



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences des matériaux
Filière de Physique

Option : physique de la matière condensée

Réf. : Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en physique

Présenté et soutenu par :

Chekkal Hala

Serraiat Khawla

Le : 20-9-2020

Elaboration et caractérisation des dépôts composites NICKEL-ALUMINEN sur substrat de cuivre

JURY :

Pr	Chahinez Siad	professeur Univ.Biskra	président
Dr	Wahiba Harzallah	Docteur Univ.Biskra	Encadreur
Dr	Marmi Saida	Docteur Univ.Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

سورة الاحقاف



Dédicace



Nous souhaitons dédier cet humble travail:

À nos parents :

« Hamidi , Mounira Boukhalefi »

« Said , Djebbari Houria »

À nos sœurs et frères

A nos amis

Hala et Khawla



Remerciement



Tout d'abord, nous remercions ALLAH , notre créateur nous avoir donné La force , la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.

Nous remercions nos familles pour tous les soutiens moral et matériel apporté pendant ces années d'étude- jusqu'ici.

Nous remercions particulièrement le Dr. Wahiba Harzallah, pour la qualité de son encadrement, sur toutes les connaissances scientifiques, pour nous avoir dirigé et encouragé à faire ce travail.

Évidemment, nous remercions tous nos amis car ils comptent tellement pour nous les encourager pendant nos études .

Enfin nous tiens à remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la Réalisation de ce travail .

Hala et Khawla



Liste des figures

Figure	Titre	Page
Fig (I.1)	la Corrosion généralisée (uniforme)	05
Fig (I.2)	Corrosion caverneuse	06
Fig (I.3)	la corrosion sélective	07
Fig (I.4)	Corrosion par pique	07
Fig (I.5)	Les moyens de protection contre la corrosion	08
Fig (II.1)	Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse	12
Fig (II.2)	Interphase métal – solution	13
Fig (II.3)	Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition (extrait de la référence).	14
Fig (II.4)	Le procédé de codéposition électrolytique Ni/ Al_2O_3)	19
Fig (III.1)	le Substrat utilisée	22
Fig (III.2)	Schéma de montage de dégraissage électrolytique	23
Fig (III.3)	Dispositif expérimental d'électrodéposition utilise	24
Fig (III.4)	Mesure d'échantillon	25
Fig (III.5)	Photo de l'appareil MEB/EDS.	28
Fig (III.6)	Diffractomètre des rayons X	29
Fig (III.7)	Shéma du dispositif expérimental de la masse perdue	30
fig (IV.1)	Diffractogramme des rayons X d' Al_2O_3	31
Fig (IV.2)	Spectres de diffraction des rayons X des revêtements de nickel en différentes concentrations d' Al_2O_3	32
Fig (IV.3)	Taille des grains des dépôts Ni- Al_2O_3 en fonction de la concentration en Al_2O_3	34
Fig (IV.4)	Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel pur	35
Fig (IV.5)	Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel+ 10g/l Al_2O_3	35
Fig (IV.6)	Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel+20g/l Al_2O_3	36
Fig (IV.7)	Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel+30g/l Al_2O_3	36
Fig (IV.8)	Taux de corrosion des dépôts composites Ni- Al_2O_3 en fonction de la concentration d' Al_2O_3	38

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau (I.1)	facteurs de corrosion	08
Tableau (II.1)	Propriétés physico-chimiques	17
Tableau (II.2)	Certaines propriétés physiques de l'alumine	18
Tableau (III.1)	les produits chimiques utilisés	21
Tableau (III.2)	les matériels utilisés	21
Tableau (III.3)	Composition chimique des Cuivres utilisés	22
Tableau (III.4)	Caractéristiques mécaniques des Cuivres utilisés	22
Tableau (III.5)	Composition de bain d'électrodéposition(bain de nickel)	25
Tableau (IV.1)	Taille des grains des dépôts composites de Ni- Al ₂ O ₃	33
Tableau (IV.2)	Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Ni- Al ₂ O ₃ dans le milieu agressif 3,5% NaCl	38

Sommaire

Sommaire

Sommaire

Dédicace

Remerciement

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I

Notion de corrosion et moyen de protection

I.1.Introduction :	3
I.1.1.Définition des conditions de corrosion :	3
I.2. La corrosion :	3
I.3. Types de corrosion :	4
I.3.1. La corrosion chimique (sèche) :	4
I.3.2. La corrosion électrochimique (humide) :	4
I.3.2.1.Aspect électrochimique :	4
I.3. 3. La corrosion bactérienne :	5
I.3.4. Corrosion biochimique :	5
I.4.Les forms de corrosion electrochimique :	5
I.4. 1. Corrosion généralisée (uniforme) :	5
I.4.2.la corrosion localisée :	6
I.4.2.1.Corrosion galvanique :	6
I.4.2.2. La corrosion caverneuse :	6
I.4.2.3.La corrosion sélective :	6
I.4.2.4.la corrosion par piqures :	7
I.5. Facteurs du principal phénomène de corrosion :	8
I.6.Moyens de protection contre la corrosion :	8
I.6.1.Protection par revêtements :	9

Sommaire

I.6.1.1.Revêtements métalliques :	9
I.6.1.2.Revêtements non métalliques :	9
I.6.2. Protection électrochimique :	9
I.6.2. 1.La protection cathodique :	10
I.6.2. 2. La Protection anodique :	10
I.6.2.3.Protection cathodique anode sacrificielle :	10
I.6.2.4.Protection cathodique par courant imposé :	10
I.6.3. Protection par inhibiteurs :	10
I.6.3.1. Classification des inhibiteurs :	10
I.6.3.1.1.Par domaine d'application :	11
I.6.3.1.2.Par réaction électrochimique partielle :	11
I.6.3.1.3.Par mécanisme réactionnel :	11
I.7. Conclusion :	11

Chapitre II

Généralités sur l'électrodéposition2

II.1. Introduction :	12
II.2. Electrodéposition :	12
II.2. 1. Généralités :	12
II.3. Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques :	13
II.3.1. Transport de masse :	14
II.4. Etapes de l'électrodéposition :	14
II.5. Facteurs d'un dépôt électrolytique :	15
II.5.1. Température :	15
II.5.2. pH du bain :	15
II.5.3. Agitation de l'électrolyse :	16
II.5.4. La densité de courant :	16
II.5.5. Concentration de l'électrolyte :	16

Sommaire

II.5.6. Nature de l'électrolyte :	16
II.5.7. Conductibilité de l'électrolyte :	17
II.5.8. Métal de base :	17
II.6. Etude des dépôts composites :	17
II.6.1. Propriétés et structure des dépôts :	17
II.6.2. Propriétés des matériaux de revêtement :	17
II.6.2.1. Rappels et définition du Nickel :	17
II.6.2.2. Rappels et définition de l'alumine :	18
II.7. Théories de codéposition :	18
I.8. Conclusion :	20

Chapitre III

Matériaux utilisés et procédures expérimentales

III.1. Introduction :	21
III.2. Description de montage expérimentale :	21
III.2.1. les produits chimiques :	21
III.2.2. Matériels utilisés :	21
III.2.3. Matériaux :	22
III.2.3.1. Substrat utilisé (métal de base) :	22
III.2.3.2. Composition chimique du substrat en (%) :	22
III.2.3.3. Caractéristiques mécaniques :	22
III.2.3.4. Plaques de Nickel :	22
III.3. Les étapes expérimentales de travail :	22
III.3.1. Préparation des substrats :	22
III.3.1.1. Polissage :	23
III.3.1.2. Dégraissage électrolytique :	23
III.3.1.3. Décapage chimique :	23
III.3.1.4. Rinçage :	24

Sommaire

III.3.2.Réalisation des dépôts :	24
III.3.2.1.L'électrolyte Ni - Al ₂ O ₃ :	24
III.3.2.2. dispositif expérimental :	24
III.3.2.3. Composition de bain d'électrodéposition :	25
III.3.2.3. Préparation des bains :	25
III.3.2.4.Les conditions opératoires :	26
III.4.Contrôle de dépôt :	26
III.4.1. mesure de l'adhérence de la couche :	26
III.4.3. Microscopie :	26
III.4.3.1. MEB :	26
III.4.4. Examens par rayons X :	28
III.4.5. Evaluation de la corrosion :	29
III.4.5.1. Méthode de la masse perdue :	29

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1.INTRODUCTION :	31
IV.2. CARACTERISATION DES DEPOTS OBTENUS :	31
IV.2.1.1.Mesure de l'adhérence au substrat :	31
IV.2.1.2.Diffraction des rayons X :	31
IV.2.1.3.La taille des grains :	33
IV.3.Morphologie des couches électro déposées :	34
IV.4.Test de corrosion :	37
IV.4.1.Méthode de la masse perdue :	37
Conclusion générale.....	40
Annexe.....	41
Références bibliographiques.....	46



Introduction générale

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal, souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques,.....) . [1]

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et / ou physiques entre le matériau et son environnement. [2]

Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples, la manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou retarder sa corrosion est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface, généralement par voie électrochimique.

L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode [3].

En effet, les revêtements composites connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières qui leurs sont conférées par l'incorporation de particules solides. Par exemple, les revêtements composites obtenus par co-déposition de nickel et de particules d'alumine sont utilisés par différents constructeurs comme revêtements anti-usure ou comme dépôts résistant à l'oxydation à hautes températures.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de préparer des gisements complexes Ni- $Al_2 O_3$ électriquement sur une surface en cuivre , Utilisation d'un bain de sulfate de nickel, car les molécules d'alumine ont été introduites à différentes concentrations.

Des tests de corrosion sur ces sédiments combinés nous ont montré Déterminer la concentration optimale d' $Al_2 O_3$, ce qui assure une meilleure résistance à Ainsi, la qualité d'adhésion des différents sédiments obtenus est érodée. Les technologies Ceux utilisés dans cette étude sont ceux de la diffraction par rayons X , la microscopie électronique à balayage(MEB) , la polarisation potentiostatique Perte de masse.

Notre mémoire se présente comme suit :

- ✚ 1^{ère} chapitre est réservé aux notions théoriques de corrosion, les moyens de lutte contre la corrosion.
- ✚ 2^{ème} chapitre sera consacré à l'électrodéposition, les mécanismes de formation de dépôt électrolytique, chapitre facteur d'un dépôt électrolytique.
- ✚ 3^{ème} chapitre consiste en la présentation des principales opérations de préparation de la surface, le bain de traitement de Nickelage utilisés, présentation du dispositif expérimental adopté pour la réalisation des dépôts de Ni- Al_2O_3 par voie électrolytique.
- ✚ 4^{ème} chapitre Dans ce chapitre, les résultats obtenus sont présentés et discutés. Enfin, les conclusions tirées de ces travaux sont présentées.



Chapitre I
Notion de corrosion et moyen de
protection



I.1.Introduction :

Dans la nature, les minéraux les plus courants apparaissent sous forme de composés métalliques. Les principaux composés, ou minéraux, sont les oxydes et les sulfures.

La corrosion des métaux est un phénomène selon lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'influence de réactifs chimiques ou de facteurs atmosphériques, à retrouver leur état d'origine plus stable dans le milieu naturel.

I.1.1.Définition des conditions de corrosion :

La majorité des métaux n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique : au contact de l'atmosphère, ils forment une couche superficielle d'oxyde qui peut ne pas être protectrice. Dans ce cas la dégradation du métal va se poursuivre plus au moins rapidement selon différents paramètres comme les polluants présents dans l'atmosphère, la température, ou encore le taux de l'humidité relative. En milieu liquide, les phénomènes sont plus complexes, nous parlerons de corrosion électrochimique ou humide.

Le phénomène de corrosion affectant le véhicule est classé en: corrosion régulière, corrosion galvanique, corrosion par fissure, corrosion granulaire, corrosion intergranulaire, corrosion sélective, corrosion due à la corrosion et corrosion sous contrainte. [4]

I.2. La corrosion :

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état originel d'oxydes, de sulfures, de carbonates etc, plus stables dans le milieu environnant. Elle se développe de ce fait, suivant différents processus, chacun d'eux caractérisant un type de corrosion : corrosion chimique, corrosion bactérienne et corrosion électrochimique. La corrosion des métaux et alliages peut alors se manifester sous différents aspects : généralisée, localisée, intergranulaire, par fissuration etc . [5]

La corrosion en phase métallique nécessite le passage de tous les composants métalliques, ions et électrons en solution. Il contient au moins deux réactions distinctes et indépendantes, réaction anodique, oxydation du métal, réaction cathodique, transfert d'électrons avec réduction simultanée de l'un des composants de la solution. [6]

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. [6]

La corrosion humide est certainement la plus répandue, elle fait intervenir soit de l'eau ou de l'humidité, soit un acide. La corrosion dans le sol est un exemple de corrosion en milieu humide. [6]

I.3. Types de corrosion :

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

I.3.1. La corrosion chimique (sèche) :

La corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées.

La réaction qui se produit est de la forme [7] :



I.3.2. La corrosion électrochimique (humide) :

La corrosion électrochimique est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte. Elle a lieu dans des solutions aqueuses ou dans des sels fondus. Ces derniers sont susceptibles de conduire le courant par déplacement d'ions, les courants ioniques mis en jeu donnent au phénomène de la corrosion un aspect particulier. C'est ce qu'on appelle corrosion électrochimique. [7]

Pour une corrosion électrochimique on a :



Elle diffère de la corrosion sèche par le fait que le milieu corrosif participe au déplacement d'ions de la solution vers le métal. Les principaux oxydants sont [7] :

- Les protons solvatés.
- L'oxygène dissous.

I.3.2.1.Aspect électrochimique :

Corrosion = phénomène électrochimique

- Réaction chimique
- Transfert d'électrons entre deux espèces chimiques

Phénomène d'oxydation :

- Perte d'électrons de l'atome métallique (M)
- Réaction d'oxydation . [6]



Lieu de l'oxydation se nomme l'anode d'où le nom de réaction anodique.

Phénomène de réduction :

Pour garder la neutralité électrique, les électrons libérés doivent être transférés à une autre espèce chimique = cathode (réaction cathodique) .[6]

I.3. 3. La corrosion bactérienne :

La corrosion bactérienne est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes sans modification du phénomène électrochimique de base. La plupart des cas de biocorrosion se produisent sous les biofilms et peuvent prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués. [8]

I.3.4. Corrosion biochimique :

La présence de bactéries sulfato-réductrices dans les milieux anaérobies est la principale source de corrosion des alliages métalliques et plus particulièrement des aciers au carbone. En présence de matière organique, sous des températures moyennes, ces bactéries ont la faculté de réduire les sulfates (accepteurs d'électrons) en sulfures de fer (oxydation anaérobie des substances organiques et inorganiques) qui ensuite se déposent .[6]

I.4. Les forms de corrosion electrochimique :

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée .

I.4. 1. Corrosion généralisée (uniforme) :

C'est le phénomène de corrosion connu le plus simple et le plus courant. Elle se produit en présence d'un environnement homogène et lorsque le métal lui-même a un comportement suffisamment homogène vis-à-vis de cet environnement. [10]

La corrosion uniforme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement ou par l'addition d'inhibiteur de corrosion ou encore par l'application de la protection cathodique.



Fig (I.1) : la Corrosion généralisée (uniforme). [6]

I.4.2. la corrosion localisée :

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes. Donc c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. [11]

Les différents types de corrosion localisée sont :

I.4.2.1. 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 . [12]

I.4.2.2. La corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse est un type de corrosion qui se produit dans des interstices entre matériaux de même nature, de divers dépôts, des zones de recoin ou des matériaux métalliques se trouve localement en contact avec un milieu corrosif confiné.

Le processus de développement de la corrosion caverneuse n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûre, cependant la cinétique et la morphologie de l'attaque s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt et non pas en profondeur comme corrosion pour les piqûres. [12]



Fig (I.2) : Corrosion caverneuse.

I.4.2.3. La 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'oeil nu .

[12]

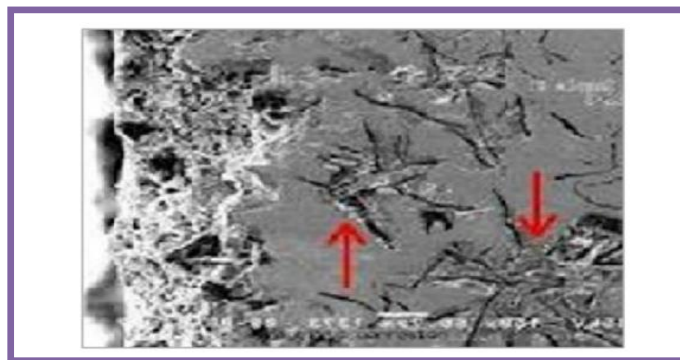


Fig (I.3) la corrosion sélective .[6]

I.4.2.4.la corrosion par piques :

La corrosion par pique (pitting) est une attaque très localisé du matériau résultant de conditions de corrosion locales spécifiques. A cet endroit se crée ainsi une anode et le reste de la surfa ce fait office de cathode. La petite surface de l'anode et la grande surface de cathode provoque un courant de forte intensité du coté anode et ainsi une vitesse de corrosion élevée. La corrosion par pique peut avoir de nombreuses causes comme les courants vagabonds, une corrosion bactériologique, des concentrations d'oxygène, même des défauts de matière peuvent accentuer le problème. La forme la plus connu de corrosion par pique est l'attaque de l'acier inoxydable austénitique par les chlorures. [13]

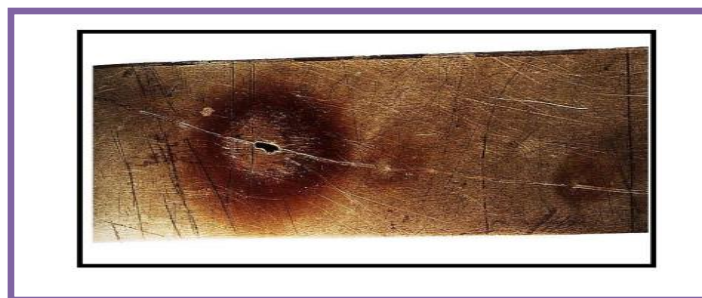


Fig (I.4) : Corrosion par pique .[12]

I.5. Facteurs du principal phénomène de corrosion :

Il peut être classé en 4 groupes principaux :

Tableau (I.1) : facteurs de corrosion .

Le milieu	Le matériau	La conception	Le temps
-nature chimique -concentration du réactif -pH du milieu (acidité) -additions d'inhibiteurs- température -pression -viscosité -agitation -depots solides	-composition de l'alliage -procédé d'élaboration -impuretés -état métallurgique (traitements thermiques et mécaniques) -additions protectrices	-état de surface -forme des pièces -solllicitations mécaniques -proximité d'un ou d'autre métaux -assemblage (soudure, rivets) -contact avec le milieu (immersion partielle ou totale) -moyens de protection	-vieillessement de la structure - évolution de Tension -température variable -modification des revêtements -fréquence de l'entretien

I.6.Moyens de protection contre la corrosion :

Les moyens utilisés sont nombreux. La figure (I.5) indique quels sont ces moyens :

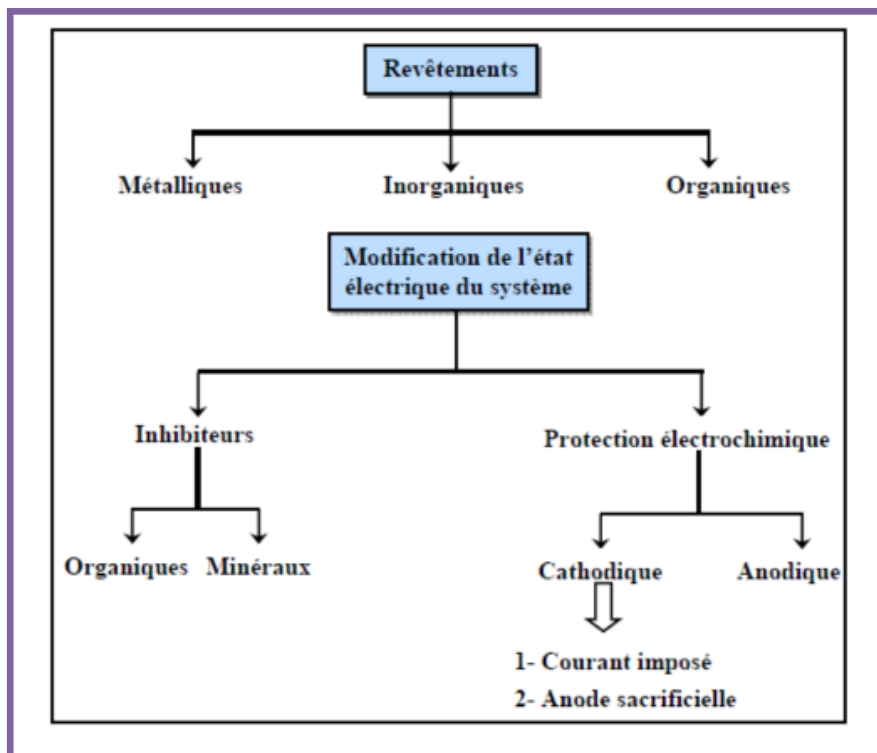


Fig (I.5) : Les moyens de protection contre la corrosion. [8]

I.6.1. Protection par revêtements :

I.6.1.1. Revêtements métalliques :

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome. [14]

Les revêtements métalliques peuvent être élaborés à l'aide de procédés appartenant aux grandes familles suivantes :

- Projection thermique.
- Dépôt en phase gazeuse.
- Dépôt chimique.
- Immersion dans un métal liquide.
- Electrodeposition.

I.6.1.2. Revêtements non métalliques :

Les revêtements non métalliques sont des matériaux composites constitués d'une matrice organique (polymère) chargée de pigments et de charges .

Parmi les produits de revêtement non métallique on distingue : [6]

- Substances liquides (en pâte ou en poudre).
- Matières plastiques.
- Peintures et vernis :

La peinture en effet protège, signale et décore tous les matériaux. Son rôle de protection est particulièrement important dans la vie moderne, car le développement des agents de corrosion et de pollution, constitue de plus en plus grave. [6]

I.6.2. Protection électrochimique :

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle .

On distingue deux méthodes de protection [15] :

- la protection cathodique .
- la protection anodique.

I.6.2. 1. La protection cathodique :

Il consiste à réduire le potentiel électrique du métal, Pour réduire le potentiel Le métal à protéger avec une valeur inférieure au potentiel de protection en dessous de laquelle la réaction d'oxydation du métal devient négligeable. Cette chute de tension est obtenue en faisant passer un courant entre la surface à protéger (la cathode) et une électrode supplémentaire (l'anode). [6]

I.6.2. 2. La Protection anodique :

Elle est basée sur la propriété que certains métaux et alliages sont passivés dans un milieu donné, lorsqu'ils sont traversés par un courant d'anode. Avant d'utiliser cette méthode, il faut recourir à des tests préalables qui permettent de déterminer la densité de courant correspondant à l'établissement de la négativité en plus du champ éventuel dans lequel le matériau reste négatif, c'est-à-dire l'étendue du niveau du négatif. [6]

I.6.2.3. Protection cathodique anode sacrificielle :

Ce procédé met à profiter les phénomènes de corrosion bimétalliques. En connectant électriquement la structure à protéger à des masses d'un métal moins nobles, ils vont se corroder préférentiellement et fournir un courant cathodique à la structure. Il suffit de mettre un nombre suffisant de tels anodes sacrificielle. L'emploi de ce type de système est bien approprié aux électrolytes presque neutres et très conducteurs, comme l'eau de mer .[16]

I.6.2.4. Protection cathodique par courant imposé :

Il s'agit de mettre à profiter l'effet d'un courant électrique injecté dans l'électrolyte à partir d'une anode d'éversoir. On utilise pour cela, une source de courant continu dont le pôle positif est relié à l'anode. [6]

I.6.3. Protection par inhibiteurs :

Elle est réalisée par l'addition d'un composé chimique appelé l'inhibiteur de corrosion, soit comme protection permanente ou temporaire (stockage, nettoyage ou décapage). Un inhibiteur est un produit chimique ajouté à faible concentration dans l'électrolyte (le milieu corrosif), ralentit ou élimine le processus de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique d'un métal placé dans ce milieu. [8]

I.6.3.1. Classification des inhibiteurs :

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel.

I.6.3.1.1.Par domaine d'application :

- milieu acide.
- Milieu neutre.
- Peintures.
- Phases gazeuses.

I.6.3.1.2.Par réaction électrochimique partielle :

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteur :

a) Inhibiteur cathodique :

Il transfère la possibilité de corrosion dans La signification est négative et réduit également la densité du courant partiel cathodique

b) Inhibiteur anodique :

Il déplace la possibilité de corrosion dans le sens positif et réduit également la densité de courant partiel de l'anode.

b) Inhibiteur mixte :

Les inhibiteurs mixtes ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques . Diminue la vitesse de deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion . [6]

I.6.3.1.3.Par mécanisme réactionnel :

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition :

- Par adsorption, par passivation.
- Par précipitation d'un film.
- Par élimination de l'agent corrosif.

I.7. Conclusion :

La corrosion est un phénomène complexe, parfois difficile à expliquer. Il y a plusieurs formes de corrosion possible pour un métal ou un alliage.

Pour lutter efficacement contre ce phénomène, il existe diverses méthodes de protection, parmi d'autre, la protection par revêtement métallique « Dépôts électrolytiques » dont fait l'objet de notre mémoire.



II.1. Introduction :

Dans ce chapitre on exposera premièrement des généralités sur l'électrodéposition (cinétique d'électrodéposition ; les différentes lois et relations de cette technique ; ...).

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une superfine couche sur un métal pris comme substrat, pour conférer à sa surface les propriétés désirées de résistance contre la corrosion, de dureté, de brillance, etc. le principe de l'électrodéposition est basé sur des réactions redox qui se déclenchent en imposant un courant ou un potentiel. Le bain d'électrolyse contient l'élément critique, il s'agit du sel métallique approprié. Dans le cas de la présente étude, ce bain est une solution à base de réactifs de Grignard.

II.2. Electrodeposition :

II.2.1. Généralités :

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple : la pièce à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse pour jouer le rôle d'une cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques. 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 et cela, aussi bien en ce qui concerne sa structure que ses propriétés. Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont la résistance à la corrosion. [17]

Les opérations électrolytiques sont définies par les paramètres suivants :

- la densité de courant.
- la température.
- la concentration (solution).
- le temps de maintien.

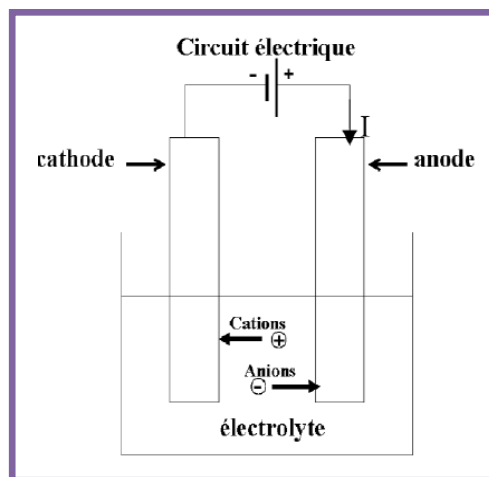


Fig (II.1) : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse. [18] .

II.3. Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques :

La région interphase métal-solution peut se représenter selon le schéma de la **figure (II.2)** [19] :

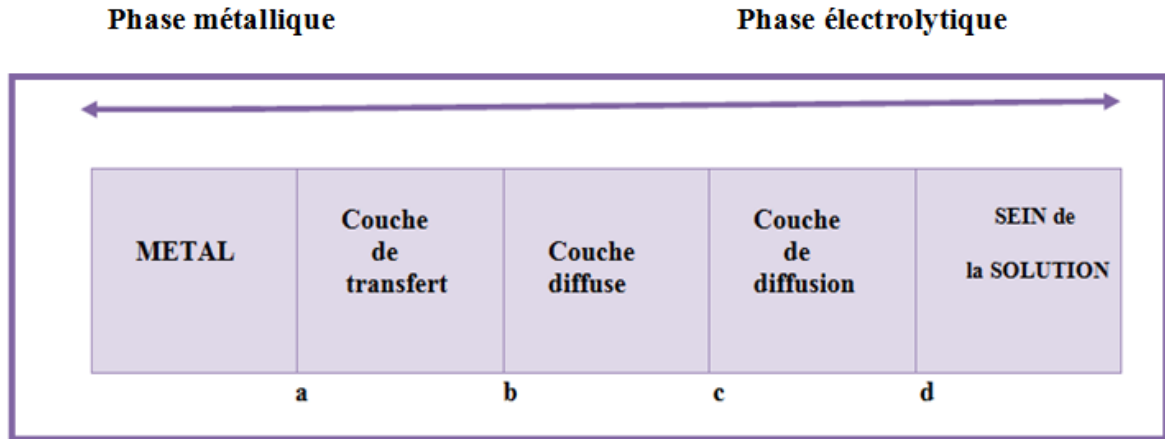


Fig (II.2): Interphase métal – solution . [19]

Dans la zone (**ac**) ou couche double, se produisent les phénomènes d'électrodes ; dans la zone (**cd**) les phénomènes de diffusion.

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue [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

Ces deux mécanismes difficilement dissociables et encore mal connus, interviennent lorsqu'un ion hydraté se trouve dans la zone (**ac**), au niveau de l'électrode.

ab : couche de transfert : couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent aux réactions d'électrodes. [19]

bc : couche diffuse : portion de solution électrolytique dans laquelle, tant à courant nul qu'à courant non nul, il existe en tout point une densité de charge et des gradients de potentiel électrique et de potentiel chimique.

cd : couche de diffusion : portion de solution électrolytique dans laquelle, en présence de courant, la composition est différente de celle de la phase II ; les gradients de potentiels électrique et chimique étant légèrement plus faibles que dans la couche diffuse **bc**, et la densité de charge étant en tout point pratiquement négligeable ou nulle. [19]

Alors la co-déposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de particules solides dans le dépôt cathodique. Ces particules solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par voie mécanique.

Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode. [19]

II.3.1. Transport de masse :

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

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

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

c)-La convection : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique .[20]

II.4. Etapes de l'électrodéposition :

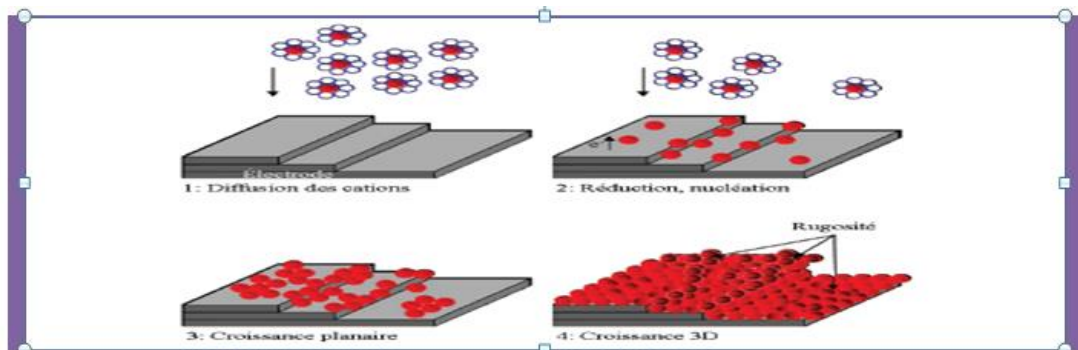


Fig (II.3) : Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition (extrait de la référence). [21]

En premier lieu, un ion métallique se réduit. Il se dépose ensuite sous forme atomique à la surface du substrat, dans une étape de nucléation. L'emplacement de cet atome n'est pas complètement aléatoire. Certains sites du substrat, tels que les défauts (ponctuels, joints de grains, dislocations, pores, macles, etc.), présentent des énergies de nucléation plus faibles, ce qui favorise la déposition. L'atome déposé crée lui-même un site énergétique propice à la déposition d'autres ad-atomes, liés entre eux par des liaisons covalentes. Les amas d'atomes

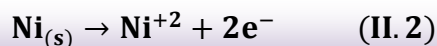
vont alors croître parallèlement et perpendiculairement à la surface. Cette étape représente la germination et la croissance des atomes déjà déposés. La surface du substrat sera ultimement recouverte par des couches superposées d'atomes, formant ainsi le dépôt métallique souhaité. La qualité initiale de la surface du substrat est généralement déterminante pour les caractéristiques morphologiques, mécaniques et structurales du film. [21]

L'électrodéposition est souvent accompagnée par la réduction des protons, selon la réaction :



Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement d'hydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques, En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction.

Sur la contre-électrode (anode), une réaction d'oxydation a lieu, par exemple l'oxydation de l'eau, ou l'oxydation du métal constituant la contre-électrode. Dans le cas d'une contre-électrode en nickel, l'oxydation de cette dernière conduit à la libération d'ions métalliques en solution permettant ainsi d'éviter l'appauvrissement de la solution en cations métalliques au cours du temps : [21].



II.5. Facteurs d'un dépôt électrolytique :

II.5.1. Température :

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi , cela accélère le processus de microcristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux. [22]

II.5.2. 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 .[18].

II.5.3. Agitation de l'électrolyse :

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion.[23]

II.5.4. 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 . [24]

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.5.5. Concentration de l'électrolyte :

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents.

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent .[18]

II.5.6. Nature de l'électrolyte :

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

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent $AgNO_3$) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits. [19]

II.5.7. 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. [19]

II.5.8. Métal de base :

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effets épi tactiques). Les propriétés de la couche dépendent pour beaucoup de celle de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie. [18]

II.6. Etude des dépôts composites :

II.6.1. 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 : Thermiques, usinages, autres dépôts.). La qualité et la stabilité d'un bain de dépôt chimique ne peuvent être obtenues que par un ajustage précis d'un certain nombre de paramètres. [25]

II.6.2. Propriétés des matériaux de revêtement :

Dans notre étude, nous avons fait du nickelage uniquement et d'autres composés (constitués de matrices métalliques en nickel avec des particules d'alumine solides qui sont placées dans le bain électrique), nous devons donc introduire certaines propriétés du nickel et de l'alumine.

II.6.2.1. Rappels et définition du Nickel :

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

Le nickel présente un léger ferromagnétisme (27% par rapport au fer). [25]

Les propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau suivant :

Tableau (II.1): Propriétés physico-chimiques du Nickel.

Symbole chimique	Ni
Numéro atomique	28
Masse atomique	58.1
Structure cristalline	cubique à face centrée (a = 0,352 nm)
Masse volumique	8,902 g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Température de fusion	1452 °C
Température d'ébullition	2732 °C
Résistivité électrique à 20°C	6,9 µohm.cm
Conductibilité thermique (0-100°C)	74 à 95 W · m ⁻¹ · K ⁻¹

II.6.2.2. Rappels et définition de l'alumine :

L'alumine, ou *oxyde d'aluminium* (Al_2O_3), est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer. L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé *procédé Bayer* inventé par l'Autrichien Karl Josef Bayer. L'alumine est connue pour avoir de très bonnes propriétés [26] et qui sont rappelées ci-dessous, à savoir :

- une bonne tenue mécanique aux températures élevées.
- une bonne conductivité thermique.
- une grande résistivité électrique.
- une grande dureté.
- et une bonne résistance à l'usure.

Certaines propriétés physiques de l'alumine sont également mentionnées dans le tableau ci-dessous :

Tableau (II.2) : Certaines propriétés physiques de l'alumine.

Masse volumique (g/cm³)	3.9
Poids moléculaire (g/mole)	102
Température maximale d'utilisation sous air (°C)	1700-1800
Dureté (Mohs)	9
Module de Young (GPa)	300-400
Coefficient de Poisson	0.25
Résistance à la flexion (MPa)	380
Tenacité (MPa.m^{1/2})	2

II.7. Theories de codeposition :

Avant d'entamer l'historique de la codéposition électrolytique de particules, il paraît indispensable de définir cette codéposition le plus précisément possible.

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

L'incorporation d'ions complexés présents dans les bains est également rapportée dans la littérature sous la dénomination « codéposition ».

Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique.

Le degré de cette incorporation est entre autre fonction de l'intensité de courant, la concentration en particules dans le bain et de transport de masse le long de la cathode.

Une telle codéposition est par exemple la codéposition de complexes de cobalt dans des dépôts électrolytiques d'or. Ceci a permis le développement de dépôts qui possèdent une excellente résistance à l'usure .

La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de particules solides dans le dépôt cathodique.

A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine et la silice, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium et ainsi que des polymères.

Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode suite à la réduction des ions métalliques présents dans le bain d'électrolyse.[7]

Le mécanisme du dépôt composite est représenté d'une façon schématisée dans la Fi (II.7).

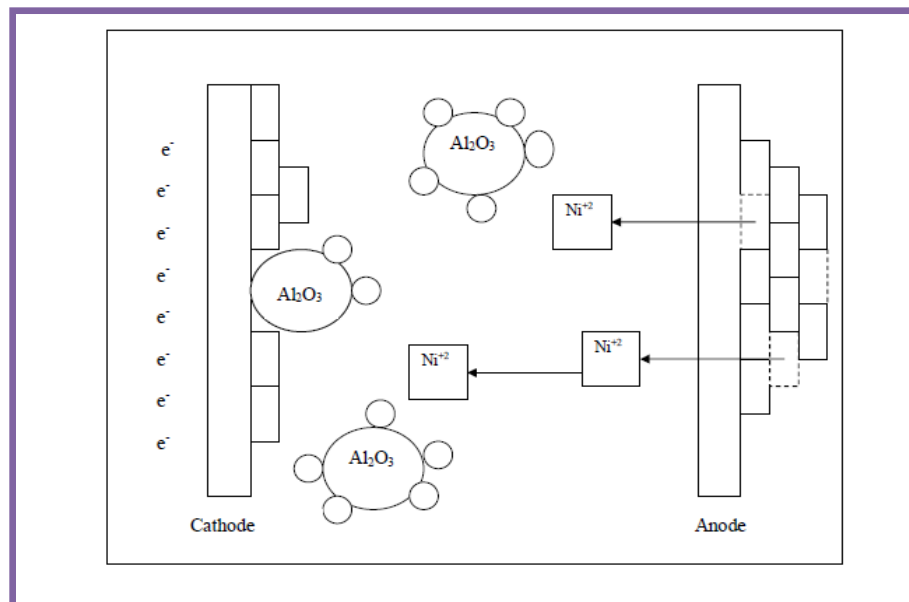


Fig (II.4) : Le procédé de codéposition électrolytique Ni- Al_2O_3). [6]

I.8. Conclusion :

Pour lutter contre le phénomène de corrosion, la méthode de revêtement est utilisée à l'aide de poudres synthétiques . Dans cette recherche, nous utiliserons la formule Ni - $Al_2 O_3$ où un revêtement se forme sous forme de couches.



III.1. Introduction :

Dans ce chapitre on va décrire le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés. Ces techniques étant complémentaires, chacune d'elles nous permettant de déduire des propriétés des revêtements que les autres ne les procurent pas .

III.2. Description de montage expérimentale :

III.2.1. les produits chimiques :

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

Tableau (III.1) : les produits chimiques utilisés.

Le produit	Leur composition chimique
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Sulfate de Nickel hydraté
Al_2O_3	oxide d'alumine
H_3BO_3	Acide borique
NH_4Cl	Chlorhure d'ammonium
NaOH	Hydroxyde de sodium
HCl	Acide chlorhydrique

. Acide borique (H_3BO_3) : c'est un tampon et les sulfates de sodium utilisé comme sels de font.

. Solutions tampons (NaOH , HCl) : pour régler le pH.

III.2.2. Matériels utilisés :

Tableau (III.2) : les matériels utilisés.

Matériel	Modèle
Générateur de courant continu	Model 1601
Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté	IKA-COMBIMAG.RCT.
Balance électronique	Sartorius 1219 MP
pH- mètre	METROHM.632
Thermomètre	/
microscopie électronique à balayage(MEB)	/
Diffractionmètre des rayons X	BRUKER-6AXE-D8

III.2.3. Matériaux :

III.2.3.1. Substrat utilisé (métal de base) :

Les pièces utilisées pour l'élaboration des revêtements sont en cuivre industriel utilisé par l'ENICAB pour la fabrication des câbles électriques . Les pièces sont de forme cylindrique avec 1.25 mm de diamètre et 2 cm de longueur.

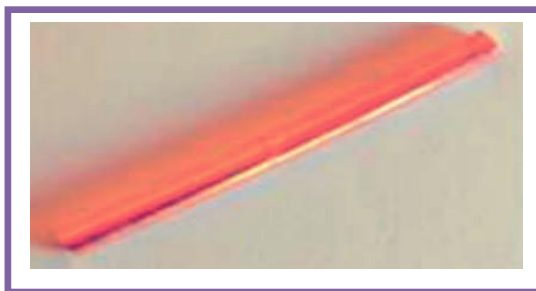


Fig (III.1) : le Substrat utilisée .

III.2.3.2. Composition chimique du substrat en (%) :

La composition chimique du substrat en pourcentage massique est la suivant :

Tableau (III.3) : Composition chimique des Cuivres utilisés.

%Cu	%Fe	%Ni	%Sb	%As	%Pb	%Se	%Zn	%Bi	%Te	%Sn
96.95	0.8	0.7	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.05

III.2.3.3. Caractéristiques mécaniques :

Tableau (III.4) : Caractéristiques mécaniques des Cuivres utilisés.

Résistivité électrique	Allongement	Charge à la rupture
0.3514 Ω /Km	45%	235 N/mm ²

III.2.3.4. Plaques de Nickel :

Comme anodes, nous avons utilisé deux plaques de nickel rectangulaire d'une part et d'autre de la cathode, 99,7 % environ de pureté .

III.3. Les etapes experimentales de travail :

III.3.1. Préparation des substrats :

L'activité de traitement de surface se caractérise par une modification superficielle de l'état de surface des pièces à traiter. Cette modification peut être obtenue par moyens chimiques. Mais ces procédés génèrent aussi une pollution aqueuse importante chargée en métaux. Les buts du traitement de surface sont multiples :

- Protection contre la corrosion .
- Décoration (coloration, dépôt brillant, etc.) .
- Techniques (phosphatation) .
- Mécaniques (chromage dur, nickelage chimique) .

Avant toute déposition, les substrats ont subis un traitement de surface :

III.3.1.1. Polissage :

Nous avons poli les échantillons de test avec du papier de verre avec différentes tailles de particules (500 ,1000 et 1200) .

III.3.1.2. Dégraissage électrolytique :

Un circuit intensistatique a été monté pour les opérations de dégraissage. L'électrode à nettoyer (la plaquette de cuivre) est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3).

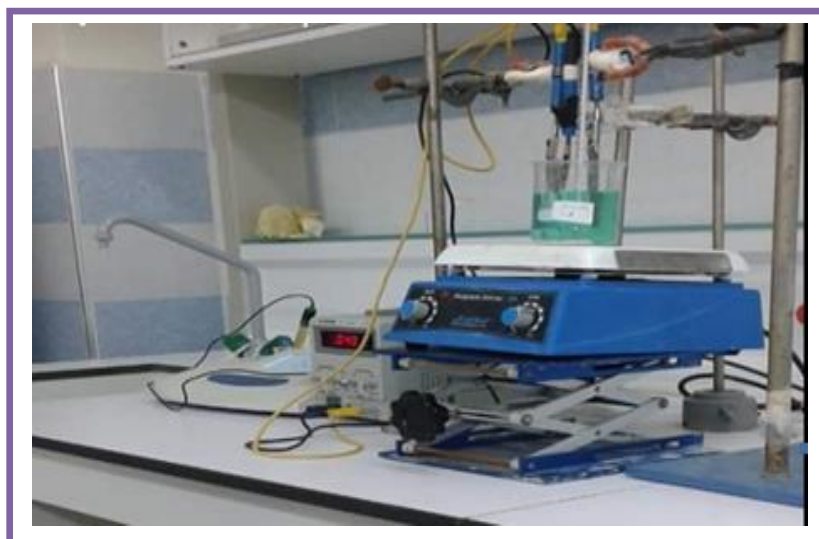


Fig (III.2) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.

Cette opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 2 A/dm² et à une température d'environ 35 °C.

III.3.1.3. Décapage chimique :

Le décapage chimique des échantillons a été réalisé dans l'acide chlorhydrique bouillant en 10 % (en volume). Les plaquettes d'acier ont été totalement immergées dans la solution acide pendant 2 min, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon .

III.3.1.4. Rinçage :

Après décapage des échantillons, ils sont immédiatement rincés à l'eau distillée et à l'acétone puis à l'aide d'une solution de bain.

III.3.2. Réalisation des dépôts :

III.3.2.1. L'électrolyte Ni - Al_2O_3 :

L'électrolyte de Ni- Al_2O_3 est un mélange complexe d'espèces suivantes :

1. $NiSO_4 \cdot 6H_2O$: la source des cations Ni^{+2} .
2. NH_4Cl : éviter la précipitation d'hydroxyde de Nickel.
3. H_3BO_3 : faiblement ionisé ($H_3BO_3 \longrightarrow H_2BO_3^- + H^+$) .
 - Il agit comme tampon dans la solution.
 - Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
 - Il minimise l'alcalinisation due à la consommation des ions H^+ .
 - Il évite la précipitation d'hydroxyde de nickel, il est valable pour $pH \pm 1$.

Avant toute déposition, la solution utilisée comme électrolyte est soumise à l'agitation pendant 48h pour assurer une bonne dispersion des particules.

III.3.2.2. dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé pour le revêtement électrolytique est composé de trois parties essentielles Figure (II.3.), à savoir :

- Une source de courant constituée (générateur de courant continu).
- Une cellule d'électrolyse, d'environ 300 ml de volume qui contient trois électrodes, deux entre elles constituent les anodes qui sont en nickel dans notre cas et la troisième constitue la cathode qui est le cuivre .
- Et un ensemble d'appareils de mesure (pH mètre, multimètre, thermomètre).

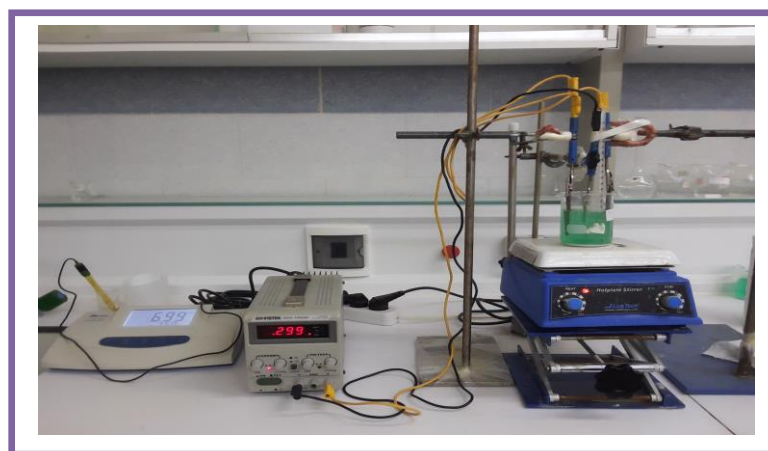


Fig (III.3) : Dispositif expérimental d'électrodéposition utilisé.

III.3.2.3. Composition de bain d'électrodéposition :

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées pour les différents dépôts électrolytiques, les salles de bains utilisées dans ce travail ont été préparées au niveau des laboratoires universitaires de chimie-physique affiliés au Département des sciences des matériaux de l'Université de Biskra, et leur composition chimique est la suivante :

Tableau (II.5) : Composition de bain d'électrodéposition(bain de nickel).

Composition	Concentration (g / l)	Concentration (g /200 ml)
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	21	4.2
H_3BO_3	21	4.2
NH_4Cl	21	4.2

III.3.2.3. Préparation des bains :

La solution a été préparée de la manière suivante :

- Mesurer 100 ml d'eau distillée et mettre dans Bécher .
- Nous pesons les échantillons suivants avec une balance électronique :
- (4.2g) de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$.
- (4.2g) de H_3BO_3 .
- (4.2g) de NH_4Cl .



Fig (III.4) : Mesure d'échantillon.

- Nous mettons ces échantillons dans le Bésher .
- On mesure à nouveau 100 ml d'eau distillé et mettez le même Bécher.
- Nous mettons la solution dans l'agitateur 48 heure.

Les bains de nickel sont préparés selon les gammes suivantes :

- Le premier set en nickel pur sans Al_2O_3 .

- Le deuxième groupe de nickel + Al_2O_3 est ajouté à la concentration: 10, 20 et 30 g / l

La source principale d'ion Ni^{+2} est constituée par le chlorure de nickel qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique. Ces effets s'accroissent avec la teneur en chlorure.

Acide Borique (H_3BO_3) faiblement ionisé : $(\text{H}_3\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+ : \text{PK}_a = 9.2)$

Il agit comme tampon dans les électrolytes de nickelage.

Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.

Il évite la précipitation d'hydroxyde de nickel $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$. Son effet est maximal autour de pH 4 ± 1 .

Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution. [18]

III.3.2.4. Les conditions opératoires :

- Température = 35 C°.
- Densité de courant = 5A / dm^2 .
- PH = 5.
- I=0.066 A .

III.4. Contrôle de dépôt :

Comme il vient d'être dit, la caractérisation et le contrôle des revêtements et traitements de surface dépendent du domaine d'application visé. Ils vont porter sur leurs différentes propriétés caractéristiques : aspect, rugosité, adhérence, épaisseur, tenue à la corrosion, dureté superficielle, état des contraintes résiduelles... les méthodes disponibles sont nombreuses et variées, certaines sont spécifiques des surfaces externes et d'autre plus spécifiques du volume et de l'étude d'un gradient de composition ou de propriété mécanique. [27]

III.4.1. mesure de l'adhérence de la couche :

Les traitements thermiques sont des procédés de chauffage (chauffage du cuivre à 300 ° C pendant 30 minutes suivi d'un refroidissement (à température ambiante)

Destiné à donner des propriétés de pièce (adhérence, résistance à l'usure, autres)

Plus adapté à sa fonction. [28]

III.4.3. Microscopie :

III.4.3.1. MEB :

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse largement utilisée dans des domaines allant de la science des matériaux à l'électronique, en passant par l'étude des cellules. Dans le cadre de cette étude, elle permettra d'obtenir des informations sur la

morphologie de la surface (rugosité) et de déduire les mécanismes de déposition prédominants (nucléation, croissance dendritique, etc.).

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur les interactions électron-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser, qui réémet des électrons et photons. Ces espèces sont ensuite captées par des détecteurs, ce qui permet de recréer une image contrastée de la surface analysée. [21]

Cette méthode d'analyse implique l'utilisation d'une source d'électrons (canon à électrons) qui joue le rôle d'une sonde. Les électrons primaires sont accélérés et passent au travers d'un système de lentilles électroniques. Lorsque ce faisceau frappe la surface de l'échantillon, celle-ci réagit en réémettant principalement des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés, mais également des électrons Auger et des rayons X. Les électrons secondaires et rétrodiffusés éjectés de l'échantillon sont attirés vers les détecteurs et mesurés. L'intensité du signal final est proportionnelle à l'intensité du faisceau incident, à la nature de l'élément qui compose la surface de l'échantillon et à la configuration géométrique (topographie) de la surface au point d'impact. En balayant une certaine zone d'un échantillon, il sera donc possible d'en obtenir la cartographie. [21]

Les électrons secondaires sont de faible énergie car ils proviennent de l'ionisation du matériau suite au bombardement du faisceau. Ainsi, seuls ceux qui sont émis à la surface de l'échantillon sont détectés car leur énergie est suffisante pour leur permettre de quitter la surface. Dans ces conditions, le contraste observé représente généralement la topographie de la surface. Lorsque les électrons rétrodiffusés sont captés, l'information recueillie renseigne plutôt sur la nature chimique de l'échantillon dans la mesure où la section efficace de rétrodiffusion varie beaucoup avec le numéro atomique de l'échantillon. De plus, comme l'énergie des électrons rétrodiffusés est supérieure à celle des électrons secondaires, ils proviennent généralement d'une couche dont l'épaisseur est plus importante que celle qui caractérise les électrons secondaires, ce qui signifie que la résolution est moindre. Le choix du détecteur permettra d'orienter le contraste de l'image soit sur la topographie, soit sur la composition. [21]

L'instrument utilisé pour les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) est de la marque 'Jeol' (Figure 20), modèle JSM-6300F. Pour la prise des micrographies, la tension d'accélération est de 5 kV et le courant a été fixé à 8 mA. [21]



Fig (III.5) : Photo de l'appareil MEB/EDS. [21]

III.4.4. Examens par rayons X :

La diffractométrie par rayons 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 formes de cristallisation différentes, par exemple la diffractométrie permet de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon/alumine α , γ , δ , θ ...). [6]

La technique d'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction. La loi de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde de faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ), l'entier naturel n représentant l'ordre de diffraction .[6]

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

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

d_{hkl} : distance de deux plans réticulaires.

θ : l'angle d'incidence des rayons X.

n : l'ordre de diffraction.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre BRUKER-6AXE-D8. Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation du balayage angulaire et des enregistrements.[6]



Fig (III.6): Diffractomètre des rayons X.

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins .[6]

III.4.5. Evaluation de la corrosion :

Il existe deux types d'essais (méthodes) expérimentales, qui servent à déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide :

- Les essais par immersion (Méthode de la masse perdue).
- Les essais électrochimiques.

III.4.5.1. Méthode de la masse perdue :

Cette méthode de caractérisation consiste à plonger dans chaque bécher contenant une solution de NaCl (0,6 M), un échantillon de chaque bain pendant une durée de 172 jours, à la température ambiante.

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

Le dispositif expérimental est schématisé dans la figure (III.7). [29]

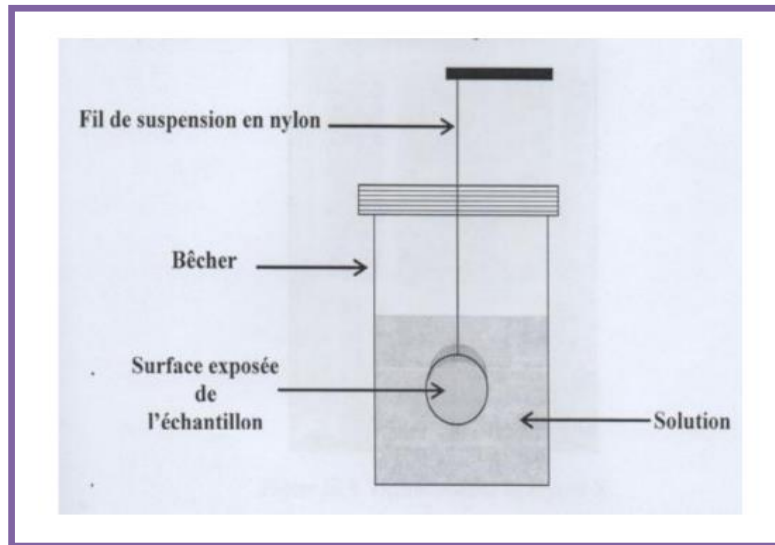


Fig (III.7) : Schéma du dispositif expérimental de la masse perdue. [29]

L'échantillon est placé sur un support non métallique, pesée au préalable (m_1), puis plongé dans une solution corrosive maintenue à température constante. Après une certaine période d'exposition bien définie, l'échantillon est retiré, puis nettoyé afin d'éliminer les produits de corrosion. Une fois l'échantillon bien nettoyé et pesé (m_2), on procède de la mesure de la perte du poids (Δm) de l'échantillon qui égale à : [6]

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

Le taux de corrosion de chaque échantillon était calculé par la formule suivante :

$$T = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \times 365$$

T : le taux de corrosion est exprimé en ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{an}$).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

m_i : masse de l'échantillon avant le test en (g).

m_f : masse de l'échantillon après le test en (g).

S : surface de l'échantillon en (mm^2).

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



Chapitre IV
Résultats et discussions



IV.1.INTRODUCTION :

Les méthodes de contrôle des dépôts obtenus sont très diverses à la fois dans leurs principes et dans les informations qu'elles fournissent. Généralement, il n'existe pas de méthode absolue, mais il y a une complémentarité entre certaines méthodes .

IV.2. CARACTERISATION DES DEPOTS OBTENUS :

Les méthodes et les moyens de caractérisation sont présentés en détail dans ce qui suit :

IV.2.1.1.Mesure de l'adhérence au substrat :

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

IV.2.1.2.Diffraction des rayons X :

Le diffractogramme de la poudre de nanoparticules confirme la structure cristalline de type Rhombohedral d' Al_2O_3 où tous les pics de diffraction caractéristiques d' Al_2O_3 sont observés figure (IV.1) .

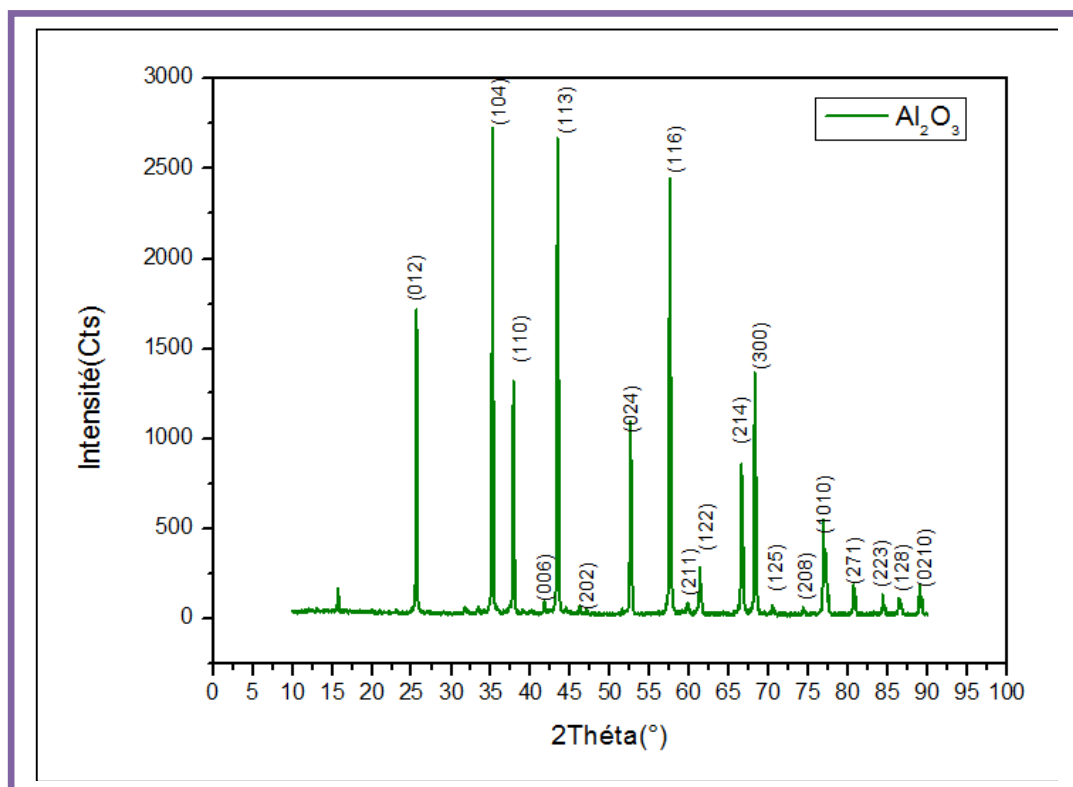


fig (IV.1) : Diffractogramme des rayons X d' Al_2O_3 .

Les pics les plus intenses associée aux plans (104), (113) localisé a environ 35.2° et 43.37° respectivement, permet d'accéder au paramètre de la maille d' Al_2O_3 ($a = 4.7592 \text{ \AA}$, $b = 4.7592 \text{ \AA}$, $c = 12.9920 \text{ \AA}$) cohérent avec la fiche JCPDS (00-043-1484). Ces pics seront ultérieurement utilisés comme preuve de la présence d' Al_2O_3 pour les revêtements et l'analyse par diffraction des rayons X des différents dépôts composites Ni – Al_2O_3 a conduits aux résultats suivant :

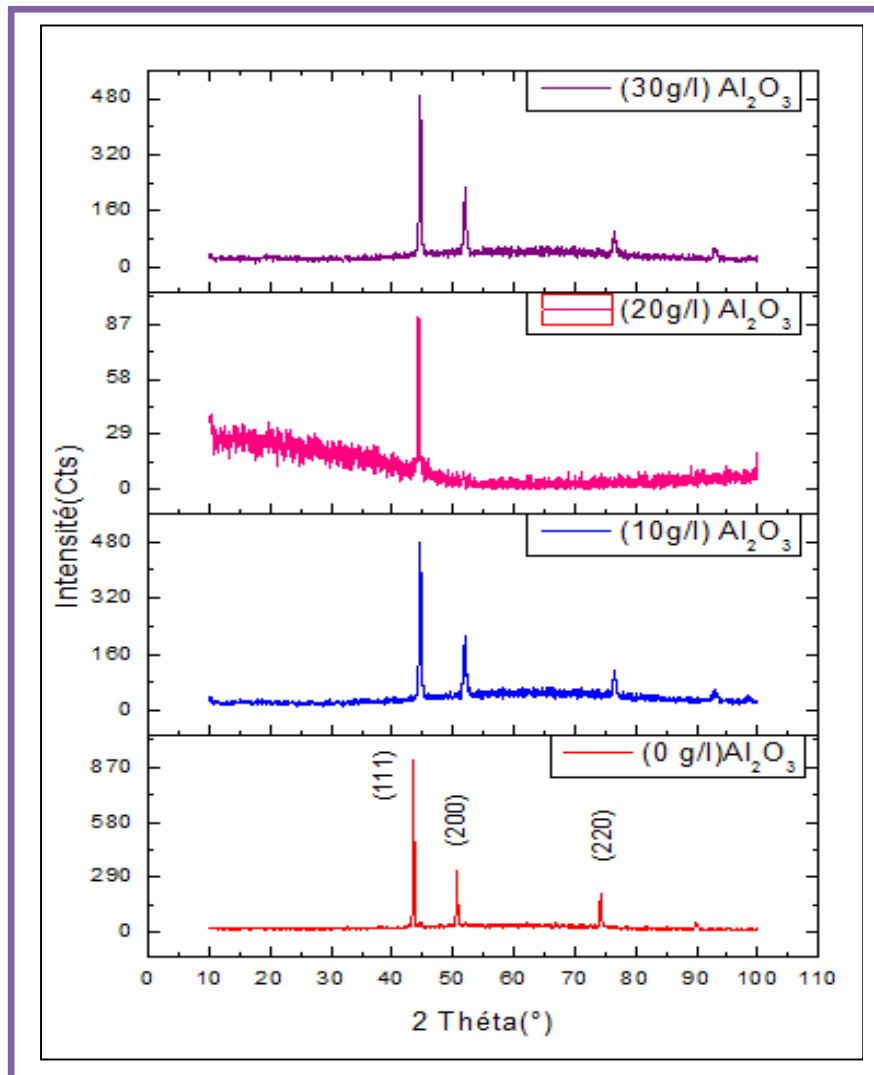


Fig (IV.2) : Spectres de diffraction des rayons X des revêtements de nickel en différentes concentrations d' Al_2O_3 .

La Figure (IV.2) présente les spectres de DRX des revêtements composites Ni - Al_2O_3 avec différentes concentration d'alumine. En général, l'ensemble des diffractogrammes indique que les revêtements ont une structure cristalline monophasée marqué par la présence de trois pics distincts, le premier situé à $2\theta = 44.4^\circ$, le deuxième à $2\theta = 51.76^\circ$ et le troisième

à $2\theta = 76.28$ correspond à la structure cfc avec l'orientation (111), (200) et (220) respectivement. Les plans (111), (200) et (220) correspondent au nickel pur .

Une fois que le nano- Al_2O_3 a été co-déposé, il n'ya pas de changement notable dans l'orientation mais on constate une diminution remarquable des intensités des pics avec l'augmentation de la concentration de Al_2O_3 , ce qui est dû probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de Ni pur.

De plus, on constate un léger décalage du pic (111) vers la gauche cela est due à la présence d'alumine de manière significative.

Dans les trois échantillons co-déposés, les pics d'alumine ont des intensités faibles, cela est dû à la petite taille d'alumine (40 nm) et à la faible quantité incorporée dans le revêtement.

IV.2.1.3. La taille des grains :

La taille des grains a été déterminée à partir de la largeur du pic à l'aide de l'équation de Scherrer modifiée par Warren et Biscoe :

$$D = \frac{0.94.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (\text{IV.1})$$

Où θ est la position du pic dans le diffractogramme des rayons X, β est relatif à l'intégrante élargissement du pic (en radians) qui été approchée à la largeur à mi-hauteur (LMH), λ est la longueur d'onde (en Å) et τ est la taille des grains.

Tableau (IV.1). Taille des grains des dépôts composites de Ni- Al_2O_3 .

Pourcentage d' Al_2O_3 dans le bain (g/l)	Position (2θ)	β (rad)	Taille de grain D(nm)
0	43.48	$3.8.10^{-3}$	41
10	44.60	$5.6. 10^{-3}$	27.9
20	44.33	$4.75. 10^{-3}$	32.90
30	44.61	$6.01. 10^{-3}$	26.07

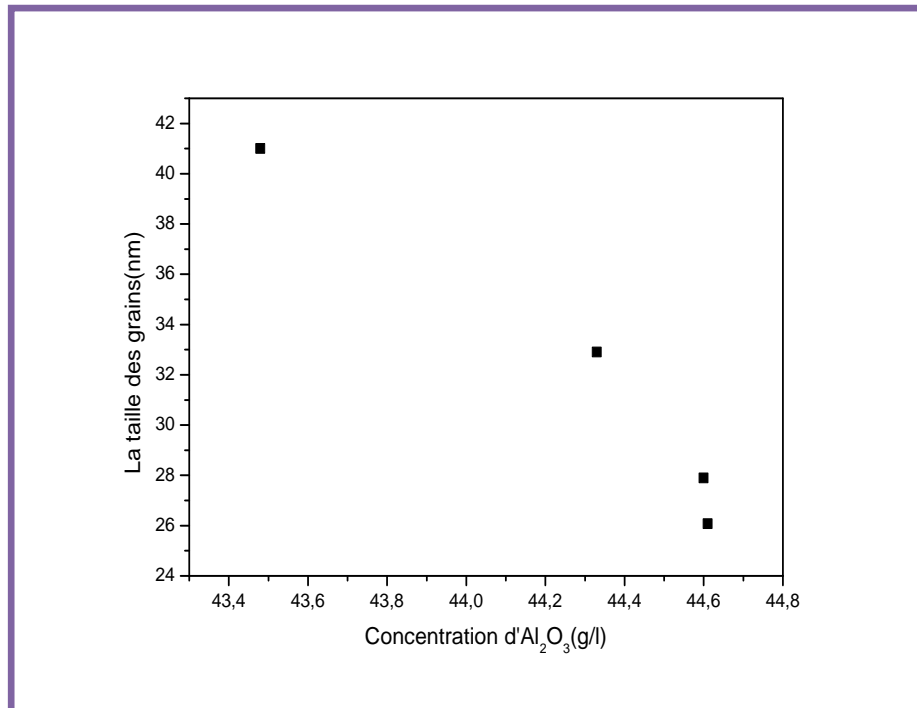


Fig (IV.3) : Taille des grains des dépôts Ni-Al₂O₃ en fonction de la concentration en Al₂O₃.

A partir de la figure IV.3, on observe que la taille de grain de revêtements de cuivre pur (41 nm) est généralement plus grande que la taille des grains des différents revêtements Ni-Al₂O₃ (27.9nm à 26.07 nm), ce résultat nous a permis de conclure que l'incorporation des particules d'Al₂O₃ dans la matrice Nickel réduit la taille des grains de cette dernière (tableau IV.1). De plus, l'effet de la concentration en Al₂O₃ sur la taille des grains des revêtements Ni-Al₂O₃ est clairement observé, et la diminution de la taille des grains est proportionnelle à la concentration des particules solides Al₂O₃ dans le bain électrolytique.

Des études antérieures ont montré que l'incorporation de particules de SiC dans la matrice Ni modifie la forme des cristallites Ni de columnar à équiaxed et réduit leur moyenne la taille des grains [30].

IV.3.Morphologie des couches électro déposées :

L'examen de la morphologie des dépôts électro déposés, obtenus à partir du bain de chlorure de nickel pour une densité de courant $J = 5 \text{ A/dm}^2$, une durée de 30 minutes, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

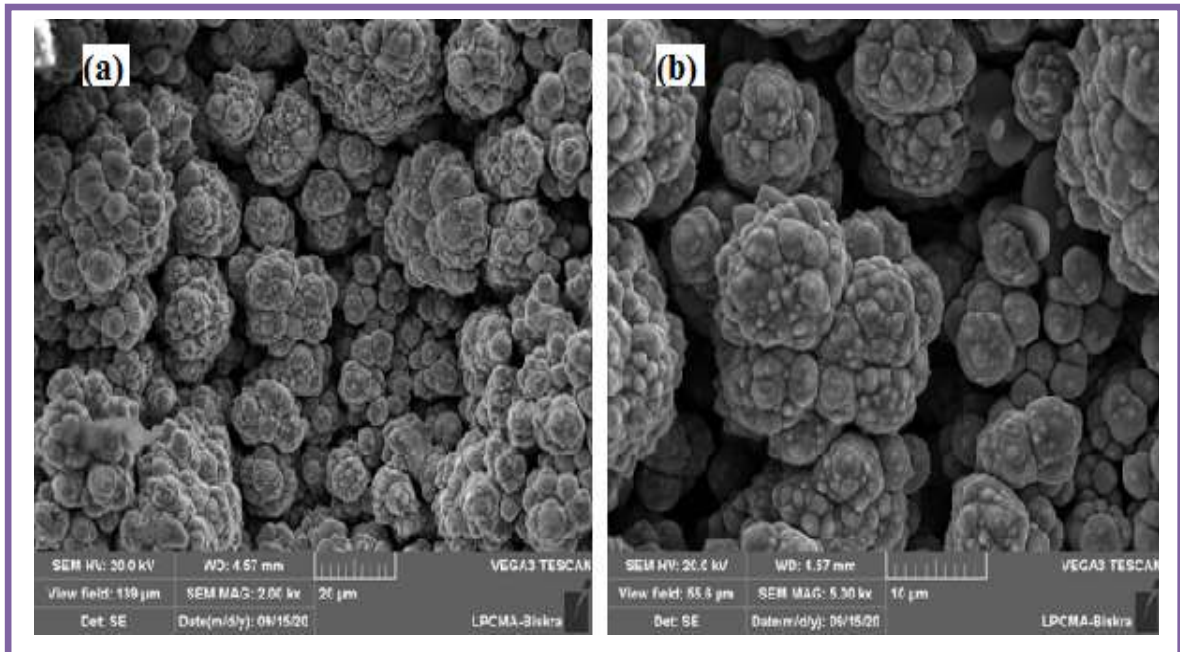


Fig (IV.4) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel pur.

a : X200 fois ; b : X500 fois .

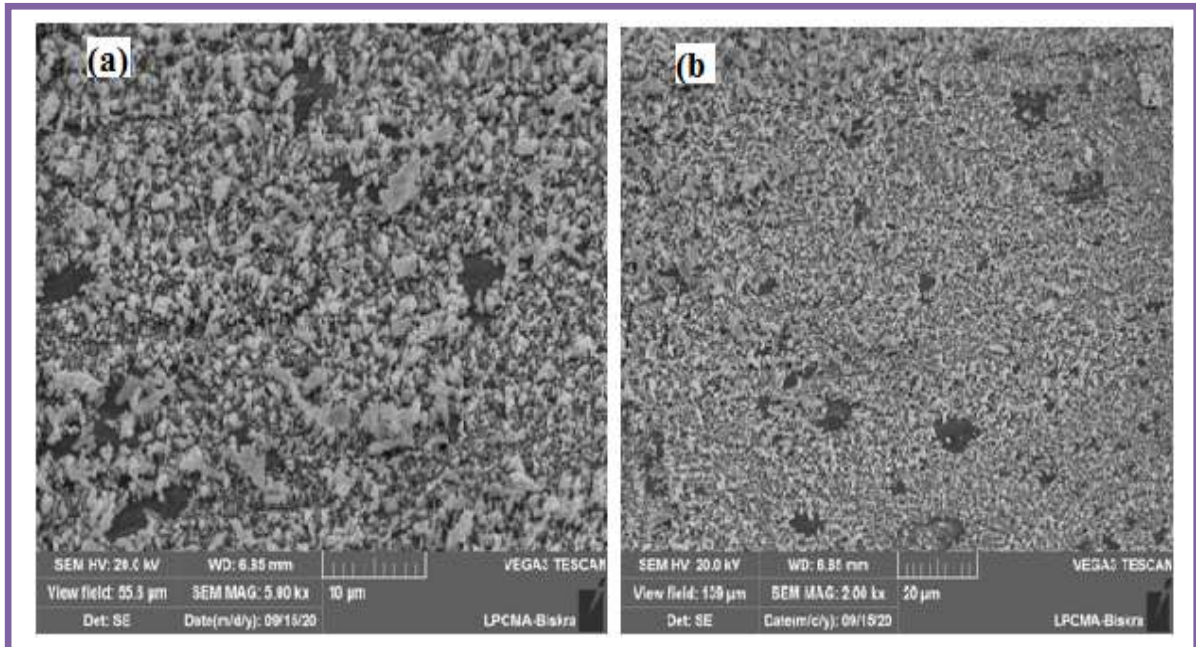


Fig (IV.5) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel+10g/l Al₂O₃.

a : X500 fois ; b : X200 fois .

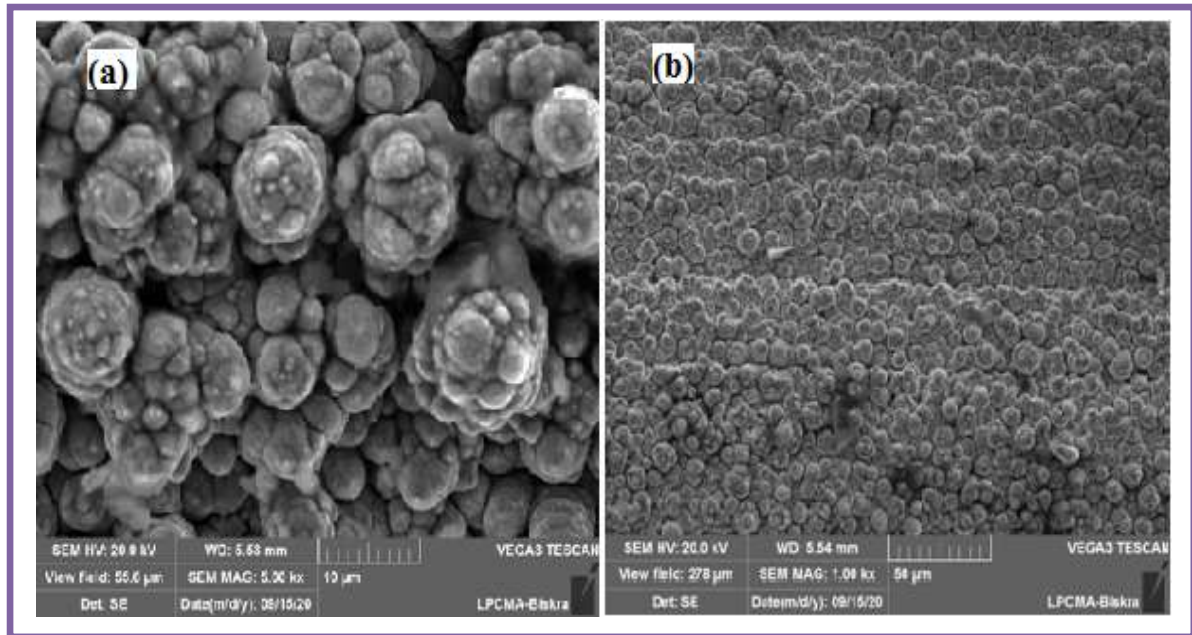


Fig (IV.6) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel+20g/l Al₂O₃.

a : X500 fois ; b : X200 fois .

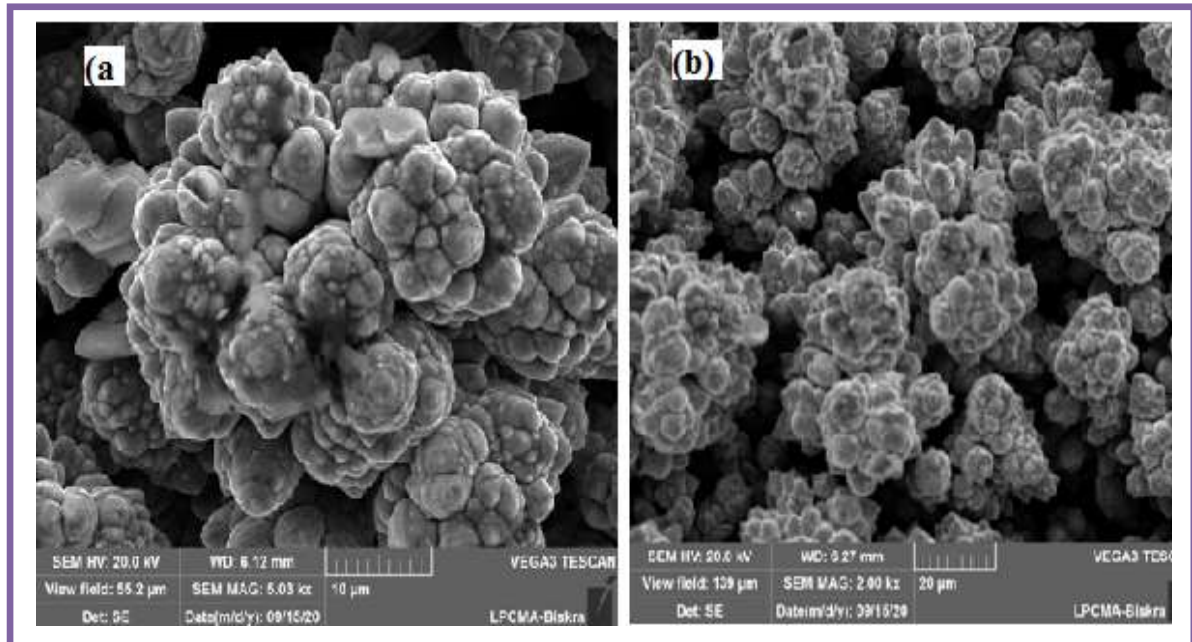


Fig (IV.7) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel+30g/l Al₂O₃.

a : X500 fois ; b : X200 fois .

On observe que la morphologie des dépôts de nickel, obtenus en présence des différentes concentrations de nanoparticules d' Al_2O_3 dans les bains de nickelage, change comme résultats de l'incorporation des nanoparticules dans le dépôt [19]. La granulation des dépôts est fine (Fig IV.6), grâce aux nanoparticules incorporées qui assurent plusieurs sites de nucléation .

En ce qui concerne la taille des grains de nickel, on observe une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la concentration d' Al_2O_3 . Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, cette tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence d' Al_2O_3 .

On observe également la présence de molécules d'alumine fréquemment à 10 concentrations, elles couvrent toute la surface.

IV.4. Test de corrosion :

IV.4.1. MÉTHODE DE LA MASSE PERDUE :

Cette technique a été réalisée par l'immersion des différents dépôts élaborés Ni- Al_2O_3 dans une solution agressive de 3,5% NaCl pendant 172 jours à température ambiante. Les échantillons ont été retirés du milieu corrosif rincés, séchés puis pesés afin de déterminer la masse perdue.

Le taux de corrosion de chaque échantillon était calculé par la formule suivante :

$$T = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \times 365 \quad (\text{IV. 2})$$

T : le taux de corrosion est exprimé en ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{an}$).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

m_i : masse de l'échantillon avant le test en (g).

m_f : masse de l'échantillon après le test en (g).

S : surface de l'échantillon en (mm^2).

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

Tableau (IV.2). Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Ni- Al₂O₃ dans le milieu agressif 3,5% NaCl .

Les échantillons Concentration d'alumine (g/l)	m _i (g)	m _f (g)	Δm(g)	S (mm ²)×10 ⁴	Taux de corrosion (g/mm ² .an)
0	0.39960	0.3984	0.0612	0.0132	0.000019
10	0.4048	0.4015	0.003	0.0132	0.000053
20	0.3958	0.3948	0.001	0.0132	0.000016
30	0.38905	0.3739	0.017	0.0132	0.000273

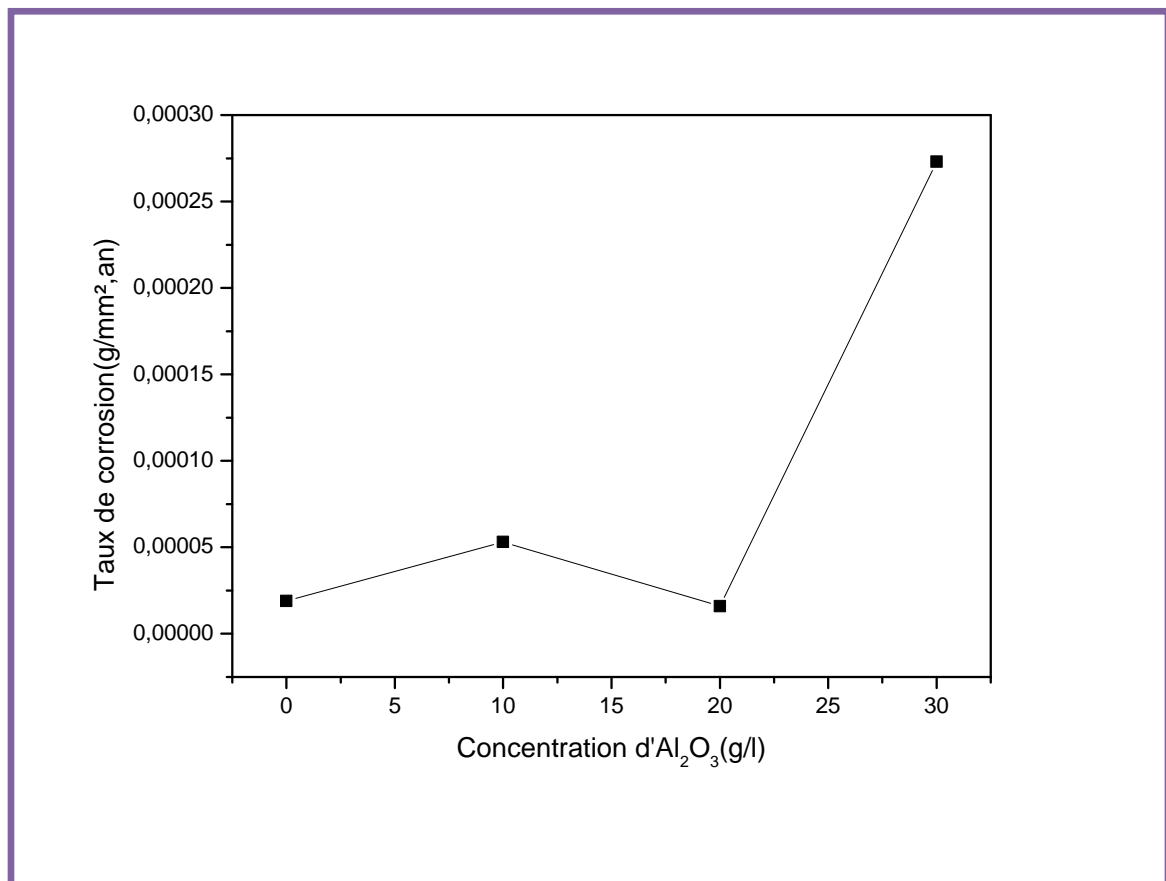


Fig (IV.8) : Taux de corrosion des dépôts composites Ni- Al₂O₃ en fonction de la concentration d'Al₂O₃ .

Nous notons que les valeurs de corrosion sont demeurées presque constantes entre les concentrations 0 et 10 g/l, mais nous constatons qu'il y a une augmentation significative à la concentration 20 g/l d' Al_2O_3 .

L'augmentation de taux de corrosion à la concentration 20 g/l due à des trous ou des défauts causés par des molécules d'hydrogène pendant le dépôt.

La meilleure valeur de taux de corrosion dans le revêtement qui contient 20 g/l d' Al_2O_3 cela est dû à la structure compacte (Fig IV.6).



Conclusion générale

Dans ce travail une étude expérimentale des revêtements composites nickel-dioxyde de titane a été menée. Pour cela, l'influence des concentrations d' Al_2O_3 a fait l'objet principal. Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats d'acier préalablement traités, ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles le choc thermique, la diffraction par rayons X, la mesure de taux de corrosion et la microscopie électronique à balayage.

Grâce à cette étude, des résultats intéressants ont été obtenus et des conclusions en ont été tirées:

- Le test de qualité de dépôt (choc thermique) effectué pour tous les dépôts électrodéposés nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.
- La diffraction de rayons X montre que, la structure est bien cristalline. La cristallisation est parfaite ; les pics sont très bien résolus. Le dépôt de nickel pur montre les orientations préférentielles des pics (111) et (200). On peut aussi remarquer une diminution des intensités des pics avec l'augmentation de concentration d' Al_2O_3 , ce qui est due probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur
- Les revêtements composites Ni-nano- Al_2O_3 présentent une seule phase d'une structure cubique à face centrée (cfc). L'introduction des nanoparticules Al_2O_3 n'influe pas sur l'orientation préférée (111) comparant avec le dépôt sans alumine.
- Les tests de corrosion pour les différents dépôts électrodéposés dans le milieu (3.5% NaCl), à la température ambiante pendant une durée de 172 jours par la technique de la masse perdue ont montré que le meilleur c'était à la concentration 20 g/l Al_2O_3 .



Annexe

Name and formula

Reference code: 00-004-0850
Mineral name: Nickel, syn
PDF index name: Nickel
Empirical formula: Ni
Chemical formula: Ni

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm3m
Space group number: 225
a (?): 3,5238
b (?): 3,5238
c (?): 3,5238
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 8,91
Volume of cell (10⁶ pm³): 43,76
Z: 4,00
RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Forensic
NBS pattern
Quality: Star (S)

Comments

Color: White
Sample source: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd .
Analysis: Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca .

Annexe

Temperature: Pattern taken at 26 C .

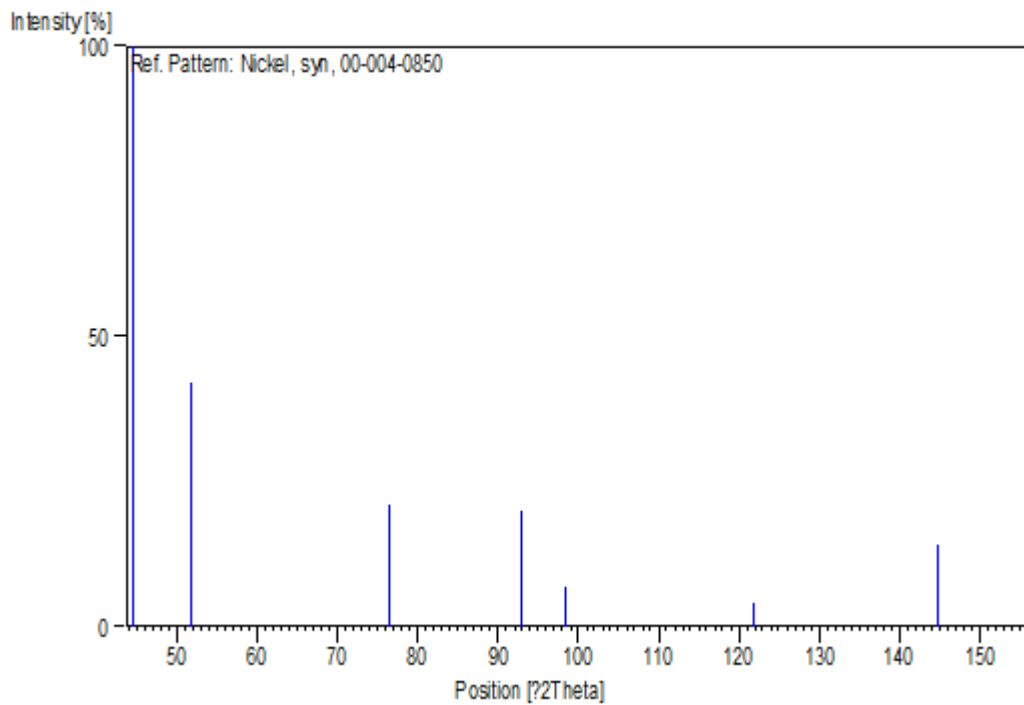
References

Primary reference: Swanson, Tatge ,*Natl .Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 ,I(1953) ,13 ,*

Peak list

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]			I [%]
100,0	44,508	2,03400	1	1	1	1	1	
42,0	51,847	1,76200	0	0	0	2	2	
21,0	76,372	1,24600	0	2	2	3	3	
20,0	92,947	1,06240	1	1	1	3	4	
7,0	98,449	1,01720	2	2	2	5	5	
4,0	121,936	0,88100	0	0	4	6	6	
14,0	144,679	0,80840	1	3	3	7	7	
15,0	155,666	0,78800	0	2	4	8	8	

Stick Pattern



Annexe

Name and formula

Reference code: 00-001-1296
Mineral name: Corundum
PDF index name: Aluminum Oxide
Empirical formula: Al_2O_3
Chemical formula: Al_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167
a (?): 5,0280
b (?): 5,0280
c (?): 13,7300
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000
Measured density (g/cm³): 3,97
Volume of cell (10⁶ pm³): 300,60
Z: 2,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Mineral
Quality: Doubtful (O(

Comments

Deleted by: Deleted by NBS .
Color: Varied
General comments: Aluminum Research Lab .
Optical data: A=1.7604, B=1.7686, Sign -=
Melting point: 2050
Unit cell: Rhombohedral cell: a=5.420 , α .55.28=

References

Primary reference: Aluminum Co. of America, New Kensington, PA, USA .,Private

Annexe

Optical data:
Unit cell:

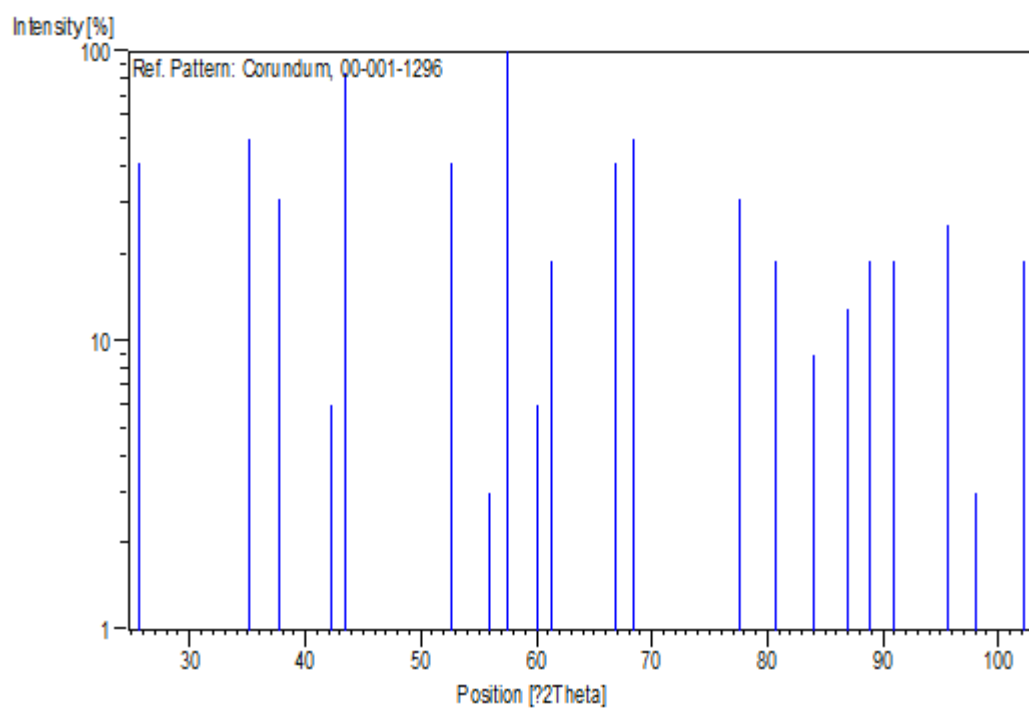
Communication
Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.
Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]			I [%]
41,0		25,577		3,48000				1
50,0		35,165		2,55000	0	1	1	2
31,0		37,768		2,38000				3
6,0		42,195		2,14000				4
84,0		43,473		2,08000	2	0	2	5
41,0		52,553		1,74000				6
3,0		56,029		1,64000	1	1	2	7
100,0		57,559		1,60000	2	2	1	8
6,0		60,026		1,54000				9
19,0		61,345		1,51000	4	1	2	10
41,0		66,763		1,40000	5	2	1	11
50,0		68,425		1,37000				12
31,0		77,549		1,23000	6	0	3	13
19,0		80,678		1,19000	2	1	3	14
9,0		84,107		1,15000	12	0	0	15
13,0		86,907		1,12000				16
19,0		88,898		1,10000	6	2	2	17
19,0		90,998		1,08000	2	4	0	18
25,0		95,578		1,04000	12	1	1	19
3,0		98,085		1,02000	7	3	1	20
19,0		102,170		0,99000	2	3	2	21

Stick Pattern

Annexe





Références bibliographiques

- [1] : CEFRACOR. « Matériaux métalliques » : phénomène de corrosion. CEFRACOR 2003, pp.33-51, disponible sur : [http://www. Cefracor.org/doc/cours-03/pdf](http://www.Cefracor.org/doc/cours-03/pdf).
- [2] : D. Landolt, corrosion et chimie de surfaces des métaux, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [3] : N.Lebozec. Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence du biofilm sur les processus de corrosion». Thèse de doctorat. Paris, 2000. Pp. 7-10.
- [4] : B.Lever, « Corrosion des aciers revêtus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles » , Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie de Paris VI, 30 juin.
- [5] : J.Benard, A.Michel, J.Philibert et J.Talbot, Métallurgie Générale, Masson Editeurs, 1969.
- [6] : O . Harzallah , «L'effet de l'alumine sur le dépôt Ni-Co» , Mémoire de magister , Université Mohamed Khider Biskra , 2015-2016 .
- [7] : W. Harzallah , «Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposités en Présence d'Inhibiteurs Organiques » , Mémoire de magister, Université Mohamed Khider Biskra .
- [8] : M.Zarour . «Elaboration et caractérisation des dépôts composites Cu/WC électrodeposités», Mémoire de magister, Université Mohamed Khider Biskra, Juin 2016 .
- [9] : S.Sainson, « les diagrammes de corrosion », Edition TEC et DOC, Lavoisier, 2010.
- [10] : R. Latanision, Mater. Perform, 26 (1987) 9.
- [11] : S. Benssada, « Cours de corrosion », Office des publications universitaires, 10- 2011.
- [12] : D. William, Jr. Callister, Science et Génie des Matériaux, Modulo Editeur, 2001, pp 505-520.
- [13] : « La corrosion par piqure et la corrosion caverneuse » , PUMPS & PROCESS MAGAZINE ISSUE 65 March 2010, P31-33.
- [14] : R. François, « Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés », IFP Publications, Editions Technip, (2009).
- [15] : A.Campa, Protection des Surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les Mécaniciens, Tome 2, Paris, les Editions Foucher, 1971.

Références bibliographiques

- [16] : KH.Mansouri, « L'inhibition de la corrosion par des lonsdithiolylium synthétisés »,Mémoire de magister, Université de OUARGLA, 15/12/2009.
- [17] : A. Mihi , N. Bouzeghaia , R. Benbouta , « Caractérisation des dépôts composites électrolytiques nickel-alumine sur acier doux (E 34) par des tests de corrosion » , Université de Batna .
- [18] : S.Marmi , « COMPORTEMENT A LA CORROSION DES REVETEMENTS A BASE DE NICKEL ET DE CHROME SUR DES SUBSTRATS DE CUIVRE » ,
Thèse de Doctorat , Université de UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA , 02 /11/ 2017 .
- [19] : A. Mekkaoui , «Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique » , Mémoire de magister, Université Mohamed Khider Biskra , 2012-2013 .
- [20] : M. Jérémy , «Electrodéposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage CoxPt1-x», thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne , 12 Juillet 2004
- [21] : M. Allemand , «Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre - palladium » , Université du Québec INRS-Energie, Matériaux et Télécommunications , 2011.
- [22] : S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.
- [23] : L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1591.
- [24] : R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes , DUNOD,1959 .
- [25] : Y. Bade, « Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique « Nickelage», technique de l'ingénieur, 4-1989, M 1610, 2000.
- [26] : P.Voisin, *Métallurgie extractive de l'aluminium*, Technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques.
- [27] : R.LEVEQUE, « Traitement et revêtement de surface des métaux », DUNOD, Paris, 2007.
- [28] : F.ROPITAL, « Corrosion et dégradation des matériaux métalliques »,Technip, paris, 2009 .
- [29] : H. Tebani , « ELABORATION ET CARACTERISATION D'ALLIAGES Ni-Fe PAR ELECTRODEPOSITION» , Mémoire de Master , Université 8 mai 1945 Guelma , Juin 2019

Références bibliographiques

[30] : H. Gul, F. KılıçS. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, « Characteristics of electro-co-deposited Ni–Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings » , Wear 267 (2009) 976–990 .

ملخص :

قمنا في هذا العمل بإجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليفات المعدنية المركبة من النيكل – أكسيد الألمنيوم . تم إنتاج هذه الطلاءات عن طريق الطلاء الكهربائي على قطع نحاسية أسطوانية . اخذ بعين الاعتبار في هذه الدراسة متغير وهو التركيز في وجود أو غياب أكسيد الألمنيوم . استعملت في هذه الدراسة عدة طرق لاختبار التغليفات المنجزة كالأشعة السينية ,المجهر الالكتروني الماسح. بعد ذلك قمنا بوضع هذه القطع المغلفة تحت تأثير محلول شديد الملوحة وذلك بهدف استنتاج مدى مقاومة هذه التغليفات للصدأ.

بفضل هذه الاختبارات تعرفنا على بنية هذه التغليفات وتركيبها الكريستالوغرافية , هذه التغليفات المدعمة بالحبيبات الصلبة تلتصق جيدا بالماسد , ولها مقاومة كبيرة للصدأ . بينت الاختبارات كذلك أن إضافة أكسيد الألمنيوم الى الحمام يؤدي إلى تحسين نوعية الغلاف في حد ذاته .

الكلمات المفتاحية : ترسيب كهروكيميائي , تغليفات مركبة , التآكل , المورفولوجيا.

Résumé :

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale des revêtements composites nickel-alumine.Ces revêtements ont été réalisés par électrodéposition sur des pieces cylindriques en Cuivre. L'influence de condition expérimentale a été considérée en faisant varier de la concentration ceci en présence ou non de (Al_2O_3) . Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pour étudier ces revêtements, à savoir la diffraction par rayons X, les microscopies électronique à balayage . Par la suite ces revêtements ont été soumis à un milieu agressif composé d'une solution de $(NaCl)$ pour étudier leurs résistances à la corrosion. Les revêtements préparés ont une très bonne adhérence, résistent mieux à la corrosion. .

Grâce à cette étude, entre autres résultats, on a pu obtenir la morphologie des revêtements ainsi que leurs structures cristallographique, elles ont une très bonne adhérence, résistent mieux à la corrosion. On a constaté que l'addition de l'alumine dans les bains électrolytiques permet également d'améliorer la qualité des revêtements.

Mots clés : Electrodeposition , Composite , Corrosion , Morphologie .

Abstract :

In this work, an experimental study of the nickel-alumina composite coatings has been carried out. The coatings have been electrodeposited on cylindrical parts made of copper .The influence of the experimental condition was considered by varying the concentration in the presence or not of (Al_2O_3) . Various techniques of characterization have been used to study the coatings, namely the X ray diffraction. The coatings have been submitted to a solution of $(NaCl)$ in order to study their resistance to corrosion.

Thanks to this work, we have reached some interesting conclusions, such as the morphology as well as the structure of the coatings. The coatings prepared have a very good adhesion, are more resistant to corrosion. The alumina added in the bath allows improving the quality of the coatings.

Keywords : Electrodeposition , Composite , corrosion , morphology .