure de diamètre de l'empreinte) ;
- **Vickers** (pyramide à base carrée, mesure des diagonales) ;
- **Rockwell** (mesure de la profondeur de pénétration) ;
- **Knoop** (pénétrateur allongé, utilisé pour les très faibles charges, notamment en micro-dureté).

Chaque méthode est adaptée à des applications spécifiques selon la nature du matériau, sa géométrie, ou encore l'échelle d'observation (macro ou micro).

Dans le cadre de cette étude, la méthode de dureté utilisée est celle de Vickers (HV).

III.3.3.1. Essai de la dureté Vickers: Il s'agit de créer un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidale à base carrée dans le métal testé, avec un angle au sommet de 136° entre deux faces opposées, sous l'influence d'une force connue, comme illustré dans la figure III.6. La distance de l'empreinte carrée laissée par le pénétrateur est mesurée. La particularité d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) réside dans le fait que lorsque la charge est modifiée, on obtient des empreintes géométriquement similaires entre elles, ce qui permet d'obtenir des valeurs de dureté identiques. En règle générale, la gamme des forces disponibles (5 à 100 kgf) permet d'utiliser cette méthode pour toutes les dimensions d'échantillons. En choisissant la force donnant une empreinte telle que la diagonale d doit être inférieure aux deux tiers de l'épaisseur **[146]**.

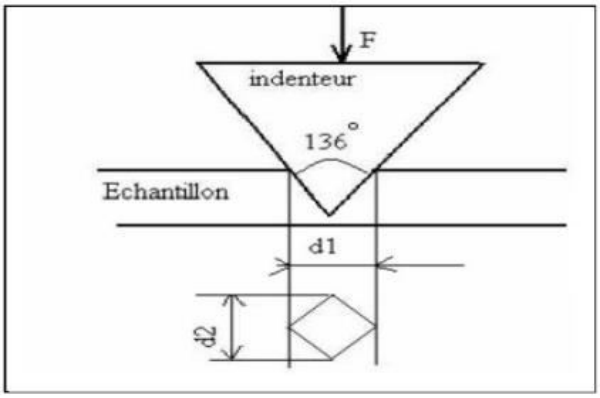


Figure III.6: Principe de dureté Vickers **[123]**.

Dans l'essai Vickers (Smith et Sandland 1925), une pyramide à base carrée en diamant est utilisée comme pénétrateur. La dureté Vickers HV est définie par **[147]**:

$$\mathrm{HV} = \frac{\text{La chare appliquée}}{\text{La surface de l'empreinte}} \qquad (\mathbf{III.3})$$

$$\mathrm{HV} = \frac{2\mathrm{F}\sin 68}{\mathrm{gd}^2} = 1.8544\frac{\mathrm{p}}{\mathrm{d}^2} = 0.189\frac{\mathrm{F}}{\mathrm{d}^2} \qquad (\mathbf{III.4})$$

Avec: $\mathrm{d} = \frac{\mathrm{d}_1+\mathrm{d}_2}{2}$ $(\mathbf{III.5})$

F (N): La charge appliquée au pénétrateur ;

d (mm): La diagonale moyenne de l'empreinte.

Des précautions opératoires nécessaire de l'essai Vickers tel que :

- Étant donné que les empreintes sont petites, les irrégularités de la surface sont plus importantes que dans les essais précédents, en particulier pour les duretés élevées et les charges faibles aussi parfaites.
- Il est important de ne pas réduire la distance entre le centre d'une empreinte et le bord de la pièce ou les côtes d'une autre empreinte à 2,5 fois la diagonale. Il est nécessaire que l'épaisseur de la pièce dépasse 1,5 fois la diagonale de l'empreinte. La pièce doit être positionnée de manière régulière et uniforme sur le support. Il est important de vérifier régulièrement l'état du diamant **[148]**.



Figure III.7: Appareil de micro-dureté Vickers **[122]**.

III.3.4 Mesure de l'épaisseur: Dans cette étude, la mesure de l'épaisseur des couches de revêtement a été réalisée par la méthode pondérale. Cette méthode repose sur le principe de la

détermination de la masse du dépôt électrolytique et permet de calculer l'épaisseur moyenne en fonction de la surface de dépôt et de la masse volumique du matériau.

L'épaisseur e du dépôt est calculée à partir de l'équation suivante:

$$e = \frac{m}{S \cdot \rho} \qquad (\mathbf{III.6})$$

Avec:

e: épaisseur du dépôt (en cm) ;

m: masse du dépôt (en g), déterminée par la différence de masse du substrat avant et après dépôt ;

S: surface du dépôt (en cm^2) ;

ρ: masse volumique du dépôt (en g/cm^3), pour le nickel ρ = 8,9 g/cm^3 ;

$\mathbf{m_{dépôt}} = D_m = m_f - m_i$;

$\mathbf{m_f}$ **(g):** la masse de l'échantillon après revêtement ;

$\mathbf{m_i}$ **(g):** la masse de l'échantillon avant revêtement.

Cette méthode est simple et efficace pour des dépôts homogènes. Elle nécessite une pesée de précision et une connaissance exacte de la surface revêtue. Elle est particulièrement adaptée aux revêtements métalliques obtenus par électrodéposition.

III.3.5 Les techniques électrochimiques: Les tests de corrosion peuvent être classés selon la méthode de la masse perdue

III.3.5.1 Méthode de la masse perdue: La méthode de la masse perdue est utilisée pour évaluer la résistance à la corrosion des matériaux dans un milieu agressif. Elle consiste à mesurer la perte de masse subie par les échantillons après une immersion prolongée dans une solution saline.

Les échantillons sont immergés dans des béchers contenant une solution de NaCl à 0,6 g/l, simulant un environnement corrosif doux. La durée d'immersion est de 21 jours, à température ambiante.

Pour éviter que la zone non revêtue ne soit attaquée, chaque échantillon est partiellement protégé par une couche de vernis sur les surfaces non exposées. Après la période d'immersion, les échantillons sont retirés de la solution, rincés à l'eau distillée puis à l'acétone et enfin séchés à l'air libre. Les échantillons sont ensuite pesés avec précision pour déterminer la perte de masse.

Cette méthode permet de calculer le taux de corrosion à partir de la masse perdue, en tenant compte de la surface exposée et de la durée d'exposition. Elle fournit une évaluation directe et comparative de la performance des revêtements dans des environnements corrosifs.

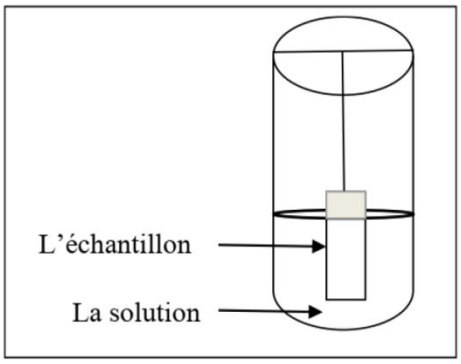


Figure III.8: Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue **[149]**.

Le taux de corrosion (en mm/an) est calculé à partir de la perte de masse de l'échantillon après immersion, selon la formule suivante :

$$\text{Taux de corrosion } \left(\frac{g}{cm^2.j}\right) = \frac{\Delta m}{S.t} \qquad (\textbf{III. 7})$$

Où:

Δm: Perte de masse (en mg) ;

S: Surface exposée (en cm^2) ;

t: Durée d'exposition (en heures) ;

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes étapes expérimentales nécessaires à l'élaboration des dépôts électrolytiques de nickel pur ainsi que des revêtements composites Ni-Al_2O_3. Nous avons décrit le principe de l'électrodéposition, les paramètres de dépôt, ainsi que les caractéristiques du montage expérimental utilisé.

Les dépôts réalisés ont ensuite été soumis à plusieurs techniques de caractérisation: morphologique, structurale, mécanique et électrochimique, dans le but de mieux comprendre l'influence des conditions opératoires sur les propriétés finales des revêtements.

L'objectif principal de ce travail est de déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir des dépôts composites Ni-Al_2O_3 présentant de bonnes performances, en particulier en termes de dureté, de résistance à la corrosion et de qualité structurale.



Chapier IV

Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Plusieurs études montrent que des paramètres comme la tension, le pH, la taille et la concentration des particules, l'agitation et la température influencent fortement la qualité des dépôts électrolytiques. Dans une démarche d'optimisation technique et économique, nous avons donc cherché les conditions opératoires les plus favorables.

Après avoir présenté les principes de l'électrodéposition et les méthodes de caractérisation, cette partie s'articulera autour de deux volets:

- Une première section consacrée à la caractérisation morphologique, mécanique et structurale des dépôts.
- Une seconde portant sur l'analyse électrochimique afin d'évaluer leur résistance à la corrosion.

IV.2 Caractérisations des structures des dépôts obtenus

IV.2.1 Diffraction des rayons X: L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée sur des échantillons revêtus par dépôt électrochimique de Ni-Al_2O_3 à partir de bains électrolytiques sulfatés, contenant différentes concentrations de particules d'alumine (Al_2O_3).

Les diffractogrammes obtenus, ainsi que les informations cristallographiques qu'ils révèlent, sont présentés et analysés ci-après. Comme mentionné dans le chapitre précédent, ces diagrammes de diffraction permettent d'identifier les plans réticulaires caractéristiques des phases présentes dans le dépôt, de déterminer la structure cristalline du métal de revêtement, ainsi que d'apprécier la nature du réseau cristallin formé par les grains métalliques. Cette analyse a été menée pour différentes conditions expérimentales. Les résultats permettent ainsi de mieux comprendre l'impact de ces paramètres sur la cristallinité, l'orientation texturale, et la qualité structurale des dépôts composites obtenus.

La comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux répertoriés dans les bases de données, notamment à partir du fichier **JCPDS (**Joint Committee on Powder Diffraction Standards), permet de valider la formation des phases détectées.

L'appareil utilisé pour les mesures est un diffractomètre X'PERT PRO PAN, disponible au laboratoire de l'université Abderrahmane Mira de Béjaia. Les conditions d'acquisition sont les suivantes:

- Source de rayons X générée par une anticathode de cuivre (Cu), sous une tension de 40 kV et un courant de 30 mA ;
- Longueur d'onde de l'anode en cuivre: $\lambda = 1,5406$ Å ;
- Fente de divergence fixe: 0,5° ;
- Enregistrement dans un domaine angulaire de 4° à 100° (2θ), avec un pas angulaire de 0,016° et un temps de comptage de 10 secondes par pas ;
- Utilisation d'un goniomètre en configuration θ-2θ, adapté à la caractérisation des dépôts.

IV.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X: Les échantillons revêtus, élaborés dans des bains sulfatés contenant des concentrations variables en alumine comprises entre 0 $g\cdot l^{-1}$ et 30 $g\cdot l^{-1}$ d'Al_2O_3, ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX). Les mesures ont été réalisées en utilisant un rayonnement monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 1,5406$ Å.

Les figures ci-dessous présentent les diffractogrammes obtenus pour les dépôts composites Ni-Al_2O_3, élaborés dans un bain sulfaté sous des conditions opératoires constantes. Les dépôts ont été réalisés pendant 60 minutes, à une température de 40 °C, avec une agitation mécanique de 250 tr/min, et sous une tension d'électrodéposition de 4 V.

Dans l'ensemble des diffractogrammes obtenus, les revêtements présentent une structure cristalline bien définie. La cristallisation est de bonne qualité, comme en témoignent les pics de diffraction nets, intenses et bien résolus.

D'après les figures IV.1, IV.2 et IV.3, aucun pic de diffraction associé à l'acier du substrat n'a été détecté dans les diffractogrammes. Cette absence témoigne d'un recouvrement complet du substrat par le revêtement composite Ni-Al_2O_3, empêchant ainsi toute interaction des rayons X avec le matériau sous-jacent. Ce constat confirme que les fissures observées en surface sont limitées à la couche superficielle du dépôt et n'affectent pas l'intégrité de la couverture. Ainsi, la couche déposée présente une bonne homogénéité et une continuité suffisante pour assurer une protection efficace du substrat.

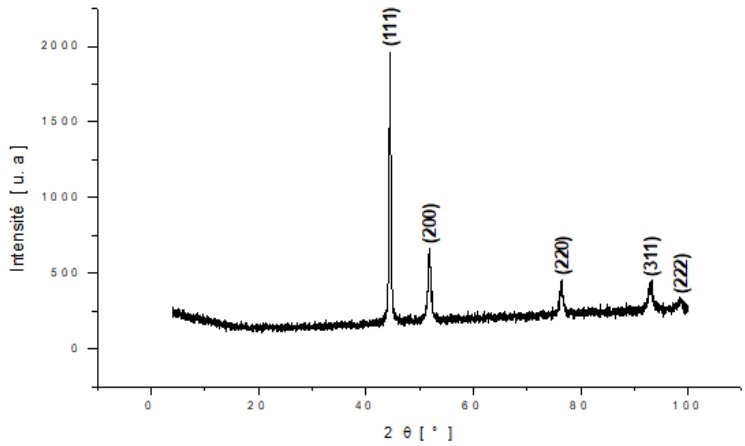


Figure IV.1: Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain en présence de 0 g. l^{-1} d'Al_2O_3.

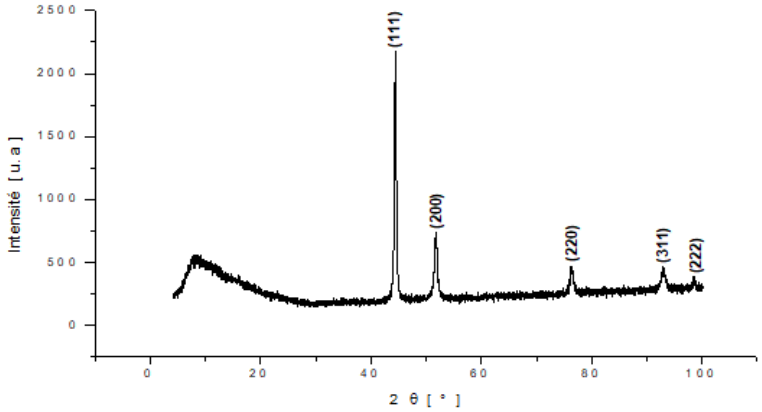


Figure IV.2: Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain en présence de 20 g. l^{-1} d'Al_2O_3.

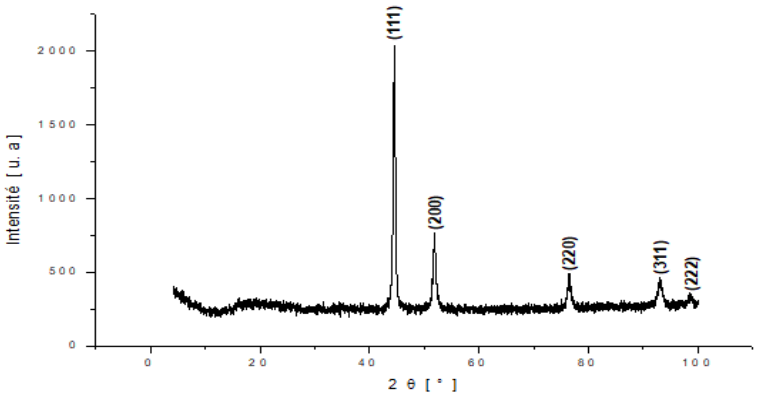


Figure IV.3: Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans le bain en présence de 30 g. l^{-1} d'Al_2O_3.

L'analyse des diffractogrammes présentés dans les figures IV.1, IV.2 et IV.3 révèle que tous les profils exhibent clairement les pics caractéristiques du nickel**,** indiquant une structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) appartenant au groupe d'espace Fm3m. Les mêmes plans réticulaires sont observés dans l'ensemble des échantillons, ce qui confirme que la structure cristalline du revêtement reste inchangée malgré l'ajout progressif de particules d'alumine (Al_2O_3). Cela suggère que l'incorporation d'alumine n'affecte pas la nature cristallographique du dépôt de nickel.

Des résultats similaires ont été rapportés par Gheorghies et al. **[150]** dans le cas de nanocomposites Ni-Al_2O_3. Il est intéressant de noter que, dans nos échantillons, l'intensité relative du pic associé au plan (111) est plus marquée en l'absence d'alumine, tandis que l'intensité du plan (200) tend à augmenter avec l'ajout de particules céramiques. Ce comportement peut être attribué à une orientation préférentielle des grains de nickel, induite par la présence de l'alumine **[151]**.

Par ailleurs, selon Wen-Ya Li et al. **[152]**, la faible intensité des pics correspondant à Al_2O_3 dans les diffractogrammes peut s'expliquer par le fait que les particules d'alumine sont largement recouvertes par la matrice métallique de nickel, limitant ainsi leur contribution à la diffraction des rayons X.

Le décalage des pics de diffraction par rapport à leur position théorique peut être attribué à la présence de contraintes internes dans les films déposés. Ainsi, plus les pics caractéristiques du nickel se rapprochent de leurs positions théoriques, plus cela indique que les revêtements présentent un faible niveau de contraintes résiduelles. À l'inverse, un décalage significatif peut révéler des effets de déformation du réseau cristallin, causés par des contraintes mécaniques internes induites lors du procédé de dépôt.

Les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3 récapitulent les principaux pics de diffraction identifiés dans les diffractogrammes des échantillons, en précisant pour chacun l'angle de diffraction (2θ) ainsi que l'orientation cristallographique correspondante (plans réticulaires).

Tableau IV.1: Plaque revêtue dans un bain sulfaté sans alumine.

N° de pic	2 θ [°]	$d_{hkl} = n\lambda / 2\sin\theta$	$N=h^2+k^2+l^2$	(hkl)
01	44,508	2.03	3	(111)
02	51,835	1.76	4	(200)
03	76,434	1.24	8	(220)
04	93,264	1.06	11	(311)
05	98,551	1.02	12	(222)

Tableau IV.2: Plaque revêtue dans un bain sulfaté sans alumine en présence de 20 g/l d'Al_2O_3.

N° de pic	2 θ [°]	$d_{hkl} = n\lambda / 2\sin\theta$	$N=h^2+k^2+l^2$	(hkl)
01	44,412	2.03	3	(111)
02	51,671	1.76	4	(200)
03	76,372	1.24	8	(220)
04	92,947	1.06	11	(311)
05	98,404	1.02	12	(222)

Tableau IV.3: Plaque revêtue dans un bain sulfaté sans alumine en présence de 30 g/l d'Al_2O_3.

N° de pic	2 θ [°]	$d_{hkl} = n\lambda / 2\sin\theta$	$N=h^2+k^2+l^2$	(hkl)
01	44,508	2.03	3	(111)
02	51,886	1.76	4	(200)
03	76,417	1.24	8	(220)
04	92,958	1.06	11	(311)
05	98,432	1.02	12	(222)

- ✓ **Détermination de la distance interréticulaire d_{hkl}:** La distance interréticulaire d_{hkl}, qui correspond à l'espacement entre les plans cristallins d'indices (hkl), peut être déterminée à partir de la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad \textbf{(IV.1)}$$

où :

- n: est un entier correspondant à l'ordre de diffraction, généralement pris égal à 1 dans les conditions usuelles ;

- λ: est la longueur d'onde du rayonnement incident (λ = 1,5406 Å pour le rayonnement Cu Kα utilisé ici) ;
- d_{hkl}: est la distance interréticulaire recherchée ;
- θ: est l'angle de Bragg, soit la moitié de l'angle de diffraction 2θ mesuré expérimentalement.

On sait que:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \qquad (\mathbf{IV.2})$$

$$\rightarrow d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h)^2 + (k)^2 + (l)^2}} \quad \text{(pour système cubique)} \qquad (\mathbf{IV.3})$$

$$a = d_{hkl}.\sqrt{(h)^2 + (k)^2 + (l)^2} \qquad (\mathbf{IV.4})$$

Les valeurs calculées donnent un paramètre de maille a ≈ 3,52 Å, ce qui est en bon accord avec la valeur théorique du nickel pur a = 3,52 Å (valeur **JCPDS** pour Ni, n° 04-0850) (figure IV.4).

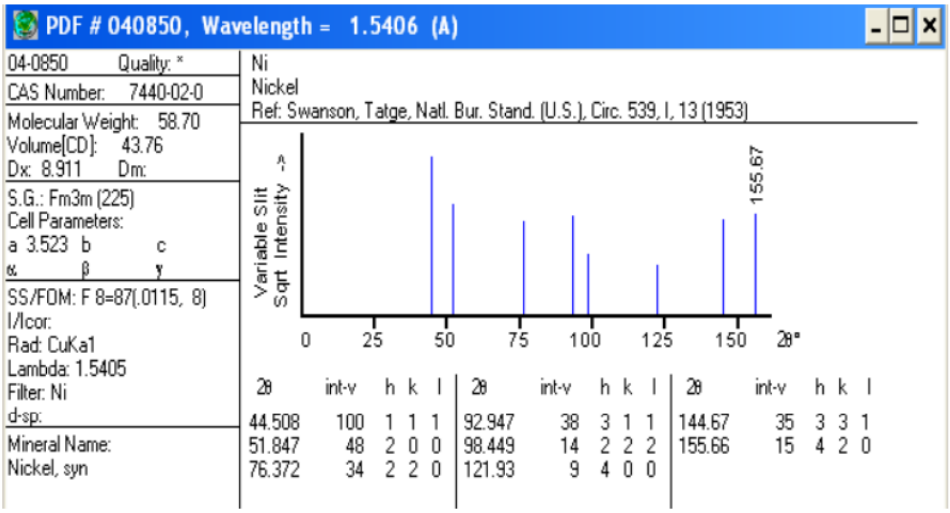


Figure IV.4: La fiche JCPDS (N°= 04-0850) du Nickel.

IV.2.2 Morphologie des couches électrodéposées: L'observation microscopique des couches électrodéposées nécessite un polissage fin de la surface ou de la coupe du dépôt à examiner.

L'appareil utilisé est un microscope optique de type OPTIKA, disponible au niveau de la halle technologique de l'université de Médéa, permettant d'analyser la microstructure des échantillons. Ce microscope est équipé d'un système de capture numérique, facilitant l'enregistrement et l'analyse des images.

Parmi les principaux avantages du microscope optique figurent sa grande facilité d'utilisation et sa capacité à observer de larges surfaces, ce qui permet d'obtenir une vue d'ensemble représentative de l'état de la surface étudiée.

L'analyse morphologique des dépôts électrodéposés permet d'observer plusieurs caractéristiques qui peuvent être interprétées en fonction des conditions expérimentales appliquées, telles que la tension, la durée et la température. Les échantillons ont été obtenus dans des conditions expérimentales variées, comme suit :

- ✓ **Figure IV.5:** tension de **4 V**, durée de **60 minutes**, température de **40°C** ;
- ✓ **Figure IV.6:** tension de **4 V**, durée de **60 minutes**, température de **45°C** ;

L'observation microscopique des différents échantillons a permis de mettre en évidence les caractéristiques morphologiques spécifiques à chaque condition. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

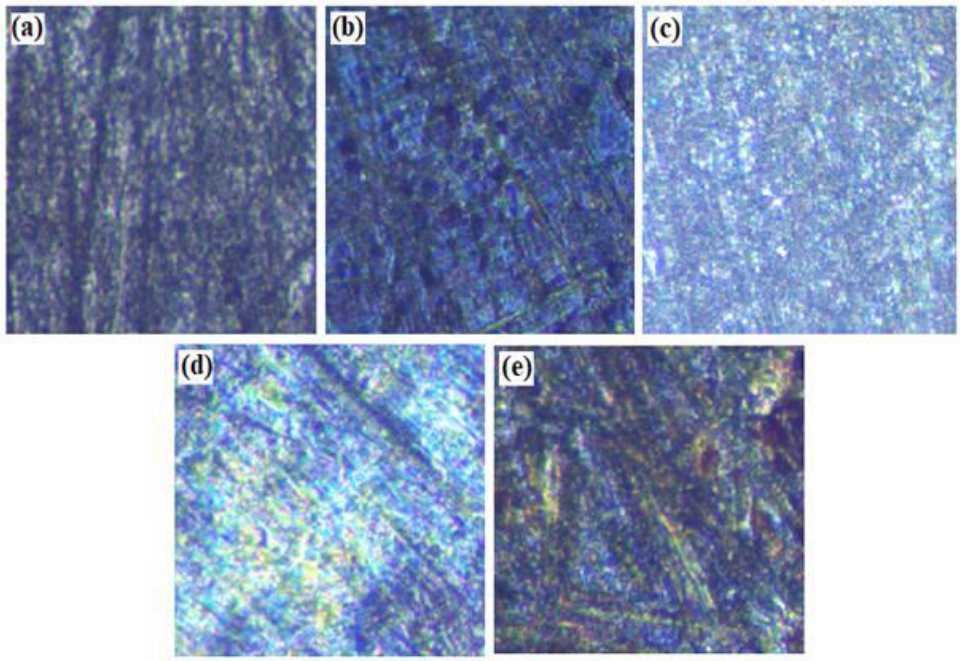


Figure IV.5: Photos prisent par microscope optique (X 20) des revêtements élaborés à partir d'une solution de Ni-Al_2O_3 (a) Ni, (b) 10g/l, (c) 20g/l, (d) 30g/l et (e) 40g/l d'Al_2O_3.

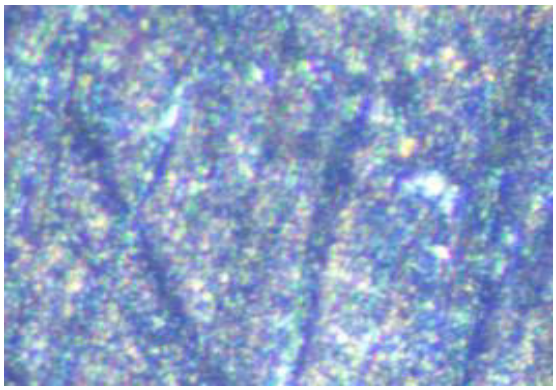


Figure IV.6: Photos prisent par microscope optique (X 20) des revêtements élaborés à partir d'une solution de Ni-Al_2O_3 (a) Ni.

La figure IV.5 illustre l'impact progressif de l'incorporation d'Al_2O_3 sur la morphologie des dépôts.

- Dans le cas du nickel pur (figure IV.5.a), la surface observée est relativement homogène, à grains fins et faiblement rugueuse, ce qui est typique d'un dépôt métallique sans renfort. L'aspect peu brillant traduit une structure dense, mais peu structurée sur le plan microgranulaire.
- À 10 g/l d'Al_2O_3 (figure IV.5.b), des structures plus granulaires apparaissent en surface, traduisant l'initiation d'un co-dépôt entre les particules céramiques et la matrice métallique. La rugosité augmente légèrement, indiquant une meilleure accroche des particules dans le dépôt.
- À 20 g/l (figure IV.5.c), la morphologie devient nettement plus homogène et texturée, avec une répartition régulière des grains et des particules. Cette configuration témoigne d'un co-dépôt optimal, où les particules sont bien dispersées et intégrées dans la matrice.
- Pour des concentrations plus élevées, 30 et 40 g/l (figures IV.5.d et IV.5.e), la surface devient plus rugueuse et irrégulière, avec des zones d'agglomération visible. Cela peut s'expliquer par une surcharge en particules dans le bain, qui compromet leur dispersion et leur intégration uniforme, entraînant ainsi une microstructure hétérogène et potentiellement moins cohésive.

Donc l'augmentation de la concentration en Al_2O_3 entraîne une modification progressive de la texture de surface. Jusqu'à une concentration optimale (20 g/l), les particules renforcent la

structure sans perturber l'uniformité du dépôt. Au-delà, l'agglomération des particules devient un facteur limitant, nuisant à la régularité morphologique.

La figure IV.6 représente un dépôt de nickel pur obtenu à une température plus élevée (45 °C, contre 40 °C dans la figure IV.5.a), pour une même tension (4 V).

- La surface paraît plus uniforme, avec une meilleure continuité cristalline, ce qui suggère une croissance plus contrôlée du dépôt.
- Cette amélioration peut être attribuée à la mobilité ionique accrue à température plus élevée, qui favorise un réarrangement plus ordonné des atomes de nickel sur le substrat, améliorant ainsi la qualité cristalline.
- Toutefois, des microfissures fines sont également visibles. Celles-ci peuvent résulter de contraintes internes générées pendant le dépôt ou lors du refroidissement, et sont accentuées par l'augmentation de la température, qui intensifie les gradients thermiques et les phénomènes de contraction différentielle.

Donc l'élévation de la température améliore la morphologie globale du dépôt en favorisant une croissance plus régulière, mais introduit également des phénomènes de contraintes internes susceptibles d'affecter l'intégrité mécanique du revêtement si elles ne sont pas maîtrisées.

IV.2.3 Mesure de la micro-dureté: La micro-dureté des dépôts composites Ni-Al_2O_3 a été mesurée à l'aide de la méthode de Vickers, reconnue pour sa précision et sa reproductibilité dans l'évaluation des revêtements métalliques et composites. Pour chaque échantillon, quatre mesures distinctes ont été effectuées sur une même surface afin de garantir la fiabilité des résultats. Les valeurs présentées dans les tableaux suivants représentent la moyenne de ces quatre essais.

Les tests de micro-dureté ont été réalisés dans le hall de technologie de l'université de Jijel, en utilisant le micro-duromètre décrit en détail dans le chapitre précédent. Cet équipement permet un contrôle rigoureux de la charge appliquée et de la durée du test, garantissant ainsi une bonne reproductibilité des mesures.

Les essais ont été effectués sur différents échantillons élaborés à une tension constante de 4 V, à deux températures de bain (40 °C et 45 °C), et pour des concentrations en Al_2O_3 allant de 0 à 40 g/l. Ces données sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau IV.4: Valeurs de la micro-dureté en dureté de Vickers (HV) des différents dépôts électro- déposées dans un bain sulfaté à V= 4 V et T= 40 et 45 °C.

	Substrat		**HV = 158.69**		
	Concentration d'Al_2O_3				
Température	**0 g/l**	**10 g/l**	**20 g/l**	**30 g/l**	**40 g/l**
40 °C	189.88	227.52	**259.75**	249.23	230.18
45 °C	199.85	237.55	**269.78**	259.25	240.36

L'introduction progressive de particules d'Al_2O_3 dans le bain électrolytique a un effet direct sur la dureté des revêtements :

- Le nickel pur (0 g/l d'Al_2O_3) présente une micro-dureté de base de 189.88 HV à 40 °C et 199.85 HV à 45 °C.
- Dès l'ajout de 10 g/l, la dureté augmente notablement, traduisant l'effet de renforcement mécanique par inclusion de particules dures, qui perturbent le glissement des dislocations dans la matrice métallique.
- Le pic de dureté est atteint à 20 g/l, avec des valeurs de 259.75 HV à 40 °C et 269.78 HV à 45 °C, ce qui représente une amélioration d'environ 35 à 40 % par rapport au nickel pur.
- Au-delà de cette concentration (30 et 40 g/l), une légère diminution de la dureté est observée. Cette tendance peut s'expliquer par:
    - Une agglomération excessive des particules dans le bain, réduisant leur efficacité de dispersion ;
    - Une mauvaise intégration dans la matrice due à une saturation du bain ;
    - Ou la création de zones de faiblesse dues à une distribution hétérogène des particules.

L'évolution de la dureté suit une courbe typique en cloche, fréquemment observée dans les matériaux composites renforcés par particules. Elle met en évidence l'existence d'une concentration optimale de renfort au-delà de laquelle les performances mécaniques peuvent se dégrader.

Une comparaison entre les résultats obtenus à 40 °C et 45 °C montre systématiquement des valeurs de dureté plus élevées à température plus élevée pour chaque concentration:

- Cela s'explique par une meilleure cinétique électrochimique à 45 °C, qui favorise :
  - Une croissance plus régulière du dépôt ;
  - Une incorporation plus homogène des particules d'alumine ;
  - Et une microstructure plus dense et plus cohésive.

L'effet bénéfique de la température reste conditionné par la concentration optimale en particules. Même à 45 °C, les concentrations excessives (30-40 g/l) montrent une tendance à la baisse de la dureté, ce qui souligne l'importance d'un contrôle fin des deux paramètres simultanément.

D'après le tableau exposé ci-dessus, on peut tirer les conclusions suivantes:

- L'incorporation d'Al_2O_3 améliore significativement la résistance mécanique du revêtement, grâce à un mécanisme de renforcement par dispersion.
- Une concentration de 20 g/l d'Al_2O_3, à une température de 45 °C, constitue les conditions optimales, permettant d'atteindre une dureté maximale sans perte de cohésion ni défauts liés à l'agglomération.
- L'élévation de la température a un effet positif, mais uniquement lorsqu'elle est associée à une concentration bien maîtrisée.

IV.2.4 Mesure de l'épaisseur:

IV.2.4.1 Détermination de la masse du dépôt: La masse du dépôt a été déterminée en mesurant la différence de masse de l'échantillon avant et après le dépôt du revêtement. Cette mesure a été effectuée à l'aide d'une balance digitale de haute précision. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux suivants:

Tableau IV.5: Masses des dépôts Ni-Al_2O_3 pour V = 4V et T = 40 °C.

[ ] d'Al_2O_3 (g/l)	Δm_1	Δm_2	Δm_3
Ni + 0Al_2O_3	0.0489	0.0487	0.0485
Ni +10Al_2O_3	0.0644	0.0642	0.0645
Ni +20Al_2O_3	0.0726	0.0727	0.0725
Ni +30Al_2O_3	0.0684	0.0683	0.0685
Ni +40Al_2O_3	0.0606	0.0602	0.0603

Tableau IV.6: Masses des dépôts Ni-Al_2O_3 pour V = 4V et T = 45 °C.

[ ] d'Al_2O_3 (g/l)	Δm_1	Δm_2	Δm_3
Ni + 0Al_2O_3	0.0561	0.0564	0.0562
Ni +10Al_2O_3	0.0729	0.0728	0.0726
Ni +20Al_2O_3	0.0805	0.0807	0.0809
Ni +30Al_2O_3	0.0768	0.0764	0.0763
Ni +40Al_2O_3	0.0686	0.0684	0.0687

Après la détermination de la masse des dépôts, les épaisseurs des couches de Ni-Al_2O_3 obtenues dans différentes conditions - à savoir la concentration en alumine, la température du bain et la tension d'électrodéposition - ont été calculées à l'aide de la relation suivante:

$$e = \Delta m / (S.\ \rho) \qquad \textbf{(IV.5)}$$

Le tableau IV.7 présente l'évolution de l'épaisseur des dépôts Ni-Al_2O_3 en fonction de deux paramètres principaux : la concentration en Al_2O_3 (0-40 g/L), la température du bain électrolytique (40 et 45 °C) et la tension d'électrodéposition (4 V).

Tableau IV.7: Mesure des épaisseurs de revêtement Ni-Al_2O_3 pour V = 4V et T = 40 et 45 °C.

Tension (V)	**Température (° C)**	**Al_2O_3 (g/l)**				
		0	**10**	**20**	**30**	**40**
4	40	11.82	15.24	18.12	17.08	15.07
	45	14.04	18.17	20.15	19.10	17.12

L'analyse des tableaux de résultats montre une augmentation progressive de la masse déposée avec l'ajout d'Al_2O_3 jusqu'à une concentration de 20 g/l, suivie d'une diminution au-delà de ce seuil (30 et 40 g/l).

- À faibles concentrations (10 et 20 g/l), les particules sont suffisamment dispersées dans le bain et interagissent favorablement avec le champ électrique et la matrice de nickel, favorisant ainsi leur co-déposition efficace.
- À 20 g/l, on atteint un optimum de masse, indiquant que le système est capable d'intégrer un maximum de particules sans perturber la croissance électrochimique.
- Au-delà (30 et 40 g/l), la masse diminue. Plusieurs phénomènes physiques et électrochimiques peuvent expliquer ce recul :
    - **Sédimentation:** Un excès de particules alourdit la suspension, réduisant leur temps de résidence dans la zone de dépôt et leur probabilité d'incorporation.
    - **Agglomération:** Les particules interagissent entre elles (forces de Van der Waals, floculation), formant des amas trop volumineux pour être efficacement intégrés dans le dépôt.
    - **Obstruction du transfert de masse:** Un excès de particules crée une barrière physique entre le substrat et les ions métalliques (Ni^{2+}), réduisant la densité de courant locale et la vitesse de dépôt.
    - **Perturbation de la conductivité:** Les particules céramiques étant non conductrices, leur accumulation excessive diminue la conductivité globale du bain à proximité de la cathode, ce qui affecte le rendement du dépôt.

Les épaisseurs suivent globalement la même tendance que les masses, ce qui est attendu, puisque les deux sont proportionnelles à conditions constantes.

- À 40 °C, l'épaisseur maximale atteint 18.12 µm à 20 g/l.
- À 45 °C, cette valeur augmente à 20.15 µm pour la même concentration, montrant l'effet positif de la température.

D'après le tableau IV.7 on observe:

- ✓ La température agit positivement sur la cinétique électrochimique : elle augmente la mobilité ionique, améliore la diffusion, réduit la viscosité du bain, et favorise la nucléation homogène.

- ✓ Cette amélioration reste toutefois limitée à une concentration optimale de particules. Lorsque cette concentration est dépassée, les mécanismes précédemment cités (sédimentation, obstruction, perturbation du champ électrique) entrent en jeu, réduisant à nouveau l'épaisseur, malgré la température élevée.
- ✓ Il est également possible que l'excès de particules céramiques perturbe le champ électrique local à la surface cathodique, ce qui désorganise la croissance cristalline du nickel et provoque des zones poreuses ou mal déposées.

Donc les résultats obtenus confirment que les dépôts composites Ni-Al_2O_3 sont fortement influencés par la concentration en particules et la température du bain. Les meilleures performances (masse élevée, épaisseur significative, dureté renforcée, morphologie homogène) sont obtenues à:

- ➢ 20 g/l d'Al_2O_3 ;
- ➢ Température du bain = 45 °C ;
- ➢ Tension d'électrodéposition = 4 V.

Ces conditions traduisent un équilibre optimal entre les mécanismes de transport, de dispersion, et d'incorporation des particules dans la matrice métallique. Au-delà de cette concentration, les dépôts souffrent d'effets négatifs (sédimentation, agglomération, perturbation de la croissance), qui altèrent la qualité structurale et les propriétés du revêtement.

Ce comportement est conforme aux principes de base des matériaux composites électrodéposés et illustre la nécessité d'un contrôle rigoureux des paramètres opératoires pour concevoir des revêtements durables, performants, et adaptés aux exigences industrielles.

Les résultats obtenus dans cette étude sont en accord avec les données rapportées dans la littérature ainsi qu'avec les exigences normatives. En effet, selon les normes NF A 91-101 et NF A 91-103 **[152]**, relatives au nickelage électrolytique sur acier, l'épaisseur recommandée des dépôts se situe généralement entre 5 µm et 50 µm. Les épaisseurs mesurées dans cette étude, allant de 11,82 µm à 20,15 µm, s'inscrivent donc parfaitement dans cette plage.

Cela confirme non seulement la fiabilité du procédé utilisé, mais également l'applicabilité industrielle des conditions opératoires optimales identifiées (4 V, 45 °C, 20 g/l d'Al_2O_3), qui permettent d'obtenir des revêtements répondant aux standards de qualité requis.

IV.2.5 Caractérisation électrochimique:

IV.2.5.1 Méthode de la masse perdue: Les mesures de perte de masse permettent d'estimer de manière directe la vitesse de corrosion de l'acier (tôle noire) lorsqu'il est immergé dans un milieu électrolytique contenant des espèces agressives, en particulier les ions chlorure. Ces derniers sont connus pour leur capacité à pénétrer la couche passive superficielle du métal, favorisant ainsi des processus de corrosion localisée (comme la piqûration).

Le tableau ci-dessous présente les valeurs des pertes de masse (exprimées en mg) mesurées après 21 jours d'immersion dans une solution de NaCl (0,6 M), pour différents paramètres d'élaboration des dépôts composites Ni-Al_2O_3.

Tableau IV. 8: Pertes de masse (en g) des dépôts composites Ni-Al_2O_3 après 21 jours d'immersion dans NaCl (0,6 M).

Température (°C)	Tension (V)	Concentration d'Al_2O_3 (g/l)				
		0 g/l	**10 g/l**	**20 g/l**	**30 g/l**	**40 g/l**
		Δm (g)				
40	4	0.0305	0.0258	0.0218	0.0230	0.0245
45	4	0.0392	0.0336	0.0280	0.0302	0.0321

Le taux de corrosion est déterminé après une période d'immersion de 21 jours, réalisée à différentes températures, tensions d'électrodéposition et concentrations en alumine. La vitesse de corrosion est calculée à partir de la perte de masse mesurée sur les échantillons avant et après immersion, selon la relation suivante:

$$\text{Taux de corrosion} \left(\frac{\text{g.cm}^{-2}}{\text{j}}\right) = \frac{\Delta m}{S.t} \qquad (\mathbf{IV.6})$$

Les résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.9: Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examinés par la méthode de la masse perdue (exprimé en g / cm^2. j) pour différents paramètres expérimentaux.

Température (°C)	Tension (V)	Concentration d'Al_2O_3 (g/l)				
		0	10	20	30	40
		Taux de corrosion (g / cm^2. j)				
40	4	$3.23*10^{-4}$	$2.73*10^{-4}$	$2.30*10^{-4}$	$2.43*10^{-4}$	$2.60*10^{-4}$
45	4	$4.15*10^{-4}$	$3.56*10^{-4}$	$2.96*10^{-4}$	$3.20*10^{-4}$	$3.40*10^{-4}$

Les résultats montrent une perte de masse décroissante lorsque la concentration d'Al_2O_3 augmente de 0 à 20 g/l, puis une légère réaugmentation pour 30 et 40 g/l.

À 40 °C:

- ✓ Le dépôt de nickel pur présente une perte de 0.0305 g.
- ✓ À 20 g/l d'Al_2O_3, cette valeur tombe à 0.0218 g, soit une réduction de plus de 28 %, ce qui témoigne d'une amélioration notable de la résistance à la corrosion.
- ✓ Toutefois, à 30 et 40 g/l, une remontée des pertes est observée (jusqu'à 0.0245 g), suggérant une efficacité moindre du blindage au-delà d'une concentration optimale.

À 45 °C:

- Les pertes de masse sont globalement plus élevées que celles obtenues à 40 °C, ce qui s'explique par:
  - Une accélération des réactions électrochimiques à température plus élevée,
  - Une augmentation de la mobilité ionique des espèces agressives,
  - Et possiblement une dégradation plus rapide des couches passives.

Néanmoins, la tendance reste identique: le dépôt à 20 g/l montre la meilleure résistance.

Ce tableau fournit les valeurs normalisées du taux de corrosion en fonction de la surface et du temps. On y observe clairement que:

- Le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration en Al_2O_3 jusqu'à 20 g/l, atteignant un minimum de:
  - 2.30×10^{-4} g/cm^2.j à 40 °C,

- 2.96×10^{-4} g/cm^2.j à 45 °C.

- Ce comportement s'explique par le rôle des particules d'Al_2O_3 comme barrières physiques: elles obstruent les pores du dépôt métallique et réduisent la perméabilité du revêtement vis-à-vis des espèces corrosives.
- Pour des concentrations supérieures à 20 g/l, le taux de corrosion augmente à nouveau. Cela peut être dû à :
    - Une dispersion hétérogène des particules dans la matrice,
    - La formation de zones d'agglomération qui créent des chemins préférentiels pour la pénétration de la solution corrosive,
    - Ou une adhésion moins efficace entre les particules et la matrice métallique, formant des interfaces poreuses.

Les résultats mettent en évidence que:

- Les dépôts composites présentent une meilleure résistance à la corrosion que le nickel pur, grâce à l'effet barrière des particules d'alumine.
- La concentration optimale est de 20 g/l, pour laquelle le blindage contre les ions Cl^- est le plus efficace.
- À des températures élevées, bien que le phénomène de corrosion soit globalement plus rapide, l'effet protecteur du composite est toujours présent, bien que légèrement diminué.
- L'utilisation d'Al_2O_3 dans une matrice de nickel constitue donc une stratégie efficace pour développer des revêtements anticorrosion performants, mais un excès de particules nuit à l'efficacité globale du système.

Ces observations concordent avec les mécanismes de passivation renforcée et de réduction des sites actifs rapportés dans la littérature scientifique, notamment par Zhang et Wu (2008) **[153]**, qui ont montré que les dépôts Ni-Al_2O_3 offrent une résistance à la corrosion accrue en milieu NaCl grâce à l'effet barrière des particules d'alumine. Ces résultats confirment l'intérêt de tels revêtements pour les applications en milieux marins ou industriels **[154-156]**.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence de la concentration en particules d'alumine (Al_2O_3) sur les différentes propriétés des dépôts composites Ni-Al_2O_3 a été étudiée et interprétée. L'incorporation progressive de ces particules céramiques dans la matrice de nickel modifie significativement la morphologie des dépôts, entraînant une modification de la structure de surface et de la compacité des couches déposées.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent clairement que la résistance à la corrosion des revêtements composites est fortement dépendante des paramètres d'élaboration**,** notamment : la concentration en Al_2O_3 dans le bain et la température d'électrolyte

Parmi les différentes configurations expérimentales, une concentration de 20 g/l d'Al_2O_3, associée à une tension de 4 V et à une température de 45 °C, s'est révélée optimale. Ces conditions permettent d'obtenir des revêtements présentant une microstructure dense, une résistance mécanique renforcée, ainsi qu'une protection anticorrosion efficace, notamment en milieu chloruré.

Ces résultats confirment le rôle protecteur des nanoparticules d'Al_2O_3, qui agissent par effet de barrière, par passivation renforcée, et par blocage des sites actifs. Le dépôt composite Ni-Al_2O_3 s'avère donc être un système de revêtement prometteur pour les applications en milieux agressifs.



Conclusion générale

Ce mémoire a porté sur l'élaboration, la caractérisation et l'évaluation des performances de revêtements composites Ni-Al_2O_3 obtenus par électrodéposition sur substrat d'acier.

L'objectif principal de l'étude était d'analyser l'influence de plusieurs paramètres opératoires**,** notamment la concentration en particules d'alumine, la température du bain électrolytique, et la tension d'électrodéposition sur les propriétés structurales, morphologiques, mécaniques et électrochimiques des dépôts obtenus.

- ✓ Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que la structure cristalline du nickel, de type cubique à face centrée, demeure inchangée avec ou sans incorporation d'Al_2O_3.
- ✓ Cependant, les observations morphologiques ont révélé que l'ajout de nanoparticules d'alumine modifie nettement la microstructure de surface, favorisant une distribution plus homogène des grains et une augmentation de la rugosité, bénéfique pour certaines propriétés fonctionnelles.
- ✓ Sur le plan mécanique, les tests de micro-dureté Vickers ont mis en évidence une amélioration notable de la dureté des couches composites par rapport au nickel pur, traduisant un effet de renforcement induit par les particules céramiques.
- ✓ Les mesures d'épaisseur des dépôts ont permis d'identifier des conditions de dépôt optimales, situées autour de 20 g/l d'Al_2O_3, une température de 45 °C, et une tension de 4 V**,** conditions qui favorisent une croissance régulière, dense et adhérente du revêtement.
- ✓ Les analyses de corrosion, réalisées par perte de masse en solution NaCl 0,6 M, ont confirmé une réduction significative du taux de corrosion pour les dépôts composites, due à l'effet barrière des particules céramiques et à une passivation plus stable.

Ces résultats confirment que le système Ni-Al_2O_3 présente un fort potentiel comme revêtement multifonctionnel, combinant résistance mécanique accrue et protection contre la corrosion, en particulier dans des environnements agressifs de type chloruré.

Ainsi, l'électrodéposition de dépôts composites à base de nickel et d'Al_2O_3 constitue une voie prometteuse pour le développement de revêtements techniques à haute valeur ajoutée, notamment dans les domaines de la micro-mécanique, de l'automobile, de l'industrie marine ou encore de l'électronique fonctionnelle.

Perspectives

Pour la suite de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être envisagées afin d'approfondir l'étude et d'améliorer les résultats obtenus:

- Approfondir la caractérisation des dépôts en utilisant des techniques plus avancées, telles que:
    - la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ;
    - le microscope électronique à balayage (MEB) ;
    - la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDAX);
    - la microscopie à force atomique (AFM).
- Étudier l'influence de différents paramètres de dépôt, tels que le temps d'électrolyse, la vitesse d'agitation et la nature des additifs, afin d'optimiser l'incorporation des nanoparticules dans la matrice de nickel et de mieux comprendre leur effet sur les propriétés anticorrosives.
- Explorer l'effet d'autres types de particules (par exemple : TiO_2, SiC, ZrO_2…) pour comparer leur efficacité avec celle de l'Al_2O_3 et développer des revêtements composites aux performances renforcées.



Références bibliographiques

[1] Mostafa Madani, Abdelhalim Bougherara, Étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone dans le milieu acide par l'extrait de la plante de haplophyllum tuberculatum, Mémoire de master de l'université Kasdi Merbah d'Ouargla, 2020.

[2] https://ds.univ-oran2.dz:8443/jspui/bitstream/123456789/8583/1/lutte%20contre%20corrosion%20.pdf.

[3] https://www.cerib.com/wp-content/uploads/2017/05/276-e-corrosion-armatures-interet-inhibiteur-corrosion.pdf.

[4] https://www.camfil.com/fr-fr/infos/electronique-optique/effets-de-la-corrosion

[5] 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

[6] https://colorex.decorexpro.com/specmaterialy/korroziya/ximicheskaya-korroziya.html.

[7] Naima Boudieb, Évaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques, Mémoire de magister de l'université M'Hamed Bouguerra de Boumerdes, 2008.

[8] https://firesystems.net/2020/09/21/dangers-of-microbiologically-influenced-corrosion-on-your-fire-sprinkler-system/

[9] https://www.studysmarter.fr/resumes/ingenierie/genie-chimique/corrosion-electrochimique/?utm_source=chatgpt.com

[10] https://chatgpt.com/c/67edd4f4-6af0-8005-9474-abfb52c452a5

[11] https://www.coolandcomfort.be/fr/articles/item/451/comment-limiter-efficacement-la-corrosion-des-refroidisseurs

[12] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisée, Les éditions de physique, EDP sciences, 1994.

[13] https://archives.uness.fr/sites/campus-unf3s-2014/odontologie/enseignement/chap6/site/html/2.html?utm_source=chatgpt.com

[14] https://www.hilti.fr/engineering/article/les-principaux-types-de-corrosion/pzvjbp?utm_source=chatgpt.com

[15] https://galvatech2000.com/comprendre-la-corrosion-galvanique/?utm_source=chatgpt.com

[16] https://www.maltep.com/fr/content/26-mise-a-la-terre-et-protection-la-corrosion-galvanique?utm_source=chatgpt.com

[17] https://kdmfab.com/galvanic-corrosion/

[18] https://www.studysmarter.fr/resumes/ingenierie/genie-chimique/corrosion-par-piqures/?utm_source=chatgpt.com

[19] Zoulikha Khiati, Lhouari Mhah, Cours de corrosion et protection des métaux, pour les 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.

[20] https://spearindustrial.com/crevice-corrosion-what-to-know-and-how-to-stop-it/

[21] slideshare.net/slideshow/selective-leaching-type-corrosion/58240054?utm_source=chatgpt.com

[22] https://en.wikipedia.org/wiki/Selective_leaching?utm_source=chatgpt.com

[23] https://www.researchgate.net/figure/Corrosion-of-selective-brush-plated-nickel_fig2_285245844

[24] https://n6a.free.fr/Support_cours/I2_M%C3%A9canique/Cours_du_CETIM_%28Mr_HOLTERBACH%29/Cours_Corrosion-Partie_3.pdf?utm_source=chatgpt.com

[25] https://www.echho.org/la-corrosion-contrainte-quest.html

[26] https://www.ampp.org/technical-research/impact/corrosion-basics/group-2/intergranular-corrosion?utm_source=chatgpt.com

[27] https://www.studysmarter.fr/resumes/ingenierie/genie-chimique/corrosion-intergranulaire/?utm_source=chatgpt.com

[28] https://www.researchgate.net/figure/Corrosion-intergranulaire-dun-inox-par-HCl_fig11_330225278

[29] Amin Khenadeki, Étude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique, Mémoire de magister de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.

[30] https://www.icorr.org/wp-content/uploads/2020/06/2017-03-28-Cosasco-Corrosion-and-Erosion-Monitoring-Presentation-_-ICorr-Industrial-Visit.pdf

[31] S. Audisio, G. Béranger, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, Presses polytechniques et universitaires Romandes (PPUR), metis Lyon tech, 2010.

[32] Hakima Boulemche, Étude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la tannerie de Jijel, Mémoire de magister de l'université 20 Août 1955 de Skikda, 2006.

[33] Nathalie Le Bozec, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion, Thèse de doctorat de l'université de Bretagne occidentale de Paris, 2000.

[34] Mustapha Abismail, Zekri Bessekhouad, L'étude de l'effet d'un mélange de deux sels phosphonium sur la corrosion de l'acier X70 dans le milieu H_2SO_4 (0.5M), Mémoire de master de l'université de Ghardaïa, 2019.

[35] Nora Bouzeghaia, Cours de corrosion, pour les étudiants de première année master génie des procèdes de l'université de Mostefa Ben Boulaïd de Batna 2, 2021.

[36] G. Daufin, J. Talbot, Étude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages, INRA éditions, le lait, 1971.
[37] Houda Bouchaala, Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destines aux appareils à pression, Mémoire de magister de l'université 20 Aout 1955 de Skikda, 2014.

[38] Fouad Bentiss, Hétérocycles penta atomiques: synthèses organiques, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes, Habilitation à diriger des recherches (HDR) de l'université de Lille, 2006.

[39] Natacha Malou, Étude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal: Cas du dépôt de Jetée Nord, Mémoire d'ingénieur de conception de l'école supérieure polytechnique de centre de Thies, 2003.

[40] Fatima Haddad, Menat Allah Bochra Slimani, Les méthodes de protection contre la corrosion dans les sites industriels, Mémoire de master de l'université de Mohamed Ben Ahmed d'Oran 2, 2021.

[41] https://fr.scribd.com/document/373127115/moyens-de-lutte-contre-la-corrosion-pdf

[42] Laala Ghelani, Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier, Thèse de doctorat de l'université Mostefa Ben Boulaïd de Batna 2, 2018.
[43] D. Landot, Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.

[44] Wahiba Harzallah, Préparation et caractérisation de dépôts composites électrodéposés en présence d'inhibiteurs organiques, Mémoire de magister de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2006.

[45] Mohammed Aymen Saidia, Mounsif Salah, Influence de la corrosion dans les ouvrages en béton armé, Mémoire de Master de l'université 8 Mai 1945 de Guelma, 2020.

[46] Messaoud Allali, Imad Benzaoui, Méthodologie d'étude de la protection cathodique des réseaux en acier dans la région d'Ouargla, Mémoire de master de l'université Kasdi Merbah d'Ouargla, 2021.

[47] Christian Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Technique de l'ingénieur, COR1005, 1990.

[48] Ibrahim Douadi, Abderrahmane Beladjal, Étude de l'efficacité d'inhibiteur de corrosion Champion utilisé dans le champ de Hassi Messaoud, Mémoire de master de l'université Kasdi Merbah d'Ouargla, 2021.

[49] Christian Fiaud, Christian Lemaitre, Nathalie Pébère, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, M2670, 2002.

[50] Sihem Ouchenane, Étude de mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu NaCl 3% par l'ion d'Yttrium sous l'effet hydrodynamique, Thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, 2007.

[51] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des matériaux, Hermès science publications, Lavoisier, Paris, 2002.

[52] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et lutte contre la corrosion, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.

[53] E. E. F. El-Sherbini, Perchlorate pitting corrosion of tin in Na_2CO_3 solutions and effect of some inorganic inhibitors, Corrosion Science, 48 (2006) 1093-1105.

[54] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, On the nature of surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solutions, Electrochemical Society, 129 (1982) 1186-1192.

[55] G. H Nancollas, Phosphate precipitation in corrosion protection reaction mechanisms, Corrosion, 39 (1983) 77-82.

[56] Abdelali Fiala, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, Thèse de doctorat de l'université frère Mentouri de Constantine, 2007.

[57] Abdelkader Khadraoui, Extraction et pouvoir bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine vegetale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier, Thèse de doctorat de l'université Saâd Dahlab de Blida 1, 2014.

[58] 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.

[59] Amel Oulabbas, Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides, Thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, 2019.

[60] Zakariae Bensouda, Extraction, caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique molaire, Thèse de doctorat de l'université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, 2018.

[61] Florina Constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat de l'université Pitesti-Roumanie et l'institut national des sciences appliquées de Lion de France, 2011.

[62] Soheyb Khadraoui, Comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium en milieu d'acide chlorhydrique. Effet d'inhibiteur, Mémoire de master de l'université Mohamed Boudiaf de M'Sila, 2021.

[63] 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, 2022.

[64] https://chatgpt.com/c/67f27b80-4b88-8005-bd9b-c8672daa099c

[65] D.E.J. Talbot, J. D.R. Talbot, Corrosion science and technology, 3rd Edition, CRC Press, 2018.

[66] H. Takenouti, Évaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques. In : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, Lausanne, 2004.

[67] A. Campa, Protection des surfaces métalliques contre la corrosion, technologie professionnelle pour les mécaniciens, Tome 2, Les éditions Foucher, Paris, 1971.

[68] Zohra Gacem, L'influence du pH sur les propriétés des revêtements Ni-Co synthétise par électrodéposition, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2019.

[69] Abdelhakim Marif, Étude sur la méthode de maintenance par protection cathodique - Cas de la ligne de pipeline GZ1 40, Mémoire de master de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2014.

[70] Said Boukerche, Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO_3), Mémoire de magister de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, 2012.

[71] J. Catonné, L. Lacourcelle, les Revêtements protecteurs dans l'industrie, principe - applications – choix, CAST Lyon, 1977.

[72] Abderrahmane Henni, Co-déposition des dépôts composites Ni/Mo en présence d'un additif organique, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2015.

[73] C. Leroux, P. Jacquot, Les traitements et revêtements de surface des alliages métalliques. Classification–applications–tendances et développements, Revue de Métallurgie, 108 (2011) 295-311.

[74] Melissa Ammiche, Djouher Belacel, Étude et choix de revetement zingage, nickelage et phosphatation pour les toles DC01, DC03 et DC04, Mémoire de master de l'université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2021.

[75] T. Boudjellal, A. Hacherouf, Amélioration des caractéristiques mécaniques d'un acier par différentes techniques, Mémoire de master de l'université Mohamed Boudiaf de M'Sila, 2020.

[76] H. Wendt, G. Kreysa, Génie électrochimie. Principe et procédés, Tome 1, Editeur Dunod, Paris, 2001.

[77] https://chatgpt.com/c/681f8b79-e600-8005-be13-7cfeccf0d751

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

[79] Zakia Fekih, Électrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co …) sur silicium et silicium Poreux, Thèse de doctorat de l'université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, 2013.

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

[81] https://www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:2177:ed-3:v1:fr

[82] R. R. Oberle , M. R. Scanlon, R. C. Cammarata, P. Searson, Processing and hardness of electrodeposited Ni/Al_2O_3 nanocomposites, Applied Physics Letters, 66 (1995) 19-21.

[83] S. Glastone, Electrochimie des solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.

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

[85] Loubna Mentar, Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu, Thèse de doctorat de l'université Ferhat Abbas de Sétif 1, 2013.

[86] Faiza Azizi, Étude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages ZnCo, Thèse de doctorat de l'université Ferhat Abbas de Sétif, 2016.

[87] Lina Slimani, Khaoula Khentit, Étude de l'influence des substances organiques sur l'électrodéposition de zinc, Mémoire de Master de l'université 8 Mai 1945 de Guelma, 2022.

[88] Sabrine Derbal, Électrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn, Mémoire de magister de l'université Ferhat Abbas de Setif 1, 2014.

[89] C. Rochaix, Electrochimie, Thermodynamique-cinétique, éditeur Nathan, Paris, 1996.

[90] Houda Boudjehem, Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W pour application à la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin, Thèse de doctorat de l'université 8 Mai 1945 de Guelma, 2021.

[91] Rahima Retima, Étude de l'effet de la densité de courant sur les dépôts de nickel élaborés par voie électrolytique, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2016.

[92] Imen Rezgui, Résistance à la corrosion des dépôts composites nickel-alumine en présence d'additifs, Mémoire de magister de l'université Hadj Lakhdar de Batna, 2010.

[93] T. Watanabe, Nano-plating microstructure control: theory of plated film and data base of plated film microstructure, Éditeur Elsevier Science, 2011.

[94] B.E. Conway, J.O'M. Bockris, On the calculation of potential energy profile diagrams for processes in electrolytic metal deposition, Electrochimica Acta, 3 (1961) 340-366.

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

[96] Mohamed Benaicha, Élaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation physico- chimique et électrique, Thèse de doctorat de l'université Ferhat Abbas de Setif, 2010.

[97] Salima Zidane, Influence des additifs organiques sur la qualité du dépôt lors du nickelage électrolytique, Mémoire de Magister de l'université 8 Mai 1945 de Guelma, 2006.

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

[99] R. E. Camley, J. Barnas, Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling, Physical review letters, 63 (1989) 664-667.

[100] Yves Badé, Revêtements métalliques par voie électrolytique nickelage, Technique de l'ingénieur, M 1610, 2000.

[101] Philippe Piessen, Chromatation, Techniques de l'ingénieur, M 1555, 1989

[102] Linda Achouri, Karima Hamouche, Étude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, Mémoire de master de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, 2017.

[103] Wahib Djouder, Khaled Boufassa, Électrodéposition de l'alliage Zn-Mn en milieu citrate ; application dans le béton armé, Mémoire de Master de l'université Abderrahmane Mira de Béjaïa, 2015.

[104] Hane Tebani, Élaboration et caractérisation d'alliage Ni-Fe par électrodéposition, Mémoire de master de l'université 8 mai 1945 de Guelma, 2019.

[105] G. Tegart, Electrolytic and chemical deposition of metals, Pergamon Press, Oxford, 1972.

[106] L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Tao, Electrodeposited copper oxide films: effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior, Thin Solid Films,515 (2007) 3090-3095.

[107] M.R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi, Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition on disposable pencil graphite electrode, Electrochimica Acta 54 (2009) 1119-1126.

[108] Borkar Tushar, Electrodéposition of Nickel Composite Coatings, Mémoire Master de l'université de Mumbai d'Inde, 2010.

[109] G. A. DiBari, Nickel electroplating applications and trends, Plating & Surface Finishing, 83(1996) 10-14.

[110] H. C. Reetz, Electroplatting the treaties of the beginner and for the most experienced Electroplater», Lindsay publiedition, 1989.

[111] https://www.nmfrc.org/files/pf128901.htm

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

[113] Samia Bouakkaz Métabolites secondaires du figuier Ficus Carica L. Isolement, identification structurale, dosage par HPLC couplée à la spectrométrie de masse et activités biologiques, Thèse de doctorat de l'université 8 mai 1945 de Guelma, 2013.

[114] W. Nowik, HPLC-PDA characterisation of daphne gnidium L. (thymemeacea) dyeing extracts using two different C-18 stationary phases, Separation Science, 2 (2005) 1595-1600.

[115] Mouzdalifa Missaoui, Effet du pH sur la résistance à la corrosion des couches de nickel électrodèposès, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2014.

[116] 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, 2006.

[117] Patrick Benaben, Frédéric Durut, Nickelage électrolytique -Mise en œuvre-, Techniques de l'Ingénieur, M1611, 2003.

[118] G. DiBari, Nickel plating, surface engineering, ASM international. Materials Park, 5 (1994) 201-212.

[119] Jacques Marchal, Electroformage, Techniques de l'ingénieur, BM7590, 2001.

[120] Louis Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique, Technique de l'ingénieur, M1591, 1989.

[121] Patrice Berçot, Dépôt composite par électrolyse, Technique de l'ingénieur, M1622, 2018.

[**122]** Zoubir Faci, Étude de revêtements composites obtenus par électrodéposition, Mémoire de master de l'université Saad Dahleb de Blida, 2014.

[123] Lemya Lahag, Développement de dépôts composites à matrice métallique obtenus par voie électrolytique permettant d'améliorer le comportement à la corrosion, Thèse de doctorat de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2025.

[124] C. G. Fink, J. D. Prince, Codeposition of Copper and Graphite, Transactions of the American Electrochemical Society, 54 (1928) 315-321.

[125] 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.

[126] 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.

[127] C. Buelens, J. P. Celis, J. R. Roos, Electrochemical aspects of the codeposition of gold and copper with inert particules, Applied Electrochemistry, 13 (1983) 541-548.

[128] J.P. Celis, C. Buelens, P.H. Roos, A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix Electrochemical Society, 134 (1987) 1402-1408.

[129] https://krc.cecri.res.in/ro_2002/065-2002.pdf

[130] G. Straffelini, D. Colombo, A. Molinari, Surface durability of electroless Ni-P composite deposits, Wear, 236 (1999) 179-188.

[131] S. S. Tulsi, Electroless nickel-PTFE composite coatings, Transactions of the IMF, 61 (1983) 147-149, 1983.

[132] M. Izzard and J. K. Dennis, Deposition and properties of electroless nickel/graphite coatings, Transactions of the IMF, 65, (1987) 85-89.

[133] J. K. Dennis, S. T. Sheikh, E. C. Silverstone, Electroless Composite Coatings for Wear Resistant Applications, Transactions of the IMF, 59 (1981) 118-122.

[134] https://atp-europe.com/anti-corrosion-coatings/

[135] V. D. Stankovic, M. Gojo, Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semiconductive and conductive particles, Surface and Coatings Technology, 81 (1996) 225-232.

[136] C. Iwakura, N. Furukawa, M. Tanaka, Electrochemical preparation and characterization of Ni/(Ni + RuO_2) composite coatings as an active cathode for hydrogen evolution, Electrochimaca Acta, 37 (1992) 757-758.

[137] https://ferrostexar.com/fr/feuilles-lamin%C3%A9es-%C3%A0-chaud-ou-feuille-noire/

[138] Fatima Zahra Gadi, Etude structurale et les propriétés électriques d'un matériau composite à base PZT-Al_2O_3, Mémoire de master de l'université Mohamed Khider de Biskra, 2015.

[139] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu, Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits, Applied Surface Science, 242 (2005) 326-332.

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

[141] Ahlam Rahmaoui, Roumaissa Guermouche, Tenue à la corrosion et l'effet de pH des revêtements Ni/Al_2O_3 éléctrodéposés sur le substrat en acier, Mémoire de master de l'université Yahia Farés de Médéa, 2024.

[142] Laboratoire pédagogique chimie 1 de l'université Yahia Fares de Médéa.

[143] K. Sieradzki, S. R. Brankovic, N. Dimitrov, Electrochemical defect-mediated thin-film growth, Science, 284 (1999) 138-141.

[144] Alina Maria Anghel, Nouvelles méthodes d'électrodéposition d'un catalyseur employé dans une cellule photovoltaïque électrochimique, Thèse de doctorat de l'université Québec à Montréal, 2009.

[145] http://cristallographie.free.fr/?title=Diffraction_des_rayons_X

[146] A. Bolshakov, G. M. Pharr, Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques, Materials Research, 13 (1998) 1049-1058.

[147] Y. T. Cheng, C. M. Cheng, Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, Applied Physics Letters, 73 (1998) 614-616.

[148] Amir Ben Menacer, Etude de la micro-dureté Vickers des poudres chimiques de Ni –P, Mémoire de magister de l'université Hadj Lakhder de batna, 2012.

[149] A. Bai, C. C. Hu, Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel/cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry, Electrochimica Acta, 47 (2002) 3447-3456.

[150] C. Gheorghies, G. Carac, I. V. Stasi, Preparation and structural characterization of Nickel/Alumina nano-particles composite coatings, Optoelectronics And Advanced Materials, 8 (2006) 1234-1237.

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

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

[153] L. Zhang, Y. Wu, Electrochemical corrosion behavior of electrodeposited Ni-Al_2O_3nanocomposite coatings in NaCl solution, Applied Surface Science, 254 (2008) 6251-6257.

[154] I. Corni, M. P. Ryan, A. R. Boccaccini, Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology, European Ceramic Society, 32 (2012) 2793-2810.

[155] A. Rezgui, F. Saïdi, and A. Mahieddine, Study of the corrosion behavior of Ni-Al_2O_3 composite coatings elaborated by electrodeposition, Surface and Coatings Technology, 471 (2024) 129139.

[156] D. Y. Nikitasari, S. P. Prakoso, T. Sudiro, Effect of Al_2O_3 particle loading on the corrosion resistance of Ni-Al_2O_3 composite coatings in NaCl solution, Materials Today: Proceedings, 72 (2023) 2736-2741.