

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie d'environnement

Titre :
**Etude de l'effet de la densité de courant sur
les dépôts de Nickel élaborés par voie
électrolytique**

Présentée par :

RETIMA Rahima

Devant le jury composé de :

Président : M^{eme} ISMAIL Dalila

Encadreur : Dr. LAIADHI Djemoui

CO-Encadreur : M^r BOUAKKAZ Mohamed

Examineur : M^{eme} DHIAFI Malika

Promotion Juin 2016

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chères : A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à Celui qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire, à Celui qui n'a jamais épargner un effort pour mon bien, Mon cher père .A celle qui est toujours à coté de mon cœur, à celle qui m'appri le vrai Sens de la vie, à celle qui n'a hésité aucun moment à m'encouragé Ma Chère mère .

A mes frères et sœurs :Nacer-edin , Nassim , Abir , Aimen , Dounia

A mes oncles, tantes, cousin et cousines affectueuses reconnaissances.

A mes enseignants de l'école primaire jusqu'à l'université dont les conseils précieux m'ont guidée; qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

A mes antimes : Sara, Meriem, Soumia.

A tous mes amis

À tous ceux qui ont cette pénible tâche de soulager les gens et diminuer leurs souffrances.

REMERCIEMENTS

Premièrement, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.

Je tiens à remercier mon encadreur **Dr. LAIADHI DJEMOUI** 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.

Je tiens à remercier **M^{me} ISMAIL DALILA** d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance

Je témoigne également ma reconnaissance à **M^{me} DHIAFI MALIKA**, d'avoir accepté, d'examiner ce travail.

Et le grand merci à Monsieur **Bouakkaz Mohamed** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continu tout le long de la réalisation de ce mémoire avec beaucoup de patience, ainsi que pour ses conseils judicieux et ses encouragements.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants de la faculté des sciences et de la technologie.

Sommaire :

Dédicace	
Remerciement	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1.Approche théorique sur les dépôts.....	4
I.1.1.Introduction.....	4
I.1.2.les méthodes d'élaboration des dépôts.....	4
I.1.3.Le phénomène de la corrosion.....	6
I.1.3.1.Définition.....	6
I.1.3.2.Processus de corrosion.....	6
I.1.3.2.1.Processus chimique.....	6
I.1.3.2.2.Processus biochimique.....	6
I.1.3.2.3.Processus électrochimique.....	7
I.1.3.4.Différentes formes de corrosion humide.....	7
I.1.3.4.1.Corrosion généralisée ou uniforme.....	7
I.1.3.4.2.Corrosion par piqûre.....	8
I.1.3.4.3.Corrosion galvanique.....	8
I.1.3.4.4.Corrosion sous contrainte.....	9
I.1.3.4.5.Corrosion caverneuse.....	10
I.1.3.4.6.Corrosion inter granulaire.....	10
I.1.3.4.7.Corrosion sélective.....	11
I.1.3.5.Potentiel de corrosion.....	12
I.1.3.6.Vitesse de corrosion.....	12
I.1.3.7.Méthodes d'étude de la corrosion généralisée.....	12
I.1.3.7.1.Méthode de la masse perdue.....	13
I.1.3.7.2.Méthode potentiodynamique.....	14

I.2. Etude des dépôts électrolytique	14
I.2.1.Principe de la technique de l'électrodéposition.....	14
I.2.2.Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques.....	15
I.2.2.1.Transport de Masse.....	16
I.2.2.1.1.Migration.....	16
I.2.2.1.2.Convection.....	17
I.2.2.1.3.Diffusion.....	17
I.2.2.2.Transfert de charge et intégration au réseau cristallin.....	17
I.2.2.2.1.Anciennes théories.....	17
I.2.2.2.2.Théories actuelles.....	17
I.2.3. Loi de Faraday	18

Chapitre II : Etude des dépôts électrolytique du Nickel

II.1.Généralités sur les dépôts électrolytiques du nickel	21
II.2.Caractéristiques du nickel	21
II.2.1.Caractéristiques physico-chimiques du nickel.....	22
II.2.1.1.Propriétés physiques.....	22
II.2.1.2.Propriétés chimiques.....	22
II.3.Electrodéposition du nickel	23
II.3.1.Les avantages et les inconvénients des dépôts à base de nickel.....	23
II.3.1.1.Les avantages.....	23
II.3.1.2.Les inconvénients.....	24
II.3.2.les bains de nickelage électrolytique.....	24
II.3.2.1.Électrolyte au sulfate de nickel.....	25
II.3.2.2.Electrolyte au chlorure de nickel.....	25
II.3.2.3.Electrolyte au sulfamate de nickel.....	26
II.3.2.4.Electrolyse au fluoborate de nickel.....	27
II.3.2.5.Autres électrolytes de nickelage.....	27
II.3.3.Réactions aux électrodes lors du nickelage.....	27
II.3.4.Propriétés et structure des dépôts.....	29
II.4.Facteurs influençant un dépôt électrolytique	29

II.4.1.Nature de l'électrolyte.....	29
II.4.2.Agitation de l'électrolyte.....	29
II.4.3.Conductibilité de l'électrolyte.....	30
II.4.4.Température.....	30
II.4.5.Le pH du bain.....	30
II.4.6.La densité de courant.....	30
II.4.7.Concentration.....	31
II.4.8.Métal de base.....	31
II.5.Technique de caractérisation des dépôts.....	31
II.5.1.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
II.5.2.Microscopie optique.....	32
II.5.3.Diffraction par la rayon X.....	33
II.5.4.Microdurte.....	34
II.5.5.Test de corrosion.....	35

Chapitre III : Matériaux Techniques expérimentales, et caractérisation

III.1.Introduction.....	36
III.2.Le choix du substrat.....	36
III.2.1.Composition du substrat en (%).....	36
III.2.2 Caractéristique mécanique.....	36
III.3.Traitement et préparation de la surface du substrat.....	37
III.3.1 Polissage mécanique.....	37
III.3.2.Dégraissage électrolytique.....	37
III.3.3.Décapage chimique.....	38
III.4.Le choix et la composition du bain.....	38
III.4.1.Bain électrolytique.....	38
III.4.2.Choix du bain.....	39
III.4.3.Préparation des bains.....	39
III.5 Dispositif de travail.....	40
III.6.Caractérisation des dépôts.....	42
III.6.1.Mesure de l'épaisseur.....	42
III.6.2.Analyse par Microscopie optique (MO)	42

III.6.3.La diffraction rayon X DRX	43
III.6.4.Méthode de la masse perdue.....	43
III.6.5.Méthode de la masse perdue.....	43
III.6.6.Le rendement du courant cathodique de l'électrodéposition.....	44

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV.1.L'analyse par diffraction des Rayons X.....	47
IV.2.Le rendement du courant cathodique.....	50
IV.3.Calcul de l'épaisseur des dépôts.....	52
IV.4.Le test de corrosion (méthode de la masse perdue).....	54
IV.5.La microdureté Vickers (HV).....	54
IV.6.La Microscopie optique.....	55
Conclusion générale.....	61

Références bibliographiques

Résumé

Liste des figures

Chapitre I :

Fig. I.1 : Corrosion uniforme

Fig. I.2: Corrosion par piqure

Fig. I.3: Exemple de Corrosion galvanique

Fig. I.4: Corrosion sous contrainte

Fig. I.5 : Corrosion caverneuse

Fig. I.6 : Corrosion intergranulaire

Fig. I.7 : corrosion sélective

Fig. I.8 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

Fig. I.9 : Interface métal- solution

Chapitre II :

Fig. II.1 : Premier dispositif d'électrodéposition

Fig. II.2 : Réactions aux électrodes lors du nickelage

Fig. II.3 : Microscope électronique à balayage (MEB)

Fig. II.4 : Microscope optique.

Fig. II.5 : Système de diffraction par rayon

Fig. II.6 : Microduremètre

Chapitre III :

Fig.III.1 : schéma de papier abrasif

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

Fig. III.3 : Schéma de montage de dégraissage électrolytique

Fig. III.4 : Schéma de montage de décapage chimique

Fig. III.5 : Schéma de montage d'électrodéposition

Fig. III.6 : principe de diffraction des plans cristallins.

Chapitre IV :

Fig. IV.1 : les diffractogrammes DRX des dépôts élaborés à différentes densités de courant

Fig. IV.2 : superposition des diffractogrammes DRX des différents dépôts pour chaque densité de courant.

Fig. IV.3 : effet de la densité de courant sur le rendement du courant cathodique

Fig. IV.4 : effet de la densité de courant sur l'épaisseur des dépôts de nickel

Fig. IV.5 : Evolution du taux de corrosion en fonction de la densité de courant

Fig. IV.6 : Variation de la microdureté HV

Fig. IV.7 : images microscopie optique des différents dépôts de nickel élaborés à divers densités de courant

Liste des tableaux

Chapitre II :

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel

Tableau II.2 : Composition des électrolytes au sulfate de nickel

Tableau II.3 : Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes chlorure de nickel.

Tableau II.4 : Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes sulfamate de nickel

Tableau II.5 : Composition et caractéristiques de fonctionnement de l'électrolyte au fluoborate de nickel.

Chapitre III :

Tableau III.1 : composition chimique du substrat

Tableau III.2 : caractéristiques mécaniques du substrat

Tableau III.3: Bain "B0" Nickel pur

Tableau III.4: Bain "B1" Nickel + 10 g/l (TiO₂)

Tableau III.5: Bain "C0": Nickel pur

Tableau III.6 : Bain "C1": Nickel+ 10g/l (TiO₂)

Tableau III.7 : Nomenclature des dépôts

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'acier est l'un des matériaux largement utilisé dans les divers domaines de la vie quotidienne, ces caractéristiques mécaniques et physico-chimiques l'ont permis d'emporter cette place de leader, mais, malheureusement, vu sa grande réactivité avec le milieu extérieur, il se détériore rapidement par l'effet de la corrosion du milieu s'il n'est pas protégé. Son utilisation est surtout due à des raisons économiques.

Les méthodes utilisées pour la protection de l'acier contre la corrosion sont multiples, on peut citer les méthodes électrochimiques telles que la protection cathodique ou anodique dans certains cas et les méthodes de protection par revêtements, Ces dernières peuvent être organiques comme les revêtements de peintures et de résines, ou minérales comme les revêtements métalliques. Il existe plusieurs procédés d'application des revêtements métalliques ; le procédé électrochimique comporte deux types, à savoir les dépôts chimiques et les dépôts par électrolytiques.

Les dépôts nickel / particules solides sont largement utilisés dans l'industrie comme revêtements anti-usure ou comme dépôt résistant à l'oxydation et aux hautes températures.

L'électrodéposition du nickel est semblable à d'autres procédés d'électrodéposition qui emploient des anodes en métal solubles et une électrode de travail(cathode); ou on fait circuler courant continu entre deux électrodes immergées dans une solution conductrice, aqueuse de sels de nickel. L'écoulement de courant provoque la dissolution de l'anode et le recouvrement de la cathode par du nickel.

Notre travail consiste à l'étude de l'effet de la densité du courant sur les dépôts de nickel pur et renforcés par des particules solides en TiO_2 , élaborés par voie électrolytique sur des substrats en acier à usage courant type A60-2, d'un part et de faire une étude comparative, par le remplacement de l'acide borique ; malheureusement polluant, par les citrates qui jouent le même rôle, en préservant l'environnement.

La caractérisation des dépôts obtenus a été étudiée par : diffraction des rayons X, la morphologie par microscope optique, résistance à la corrosion ainsi que d'autres facteurs déterminants.

Ce travail est subdivisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique concernant les méthodes d'élaboration des dépôts, et les phénomènes de corrosion.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des dépôts électrolytiques du nickel et les différentes techniques d'étude et de caractérisation des dépôts.

Le troisième chapitre présente les protocoles de travail et les différents matériaux utilisés dans ce travail.

Le quatrième chapitre exposera les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

En récapitulant par les points importants et les perspectives de cette étude et qui sont soulignés en conclusion.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1 Approche théorique sur les dépôts

I.1.1 Introduction

À fin d'apporté des modifications sur les caractéristiques des matériaux, pour satisfaire des besoins en matière de qualité, sur le plan physique (dureté, résistance à la température à l'érosion ou à l'abrasion, propriétés magnétiques, électriques ou optiques), ou sur le plan chimique (résistance à la corrosion...etc.), on procède à des techniques spécifiques, pour la conception des dépôts, ces produits sont appelés aussi revêtements métalliques ou couches minces à cause de la couche superficielle reproduite sur le substrat.

Les dépôts sont obtenus par diverses méthodes ;

I.1.2 les méthodes d'élaboration des dépôts

Les méthodes les plus usuelles dans l'élaboration des dépôts peuvent être appliquées de plusieurs façons selon l'épaisseur voulue et les caractéristiques du support et la complexité de sa forme ;

a- Dépôt par Immersion

Le métal à revêtir est plongé dans un bain de métal protecteur fondu. La couche formée est complexe car des phénomènes de diffusion interviennent. Cette méthode est utilisée en particulier pour le dépôt de zinc (galvanisation) ou d'étain (étamage) [1].

b- Dépôt par pistolet

Les dépôts au pistolet se font sur différents substrats métalliques. Le principe de ces dépôts est la projection à grande vitesse du métal protecteur après son passage à travers une source de chaleur qui le transforme d'une forme solide poudreuse ou en fils en une forme fondue. Les dépôts obtenus ont un aspect granuleux [2].

c-Métallisation sous vide

Il s'agit d'un revêtement obtenu par vaporisation sous vide d'un métal porté à haut température par chauffage électrique d'un support. Le gaz métallique se trouve projeté sur le substrat sans être freiné par les phénomènes de diffusion, et sans risque d'oxydation. La couche obtenue est ainsi très pure et très régulière. Cette technique est utilisée en optique en électronique, exemple la déposition de l'aluminium sur l'acier.

d-Dépôt en phase vapeur

Les dépôts en phase vapeur font partie de la catégorie dite de revêtement par voie sèche, la pièce à revêtir est portée à une température légèrement supérieure à celle qui correspond à la décomposition ou à la réduction du composé métallique gazeux.

Le dépôt est effectué sous pression réduite du composé. Son épaisseur peut être très grande, plusieurs dixièmes de mm. Cette méthode est utilisée en anticorrosion pour la protection des pièces de forme complexe.

Deux catégories principales sont à distinguer au sein des dépôts en phase vapeur :

- la CVD (chemical vapor deposition) ou dépôt chimique en phase vapeur
- et la PVD (physical vapor deposition) ou dépôt physique en phase vapeur.

e-Dépôts par réduction chimique

Les revêtements métalliques, homogènes en épaisseur, sont obtenus sur des pièces de formes diverses, sans source de courant extérieur et grâce à l'ionisation du métal qui sert de substrat (dépôt par déplacement) ou l'oxydation d'une espèce en solution (dépôt chimique auto catalytique) [1].

f-Dépôt par déplacement

Les épaisseurs déposées sont faibles (< 0,2 mm) et seuls les revêtements sur des substrats moins nobles sont possibles. Cette technique est utilisée dans certaines gammes opératoires de traitement de surface (nickelage avant émaillage de l'acier, zingage ou étamage de l'aluminium avant dépôt électrolytique) [1].

g-Dépôt auto catalytique

Très utilisé pour les couches de nickel, l'agent réducteur est soit de l'hypophosphite, soit un dérivé du bore (borohydrure ou amine-borane).

Le dépôt est en fait un alliage Ni-P (7 à 12 % de P) ou Ni-B (1 à 6 % de B). Un traitement thermique permet d'augmenter la dureté du revêtement. Après activation de la surface par un catalyseur puissant (palladium), on peut réaliser des dépôts chimiques sur supports isolants (cuivrage des matières plastiques) [1].

h-Dépôts électrolytiques

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.

I.1.3 Le phénomène de la corrosion

I.1.3.1 Définition

La corrosion est définie comme étant la dégradation du matériau ou de ses propriétés par interaction chimique avec son environnement. Une autre définition considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux à leurs états initiaux de minerais.

Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quant elle apparaît dans les environnements gazeux, elle est dite humide, lorsqu'elle ait lieu dans les électrolytes liquides [3,4].

La corrosion entraîne des risques de sécurité, et des pertes astronomiques, environ 5 tonnes d'acier par seconde dans le monde [5].

I.1.3.2 Processus de corrosion

Les phénomènes de la corrosion sont régis par des réactions hétérogènes ayant lieu à la surface de séparation métal-milieu ambiant. D'après leurs caractères physico chimiques, les processus de corrosion peuvent être chimiques, biochimiques ou électrochimique [6].

I.1.3.2.1 Processus chimique

Un tel processus se fait principalement sans échange d'électrons. Mais le plus souvent, les réactions chimiques font intervenir des échanges d'électrons. De ce fait, il est très difficile de distinguer une corrosion chimique d'une corrosion électrochimique.

Cependant, les spécialistes considèrent certains cas de corrosion tels que l'attaque d'un métal par des solutions aqueuses est aussi considérée comme corrosion chimique [7].

I.1.3.2.2 Processus biochimique

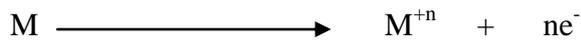
Il est généralement spécifique les matériaux entrés tels que les canalisations. Il se résume dans l'attaque de telles structures par certains types de bactéries. Ces dernières utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour leurs transformations métaboliques où secrètent des produits chimiques, de nature agressive et qui attaquent les zones du voisinage [8].

I.1.3.2.3 Processus électrochimique

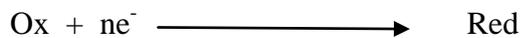
La corrosion d'un matériau métallique entraîne le passage partiel ou total de celui-ci sous forme d'ions. Deux réactions distinctes interviennent alors sur le métal qui constitue ainsi l'électrode avec des sites anodiques et des sites cathodiques [9].

Les équilibres électrochimiques à l'interface métal/solution où se produisent les transferts d'électrons sont :

la réaction anodique ou réaction d'oxydation :



Et la réaction cathodique ou réaction de réduction :



Ces réactions d'oxydoréduction engendrent un courant anodique d'intensité I_a correspondant à l'oxydation du métal et un courant cathodique, d'intensité I_c correspondant à la réduction de l'espèce en solution. À l'équilibre, ces deux intensités de courant sont égales en valeur absolue ($I_a = I_c$), il s'agit de la corrosion naturelle [6].

I.1.3.4 Différentes formes de corrosion humide

L'aspect du métal et le mode d'action du milieu déterminant les types et les formes de corrosion. On peut alors distinguer les types de corrosion suivant :

I.1.3.4.1 Corrosion généralisée ou uniforme

C'est une forme de corrosion la plus connue, dont laquelle la perte de métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu. Elle peut se produire sur une surface « nue » et l'on parle alors de surface active ou de métal actif. Alors la dégradation peut être rapide [9]. Fig. I.1



Fig. I.1 : Corrosion uniforme

I.1.3.4.2 Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres, (en anglais pitting corrosion) c'est une attaque très localisée du matériau résultant de conditions locales spécifique. À cet endroit se crée ainsi une anode et le reste de la surface fait office de cathode, c'est une catégorie dangereuse et difficile à détecter. Elle s'initie généralement par piqûres superficielles, qui se propagent à l'intérieure de la masse où la dissolution devient très rapide, se que fragilise le matériau. Les revêtements cathodiques sont siège de se type de corrosion. (Fig. I.2).



Fig. I.2: Corrosion par piqure

I.1.3.4.3 Corrosion galvanique

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente exposés au même milieu conducteur appelé électrolyte. Cette situation est appelée couplage galvanique. La corrosion galvanique fonctionne comme une pile qui est constituée de deux électrodes plongeant dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide.

Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons. Cas d'une pile constituée du couple zinc-cuivre [10].

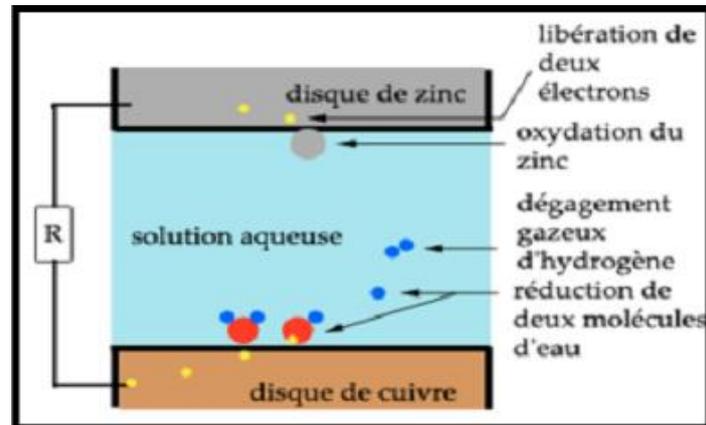


Fig.I.3 : Exemple de Corrosion galvanique

Cas d'une pile constituée du couple zinc-cuivre [10].

I.1.3.4.4 Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

La corrosion sous contrainte est caractérisée par un temps d'incubation. Plus la contrainte est élevée, plus de temps d'incubation est court. Les fissures s'amorcent ensuite et se propagent alors d'une façon relativement rapide. Fig I.4

Les fissures sont initiées par des défauts de surface, elles peuvent être inter granulaires ou transe granulaires, simples ou branchées suivant l'environnement et la structure du métal. Leur propagation est perpendiculaire à la direction de la contrainte. La corrosion sous contrainte est influencée par certains facteurs métallurgiques [11].

- composition du métal
- orientation des grains
- composition et répartition des précipités
- dislocations, traitement thermique

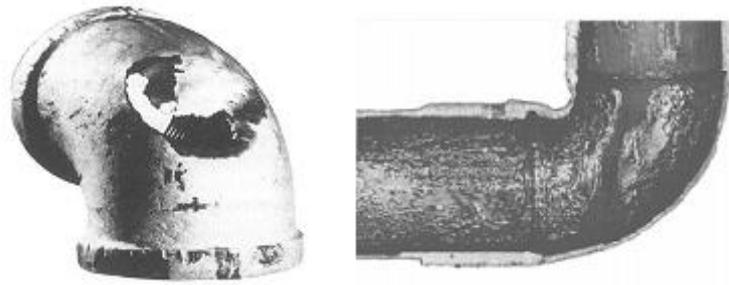


Fig. I.4: Corrosion sous contrainte

I.1.3.4.5 Corrosion caverneuse

En général, la corrosion caverneuse résulte de l'hétérogénéité des propriétés physiques ou chimiques du milieu corrosif, ce qui conduit à la formation d'une couple et par conséquent à la formation d'une pile : le cas le plus fréquent de ce type est celui de la corrosion par aération différentielle [12]. Fig. I.5

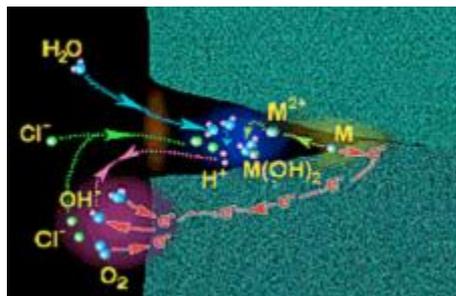


Fig. I.5 : Corrosion caverneuse

I.1.3.4.6 Corrosion inter granulaire

C'est une attaque chimique ou électrochimique sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique, ou à la présence d'impuretés [3].

Cette forme de corrosion dépend de la nature de la distribution des précipités intercrystalines, mais aussi de l'environnement capable de modifier considérablement la cinétique du processus [9].

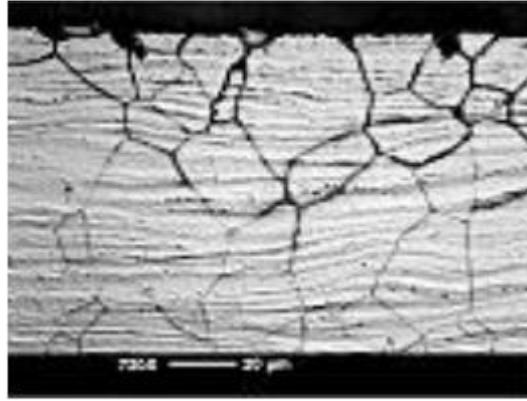


Fig. I.6 : Corrosion intergranulaire

I.1.3.4.7 Corrosion sélective

Avec certains alliages exposés à des ambiances agressives, un des constituants peut subir une attaque préférentielle. L'attaque peut être localisée et conduite à des perforations, ou répartie uniformément et aboutit à une chute des caractéristiques mécaniques. Dans le second cas les dégradations peuvent échapper à l'observation visuelle, la pièce conservant sa forme et son état de surface initial.

Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés :

- délignification des laitons, corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre). le laiton prend la teinte rouge du cuivre.
- Graphitisation des fontes : corrosion du fer, le graphite n'étant pas attaqué. Avec les fontes à graphite lamellaire, l'attaque progresse en profondeur sans dégradation visible à l'œil nu [10].



Fig. I.7 : corrosion sélective

I.1.3.5 Potentiel de corrosion

C'est le potentiel mixte pris par un métal plongeant dans un électrolyte qui est le milieu corrosif. C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur par la loi de Butler-Volmer ou sous certaines conditions par la loi de Tafel appliquée au système métal – électrolyte [10].

I.1.3.6 Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard. Elle renvoie à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. La formule de la vitesse de corrosion est :

$$V_c = \frac{KM}{ST\rho} \dots\dots\dots (I.1)$$

Où M est la perte de masse, et K est une constante.

La vitesse s'exprime en millimètres par an (mm/an), M en milligrammes, ρ en grammes par centimètre cube, S en centimètre carrée, t en heure, et $K = 87,6$. Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0.50 mm/an est acceptable.

Lorsqu'un courant électrique est associé à des réactions électrochimiques de corrosion, la vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de cet courant ou plus précisément, de la densité de courant électrique (J), c'est-à-dire, le courant par unité de surface corrodée. La vitesse de corrosion V_c , en mol /dm², se calcule au moyen de l'équation suivante :

$$V_c = \frac{J}{nF} \dots\dots\dots (I.2)$$

Où n est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal et F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) [10].

I.1.3.7 Méthodes d'étude de la corrosion généralisée

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, la vitesse de corrosion générale peut s'exprimer en termes d'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps. Plusieurs techniques expérimentales permettent d'accéder à ce paramètre : les mesures gravimétriques, les mesures de résistance de polarisation, et la méthode d'impédance électrochimique.

Il y'a deux type d'essais servent à déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide **Les essais par immersion** : dans un tel essai, on mesure la perte de poids des échantillons après un temps d'exposition défini (la méthode de masse perdue).

Les essais par électrochimie: dans les cas contrôlés par des réactions de transfert de charges (Méthode potentiodynamique). On distingue deux techniques expérimentales [13]:

- L'extrapolation des droites de Tafel,
- la mesure de la résistance de polarisation.

I.1.3.7.1 Méthode de la masse perdue

La pesée avant et après immersion prolongée dans un milieu corrosif devait donner une indication sur le degré de corrosion. A priori, c'est une méthode simple, elle donne des informations très rapides à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes, cependant elle est limitée [14].

Ce type de mesure simple consiste à suivre au cours du temps la variation de masse d'échantillons exposés au milieu considéré. En général, cette variation de masse est mesurée sur chaque échantillon après desquamation des oxydes adhérents ce qui, chaque examen étant destructif, nécessite un grand nombre d'échantillons. On trace ainsi la courbe "variation de masse - temps" que l'on convertit en épaisseur corrodée en fonction du temps. Les valeurs obtenues sont globales et cette méthode ne donne pas la vitesse de corrosion instantanée.

La formule suivante exprime le taux de corrosion [14] :

$$\text{Taux} = \frac{\Delta m}{S.T} \cdot 365 \dots\dots\dots (\text{I.3})$$

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

$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots\dots\dots (\text{I.4})$$

m₁: masse de l'échantillon avant le test en (g),

m₂ : masse de l'échantillon après le test en (g),

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

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

La vitesse des réactions d'électrode dépend du potentiel .par ailleurs, elle varie linéairement avec la densité de courant selon la loi de faraday [13] :

Où :

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

n : nombre d'électrons transférés pendant la réaction.

F : nombre de faraday 96500 C/mol.

Δm : Perte de masse en (g).

M : masse moléculaire en (g/mol).

t : temps en secondes.

I.1.3.7.2 Méthode potentiodynamique

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

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat différents potentiels entre l'électrode de travail (à étudier) et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode. un potentiostat est une source de courant, qui, au moyen d'un amplificateur, maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égale à la valeur désirée par l'opérateur[13].

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

$$i = I/A \dots\dots\dots (I.5)$$

I.2 Etude des dépôts électrolytique

I.2.1 Principe de la technique de l'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 (I.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 [15].

L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique [16].

Cette technique a pour but d'apporter une propriété superficielle particulière qui peut être un aspect une protection contre la corrosion, ou d'une façon générale, des propriétés physiques ou mécaniques différentes de celles du substrat (dureté, frottement, conductivité, adhérence de produits organiques, couches barrière...) [17].

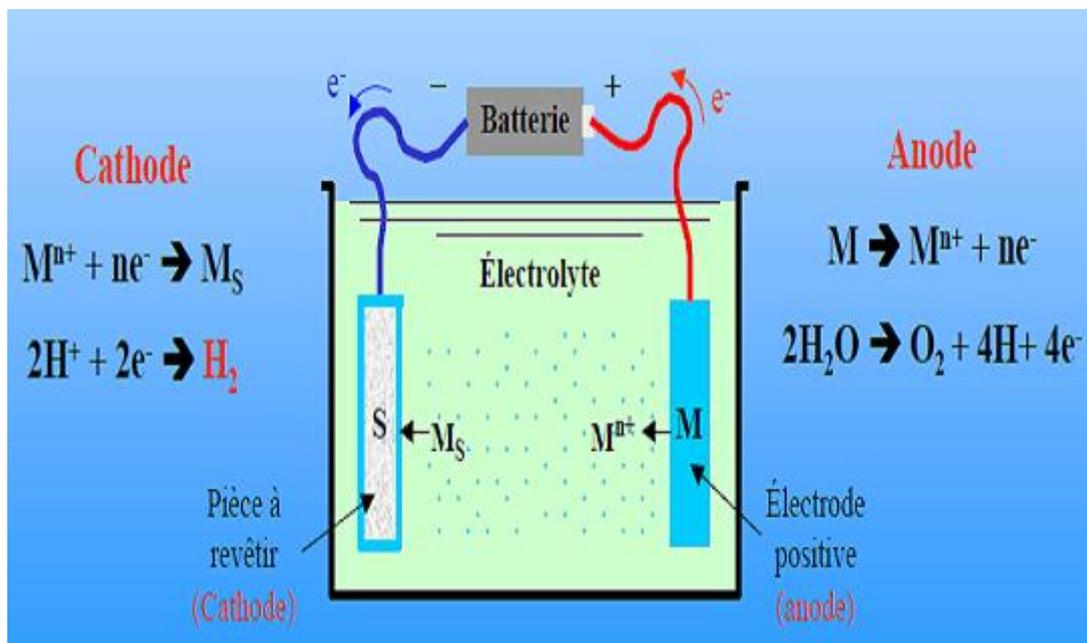


Figure I.8 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

I.2.2 Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques

Le dépôt électrolytique est engendré par deux mécanismes difficilement dissociables et encore mal connus: d'un part l'apport de l'ion hydraté, du sein de la solution jusqu'à l'électrode ; et d'autre part, le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin.

L'interface métal-solution par laquelle l'ion métallique passe à l'état cristallin est constituée généralement par ce qui est appelé la couche de « HELMHOLTZ », elle-même constituée par trois sous couches. [18] Fig. (II.1).

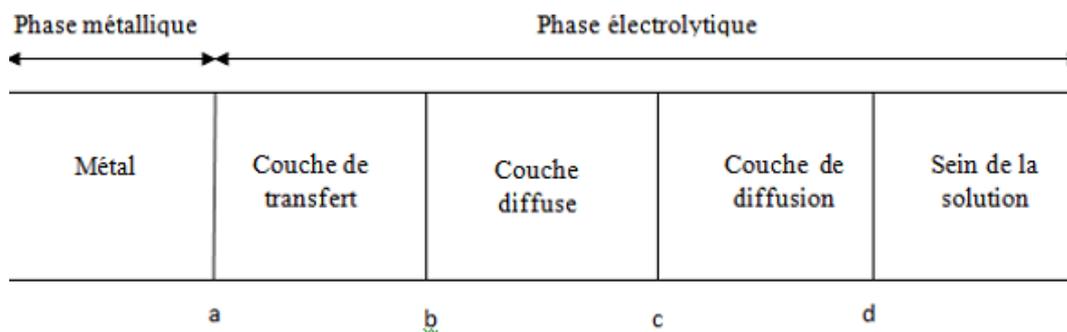


Fig. I.9 : Interface métal- solution

- **Couche de transfert** : c'est la zone relative à la surface de l'électrode, et spécifique aux échange électrochimiques ; c'est aussi une couche d'adsorption.
- **Couche diffuse** : c'est la portion de la solution électrolytique dans laquelle, à courant nul, il existe en tous point une densité de charge et des gradients de potentiel électrique et de potentiel chimique.
- **Couche de diffusion** : c'est la partie de la solution électrolytique dans laquelle, en présence de courant, la composition est différente de celle de la couche diffuse. en plus, les gradients des potentiels électriques et chimiques sont légèrement plus faibles que la couche intermédiaire, et la densité de charge est pratiquement négligeable ou nulle.

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue [19] :

- L'apport de l'ion hydraté, du sein de la solution jusqu'à l'électrode,
- Le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin.

Ces deux mécanismes difficilement dissociables interviennent lorsque l'ion hydraté se trouve dans la zone ac, au niveau de l'électrode.

I.2.2.1 Transport de Masse

Le transport de masse peut se faire suivant trois modes: migration, convection et diffusion ;

I.2.2.1.1 Migration

Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes placées à une distance bien définie, chaque ion est soumise à un champ électrique, 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.

I.2.2.1.2 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.

I.2.2.1.3 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 électroactive est consommée au fur et à mesure, il en résulte une limitation de l'intensité.

I.2.2.2 Transfert de charge et intégration au réseau cristallin

I.2.2.2.1 Anciennes théories

Dans les travaux antérieurs, on considérait lors d'un processus de décharge les étapes suivantes [20] :

- Déshydratation de l'ion ou perte des molécules d'eau de solvation. Neutralisation de l'espèce ionique par saut d'un ou plusieurs électrons du métal suivant la réaction :

$$M^{+n} + ne \longrightarrow M$$

- Fixation de l'atome sur un centre actif et réunion d'un certain nombre de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation sans aucune structure et finalement, à partir de ces germes, élaboration de l'édifice cristallin. La formation cristalline d'un dépôt cathodique est le résultat de deux phénomènes:

- Formation de germes ;
- Grossissement cristallin de ces germes.

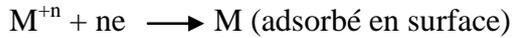
Si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de production, le dépôt se fait sous forme de gros cristaux. Dans le cas contraire, il est constitué par une agglomération de petits cristaux.

I.2.2.2.2 Théories actuelles

Les théories actuelles sur la formation des dépôts infirment le processus dit de neutralisation. Il a en effet été remarqué que le centre de l'ion positif se trouve, lors de cette

réaction, situé à plusieurs angströms du réseau cristallin. Au cours du transfert de charge, il ne se formerait pas d'atomes à proprement parler [21].

En fait, on schématise le mécanisme de transfert de charges à l'interface électrode-solution suivant :



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

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

I.2.3 Loi de Faraday

Michael Faraday a montré dans ses travaux classiques que la quantité de métal déposée à la cathode et la quantité dissoute à l'anode sont proportionnelles à la quantité d'électricité mis en jeu, et le temps de l'électrodeposition.

Faraday relie également la quantité du métal déposés ou dissous à son poids atomique et aux nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique.

Le nombre d'électrons impliqués est désigné la nombre de valence du métal. Le poids atomique divisé par la valence est dénommé l'équivalent chimique ou poids équivalent du métal. [22]

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \dots \dots \dots \text{(I.6)}$$

Avec $m = \rho \cdot s \cdot e$.

ρ (**g/cm³**) : masse volumique.

s (**cm²**) : surface du substrat.

e (**cm**) : épaisseur du revêtement.

F : constante de Faraday (96500 C/mole).

n : valence du métal.

I (**A**) : courant d'électrolyse.

t (**s**) : temps d'électrolyse.

M : masse molaire.

Alors, l'épaisseur (e) du dépôt donnée par la formule suivante [23] :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{S} \cdot t \dots\dots\dots(\mathbf{I.7})$$

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

Chapitre II :

**Etude des dépôts
électrolytique du Nickel**

II.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 [24].

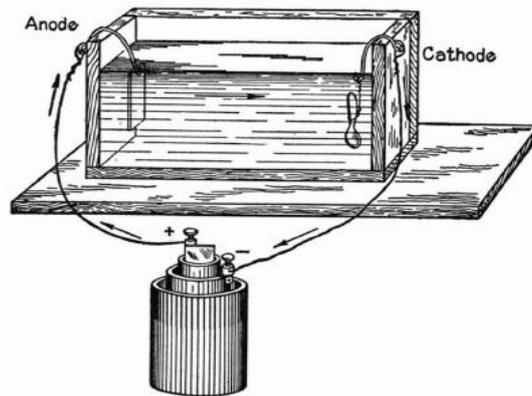


Fig.II.1 : Premier dispositif d'électrodéposition [25].

L'utilisation commerciale de la solution développée par BOTTGER avait marqué une période de plus de 70 ans, toutefois, et il est reconnu pour être l'auteur du placage de nickel [26].

WATTS [27] 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.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 [28].

II. 2.1 Caractéristiques physico-chimiques du nickel

II.2.1.1 Propriétés physiques

Le nickel s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux: fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse, etc., mais par voie électrolytique, le nombre de métaux d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints: cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain.

Ses principales constantes physiques utiles sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel [19]

Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel	
Symbole	Ni
Masse atomique (g/l)	58.71
Masse volumique (g/cm ³)	8.907
Densité	8.8
Température de fusion (°C)	1453
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	-6
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	12.8 x 10 à 20 °C 7.2 à 20 °C
Résistance à la rupture Rm(MPa)	Supérieure ou
Limite d'élasticité Re(MPa)	égale à 350

II.2.1.2 Propriétés chimiques

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation +2. Il peut se présenter au degré +3 et très exceptionnellement au degré +4. Au degré d'oxydation 2, le nickel donne de manière générale des composés verts, de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau).

Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni^{+2} correspondant à la réaction $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^-$ est égal à $-0,25/\text{ESH}$ (électrode Standard à Hydrogène).

Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont, en l'absence d'oxydant, une action très limitée sur le nickel. L'acide nitrique fumant passive le nickel, tandis que les solutions plus diluées nitriques ou phosphoriques provoquent une attaque qui, pour l'acide nitrique, peut être accentuée par la présence d'acide fluorhydrique ou d'eau oxygénée. Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700 °C, à l'ammoniaque (jusqu'à 400 °C).

L'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (vert clair) présente un produit de solubilité à 20°C d'environ 10-16 : il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$ [28].

II.3 Electrodeposition du Nickel

Électrodeposition 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.

II.3.1 Les avantages et les inconvénients des dépôts à base de nickel

II.3.1.1 Les avantages :

- Résistance relativement bonne à l'usure, et qui peut en outre être augmenté par un apport en particules solides (à savoir avec des inclusions de à phase dispersée), ou par dépôt d'alliage au-dessus d'une couche mince d'un métal ou un alliage plus dur.
- Dureté relativement élevée; le nickel électrodéposé est plus dur que celui en phase métallique.
- Bonne ductilité, surtout lorsqu'il est déposé à partir de solutions de sulfamate; de tels dépôts peuvent être pratique et facilement polis avec une surfaces lisses avec une réflectance généralement élevée.

- Les dépôts de nickel sont largement utilisés comme une couche barrière pour empêcher la diffusion de la matière du substrat (exemple l'or) et vice versa.
- Conductivité électrique relativement bonne et une résistance de contact. En raison de ces propriétés le nickel est utilisé pour améliorer la conductance des surfaces. Le nickel peut être avec succès utilisé pour revêtir des surfaces de contact à des charges électriques modérées fonctionnant à des températures jusqu'à 200 ° C.
- Une haute résistance à la corrosion, dans des environnements conventionnels, acides et alcalins [29].
- Les dépôts de nickel facilitent la soudabilité des métaux d'apport comme l'étain, et renforcent les points de soudure, en plus le nickel ne diffuse pas à travers les matériaux lors du soudage.

II.3.1.2 Les inconvénients :

- Le phénomène d'hydrogénation parvient à fragiliser le métal de base lors de l'électrodéposition du Nickel.
- Instabilité dans les milieux sulfureux, ammoniacal et dans les atmosphères chlorurées humides.
- La qualité des dépôts de nickel est très sensible aux impuretés dans l'électrolyte.
- Ne peut pas assurer une protection sacrificielle contre la corrosion, d'où une petite discontinuité dans le revêtement peut induire une corrosion par piqûres de l'acier.
- Son caractère magnétique limite son application sur d'autres matériaux non magnétiques.

II.3.2 les bains de nickelage électrolytique

Les dépôts de nickel s'effectuent généralement à partir de solutions de sels suivant l'application envisagée, ces sels peuvent être de sulfate, de chlorure, de sulfamate de nickel ou autres [30]. Le nickel est présent dans l'électrolyte sous forme ionique et sa teneur détermine les densités de courant maximales admissibles.

Sa concentration se maintient par dissolution anodique et par addition des sels de nickel. Le sulfate de nickel est le sel le plus utilisé. Le chlorure de nickel fournit des ions chlorure qui assurent une bonne dissolution de l'anode et augmentent la conductivité de l'électrolyte ; entre autres l'acide borique, qui joue le rôle de tampon, et limite le dégagement d'hydrogène à la cathode, il contribue aussi à l'amélioration de la brillance et de la ductilité des dépôts [19].

II.3.2.1 Électrolyte au sulfate de nickel

Cette électrolyte a servi et sert encore de base à la plupart des bains industriels modernes semi brillants et brillants, il s'appelle bain de Watts et couvre une gamme de concentration variant selon le Tableau (II.2)

Tableau II.2 : Composition des électrolytes au sulfate de nickel [12]

Constituants	Gamme de teneur	Teneur moyenne
Sulfate de Nickel NiSO ₄ .6H ₂ O.....(g/l)	150 à 400	260
Chlorure de Nickel NiCl ₂ .6H ₂ O.....(g/l) Ou équivalent en Na Cl	20 à 80 10 à 40	40 30
Acide borique H ₃ BO ₃ (g/l)	15 à 60	40
. pH.....	3 à 5	4
. Température..... (°C)	35 à 65	50
. Densité de courant(A/dm ²)	2 à 10	4

II.3.2.2 Electrolyte au chlorure de nickel

L'amélioration de la conductivité, du pouvoir de répartition et des rendements apportés par les ions chlorures sont caractéristiques de ce type d'électrolyte. si les dépôts réalisés avec de tel électrolyte sont avantageux du fait du gain de vitesse de dépôt et de sa meilleure répartition, en revanche, le surcoute et l'agressivité de l'électrolyte rajoutés à la relative fragilité des dépôts seront des éléments à prendre en considération [30].

Tableau II.3 : Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes chlorure de nickel.

Constituants et paramètres du bain	Chlorure / Sulfate	Chlorure	Chlorure/Acétate
Chlorure de nickel NiCl ₂ ,	200	300	135
Sulfate de nickel NiSO ₄ · 6H ₂ O [g/l]	80 à 100	
Acétate de nickel Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ , 4H ₂ O. [g/l]		105
Acide borique H ₃ BO ₃ [g/l]	40	30
PH	3 à 3.5	2.0	4.5 à 4.9
Température (°C)	60	60	30 à 50
Densité de courant [A/dm ²]	2 à 10	2.5	2 à 10

II.3.2.3 Electrolyte au sulfamate de nickel

Les bains au sulfamate se développent assez lentement surtout à cause de leur prix assez élevé. Les avantages de ces bains sont assez nombreux, particulièrement leur grande vitesse de déposition et leur pouvoir couvrant [31].

Tableau II.4 : Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes sulfamate de nickel

Constituants et paramètres du bain	Sans chlorure	Au chlorure
Sulfamate de nickel Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ , 4H ₂ O [g/l]	450	270 à 330
Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O	15
[] Acide borique H ₃ BO ₃ [g/l]	30	30 à 45
PH	3 à 5	3.5 à 4.2
Température (°C)	40 à 60	25 à 70
Densité de courant [A/dm ²]	15 à 32	2 à 15
Agitation	Indispensable	

II.3.2.4 Electrolyse au fluoborate de nickel

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

Le fluoborate de nickel $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ sert de base à quelques bains de nickelage tableau II.5, mais son développement reste limité par son coût et le caractère très corrosif de l'électrolyte. Son pouvoir tampon est intrinsèquement très élevé, à quoi s'ajoutent une haute conductivité et une bonne dissolution anodique [28].

Tableau II.5 : Composition et caractéristiques de fonctionnement de l'électrolyte au fluoborate de nickel.

Constituants et paramètres du bain	Teneur
Fluoborate de nickel $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ [g/l]	300 à 450
(soit nickel Ni^{++}) [g/l]	75 à 115
Chlorure de nickel éventuellement $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [g/l]	5 à 15
Acide borique H_3BO_3 [g/l]	22 à 40
Acide fluoborique HBF_4 [g/l]	5 à 40
pH	2,0 à 3,5
Température °C	40 à 80
Densité de courant cathodique (A/dm^2)	3 à 11 40 au maximum

II.3.2.5 Autres électrolytes de nickelage

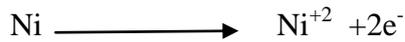
Certaines formulations ont été développées pour répondre à des applications particulières, mais les fonctions des constituants de base (sulfate de nickel et acide borique) restent les mêmes [32].

II.3.3 Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni^{+2} puisqu'entièrement dissociés [33].

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

Dissolution de nickel à l'anode :



Dépôt de nickel à la cathode :



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

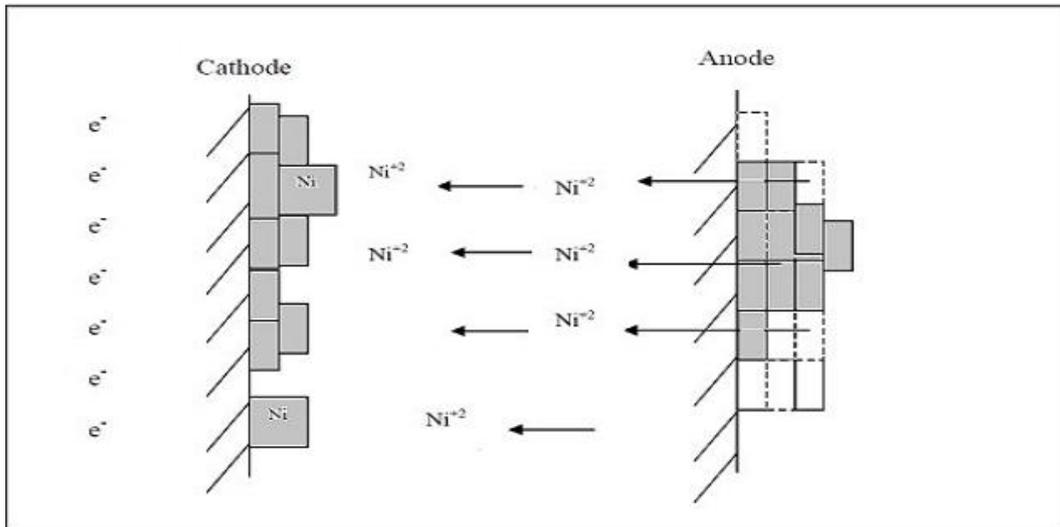


Fig. II.2 : Réactions aux électrodes lors du nickelage

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 [14].

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 [34].

II.3.4 Propriétés et structure des dépôts

Ces caractéristiques dépendent de très nombreux paramètres, composition d'électrolyte, présence d'additifs spécifiques ou d'impuretés, conditions d'électrolyte (agitation, et parfois post traitement : thermique, usinage, autres dépôts.). La qualité et la stabilité d'un bain de dépôt chimique ne peuvent être obtenues que par un ajustage précis d'un certain nombre de paramètres [35].

II.4 Facteurs influençant un dépôt électrolytique

La variation des facteurs d'électrolyse influe sur la qualité du dépôt relatif [36]. Il est établi que la structure métallique du revêtement dépende de la densité de courant appliquée, les caractéristiques du dépôt dépendent aussi de l'agitation et de la composition de l'électrolyte, L'action est similaire à celle de la température et de l'ajout des éléments d'additions tels que les adjuvants organiques, les brillanters, les agents nivelant, les mouillants... etc.

II.4.1 Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [36].

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus avec les sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, le 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.

Les dépôts de fer obtenus à partir d'une solution chlorhydrique sont plus grossiers que ceux obtenus à partir d'une solution sulfurique.

II.4.2 Agitation de l'électrolyte

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion.

L'agitation provoque le départ des bulles de gaz qui se forme éventuellement sur le dépôt encore d'élaboration et qui sont une source de piqure. Dans certains cas [36] l'agitation

favorisé la suspension de particules solide qui sédimentent sur la pièce en créant de surface rugueuses.

II.4.3 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 [37].

II.4.4 Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [38].

II.4.5 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 de substances tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [39,21].

II.4.6 La densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [40].

L'augmentation de cette densité de courant croît généralement le nombre d'ions déchargés par unité de surface ce qui permet d'agir sur la vitesse d'électrodéposition et par la suite sur la finesse des grains. Cette vitesse ainsi que les autres vitesses de réaction misent en jeu ; Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger.

II.4.7 Concentration

En général, la diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents, une faible concentration, aussi, augmente la polarisation et il peut se produire une mauvaise répartition des lignes de courant se qui entraîne un développement anarchique de l'édifice cristallin. tandis qu'une augmentation si la concentration augmente le nombre des ions qui devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent.

II.4.8 Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effets épitactiques). Les propriétés de la couche dépendent pour beaucoup de celle de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [19].

II.5 Technique de caractérisation des dépôts

II.5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer les particules déposées qui sont incorporées dans la matrice métallique et définit donc la morphologie de la surface ainsi revêtue.

Cette microscopie est basée sur l'observation des électrons secondaires, émis par suite de l'excitation de la surface de l'échantillon par un faisceau des électrons incidents. La zone concernée est limitée à quelques nanomètres. L'intensité de l'émission est fonction des accidents de la surface, du potentiel local et du numéro atomique.

Le faisceau incident balaye la surface de l'échantillon étudié, le signal module la brillance d'un tube cathodique fonctionnant en balayage synchrone, il y a formation d'une image reflétée de la surface observée [41].



Fig. II. 3 : Microscope électronique à balayage (MEB)

II.5.2 Microscopie optique

Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles : L'objectif, pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements), l'oculaire pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer.

Des instruments supplémentaires permettent de régler la quantité de lumière (le diaphragme) ou la mise au point (molettes liées à un système de crémaillère) pour affiner l'observation de l'échantillon placé sur la platine porte-échantillon.

La résolution des microscopes optiques ne peut être supérieure à 0,2 micromètre, cette résolution étant limitée par la diffraction de la lumière. Des techniques permettent de s'approcher de cette limite : l'utilisation d'un objectif à immersion (dans l'huile), ou en diminuant la longueur d'onde de la lumière (toutefois limitée au visible).

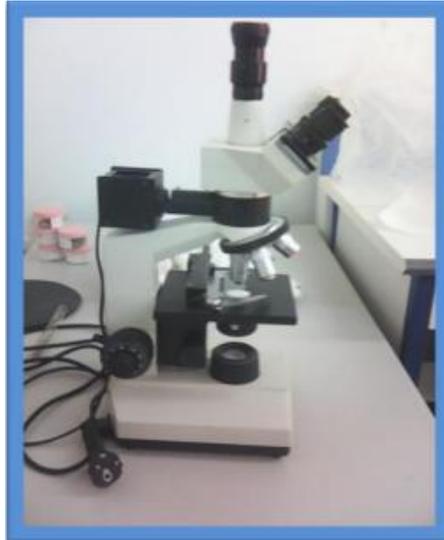


Fig. II.4 : Microscope optique.

II.5.3 Diffraction par la rayon X

La diffractométrie par rayon X est une méthode d'analyse qui ne peut être appliquée que sur de la matière cristalline (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) et non sur de la matière amorphe (liquides, polymères, verres). Les diffractogrammes obtenus par rayons X nous permettent de reconnaître les plans réticulaires et par conséquent la structure du revêtement ainsi que le réseau cristallin des grains du revêtement.

En effet, les rayons X permettent même de reconnaître des matériaux qui ont la même composition chimique brute, mais qui sont de forme de cristallisation différente [18].



Fig. II.5: Appareille de diffraction par rayon X.

II.5.4 Microdurete

Les propriétés mécaniques telles que la dureté, la fragilité, la ductilité, la résistance à l'usure et les tensions internes constituent de caractéristiques très importante pour la qualité d'un dépôt électrolytique.

L'emploi d'un certain revêtement, dans une application particulière, dépend de sa résistance aux actions extérieures dont ses qualités mécaniques. Celles-ci varient fortement avec les conditions d'électrolyses, la composition de la solution, la présence ou l'absence des substances tension actives et la granulométrie des particules solides, etc.

En outre, des études ont montré que les propriétés mécaniques d'un métal électrodéposé se différent essentiellement des propriétés du métal déposé par un autre procédé.

La méthode utilisée est celle de VICKERS qui est l'une des plus précises méthodes pour la détermination de la microdureté des couches minces. L'empreinte laissée dans la surface à essayer par une pyramide en diamant à base carrée, permet d'accéder à l'indice de microdurté de VICKERS (H_v).

La valeur de la microdurté d'un revêtement est obtenue en prenant la moyenne de plusieurs mesures [42].



Fig. II.6 : Microduremètre

II.5.5 Test de corrosion

Ce test consiste à faire immerger le dépôt métallique dans une solution agressive, généralement on utilise une solution simulée à l'eau de mer (3.5% NaCl), les ions de la solution font attaquer la surface du dépôt et causant ainsi une corrosion.

Cette méthode est simple, rapide et à prix bas, il suffit de faire des pesés avant et après une plongé prolongé, de plusieurs semaines, pour faire évaluer le taux de corrosion.

Mais, cette méthode est limitée la lenteur du processus et par la formation des composés insolubles sur la surface du métal revêtu résultant de la réaction des cations métalliques libérés lors du processus de corrosion avec les anions de la solution

Chapitre III :

**Matériaux Techniques
expérimentales, et
caractérisation**

III.1 Introduction

Dans ce chapitre on va décrire le dispositif expérimental d'électrodéposition (méthode pour produire un revêtement métallique un autre matériau), et l'élaboration des dépôts de nickel sur l'acier type A60-2, à partir de différentes compositions de bains en agissant sur l'effet de l'utilisation des citrates à la place de l'acide borique, en présence et en absence de particules de renfort en TiO₂, à plusieurs gammes de densités de courant imposées.

Aussi, nous exposons les différentes techniques de caractérisation qui peuvent nous informer sur la qualité, la composition structurale et fonctionnelle des dépôts obtenus.

III.2 Le choix du substrat

Comme substrat, nous avons utilisé de l'acier type A60 de forme rectangulaire, acier à usage courant en mécanique générale. Non traité, il offre une bonne résistance mécanique.

III.2.1 Composition du substrat en (%)

Le tableau suivant donne la composition chimique du substrat utilisé.

Tableau III.1 : Composition chimique du substrat [12]

Nuance d'acier		P phosphore	S Soufre	N Azote	Mn manganèse	Fe fer
AFNOR	NF EN 1027-1	max	max	max		
A60-2	E335 1,0060	0.055%	0.055%	0.014%	Non communiqué	Le reste

III.2.2 Caractéristique mécanique

Les caractéristiques mécaniques sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : caractéristiques mécaniques du substrat [12]

Résistance à la traction R_m (N/mm ²)	Limite d'écoulement R_e (N/mm ²)	Allongement à la rupture (%)
590/770	305/335	6/16

III.3 Traitement et préparation de la surface du substrat

III.3.1 Polissage mécanique

Le polissage mécanique des substrats a été réalisé par une gamme de papier abrasif. Une polisseuse rotative, munie d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée allant de P120, P300, P800, à P1200.



Fig. III.1 : Photos de papier abrasif



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

III.3.2 Dégraissage électrolytique

L'électrode à nettoyer (la plaquette d'acier) est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate sodium (Na_2CO_3), qui joue le rôle de tensioactif, qui abaisse la tension interfaciale de la pièce, assure son mouillage et facilite le découlement des salissures.

- Hydroxyde de sodium [NaOH] 30g/l
- Carbonate de sodium [Na_2CO_3] 10g/l



Fig. III.3 : Schéma de montage de dégraissage électrolytique

III.3.3 Décapage chimique

Le décapage chimique des substrats a été réalisé dans l'acide chlorhydrique à 10% (en volume).

Les plaquettes d'acier ont été totalement immergées dans la solution d'acide pendant 3 minutes, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon.



Fig. III.4 : Schéma de montage de décapage chimique

III.4 Le choix et la composition du bain

III.4.1 Bain électrolytique

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

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits chimiques suivants :

- Chlorure de Nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), BIOCHEM ;
- Acide Borique (H_3BO_3), BIOCHEM ;

- Citrate Tri sodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), BDH PROLAB ;
- Chlorure de Sodium (NaCl), BIOCHEM ;
- Chlorure d'Ammoniaque (NH_4Cl), BIOCHEM ;
- Oxyde de Titane (TiO_2), BIOCHEM CHIMOPHARMA

III.4.2 Choix du bain

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

- Coût faible.
- Bon rendement.

III.4.3 Préparation des bains

Les tableaux suivant récapitule la composition et utilisées pour les différents dépôts électrolytiques :

Tableau III.3: Bain "B0" Nickel pur

composition	Concentration (g/l)
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	170
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
H_3BO_3	30
NaCl	6
NH_4Cl	15

Tableau III.4: Bain "B1" Nickel + 10 g/l (TiO_2)

Composition	Concentration (g/l)
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	170
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
H_3BO_3	30
NaCl	6
NH_4Cl	15

Tableau III.5: Bain "C0": Nickel pur

Composition	Concentration (g /l)
NiSO₄.6H₂O	170
NiCl₂.6H₂O	40
Na₃C₆H₅O₇	30
NaCl	6
NH₄Cl	15

Tableau III.6 : Bain "C1": Nickel+ 10g/l (TiO₂)

Composition	Concentration (g /l)
NiSO₄.6H₂O	170
NiCl₂.6H₂O	40
Na₃C₆H₅O₇	30
NaCl	6
NH₄Cl	15

Tous les bains ont été préparés et laissés en agitation pendant 48h, afin d'assurer une bonne homogénéité et la dissolution complète des différentes compositions.

III.5 Dispositif de travail

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation de substrats et se présente en plusieurs étapes.

La plaque rectangulaire d'acier (substrat) est prise comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire. Ces électrodes sont plongées dans le bain d'électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre reliée à un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique constante pendant toutes les opérations d'électrodéposition, pendant tout le processus, la température est rigoureusement contrôlée

L'électrodéposition s'effectue sous les conditions suivantes :

- Un temps de dépôt de 30 minutes.
- Une densité de courant de l'ordre de 2,5, 4, 6 et 8 A /dm².
- une température d'environ de 50 °C.
- vitesse d'agitation fixe.

- un $\text{pH} = 4$ (acide). Pour contrôler le pH du bain, un appoint en gouttes de HCl ou de NaOH , à chaque fois que le pH et change.

Le tableau ci-dessous englobe tous les dépôts ainsi que les densités de courant d'électrodéposition

Tableau III.7 : Nomenclature des dépôts

Dépôt	Densité de courant (A/dm^2)
B01	2,5
B02	4
B03	6
B04	8
B11	2,5
B12	4
B14	8
C04	8
C14	8



Fig. III.5 : Schéma de montage d'électrodéposition

III.6 Caractérisation des dépôts

Les propriétés essentiellement étudiées lors de la caractérisation des dépôts élaborés sont l'épaisseur du revêtement, la structure cristallographique par Diffraction en Rayon X, la morphologie par microscopie optique et la résistance à la corrosion.

III.6.1 Mesure de l'épaisseur

La mesure de l'épaisseur des couches a été effectuée par la méthode pondérale selon l'équation suivante :

$$e = \frac{\Delta m}{S\rho} \dots\dots\dots(III.1)$$

D'ou

e en (cm) : épaisseur du dépôt

ρ (g/cm³) : masse volumique du dépôt (Nickel = 8,9 g/cm³)

S (cm) : la surface du substrat.

m dépôt = $\Delta m = m_f - m_i$

m_f (g) : la masse de l'échantillon après revêtement.

m_i (g) : la masse de l'échantillon avant revêtement.

III.6.2 Analyse par Microscopie optique (MO)

L'utilisation du microscope optique nous a permis d'observer la microstructure et la textures des dépôts élaborés à différentes densités de courants, cela nous permettra d'avoir une idée sur la qualité du revêtement Ni pur et Ni renforcé par TiO₂, en fonction de la densité du courant et de l'additif tampon (Acide borique/citrate).

Les observations microscopique sont effectuées au niveau du laboratoire de physique de l'Université Mohamed Khider de Biskra, sur un microscope optique de marque UNITRON, contenant 4 objectifs (M5, M10, M20 et M40), équipé d'un appareil photo numérique de marque Nikon, pour la prise des photos.

III.6.3 La diffraction rayon X DRX :

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette technique est utilisée pour caractériser la cristallographie de la matière.

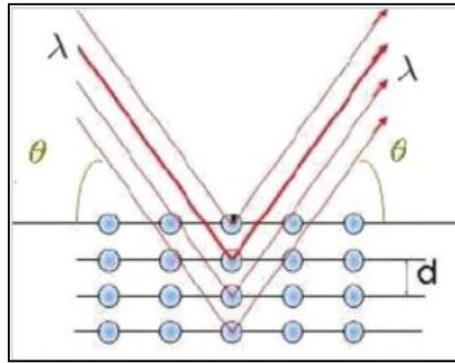


Fig. III.6 : principe de diffraction des plans cristallins.

III.6.4 Méthode de la masse perdue

Cette méthode de caractérisation est très simple et peu coûteuse, elle consiste à plonger dans chaque bêcher content une solution de NaCl (3,5%) un échantillon de chaque dépôt, pendant une durée de plusieurs semaines, à la température ambiante. la partie nue de chaque échantillon est recouverte d'une couche de isolante, pour que cela n'influe pas sur les résultats attendus.

Après la période d'immersion, les échantillons sont rincés avec l'eau distillée, séchés puis pesés afin de déterminer la masse perdue et en suite évaluer la vitesse de corrosion pour chaque revêtement.

Le calcul du taux de corrosion se fait comme suit :

Une différence de masse entre la première pesée (avant test) et la deuxième pesée (après test) engendre un taux de corrosion donné par la formule suivante :

$$\text{Taux cor} = \frac{\Delta m \cdot 10}{\rho S} \times \frac{365}{t} \dots\dots\dots (III.2)$$

D'où

ρ : masse volumique du dépôt de Nickel = (8,9 g/cm³)

S : la surface du substrat en (cm²).

$m_{\text{dépôt}}$: $\Delta m = m_f - m_i$ en (g)

m_f : la masse de l'échantillon après revêtement en (g)

m_i : la masse de l'échantillon avant revêtement en (g)

t : temps d'immersion, en (jour)

III.6.5 Le rendement du courant cathodique de l'électrodéposition

Un rendement d'une réaction de dissolution sur une anode ou de déposition au niveau d'une cathode peut nous orienter sur les phénomènes qui agissent sur les deux sièges des réactions dans une cellule électrochimique.

Le rendement du courant cathodique est défini comme le rapport de la masse réelle d'une substance libérée dans un électrolyte par le passage du courant à la masse théorique libérée telle que exprimée par la loi de Faraday. Ce paramètre peut être utilisé pour mesurer l'épaisseur d'un dépôt.

Le calcul du rendement du courant cathodique se fait selon la formule:

$$\eta = \frac{m_{\text{dép}}}{m_{\text{théo}}} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{(III.3)}$$

D'où : ***m dép*** est la masse du dépôt égale à $m_f - m_i$ en (g);

m théo, c'est la masse théorique calculée par la loi de Faraday, en (g).

$$m = \frac{M}{nF} It \quad \dots\dots\dots \text{(III.4)}$$

m = masse théorique déposée en (g)

M = masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

I = courant imposé (Ampères)

T = Temps d'application du courant en secondes

n = nombre de valence (nombre d'électrons mis en jeu)

F = la constante de Faraday (96485 C mol^{-1})

III.6.7 Test de micro dureté (Vickers)

Les dépôts élaborés sont passés à l'épreuve de la micro dureté Vickers afin de déterminer leur propriété mécanique, donnant ainsi une idée sur la qualité des revêtements métalliques du nickel avec et sans renfort en particules solides de TiO_2 , les essais ont été effectués sur un appareil de type Wolpert Wilson Instruments Micro-vickers Hardness tester digital auto turret, Model : 402MVD, au niveau laboratoire de physique de l'Université Mohamed Khider, Biskra (UMKB),

Chapitre IV :

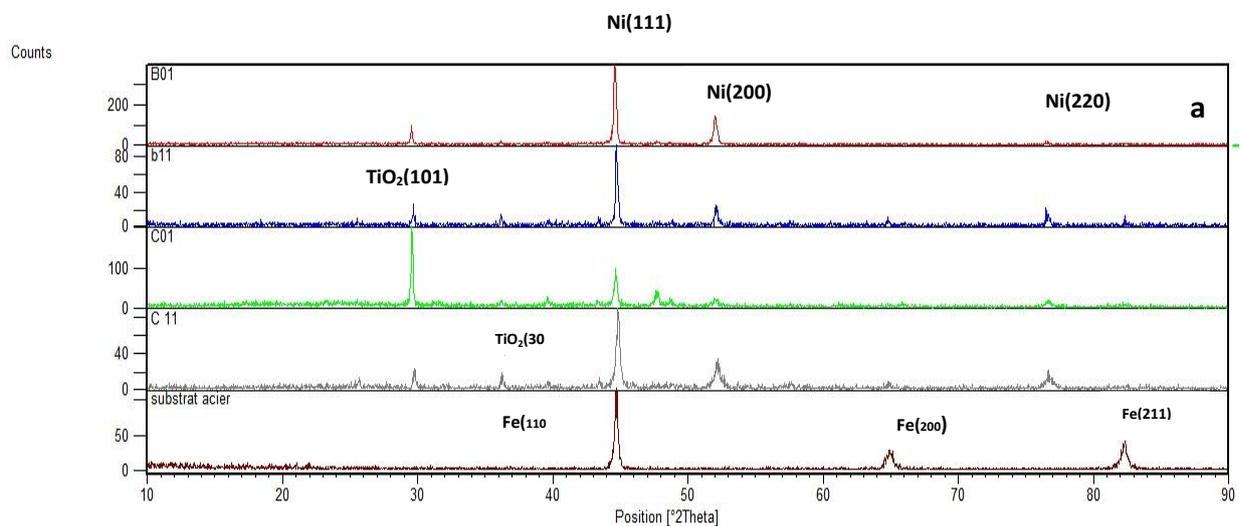
Résultats et interprétation

IV.1 L'analyse par diffraction des Rayons X

Les analyses par DRX montrent que les pics caractéristiques du Nickel sont bien représentés avec des intensités importantes et des orientations préférables pour les plans (111) à $2\theta = 44,68^\circ$ relatif à une structure cubique à face centré [43] et aussi des orientations faibles pour les plans (200) et (220) à respectivement $51,91^\circ$ et $76,80^\circ$, on remarque la disparition des pics caractéristique du fer à $2\theta = 44,68^\circ$, $65,02^\circ$ et $82,35^\circ$ respectivement relatifs aux plans (110), (200), (211) même à des densités de courants relativement faibles, ce qui montre un bon recouvrement du substrat par le dépôt du nickel (figure IV.1(a)).

Pour une densité de courant de l'ordre de $8A/dm^2$, on observe une inversion du plan préférable du nickel de (111) au plan (200) pour les dépôts obtenues avec de l'acide borique sans la présence des particules de renfort en TiO_2 , (figure IV.1(d)).

Pour les dépôts obtenus à partir un bain de citrates et en absence de TiO_2 , on remarque qu'en allant vers des densités de courants plus élevées, la croissance du nickel tend vers la phase du plan du Ni (200) jusqu'à l'équilibre avec la phase du plan d'orientation (111), à $J=8A/dm^2$ (figure IV.2(c)), cela est probablement due à une transformation vers une structure compact à des densités de courants élevées.



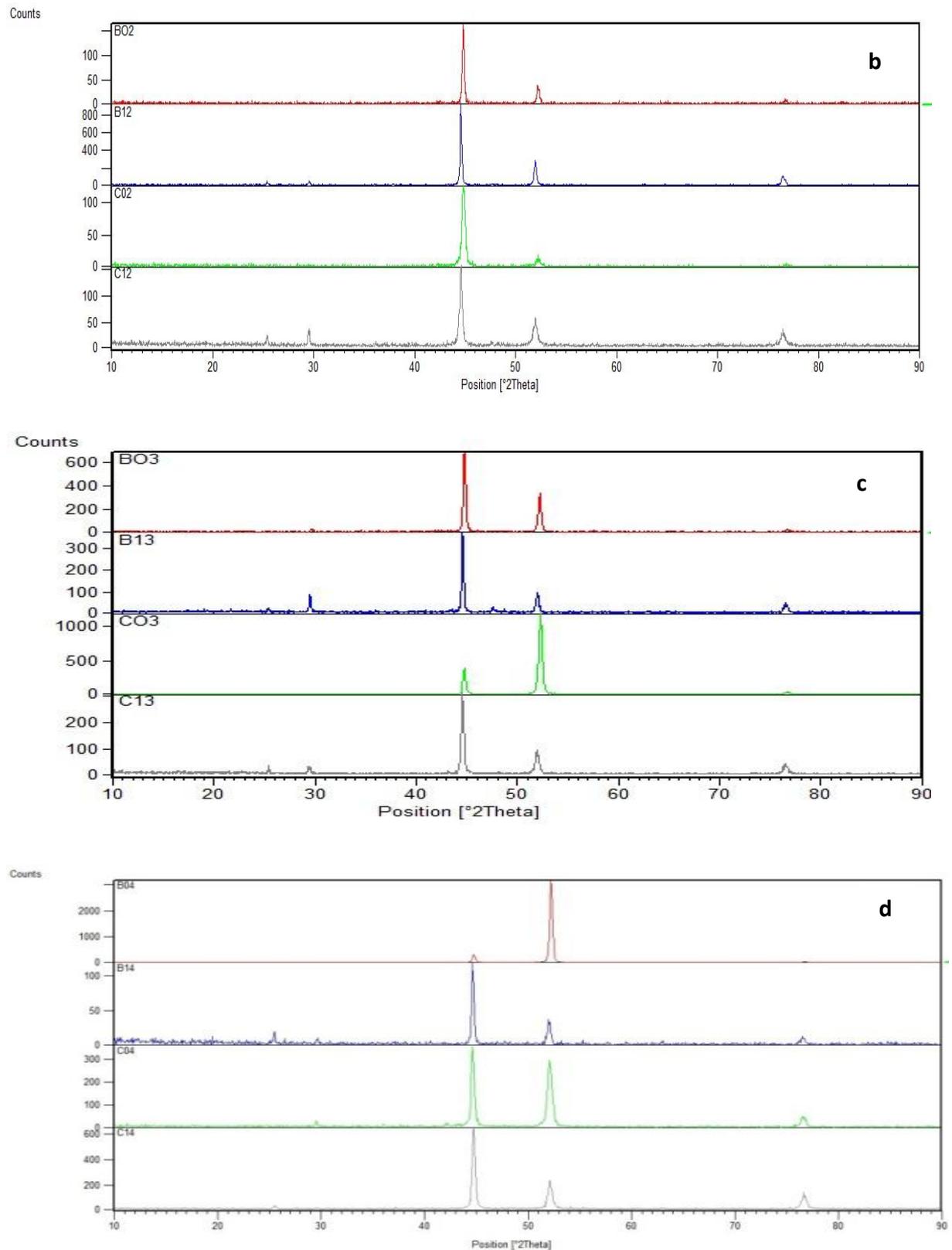
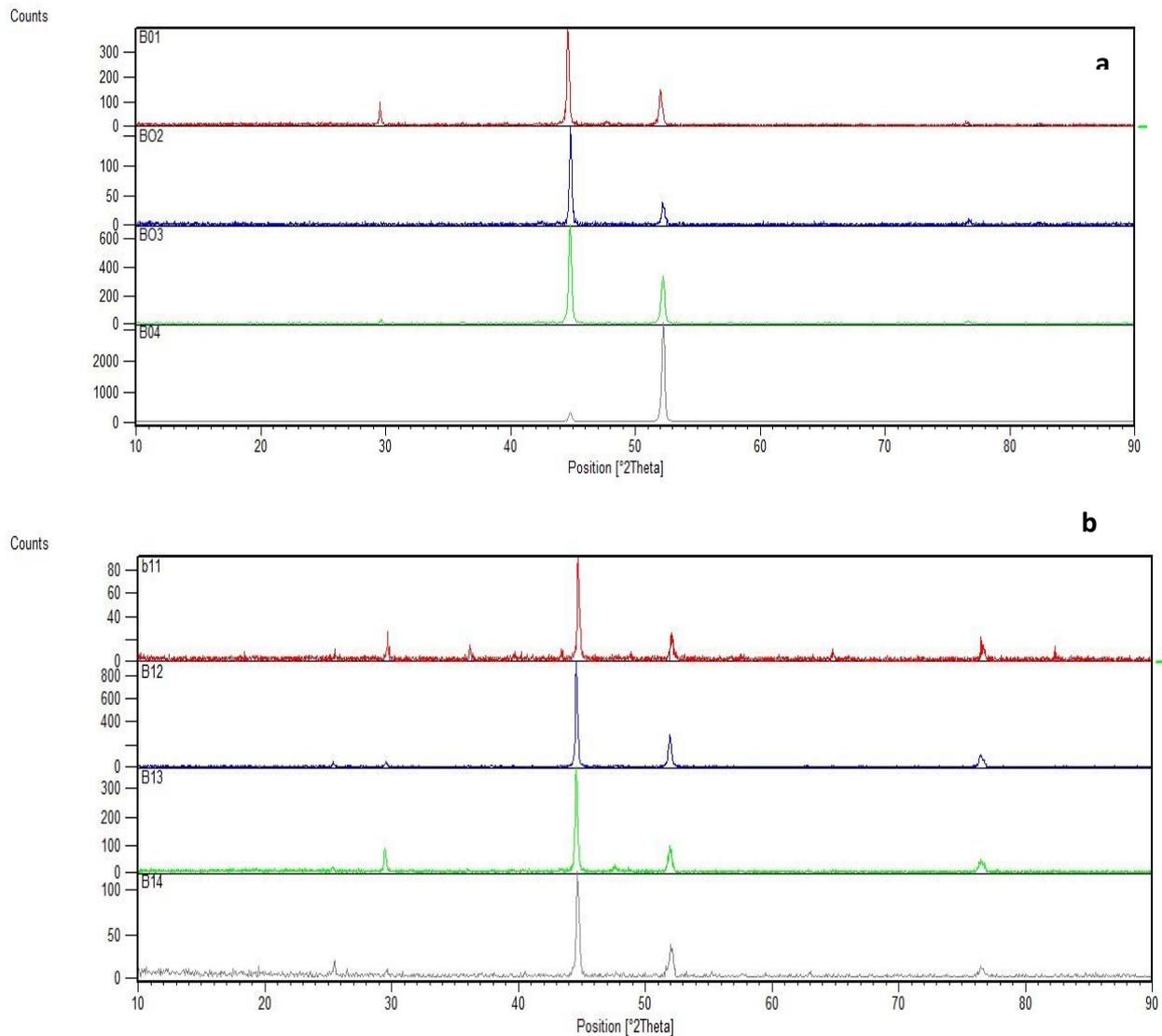


Fig. IV.1 : les diffractogrammes DRX des dépôts élaborés à différentes densités de courant

Les diffractogrammes confirment la disposition des particules du dioxyde de Titane (TiO_2) dans la matrice du nickel et cela par la présence des pics caractéristiques du TiO_2 vers des orientations aux plans (101) et (300) respectivement à $2\theta = 25,3^\circ$ et à $29,72^\circ$, la faible intensité de ces pics est due à la forte intensité du pic de nickel (111) [44,45].



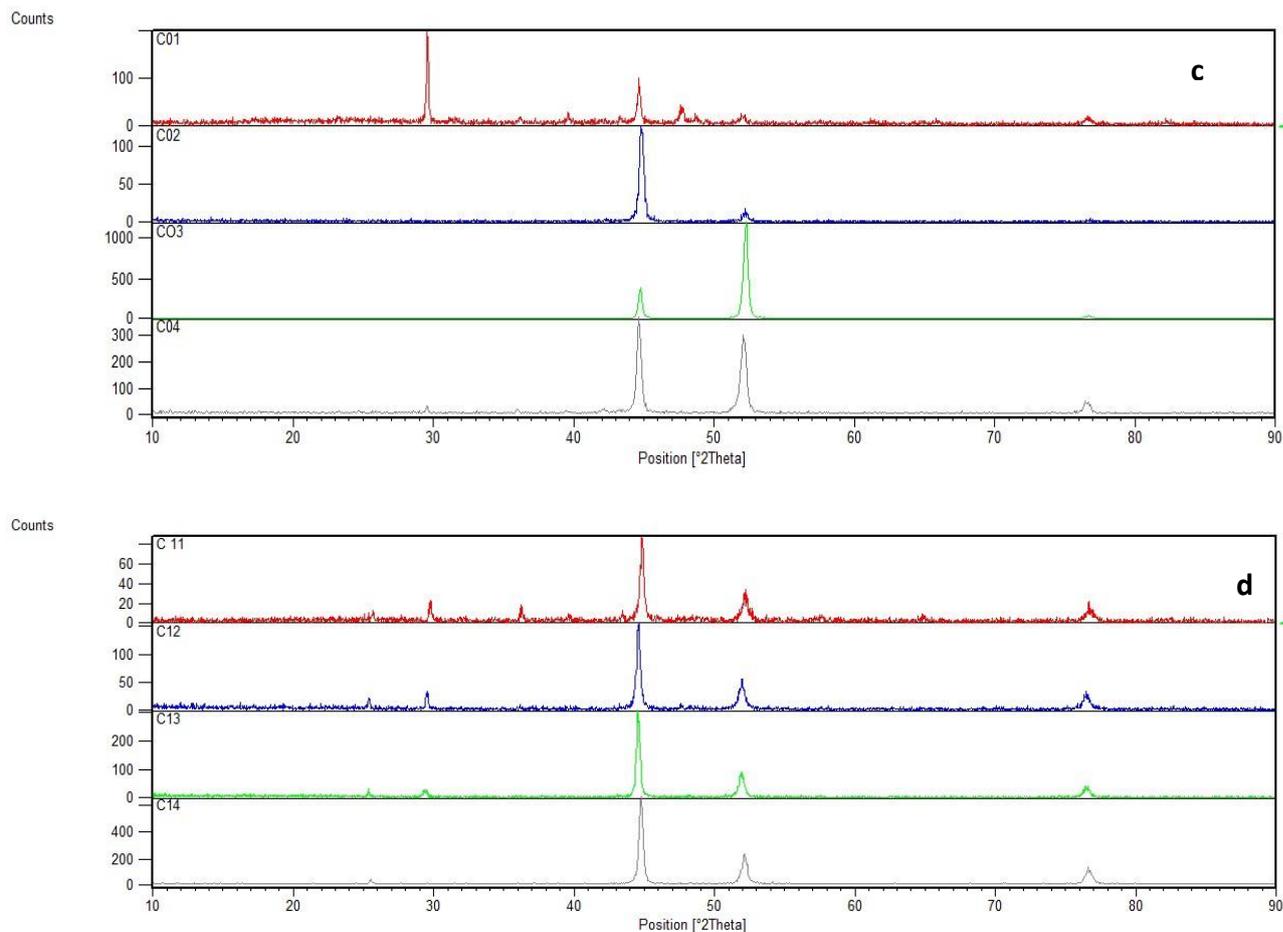
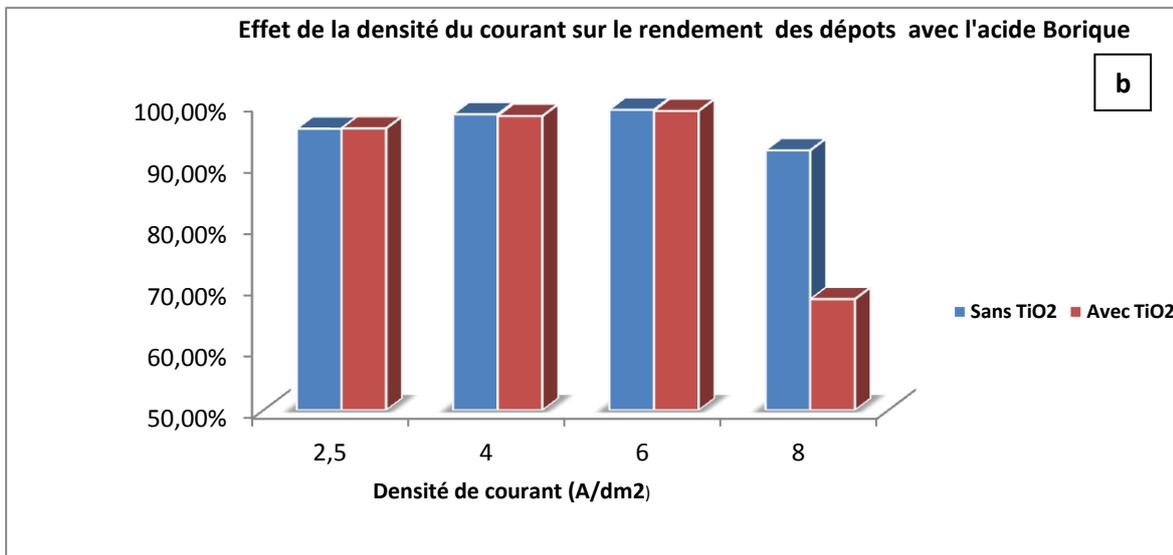
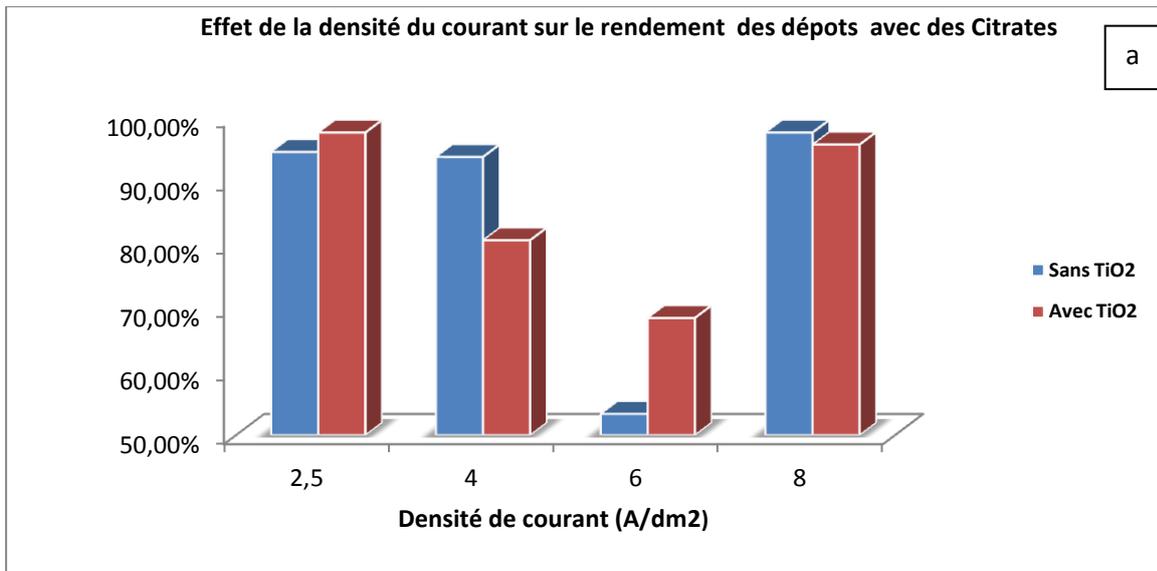


Fig. IV.2 : superposition des diffractogrammes DRX des différents dépôts de nickel pour chaque densité de courant.

IV.2 Le rendement du courant cathodique

La représentation graphique du rendement du courant cathodique en fonction de la densité de courant, nous révèle qu'en générale le taux du rendement du courant cathodique avoisine les 97% , néanmoins, un net abaissement à une densité de 8 A/dm² du rendement cathodique pour les dépôts (B14), élaborés avec de l'acide borique, qui atteint une valeur minimale de l'ordre de 68%, pour ceux qui sont renforcés avec les particules de TiO₂, cela peut être expliqué par le fait du dégagement considérable de l'hydrogène sur la cathode à des densités aussi importantes.

Pour les dépôts obtenus en remplaçant l'acide borique par les citrates on remarque qu'à une densité de 6 A/dm², le rendement est plus faible atteignant ainsi les 53% pour les revêtements non renforcés, (C03).



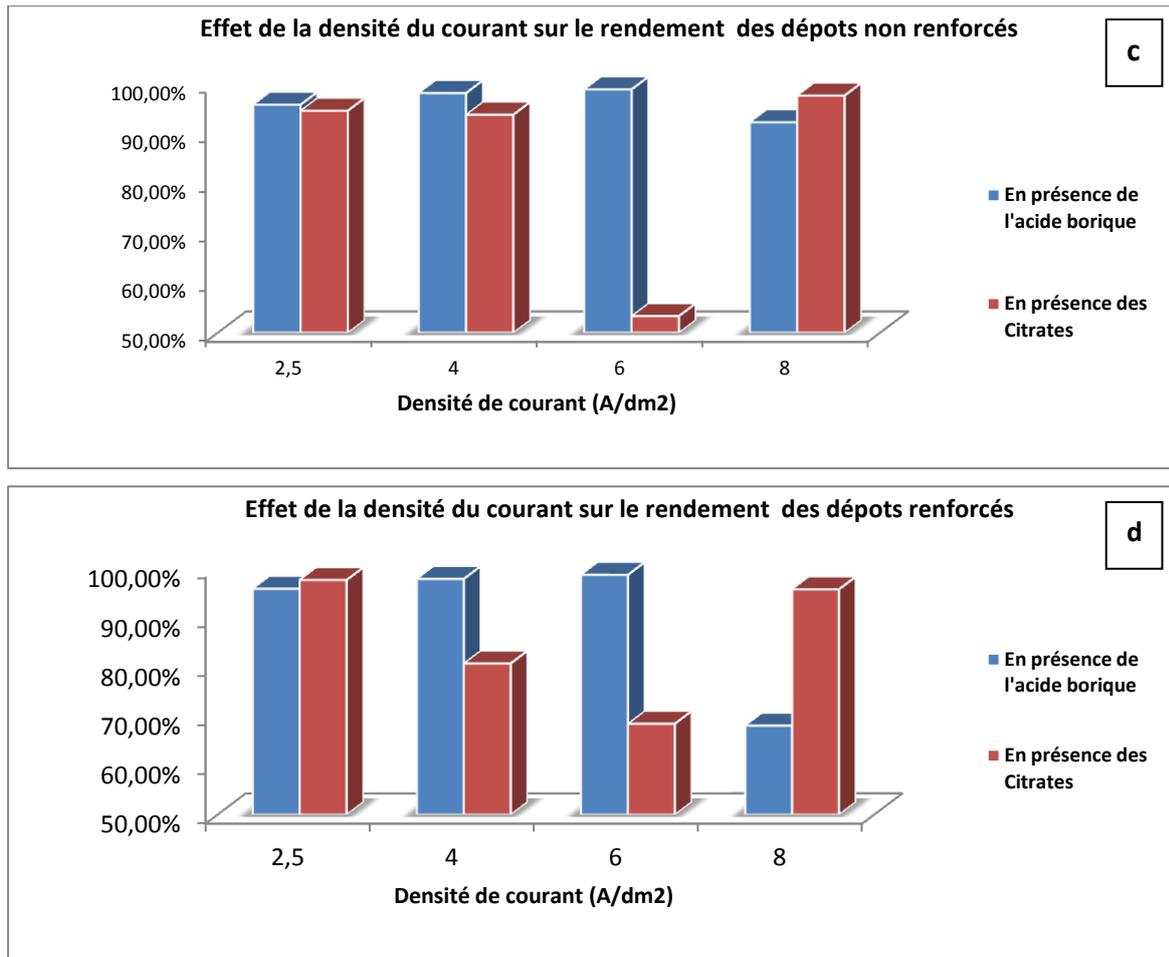


Fig. IV.3 : effet de la densité de courant sur le rendement du courant cathodique

IV.3 Calcul de l'épaisseur des dépôts

Les histogrammes représentés dans la figure IV.10, montrent qu'en allant vers des courants élevés, l'épaisseur prend des plus grandes valeurs avoisinant 50 μm pour une densité de courant de 8 A/dm², et cela en accord avec la théorie [33].

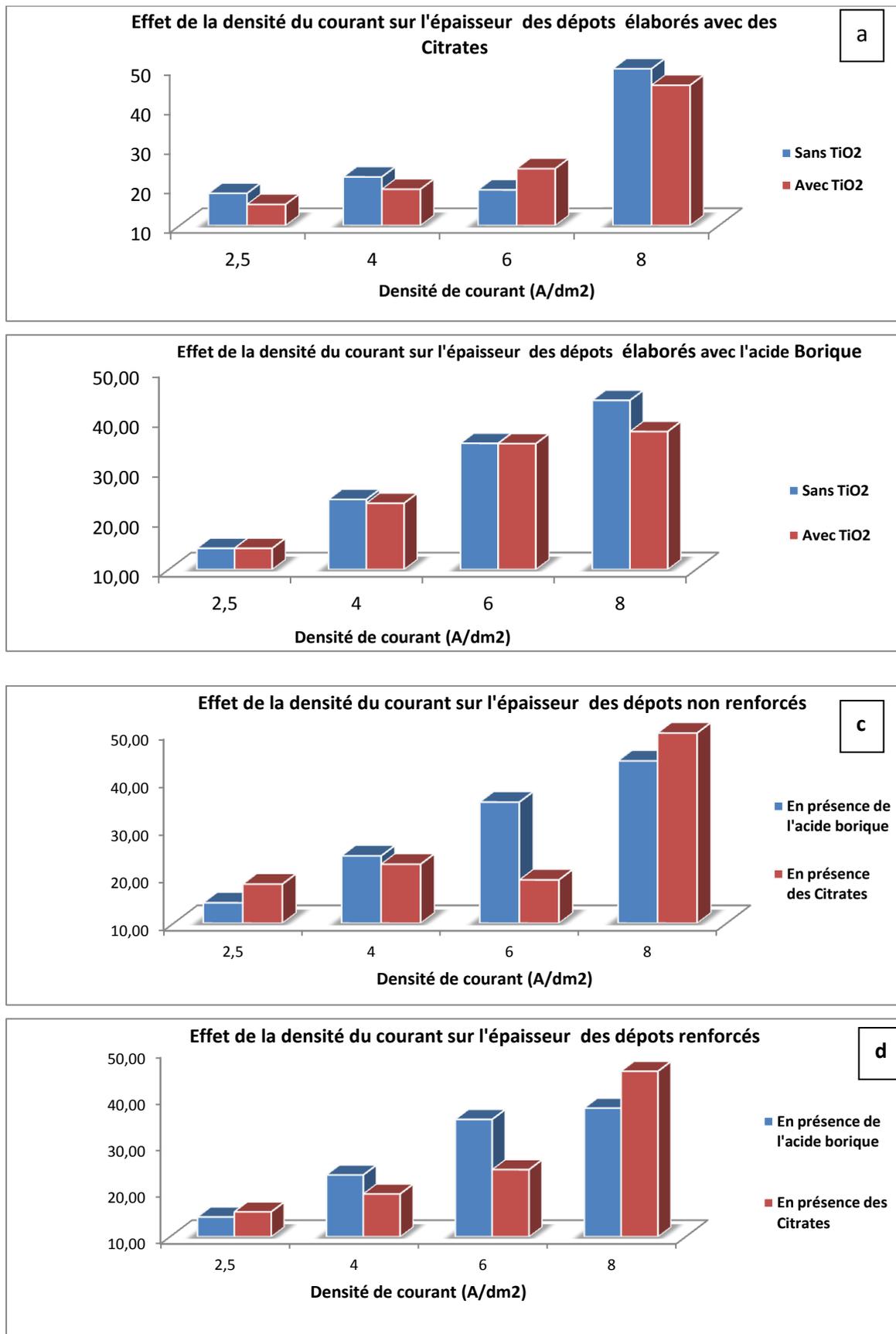


Fig. IV.4 : effet de la densité de courant sur l'épaisseur des dépôts de nickel

IV.4 Le test de corrosion (méthode de la masse perdue)

Les graphes illustrés dans la figure IV.5, montrent que la valeur de la vitesse de corrosion des dépôts obtenus à des densités de courant de 6A/dm² avec les bains de Watts non renforcés est excessivement supérieur aux autres valeurs pour le reste des dépôts, cela est due probablement à un vice dans la préparation du dépôts, car les autres valeurs sont presque dans la même fourchette et qui ne dépasse pas 20µm/An, à noter que les dépôts qui présente une forte résistance à la corrosion sont ceux obtenus à une densité de courant de 8A/dm² et qui est, sans doute, due à la quantité de la matière déposées (épaisseur du nickel), en enregistrant des valeurs minimales de l'ordre de 1,6µm/an, pour les dépôt B1 obtenu avec l'acide borique en présence de particules de renfort en TiO₂ ce qui confirme le rôle du renforcement par les particules dispersées.

En outre, il est aussi utile de signaler que le taux de corrosion des dépôts immergés dans une solution de Na Cl simulée à l'eau de mer, tend vers des valeurs inférieurs cela est du par le fait que la quantité du courant imposée influe directement sur la quantité déposée, bien évidemment sur l'épaisseur du dépôt.

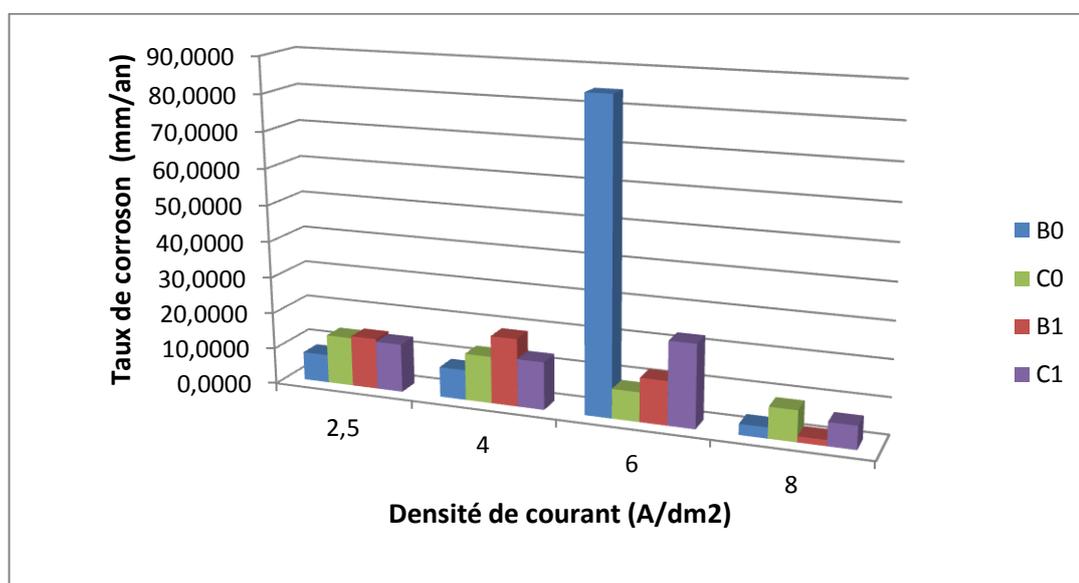


Fig. IV.5 : Evolution du taux de corrosion en fonction de la densité de courant

IV.5 La microdureté Vickers (HV)

Le test de microdureté est un facteur déterminant qui peut nous révéler une large vision sur la qualité mécanique de la formation des dépôts, malgré les difficultés techniques rencontrées, nous avons pu obtenir les indices suivants :

Les résultats obtenus montrent que les valeurs de la microdureté Vickers sont nettement supérieures pour les dépôts obtenus avec l'utilisation des citrates, comme un agent tampon, que celles avec l'utilisation de l'acide borique, cela est peut être à la formation d'une texture régulière compacte donnant un aspect mécaniquement dure et l'inhibition du dégagement de l'hydrogène qui, négativement, affecte les propriétés mécanique du dépôt.

L'ajout des particules solides en TiO_2 , a permet d'améliorer la microdureté de la surface déposée, en agissant sur l'incorporation de ces particules dans la texture du nickel, favorisant ainsi la création des cites de nucléation, facilitant une formation d'une couche régulière et continue.

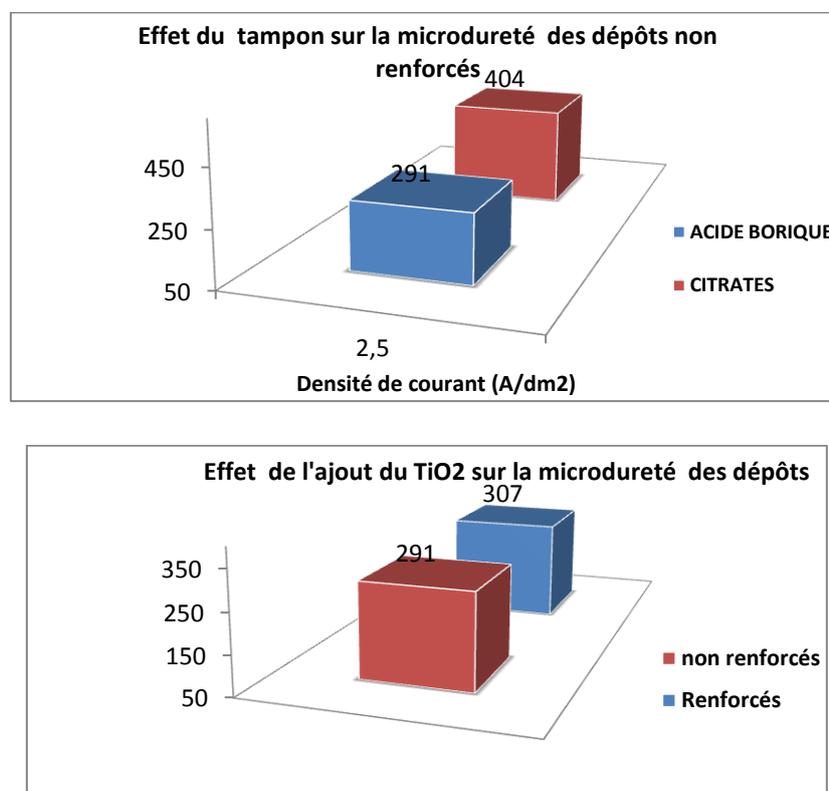


Fig. IV.6 : Variation de la microdureté HV

IV.6 La Microscopie optique

L'observation des différents dépôts par la microscopie optique nous donne une idée sur la qualité et la texture des surfaces obtenues, l'ensemble des micrographes sont représentés dans la figure IV.7

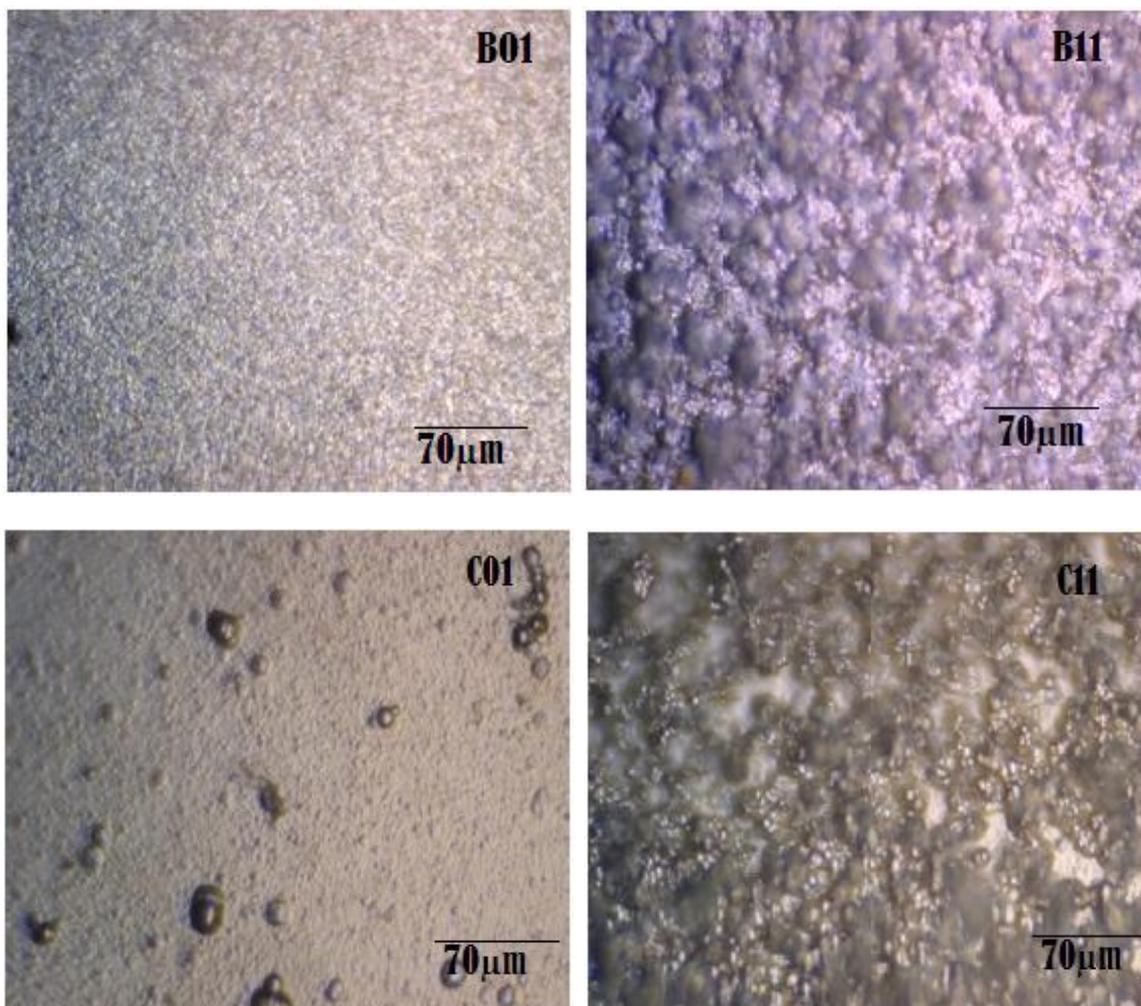
Les images de la microscopie évoque l'effet de la densité de courant de déposition sur morphologie des surfaces obtenues, cela est distinctement montré pour les dépôts de

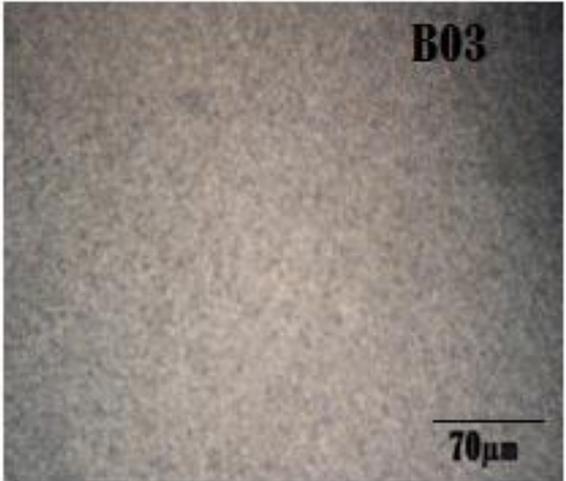
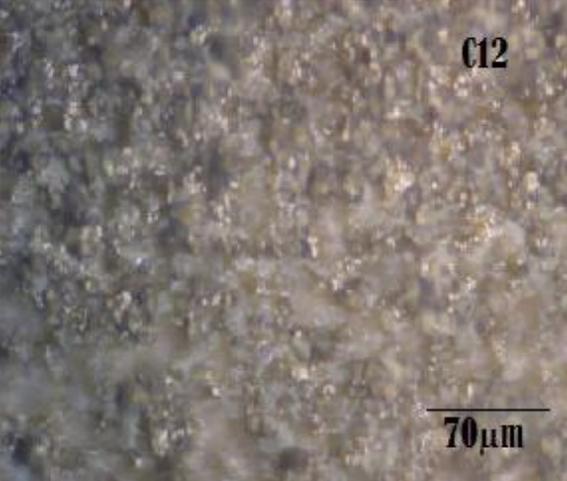
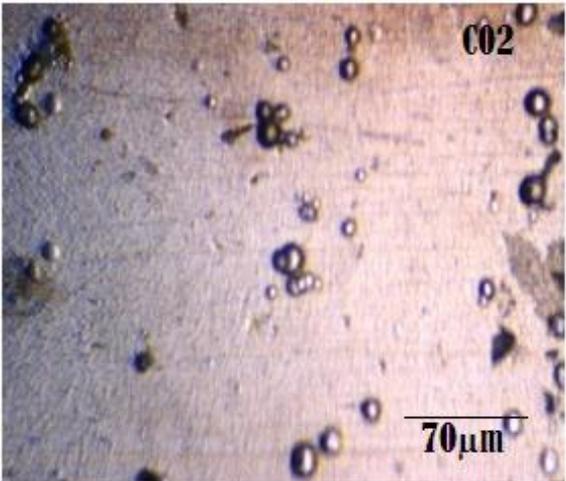
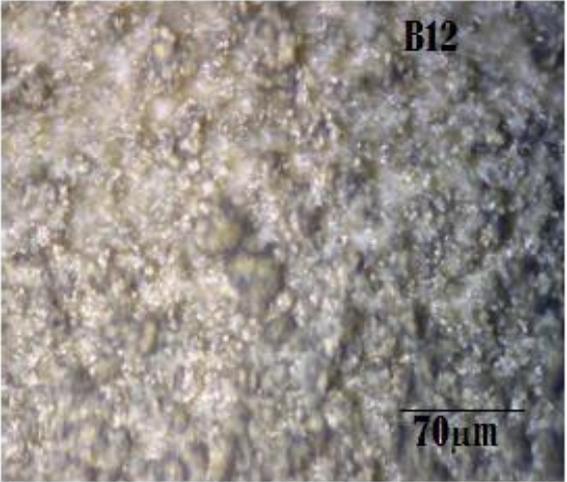
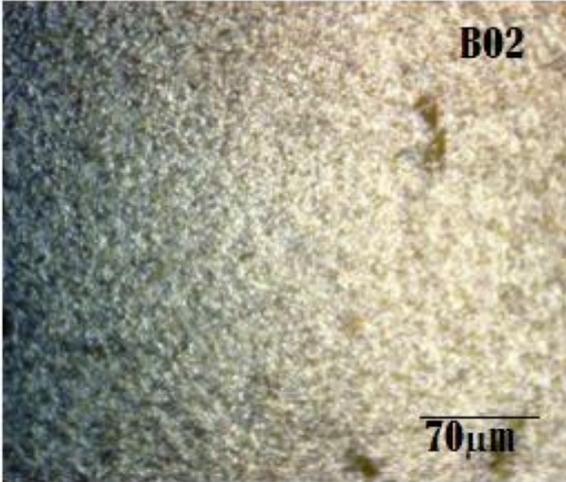
nickel non renforcés B0 et C0 obtenus avec les différentes densités de courant, d'où la texture de la surface dominante apparaît lisse et compact avec une distribution régulière des grains.

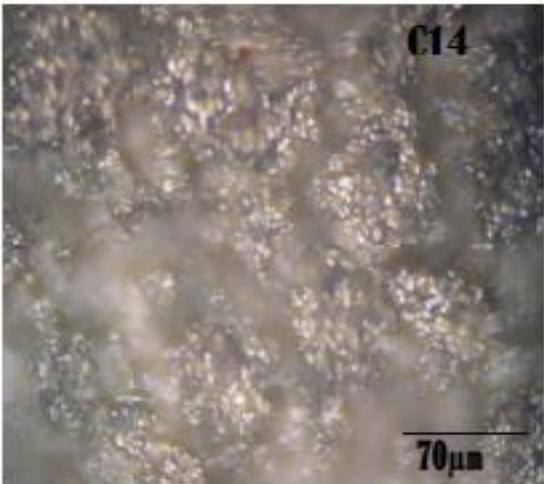
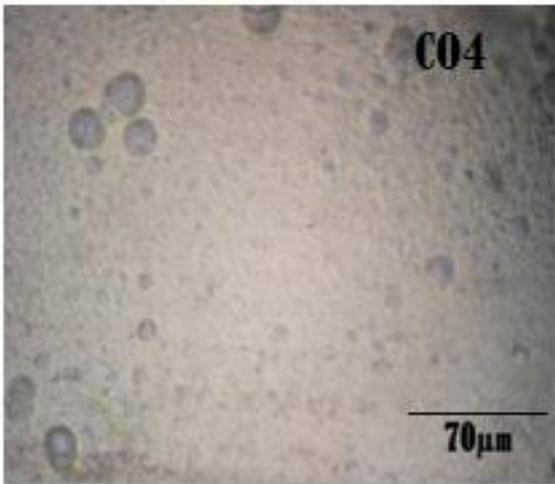
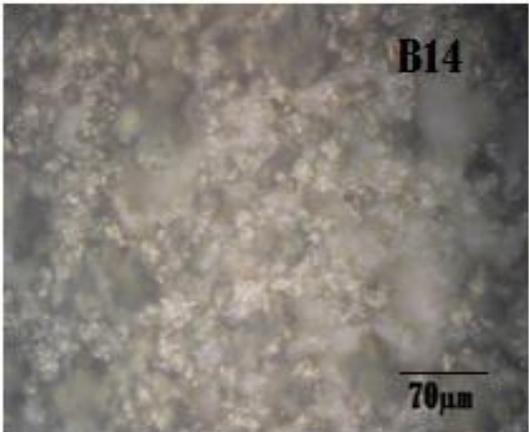
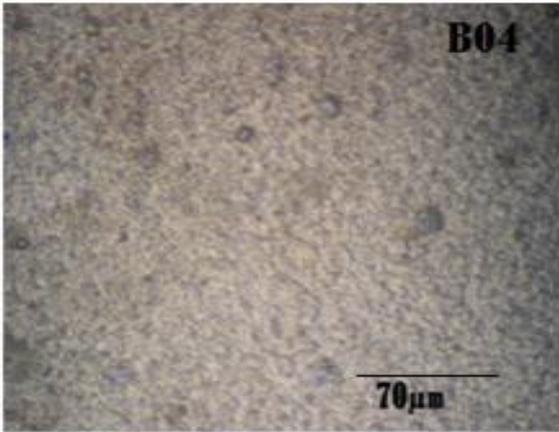
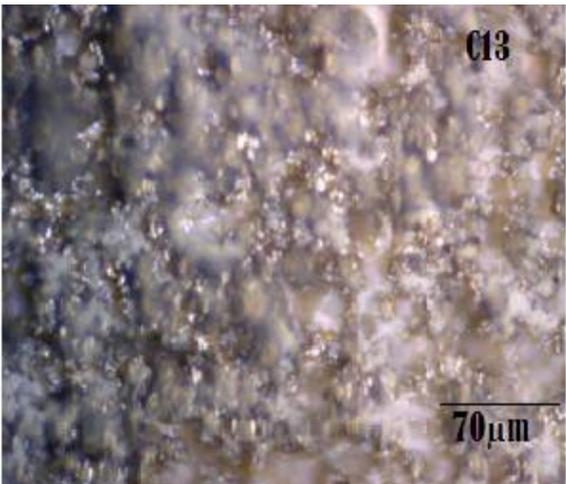
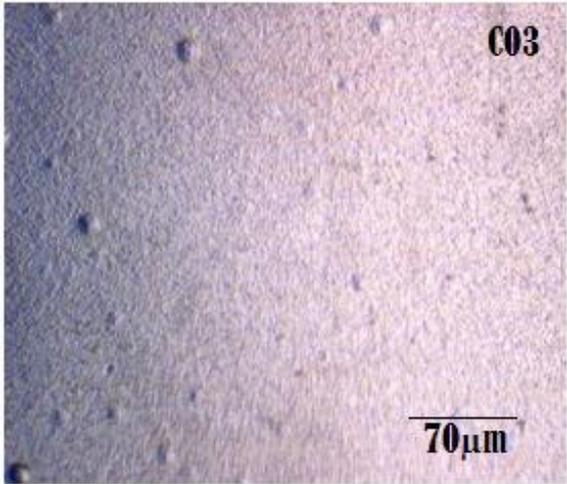
Le nickel s'aperçoit sous la forme de fines grains entassés, homogènes distribués d'une façon régulière sur l'acier, l'augmentation de la densité de courant fait accroître la taille des grains du nickel déposé.

La présence des particules solides de renfort en dioxyde de Titane (TiO_2), a totalement transformé la texture et la taille des grains, qui apparaissent plus grands, sous forme d'agglomérats distribués aléatoirement sur la surface du substrat, entourés par les particules solides de TiO_2 , sous forme étalé en couleur blanche.

L'effet du dégagement de l'hydrogène sur la cathode est omniprésent sous forme de pores de couleur noire à travers la surface du dépôt.







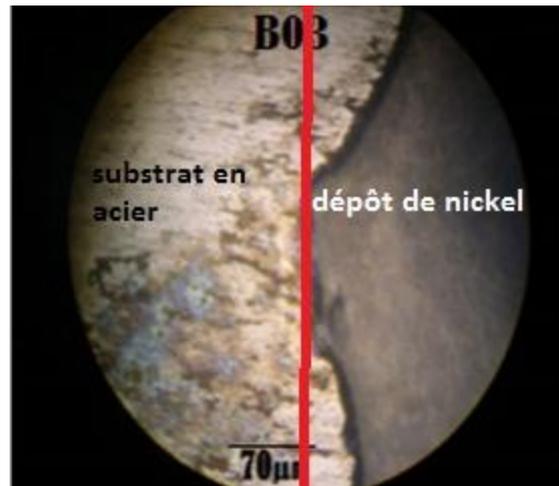


Fig. IV.7 : images microscopie optique des différents dépôts de nickel élaborés à divers densités de courant

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale

Les besoins en matière de développement industriel nécessitent le recours à des matériaux, à propriétés spécifiques, les normes environnementales devenant de plus en plus sévères, le développement s'oriente vers des procédés qui respectent l'environnement, surtout, au niveau du rejet des effluents, dont les gammes de traitement sont longues et coûteuses.

Dans le cadre de ce travail, des dépôts de nickel, élaborés par la voie électrolytique, ont été mis au point, à partir de plusieurs bains habituellement utilisés (bains de watts), mais aussi en utilisant les citrates comme un choix environnemental de premier ordre, l'étude de l'effet de la densité de courant est passée par diverses techniques et procédure d'investigation et d'identification.

En premier lieu, une étude structurale par DRX, montre la disparition des pics de diffraction relatifs au fer (acier), ce qui confirme la disposition du nickel sur toute la surface du substrat avec une orientation préférentielle au plan (111) d'un pic intense à $2\theta = 44,78^\circ$, l'effet de la densité de courant est traduit par une des conversions de la structure cristalline du nickel (111) vers le plan (200).

En ce qui concerne le rendement du courant cathodique, la plupart des valeurs sont dans la limite de 97%, en accord avec la littérature, cependant des valeurs minimales ont été observées à des densités de l'ordre de $8\text{A}/\text{dm}^2$, pour les dépôts B14, du fait du fort dégagement de l'hydrogène sur la cathode.

En suite on a procédé au calcul de l'épaisseur, qui montre qu'en allant vers des densités de courant élevées, l'épaisseur augmente, atteignant des valeurs avoisinant $50\ \mu\text{m}$ pour une densité de courant de $8\text{A}/\text{dm}^2$.

Le test de corrosion des dépôts dans une solution à 3,5% de NaCl, révèle que le caractère résistant à la corrosion augmente avec la densité de courant, cela peut aussi mettre en évidence le rôle du TiO_2 dans l'amélioration de la qualité des dépôts de nickel.

Du point de vue propriétés mécanique, le test de microdureté Vickers, affirme que les dépôts élaborés à partir des bains de citrates affichent des valeurs de bonne qualité mécanique par rapport aux dépôts élaborés à partir des bains de Watts, de même pour l'utilisation des particules de renfort.

Enfin, on a procédé à un diagnostic morphologique par la microscopie optique, les images obtenues confirment une étroite relation entre la densité de courant, l'utilisation des citrates et des particules solides d'une part et la texture des dépôts, obtenus à différentes densités de courant, d'autre part, d'où on distingue des surfaces lisses avec une distribution des grains fins de nickel assez régulière en allant vers des valeurs décroissantes de la densité de courant, cependant, pour les dépôts élaborés à partir des bains de citrates la morphologie tend vers une discontinuité de surface et une irrégularité des agglomérats constituant la matrice du nickel.

Comme perspectives, nous envisageons le recours à des techniques de caractérisation de pointe, afin de cerner toutes les interfaces de cette étude.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, « Métallurgie Générale », 3^{ème} Edition, Paris, MASSON et CIE, 1969.
- [2] H. Uhlig. Corrosion et protection Ed Dunod, Paris, 1990, p 20-206
- [3] D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux traité de matériaux », Ed Press Polytechnique et universitaire Romandes, Paris, 1993 p 488-499.
- [4] G. Fontana Corrosion Engineering McGraw-Hill 3ed Edition, USA, 1985 p305-306.
- [5] Pump & Process Magazine ; N° 65, Mars 2010.
- [6] H.H. UHLIG, « Corrosion et protection ». Ed DUNOD. Paris 1970.
- [7] A. BERNARD, J. MICHEL, J.PHILEBERT, « Processus et facteurs de corrosion des métaux et alliages », Métallurgie générale, Ed Masson & Cie Paris 1969 ;
- [8] C. FUVELLE, « Introduction à la corrosion (formes et prévention) », Ed CETIM, 1989.
- [9] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965.
- [10] D. William, Jr. Callister, Science et Génie des Matériaux, Modulo Editeur, 2001, pp 505-520.
- [11] D.Brasher et al, British, corrosion journal, 3, N°, 5,1968
- [12] S. Boussaggama, «Caractérisations des dépôts Ni-TiO₂ élaboré par la voie électrochimique», mémoire de master, Université de Biskra, 2015.
- [13] D. Landolt, Traité des matériaux, Vol.12, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.1997.
- [14] W. Harzallah, « Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites électrodéposés en Présence d’Inhibiteurs Organiques », Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2006.
- [15] P.Jean CUNAT,Aciers inoxydables .Proprietes.Resistance à la corrosion ,Techniques de l’Ingénieur, M 4541.
- [16] J.P. Bailon, J.M Dorlot, Des matériaux, Presses internationales Polytechnique, 2000.
- [17] J.C .Mahieu,B.Oury,A .Boulet,Caracteristique de l’émission d’aérosoles des bains de nickelage,INRS,621-794 ,1990.

- [18] F. Debchi, DJ. Mechri, «L'effet de pH sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Nickel-Cobalt», mémoire de master, Université de Biskra, 2012.
- [19] I.Rezgui, « Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickel-alumine en Présence d'Additifs», Mémoire de Magister, Université de batna, setenu le 08 Décembre 2010.
- [20] P.PAUMELLE, Optimisation des Epaisseurs de Dépôt Electrolytique par Simulation, Corrosion et Anticorrosion, Journées Techniques, Bordeaux, CETIM, 1997.
- [21] L. Lacourcelle, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, M 1591, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [22] Nickel Plating handbook; www.nickelinstitute.org, 2014,
- [23] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, Cuivrage M 1605 Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [24] G .A.DiBari, «Nickel electroplating applications and Trends », Plating Surf. Finish, 83(10), 10(1996).
- [25] Henry C. Reetz « Electroplating the treaties of the beginner and for the most experienced Electroplater», Lindsay publiedition 1989.
- [26] R Botger, « investigation of nickel plating on metals », Erdman's J.Praktisch Chemie, 30,267, (1843).
- [27] Watts O.P. Trans Electrochem. Soc. 29, 395; 1916.
- [28] P. Benaben, F.Durut, nickelage électrolytique Caractéristiques Techniques de l'Ingénieur, M 1 610 - 1.
- [29] Yiliy D. Gumburg, Giovanni Zangari; «Theory and Practice of Metal electrodeposition»; Springer Edition; (2011).
- [30] L. Lacourcelle Dépôt chimique. Technique de l'ingénieur. Paris 1995.M5.p 1565
- [31] L. Lacourcelle Dépôt chimique. Les revêtements protecteurs dans l'industrie. CAST INSA. Lyon.1977.pIII.1, III.42
- [32] H.Ben Temam, « Synthèse par voie électrochimique de revêtements composites constitués d'une matrice nickel et d'une dispersion de particules solides », Thèse de doctorat, Université de Biskra ,2007.

- [33] G.A. Dibari , Electrodeposition of nickel, Fifth Edition Edited by Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, 2010.
- [34] Les dépôts électrolytiques de nickel, plating training M-Cote, 2009.
- [35] F. Lowenheiner, Modern Electroplating, Wiley. 1974.
- [36] B. Conway et J. Bockris, Electrochemical Acta, 3, p. 340, 1961.
- [37] Technique de l'ingénieur, M -1610, 2000.
- [38] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.
- [39] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [40] R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [41] A.Henni, «Co-deposition des dépôts composit Ni / Mo en presence d'un additif organique», Mémoire de Master, Université de Biskra, 2015.
- [42] A, Benissa «L'effet de densité du courant sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zinc-Cobalt», Mémoire de Master, Université de Biskra, 2015.
- [43] Tushar Borkar, Sandip.P.Harimkar: "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite" coatings Surface & Coatings Technology 205 (2011) 4124 -4134
- [44] S.A.Lajevardi, T.Shahrabi,: effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of NiTiO nanocomposite coatings, Applied Surface Science 256 (2010) 6775-6781
- [45] M. A. Gondal "Synthesis of Green TiO₂/ZnO/CdS Hybrid Nano-catalyst for Efficient Light Harvesting using an Elegant Pulsed Laser Ablation in Liquids Method", Applied Surface Science 357 · September 2015.

Résumé

L'objectif de ce travail consiste en l'étude de l'effet de la densité de courant, l'utilisation des particules solides de renfort en TiO_2 , ainsi que la mise en œuvre des bains de citrates, sur les dépôts de nickel élaborés par voie électrolytique sur l'acier type A60, préalablement traité, dans le but d'améliorer ces propriétés.

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pour étudier ces revêtements : des méthodes structurelles et fonctionnelles, à savoir, la diffraction par rayons X, la microscopie optique, la résistance à la corrosion dans une solution de 3,5% NaCl et le test de la microdureté HV.

Grâce à cette étude, plusieurs résultats, ont été obtenus. Entre autre, on a pu observer la morphologie des revêtements ainsi que leurs structures, cristallographiques qui ont une structure cfc, (111). On a aussi constaté que l'addition du dioxyde de titane et utilisation des bains de citrate permettent également l'amélioration de la qualité des revêtements.

Mots-clés : électrodéposition, corrosion, citrates, particules de renfort, revêtements.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير كثافة التيار الكهربائي، استعمال جزيئات صلبة مدعمة (TiO_2)، تجريب حمام السيترات على أغلفة مكونة من النيكل وذلك بتقنية التغليف الكهروكيميائي على قطعة فولاذية معالجة مسبقا من نوع A60، بهدف تحسين خصائصه .

استعملنا في هذه الدراسة عدة طرق لاختبار التغليفات المنجزة ومنها بنوية ووظيفية كالأشعة السينية والمجهر البصري ومقاومة التآكل في محلول ملحي (3,5% NaCl) وذلك بتقنية الكتلة الضائعة وكذلك اختبار الصلادة الدقيقة (Vickers HV)

بفضل هذه الدراسة تحصلنا على العديد من النتائج منها ملاحظة بنية التغليفات وتركيبها البلورية التي تبين أنها من نوع (cfc) كما لاحظنا أن إضافة ثاني أكسيد التيتان واستعمال حمام السيترات يؤدي الى تحسين نوعية الأغلفة

الكلمات المفتاحية : كهرووسوبية، تآكل، سيترات، جزيئات مدعمة، طلاء.