

République Algérienne Démocratique et Populaire



**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique**



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Thèse

Pour obtenir

Le Diplôme de Doctorat en Sciences en Physique

Option : **Sciences des matériaux**

Par

MARMI Saida

Thème

**COMPORTEMENT A LA CORROSION DES REVETEMENTS A BASE DE
NICKEL ET DE CHROME SUR DES SUBSTRATS DE CUIVRE**

Soutenue le: 02 /11/ 2017 devant la commission d'examen :

Pr. Hachemi BEN TEMEM	Professeur	Université de Biskra	Président
Pr. Abdelouahad CHALA	Professeur	Université de Biskra	Rapporteur
Pr. Aissa BELGACEM BOUZIDA	Professeur	Université de Batna1	Examineur
Pr. Belkacem NESSARK	Professeur	Université de Sétif 1	Examineur
Pr. Abdelkader MIHI	Professeur	Université de Batna2	Examineur
Dr. Chahinez SIAD	MCA	Université de Biskra	Examinatrice

République Algérienne Démocratique et Populaire



**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique**



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Thèse

Pour obtenir

Le Diplôme de Doctorat en Sciences en Physique

Option : **Sciences des matériaux**

Par

MARMI Saida

Thème

**COMPORTEMENT A LA CORROSION DES REVETEMENTS A BASE DE
NICKEL ET DE CHROME SUR DES SUBSTRATS DE CUIVRE**

Soutenue le: 02 /11/ 2017 devant la commission d'examen :

Pr. Hachemi BEN TEMEM	Professeur	Université de Biskra	Président
Pr. Abdelouahad CHALA	Professeur	Université de Biskra	Rapporteur
Pr. Aissa BELGACEM BOUZIDA	Professeur	Université de Batna1	Examineur
Pr. Belkacem NESSARK	Professeur	Université de Sétif 1	Examineur
Pr. Abdelkader MIHI	Professeur	Université de Batna2	Examineur
Dr. Chahinez SIAD	MCA	Université de Biskra	Examinatrice

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

Je dédie modestement ce travail à :

Ma mère et mon père qui me sont très chers,

Mes sœurs : Yamina, Hayat , Aicha, et ma belle sœur Souhila

Mes frères : Zouhir, Makhlouf et Smail

Toute la famille, ainsi que toutes mes tantes, oncles, cousins et cousines,

Tous mes enseignants et tous ceux qui ont participé de près ou de loin afin de réaliser cette recherche scientifique, ainsi que toutes mes amies

Saida

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu, le tout Puissant, pour tout.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **CHALA Abdelouahad**, Professeur à l'université de Biskra, de m'avoir accepté dans son équipe, de m'encourager dans cette voie parfois difficile qu'est la recherche et de me diriger pour la réalisation de ce travail, malgré ses énormes charges pédagogiques et administratives. J'ai été très marqué par ses qualités professionnelles et humaines. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur **BEN TEMEM Hachemi** Professeur à l'université de Biskra pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **BELGACEM BOUZIDA Aissa**, professeur à l'université de Batna, Monsieur **MIHI Abdelkader**, professeur à l'université de Batna, Monsieur **NESSARK Belkacem**, professeur à l'université de Sétif1 et Madame **SIAD Chahinez**, Maître de conférence à l'université de Biskra qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et examiner mon travail.

Un grand merci à l'ensemble des chercheurs doctorants de l'équipe de laboratoire LPCMA et mes collègues je citerai ; N. Malika, M. Hayat, B. Nadjette, L. Fatima, L. Nadia, Z. Samira, B. Okba, B. Hamza

J'ai eu la chance d'être entourée professionnellement et amicalement par des personnes formidables au sein de la faculté des sciences exactes et sciences de la nature et vie. Merci à tous et plus particulièrement Nadjoua Bensalah, Nawal Ben Yahya, Ghania Benchaben et Majda Hamzaoui.

J'associe à ces remerciements l'ensemble de personnel des laboratoires ; de physique, de chimie et de mécanique de l'université Mohamed Khider-Biskra pour l'aide matérielle et moyens qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche, je citerai ; B. Hayet, S. Saida et Monsieur I. GUASMI ingénieur responsable du laboratoire des DRX.

Je remercie chaleureusement ma famille plus particulièrement mes parents, mes sœurs, mes frères qui m'ont toujours aidé et encouragé.

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

Liste des figures

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LA CORROSION

Fig. I.1. Réactions électrochimiques à l'interface métal-solution.....	10
Fig. I.2. Structure de la double couche électrique.....	10
Fig. I.3. Model de Helmholtz	11
Fig.I.4. Model de Gouy- Chapman.....	12
Fig.I.5. Model de Stern.....	12
Fig. I.6. Variation de l'énergie libre en fonction du sens de la reaction.....	13
Fig. I.7. Principe de la mesure des potentiels de corrosion.....	14
Fig. I.8. Principales formes des courbes potentiel- temps avec une électrode de référence au Calomel saturé	15
Fig. I.9. Schéma d'une pile électrochimique	18
Fig. I.10. Représentation de la tension en fonction d'une pile électrochimique.....	18
Fig. I.11. Schéma de montage du dispositif destiné à tracer les courbes de polarisation.....	19
Fig. I.12. Représentation logarithmique du courant de corrosion.....	19
Fig. I.13. Principaux types de courbes de polarisation	20
Fig. I.14. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes.....	23
Fig.I.15. Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure	24
Fig. I.16. La courbe $I = f(-E)$ caractéristique d'une cinétique de diffusion pure	25
Fig. I.17. La courbe $I = f(-E)$ caractéristique d'une cinétique mixte.....	26
Fig. I.18. Diagramme de Nyquist	27
Fig. I.19. Schéma électrique équivalent à la cellule électrochimique.....	30
Fig. I.20. Diagramme d'impédance théorique d'un système électrochimique.....	31
Fig. I.21. Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent.....	32
Fig. I.22. Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte	33
Fig. I.23. Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal	34
Fig. I.24. Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière.....	34
Fig. I.25. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une	35

électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.....	36
Fig. I.26. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent	37

CHAPITRE II: DEPOT ELECTROLYTIQUE

Fig. II.1. Principe d'électrolyse	40
Fig. II.2. Interphase métal – solution.....	41
Fig. II.3. Procédé de dépôt électrolytique (nickel pur).....	47
Fig. II.4. Procédé de codéposition électrolytique Ni – Cr ₂ O ₃).....	51

CHAPITRE III : MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

Fig. III.1. Dimensions et forme des pièces utilisées.....	56
Fig. III.2. Schéma du dispositif expérimental.....	60
Fig. III.3. Image MO à fort grossissement (x40) de revêtement Ni- ZrO ₂ obtenu avec une concentration de 50 g/l	63
Fig. III.4. Schéma de principe de la mesure de la micro dureté par la Méthode Vicker.....	64
Fig. III.5. Empreinte réalisée sur une éprouvette.....	65
Fig. III.6. Dispositif de polarisation.....	66
Fig. III.7. Montage pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique.....	67
Fig. III.8. Exemple de distribution de type Lorentzienne obtenue sur le pic (111) avec l'équation utilisée pour cette distribution.....	70
Fig. III.9. Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide	71
Fig. III.10. Microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV.....	71

CHAPITRE IV: DEPOTS COMPOSITES NICKEL WATTS

Fig. IV.1. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction du temps.....	76
Fig. IV.2. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la densité de courant	77
Fig. IV.3. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction du pH.....	78
Fig. IV.4. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la température.....	79

Fig. IV.5. Variation de la microdureté des dépôts composites électrodeposités.....	80
Fig. IV.6. Taux de corrosion en fonction de la concentration d Cr, des éprouvettes revêtues dans un bain de Watts.....	82
Fig. IV.7. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 3,5% NaCl en fonction de Cr	83
Fig. IV.8. Taux de corrosion des éprouvettes revêtues en fonction de la concentration de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$	84
Fig. IV.9. résistance à la corrosion des éprouvettes revêtues en fonction de la concentration de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$	85
Fig. IV.10. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni- Cr dans une solution de 3 ,5% NaCl. (a, b et c) en représentation de Nyquist ((a) Ni-Cr (b) (0-53,5ml/l) Cr et (c) Cu) (d et e) en représentation de Bode.....	86
Fig. IV.11. Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/solution.....	87
Fig. IV.12. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr (a) Nickel pur (b) 6.6ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$, (c) 13,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$. (d) 23,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$, (e) 33,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$, (f) 53,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$	91
Fig. IV.13. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr.....	92
Fig. IV.14. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-Cr (a) Nickel pur (b) 23,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$, (c) 33,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$. (d) 53,33ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$	94
Fig. IV.15. Variation de la microdureté des dépôts composites électrodeposités.....	96
Fig. IV.16. Taux de corrosion en fonction de la concentration de ZrO_2 , des éprouvettes revêtues dans un bain de Ni +Cr.....	97
Fig. IV.17. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 3,5% NaCl en fonction de ZrO_2	98
Fig. IV.18. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni- Cr - ZrO_2 dans une solution de 3,5% NaCl (a, b et c) en représentation de Nyquist ((a) Ni-Zr O_2 (b) (0-50g/l) Zr O_2 et (c) Cu) (c et d) en représentation de Bode	100
Fig. IV.19. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte	101
Fig. IV.20. Diffractogramme des rayons X de ZrO_2	104
Fig. IV.21. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr- ZrO_2 (a)Ni+ 23,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ et (b) 10g/l ZrO_2 ; (c) 20g/l ZrO_2 ; (E) 30g/l ZrO_2 ; (d) 50g/l	106
Fig. IV.22. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr- ZrO_2	108

Fig. IV.23. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni- Cr - ZrO ₂ (a) 0 g/l ZrO ₂ , (b) 10g/l ZrO ₂ , (c) 30g/l ZrO ₂ , d) 50g/l ZrO ₂	110
Fig. IV.24. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration de ZrO ₂	112
Fig. IV.25. Variation de la microdureté des dépôts composites électrodeposités.....	113
Fig. IV.26. Taux de corrosion en fonction de la concentration de ZrO ₂ , des éprouvettes revêtues dans un bain de Watts.....	115
Fig. IV.27. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 3,5% NaCl en fonction de ZrO ₂	116
Fig. IV.28. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni-ZrO ₂ dans une solution de 3,5% NaCl (a et b) en représentation de Nyquist ((a) Ni-ZrO ₂ (b) (0-20g/l) ZrO ₂) (c et d) en représentation de Bode	118
Fig. IV.29. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte	119
Fig. IV.30. Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni et Ni- ZrO ₂ en fonction de la concentration. b) Ni pur (c)10g/l ZrO ₂ , (d) 20g/l ZrO ₂ (e) 30g/l ZrO ₂ , (f) 50g/l.....	121
Fig. IV.31. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni -ZrO ₂	123
Fig. IV. 32. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni- ZrO ₂ (a) Ni pur (b) 10g/l ZrO ₂ (c) 20g/l ZrO ₂ , (d) 30g/l ZrO ₂ . (e) 50g/l ZrO ₂	125
Fig. IV.33. Microanalyse des différents dépôts Ni (a) Ni pur (b) Ni+10g/l ZrO ₂ , (c) Ni+20g/l ZrO ₂	126
Fig. IV.34. Effet de la concentration de ZrO ₂ dans le bain wt.% de Zr et Ni en dépôt à une densité de courant de 4 A / dm ² , pH 4.4, T=44 °C.....	127
Fig. IV.35. Variation de la microdureté des dépôts composites électrodeposités en fonction de la concentration de particules solides.....	129
Fig. IV.36. Taux de corrosion en fonction de la concentration de Cr ₂ O ₃ , des éprouvettes revêtues dans un bain de Ni +Cr.....	130
Fig. IV.37. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 3,5% NaCl en fonction de Cr ₂ O ₃	132
Fig. IV.38. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni- Cr -Cr ₂ O ₃ dans une solution de 0,6 M NaCl (a, b et c) en représentation de Nyquist ((a) Ni- Cr ₂ O ₃ (b) (0-20g/l) Cr ₂ O ₃ et (c) Cu et 5g/l Cr ₂ O ₃)	133
Fig. IV.39. Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/ solution	134
Fig. IV.40. Diffractogramme des rayons X de la nano poudre de Cr ₂ O ₃	137

Fig. IV.41. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr-Cr ₂ O ₃ (a)Ni+ 23,3ml/l de Cr ₂ (SO ₄) ₃ (b)5g/l Cr ₂ O ₃ , (c) 10g/l Cr ₂ O ₃ , (e) 20g/l Cr ₂ O ₃ , (d) 30g/l Cr ₂ O ₃ , (g)50g/l Cr ₂ O ₃	138
Fig. IV.42. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni –Cr-Cr ₂ O ₃	141
Fig.IV.43. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration de Cr ₂ O ₃	144
Fig. IV.44. Variation de la microdureté des dépôts composites électrodeposités en fonction de la concentration de particules solides.....	145
Fig. IV.45. Taux de corrosion en fonction de la concentration de Cr ₂ O ₃ , des éprouvettes revêtues dans un bain de Watts.....	147
Fig. IV.46. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 3,5% NaCl en fonction de Cr ₂ O ₃	148
Fig. IV.47. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni+Cr ₂ O ₃ dans une solution de 3,5% NaCl (a) en représentation de Nyquist (b et c) en représentation de Bode.....	150
Fig. IV.48. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/ solution...	151
Fig. IV.49. Photos prises par microscope optique (X440) des revêtements élaborés à partir d'une solution de Ni-Cr ₂ O ₃ ((a)Ni, (b)5g/l,(c)10g/l, (d)15g/l,(e)20g/l, (f)30g/l de Cr ₂ O ₃ ,(g) 30g/l et (h) 50g/l).....	154
Fig. IV.50. Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni et Ni-Cr ₂ O ₃ en fonction de la concentration ((a)0g/l ;(b) 5g/l (c)10g/l, (d) 15g/l, (e)20g/l, (f) 50g/l).....	156
Fig. IV.51. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni –Cr-Cr ₂ O ₃	159

CHAPITRE V: DEPOTS COMPOSITES NICKEL SULFATE

Fig. V.1. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration Cr	168
Fig. V.2. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 3,5% NaCl en fonction de Cr.....	170
Fig. V.3. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni-Cr dans une solution de 3,5% NaCl (a et b) en représentation de Nyquist (c et d) en représentation de Bode.....	172
Fig. V.4. Circuit équivalent utilisé pour modéliser les données d'impédance pour les dépôts de Ni-Cr, dans une solution de 3,5% NaCl.....	173
Fig. V.5. Spectres de diffraction des rayons X de Cr	175
Fig. V.6. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr (a)10 g/l Cr (b) 20g/l de Cr ; (c) 30 g/l de Cr ; (d) 50 g/l de Cr, (e)100 g /l	177

Fig. V.7. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni –Cr	179
Fig. V.8. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-Cr (a) Ni pur (b) Ni-30g/l Cr, (c)Ni-50g/l Cr	181
Fig. V.9. Microanalyse des différents dépôts Ni (a) Ni pur (b) Ni+30g/l Cr.....	183
Fig. V.10. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration de ZrO ₂	187
Fig. V.11. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 3,5% NaCl en fonction de la concentration de ZrO ₂	188
Fig. V.12. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni-Cr –ZrO ₂ dans une solution de 3,5% NaCl (a et b) en représentation de Nyquist (c et d) en représentation de Bode.....	190
Fig. V.13. Circuit équivalent utilisé pour modéliser les données d'impédance pour les dépôts de Ni-Cr –ZrO ₂ , dans une solution de 3,5% NaCl à température ambiante.....	191
Fig. V.14. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-Cr-ZrO ₂ (a) Ni pur (b) Ni-30g/l Cr -30g/l ZrO ₂	193
Fig. V.15. Microanalyse des différents dépôts Ni (a) Ni pur (b) Ni-30g/l Cr -30g/l ZrO ₂	194
Fig. V.16. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration de ZrO ₂	197
Fig. V.17. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 3,5% NaCl	198
Fig. V.18. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni-ZrO ₂ dans une solution de 3,5% NaCl....	200
Fig.V.19. Circuit équivalent utilisé pour modéliser les données d'impédance pour les dépôts de Ni–ZrO ₂ , dans une solution de 3,5% NaCl à température ambiante.....	201
Fig. V.20. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr-ZrO ₂ (a) 0 g/l ZrO ₂ (b) 10g/l de ZrO ₂ ; (c) 20 g/l de ZrO ₂ ; (d) 30 g/l de ZrO ₂ , (e)50 g /l de ZrO ₂	202
Fig. V.21. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni –Cr-ZrO ₂	204
Fig. V.22. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni- ZrO ₂ (a) Ni pur (b) Ni-30g/l ZrO ₂ (c) Ni-50g/l ZrO ₂	206
Fig. V.23. Spectres EDS (a) Ni pur (b) Ni-30g/l ZrO ₂ (c) Ni-50g/l ZrO ₂	207
Fig. V.24. Effet de la concentration de ZrO ₂ dans le bain wt.% de Zr et Ni en dépôt à une densité de courant de 4 A / dm ² ; pH= 3 ,5 ; T=44 °C.....	210

Liste des tableaux

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION

Tableau I.2. Facteurs de la corrosion 21

CHAPITRE II: DEPOT ELECTROLYTIQUE

Tableau II.1. Méthodes de dégraissage 44
Tableau II.2. Méthodes de décapage..... 44
Tableau II.3. Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel..... 45
Tableau II.4. Composition des électrolytes au nickel de Watts..... 47
Tableau II.5. Composition des électrolytes au sulfate de nickel..... 48
Tableau II.6. Composites électrodéposés..... 52

CHAPITRE III : MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

Tableau III.1. Composition chimique des Cuivres utilisés 56
Tableau III.2. Caractéristiques mécaniques..... 57
Tableau III.3. Matériel utilisé..... 57
Tableau III.4. Composition de bain d'électrodéposition 59
Tableau III.5. Composition de bain d'électrodéposition..... 59
Tableau III.6. Valeurs des différents paramètres pendant l'électrodéposition..... 61

CHAPITRE IV : DEPOTS COMPOSITES NICKEL WATTS

Tableau IV.1. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la Temps..... 75
Tableau IV.2. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la densité de courant. 76
Tableau IV.3. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la de PH..... 77
Tableau IV.4. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la température 78
Tableau IV.5. Valeurs de la microdureté des différents revêtements électrodéposés..... 80
Tableau IV. 6. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examiné par la méthode de la masse perdue..... 81
Tableau IV.7. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-Cr..... 83
Tableau IV.8. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni et Ni-Cr..... 88
Tableau. IV.9. Liste de paramètres des pics des dépôts Ni-Cr 90

Tableau IV.10. Taille des grains de (Ni- Cr)	93
Tableau IV.11. Coefficients de texture (T_C) des depot de Ni - Cr.....	93
Tableau IV.12. Valeurs de la microdureté des différents revêtements électrodéposés.....	95
Tableau IV. 13. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examiné par la méthode de la masse perdue.....	96
Tableau IV.14. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni- Cr -ZrO ₂	98
Tableau IV. 15. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni et Ni- ZrO ₂ + Cr.....	101
Tableau.IV.16. Donne les valeurs du taux de porosités.....	103
Tableau.IV.17. Liste de paramètres des pics du ZrO ₂	105
Tableau IV. 18. Liste de paramètres des pics du dépôt Ni-Cr-ZrO ₂	107
Tableau IV. 19. Taille des grains de (Ni- Cr -ZrO ₂).....	109
Tableau IV.20. Coefficients de texture (T_C) des Ni-Cr-ZrO ₂	109
Tableau IV.21. Mesure de la masse de revêtement par la méthode pondérale.....	111
Tableau IV.22. Epaisseurs des dépôts de Ni et Ni-ZrO ₂	112
Tableau IV.23. Valeurs de la microdureté des différents revêtements électrodéposés.....	113
Tableau IV.24. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examiné par la méthode de la masse perdue	114
Tableau IV.25. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-ZrO ₂	116
Tableau IV. 26. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni et Ni-ZrO ₂	120
Tableau IV.27. Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni et Ni- ZrO ₂ en fonction de la concentration.....	122
Tableau IV.28. Tailles de grains déterminées avec la formule de Scherrer (à partir de la largeur à mi-hauteur). (Ni- ZrO ₂).....	124
Tableau IV.29. Coefficients de texture (T_C) des Ni- ZrO ₂	124
Tableau. IV.30. Résultat de la microanalyse des différents dépôts Ni, Ni- ZrO ₂	127
Tableau IV.31. Valeurs de la microdureté des différents revêtements électrodéposés.....	129
Tableau IV.32. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques.....	130
Tableau IV.33. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni- -Cr -Cr ₂ O ₃	131
Tableau IV.34. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni et Ni- Cr ₂ O ₃ + Cr.....	135
Tableau IV.35. Liste de paramètres des pics du dépôt Ni-Cr-Cr ₂ O ₃	136
Tableau IV.36. liste de paramètres des pics du dépôt Ni-Cr-Cr ₂ O ₃	139

Tableau IV.37. Taille des grains de (Ni- Cr-Cr ₂ O ₃).....	141
Tableau IV.38. Coefficients de texture (T _C) des Ni-Cr- Cr ₂ O ₃	142
Tableau IV.39. Mesure de la masse de revêtement	143
Tableau IV.40. Epaisseurs des dépôts de Ni et Ni- Cr ₂ O ₃	143
Tableau IV.41. Valeurs de la microdureté des différents revêtements électrodéposés.....	144
Tableau IV.42. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques.....	146
Tableau IV.43. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni- Cr ₂ O ₃	148
Tableau IV. 44. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni et Ni-Cr ₂ O ₃	152
Tableau IV.45. Liste de paramètres des pics du dépôt Ni- Cr ₂ O ₃	157
Tableau IV.46. Taille des grains de (Ni- Cr ₂ O ₃).....	159
Tableau IV.47. Coefficients de texture (T _C) des Ni- Cr ₂ O ₃	160

CHAPITRE V: DEPOTS COMPOSITES NICKEL SULFATE

Tableau V.1. Mesure de la masse de revêtement par la méthode pondérale.....	167
Tableau V.2. Epaisseurs des dépôts de Ni et Ni- Cr.....	168
Tableau V.3. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-Cr.....	169
Tableau V.4. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni et Ni-Cr.....	174
Tableau V.5. Spectres de diffraction des rayons X de Cr	175
Tableau V.6. Spectres de diffraction des rayons X de Ni- Cr.....	178
Tableau V.7. Taille des grains de (Ni- Cr).....	180
Tableau V.8. Coefficients de texture (T _C) des Ni-Cr-ZrO ₂	180
Tableau V.9. Résultat de la microanalyse des différents dépôts Ni, Ni- Cr.....	182
Tableau V.10. Mesure de la masse du revêtement par la méthode pondérale	186
Tableau V.11. Epaisseurs des dépôts de Ni-Cr et Ni-Cr -ZrO ₂	187
Tableau V.12. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni- Cr -ZrO ₂	188
Tableau V.13. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni et Ni-Cr-ZrO ₂	192
Tableau V.14. Résultat de la microanalyse des différents dépôts Ni, Ni- Cr-ZrO ₂	195
Tableau V.15. Mesure de la masse de revêtement par la méthode pondérale.....	196
Tableau V.16. Epaisseurs des dépôts de Ni et Ni-ZrO ₂	196

Tableau V.17. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-ZrO ₂	198
Tableau V.18. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni et Ni- ZrO ₂	201
Tableau V.19. Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni pur et Ni- ZrO ₂ en fonction de la concentration.....	203
Tableau V.20. Taille des grains de (Ni- Cr).....	205
Tableau V.21. Résultat de la microanalyse des différents dépôts Ni, Ni- ZrO ₂	210

Nomenclature générale

Symbole	Signification
i_a	Courant anodique.
i_c	Courant cathodique.
$\Delta\Phi$	La différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche
L_H	Epaisseur (m)
ϕ_s	Potentiel de la solution
ϕ_m	Potentiel du métal
ΔG	La différence entre l'énergie libre du métal ($G_{C,M}$) et de son produit de corrosion ($G_{C,S}$)
Ω	Ohm.
E	Potentiel équilibre (V/ENH)
E_0	Potentiel standard de l'électrode de métal M
R	La constante des gaz parfaits ($R=8.31\text{joules}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
T	La température absolue (K)
F	La constante de Faraday ($F=96500$ coulombs / mole)
a_{Mn+}	Rapport des activités des espèces oxydées et des espèces réduites.
log	Logarithme décimal.
η	Surtension
i	Densité de courant.
n	Valence du métal (nombre d'oxydation).
M	Masse atomique [g/mole].
t	Temps(S)
m	La masse déposée(g)
η_A	Surtension anodique
η_c	Surtension cathodique
pH	Potentiel d'hydrogène.
ET	Electrode de travail;
ER	L'électrode de référence;
CE	Le contre électrode (ou électrode auxiliaire);
ECS	Electrode au calomel saturé.
SIE	Spectroscopie D'impédance Electrochimique.

PGP	Potentiostat/Galvanostat
CPE	Elément à phase constante.
ω	Pulsation.
n	Paramètre adimensionnel du CPE.
Q_d	Paramètre caractéristique du CPE de la double couche.
Q_F	Paramètre caractéristique du CPE du film.
R_e	Résistance de l'électrolyte.
R_c	Résistance de transfert charge.
R_p	Résistance de polarisation.
$R_e(Z)$	Partie réelle de l'impédance.
Z''	Partie imaginaire de l'impédance.
C_d	Capacité de double couche.
C_F	Capacité du film.
Z_{CPE}	Impédance de l'élément constant de phase
Z_d	Impédance de diffusion.
Z_F	Impédance Faradique.
Z_w	Impédance de Warburg.
χ^2	Facteur d'erreur
I_F	Le courant faradique
I_C	Le courant capacitif
HF	Haute fréquence.
BF	Basse fréquence.
a, b, c	Longueurs des arrêtes de la maille cristalline [Å].
hkl	Indices de Miller.
d	Distance de deux plans réticulaires.
λ	Longueur d'onde des rayons X [Å].
θ	Demi-angle de déviation des rayons X [deg.].
n	L'ordre de diffraction.
DRX	Diffractomètre des rayons X
$T_c(hkl)$	Coefficient de texture
IFR	L'intensité relative des pics théoriques du nickel
β	Largeur à mi-hauteur
D	Dimension linéaire moyenne

k	Constante de Scherrer
EDS	Spectrométrie à dispersion d'énergie.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
MO	Microscopie optique.
F	Force appliquée dans le test de micro-dureté [N].
t	Temps de l'expérience en (jours).
e	Epaisseur du dépôt [μm].
e_{th}	Valeur théorique de l'épaisseur du dépôt [μm].
Δm	Différence de masse en (g).
m_f	La masse de l'échantillon après revêtement.
m_i	La masse de l'échantillon avant revêtement.
S	Surface de la partie immergée de la pièce à revêtir [cm^2].
i_{corr}	Densité de courant de corrosion.
E_{corr}	Potentiel de corrosion.
V	Volt.
mV	Milli volt.
Cm	Centimètre.
$^{\circ}\text{C}$	degré Celsius
ρ	Masse volumique [g/cm^3]
P	La porosité totale du revêtement
CFC	Cubique face centrée
b_a	Coefficient de Tafel anodique, exprimée en mV.
b_c	Coefficient de Tafel cathodique, exprimée en mV.
R_{ps}	la résistance de polarisation du substrat

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION

I.1 Introduction.....	6
I.2 Définition	6
I.3 Types de corrosion	6
I.3.1. La corrosion sèche.....	6
I.3.2. La corrosion aqueuse.....	6
I.3.2.1 Les différentes formes de corrosion aqueuse	7
I. 3.2.1 .1 Corrosion générale ou uniforme	7
I. 3.2.1 .2 Corrosion localisé.....	7
I. 3. 2. 1. 3 Corrosion sous contrainte	8
I.4 Importance de la corrosion	8
I.5 Effets de la corrosion	8
I.6 Principes de la corrosion électrochimique	9
I.7 Double Couche électrique	10
I.7.1. Modélisation de la double couche électrochimique	11
a - Modèle de Helmholtz	11
b- Modèle de Gouy-Chapman	12
c - Modèle de Stern.....	12
I.8 Aspects thermodynamiques des réactions de corrosion	13
I.9 Potentiel d'une électrode	13
I.9.1 Potentiel d'équilibre	13
I.9.2 Potentiel de corrosion (dissolution)	14
I.9.3 Mesure du potentiel	14
I.10 Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps	15
I.11 Cinétique électrochimique	16
I.11.1 Définition de la surtension.....	16
I.11.2 Courant de corrosion	16
I.11.2.1 Définition	16
I.11.2.2 Diagramme d'Evans	17

I.12 Phénomène de polarisation	18
I.12.1 Courbes de polarisation	18
I.12.1.1 Principes.....	18
I.12.1.2 Différents types de courbes de polarisation.....	20
I.13 Facteurs de corrosion	21
I.14 Phénomène de passivité	21
I.15 Méthodes électrochimiques.....	22
I.15.1 Méthode électrochimique stationnaire.....	22
I.15.1.1 Courbes de polarisation (I-E).....	22
I.15.1.1.1. Types de cinétique du processus de corrosion.....	24
I.15.2. Méthodes transitoires.....	27
I.15.2.1. Principe de la technique de l'impédance.....	27
I.15.2. 2. Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance.....	28
I.15.2. 3. Démarche suivie pour l'analyse des spectres d'impédance.....	29
I.15.2.4. Application de la SIE aux revêtements	33
I.15.2.5. Hétérogénéités de surface	35
I.15.2.6. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie.....	36
Références bibliographiques	38

CHAPITRE II: DEPOT ELECTROLYTIQUE

II.1 Introduction	40
II.2 Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques	41
II.3 Facteurs d'un dépôt électrolytique	42
II.3.1 Nature de l'électrolyte.....	42
II.3.2 Agitation de l'électrolyte	42
II.3.3 Conductibilité de l'électrolyte.....	42
II.3.4 pH du bain.....	42
II.3.5 Température.....	43
II.3.6 Densité de courant.....	43
II.3.7 Concentration.....	43
II.3.8 Métal de base.....	43
II.4 Préparation de la surface	44
II.5 Caractéristiques du nickel	45

II.5.1 Propriétés physiques.....	45
II.5.2. Caractéristiques physico-chimiques du nickel.....	45
II.6. Electrolytes de nickelage.....	46
II.6.1 Réactions aux électrodes lors du nickelage.....	46
II.6.2 Types d'électrolytes.....	47
II.6.2.1 Dépôt Ni _{pur} (Nickelage).....	47
a) Electrolyte au nickel de Watts	47
b) Electrolyte au sulfate de nickel	48
c) Electrolytes à fortes teneurs en chlorure	48
d) Electrolytes au sulfamate de nickel.....	49
e) Electrolytes au fluoborate de nickel.....	49
f) Nickelage au tonneau.....	50
g) Nickelage dur.....	50
h) Nickelage noir.....	50
II.6.2.2 Dépôt composite	50
II.6.2.2.1 Historique des revêtements composites	50
II.6.2.2.2 Théories de codéposition.....	51
II.6.2.2.3 Dépôts composites métal –particules.....	52
II.6.2.2.4 Dépôt composites en présence d'additifs.....	52
Références bibliographiques	54

CHAPITRE III : MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

III.1 Introduction.....	56
III.2 Substrat utilisé.....	56
III.2.1 Composition chimique.....	56
III.2.2 Caractéristiques mécaniques.....	57
III.3. Matériels utilisés	57
III.4. Produits chimiques	57
III.5 Préparation de l'état de surface de l'éprouvette.....	58
III.5.1 Polissage.....	58
III.5.2 Dégraissage électrolytique.....	58
III.5.3 Décapage chimique	58
III.5.4 Rinçage	58

III.6 Electrodeposition.....	58
III.6.1 Composition des bains d'electrodeposition.....	58
a -Bain de Nickel watts.....	59
b -Bain de Nickel de sulfate	59
III.7 Réalisation des dépôts.....	60
III.7. 1 Cellule expérimentale	60
III.7.2 Conditions opératoires.....	61
III.8 Caractérisation de revêtements électrodéposés	61
III.8.1 Contrôle de revêtements	61
III.8.1.1. Introduction.....	61
III.8.1.2. Mesure de l'adhérence de la couche	62
III.8.2 L'épaisseur	62
III.8.2.1 Méthode pondérale	62
III.8.2.1 Deuxième méthode (microscopie).....	63
III.8.3 Mesure de la dureté.....	63
III.8.4 Test de corrosion	65
III.8.4.1. Méthode de la masse perdue.....	65
III.8.4.2. Techniques stationnaires.....	66
III.8.4.2. 2. Tests de polarisation.....	66
III.8.4.3. Techniques transitoires.....	67
III.8.4.3.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	67
III.8.5. Méthode d'analyse.....	68
III.8.5.1. Diffraction des rayons X	68
III.8.5.2. Métallographie	70
III.8.5.2.1. Microscopie électronique à balayage.....	70
III. 8.5.2.2. Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry).....	72
III. 8.5.2.2. 1. Principe d'EDS.....	72
III.8.5.2.3. Microscope optique	72
Références bibliographiques	74

CHAPITRE IV: DEPOTS COMPOSITES NICKEL WATTS

IV. I. Introduction	75
IV.2. Dépôts Nickel watts	75
IV.2.1. Ni pur.....	75

IV.2.1.1. L'épaisseur	75
IV.2.1. 1.1. Influence de temps.....	75
IV.2.1.1.2. Influence de la densité de courant (J (A /dm ²))	76
IV.2.1. 1.3. Influence de pH	77
IV.2.1.1.4. Influence de la température	78
IV.2.2. Ni+Cr	79
IV.2.2.1. Adhérence.....	79
IV.2.2.2. La dureté	79
IV.2.2.3. Méthode de la masse perdue.....	81
IV.2. 2.3.1. Calcul du taux de corrosion.....	81
IV.2. 2.4. Polarisation	83
IV.2. 2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	85
IV.2. 2.6. Examen de surface	90
IV.2.2.6.1. Diffraction des rayons X.....	90
IV.2.2.6.1.1. Calcul du coefficient de texture	93
IV.2.2.6.2. Morphologie des couches électrodéposées.....	94
IV.2. 3. Ni+Cr+ZrO ₂	95
IV.2.3.1. Microdureté.....	95
IV.2.3.2. Méthode de la masse perdue.....	96
IV.2.3.3. Polarisation	98
IV.2.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	99
IV.2.3.5. Examen de surface.....	104
IV.2.3. 5.1. Diffraction des rayons X.....	104
IV.2.3. 5.2. Morphologie des couches électrodéposées.....	110
Conclusion	111
IV.2.4. Ni+ZrO ₂	111
IV.2.4.1. Masse de revêtement.....	111
IV.2.4.2. Epaisseur	112
IV.2.4.3. Microdureté.....	113
IV.2.4.4. Méthode de la masse perdue.....	114
IV.2.4.5. Polarisation	116
IV.2.4.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique	117
IV.2.4.7. Examen de surface	121
IV.2.4.7.1. Diffraction des rayons X.....	121

IV.2.4.7.2. Morphologie des couches électrodéposées.....	124
IV.2.4.7.3. Analyses par L'EDS.....	126
Conclusion.....	128
IV.2. 5. Ni Watts, Ni- Cr -Cr ₂ O ₃	129
IV.2.5.1. Microdureté.....	129
IV.2.5.2. Méthode de masse perde	130
IV.2.5.3. Polarisation	131
IV.2.5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	133
IV.2.5.5. Examen de surface	136
IV.2. 5.5.1. Diffraction des rayons X.....	136
Conclusion.....	142
IV.2. 6. Ni Watts, Ni-Cr ₂ O ₃	143
IV.2.5.1. Masse de revêtement	143
IV.2.6.2. Epaisseur.....	143
IV.2.6.3. Microdurete	144
IV.2.6.4.Méthode de masse perde	146
IV.2.6.5. Polarisation	148
IV.2.6.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	149
IV.2.6.7. Examen de surface	153
IV.2.6.7.1. Morphologie des couches électrodéposées.....	153
IV.2.6.7.2. Diffraction des rayons X.....	156
Conclusion	160
Références bibliographiques	161

CHAPITRE V: DEPOTS COMPOSITES NICKEL SULFATE

V. Dépôts Composites Nickel Sulfate	167
V. 1.Le bain d'électrodéposition.....	167
V.2.Ni+Cr.....	167
V.2.1.Détermination de la masse de revêtement.....	167
V.2.2. L'épaisseur	168
V.2.3. Test de corrosion.....	169
V.2.3.1. Polarisation.....	169
V.2.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	171

V.2.4. Examane de surface	175
V.2.4.1. Diffraction des rayons X.....	175
V.2.4.2. Morphologie des couches électrodéposées.....	181
V.2.4.3. Analyses par L'EDS	182
Conclusions	185
V. 3. Ni-Cr- ZrO ₂	186
V.3.1 .Masse de revêtement.....	186
V. 3.2. Epaisseur	186
V. 3.3. Test de corrosion	188
V.3.3.1. Polarisation	188
V.3.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	189
V.3.4. Examen de surface	193
V.3.4.1. Morphologie des couches électrodéposées.....	193
V.3.4.2. Analyses par L'EDS	194
Conclusions.....	195
V. 4. Ni- ZrO ₂	196
V. 4.1. Masse de revêtement.....	196
V. 4.2. Epaisseur	196
V.4.3. Test de corrosion.....	198
V.4.3.1. Polarisation	198
V.4.3.2. Spectroscopie d'impéances électrochimiques	199
V.4.4. Examine de surface.....	202
V.4.4.1. Diffraction des rayons X.....	202
V. 4.4.2. Morphologie des couches électrodéposées.....	205
V. 4.4.2. Analyses par L'EDS	207
Références bibliographiques	212
Conclusion générale	214
perspectives	217

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le cuivre est très utilisé dans l'industrie à cause de ses remarquables propriétés physiques et mécaniques. Par exemple, il est souvent employé dans les systèmes de chauffage et de refroidissement grâce à son excellente conductivité thermique [1, 2].

Il est connu que les produits de corrosion provoquent une réduction de l'efficacité de chauffage des équipements en cuivre.

Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau telles la rouille du fer ou de l'acier ou encore la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). La corrosion est un domaine vaste et qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans divers environnements (milieux aqueux, atmosphère, hautes températures) [3, 4].

L'étude des phénomènes de corrosion est un domaine des sciences des matériaux qui fait appel aussi bien à des notions de chimie que de physique. La corrosion est un problème industriel important car elle peut être la cause de graves accidents suite à la rupture d'une pièce ou d'une structure corrodée. D'autre part, la corrosion représente un coût économique très important. En effet, on estime que chaque seconde, 5 tonnes d'acier dans le monde sont détériorées par corrosion, ce qui représente l'équivalent de 2% du produit brut mondial [5].

Par conséquent, l'étude des phénomènes de corrosion et les moyens de protection qui permettent au moins de réduire ses effets à défaut de pouvoir complètement l'éliminer représente un intérêt certain pour les industriels aussi bien du point de vue de la sécurité industrielle qu'économique.

Parmi les moyens qui sont fréquemment utilisés pour lutter contre les phénomènes corrosifs, on peut citer les revêtements des pièces à protéger. Les revêtements composites étant les plus efficaces. En effet, les revêtements composites connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières qui leur sont conférées par l'incorporation de particules solides. Par exemple, Ni-TiC[6], Ni-TiO₂ [7], Ni-Al₂O₃[8], Ni-ZrO₂[9, 10, 11, 12], Ni-SrSO₄[13], Ni-SiC[14, 15, 16], Ni-BN[17], Ni-Co-ZrO₂ [18], Ag-ZrO₂ [19], Co-ZrO₂ [20], Cr-ZrO₂ [21], Ni-W-P-ZrO₂ [22], Ni-ZrO₂ [23, 24], Zn-ZrO₂[25], PbO₂-ZrO₂[26], Ni-Fe-ZrO₂[27, 28], Ni-P-ZrO₂[29].

Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques des particules solides et liquides qui sont maintenues en suspension

dans le bain électrolytique. Un certain nombre de paramètres sont toutefois imposés au choix de ces particules [30].

Ces techniques de codéposition sont développées pour un grand nombre de matériaux comprenant, l'alliage, les semi-conducteurs, les oxydes supraconducteurs et les polymères conducteurs [31, 32].

L'objectif de la thèse est d'obtenir un matériau de haute performance et multifonctionnel, plus exactement, l'obtention d'un film de surface composite métal – nano-particules formé par voie électrochimique ayant une bonne résistance à la corrosion comparé à la couche métallique classique. Les nano-particules possèdent des propriétés particulières qui peuvent être transmises jusqu'à la surface du dépôt, et confèrent aux dépôts des propriétés physico-chimiques difficilement atteintes avec des particules de dimension plus grande.

La matrice métallique investiguée dans notre travail c'est la matrice Ni pur, Ni-Cr et les nano-particules sont des oxydes de ZrO_2 et Cr_2O_3 . Les dépôts sont obtenus par voie électrolytique.

Le procédé électrolytique présente plusieurs avantages : (i) contrôle précis de l'épaisseur du dépôt, (ii) contrôle de la vitesse de dépôt, (iii) modification des conditions de dépôts par courant continu ou courant pulsé, (iv) dépôt réalisable à la température ambiante et (v) dispositifs disponibles au laboratoire.

Les procédures de dépôt des matériaux composites ont été examinées en particulier par modification de: (i) la concentration de nano-particules dans l'électrolyte, (ii) la taille moyenne de particules, (iii) la nature structurale d'oxyde et (iv) la concentration des dispersants.

Un désavantage de l'utilisation des nanoparticules est leur tendance accentuée de s'agglomérer, ce qui influence leur incorporation dans la matrice métallique [33]. De ce point de vue, un des objectifs de la thèse est d'augmenter la stabilité des suspensions de nanoparticules dans les bains nickelage par l'utilisation des dispersants.

La thèse est structurée en deux parties principales :

Dans la première partie on a réalisé une étude bibliographique concernant les matériaux composites métal-nanoparticules et les méthodes d'investigations utilisées aussi dans l'étude de l'électrodéposition que dans l'étude de la corrosion des dépôts de Nickel comme les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans la deuxième partie sont présentés les résultats expérimentaux et leurs interprétations, mais aussi les conclusions à la fin de cette étude. Cette partie est structurée à son côté en deux chapitres qui décrivent l'étude des revêtements composites Ni Watts, Ni-Cr, Ni-Cr-ZrO₂, Ni-ZrO₂, Ni-Cr-Cr₂O₃ et Ni-Cr₂O₃, aussi du point de vue du processus d'électrodéposition que du processus de corrosion, par des analyses électrochimiques (comme les mesures de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique), mais aussi par des méthodes non électrochimiques (comme le DRX, MEB et EDX).

Le dernier chapitre l'étude des revêtements composites Ni sulfate, Ni-Cr, Ni-Cr-ZrO₂, Ni-ZrO₂, aussi du point de vue du processus d'électrodéposition que du processus de corrosion, par des analyses électrochimiques (comme les mesures de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique), mais aussi par des méthodes non-électrochimiques (comme le DRX, MEB et EDX).

- [01] L.Larabi, O. Benali, Y.Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 24 (2006) 337-346.
- [02] R. Gasparac, C.R.Martin, E.S.Lisac, Z .Mandic, *J. Electrochem .Soc* 147 (2000) 991.
- [03] J. Benard, A. Michel, "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris, (1991).
- [04] M. G. Fontana, "Corrosion engineering", Mc Graw-Hill. Book. Company, N.Y. (1986).
- [05] R. Latanision, *Mater. Perform*, 26 (1987) 9.
- [06] D. K. Singh and V. B. Singh, *Mater. Sci. Engg. A*, 532 (2012) 493.
- [07] P.Baghery, M.Farzam, A.B.Mousavi, M.Hosseini, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3804.
- [08] H. Gul, F. Kilic, S. Aslan, A. Alp and H. Akbulut, *Wear*, 267 (2009) 976.
- [09] R. Arghavanian and N. P. Ahmadi, *J. Solid State Electrochem.*, 15 (2011) 2199.
- [10] A. Banu, G. Carac, O. Radovici, M. Marcu, *Nonconventional Technologies Review – no.4/ 2008*.
- [11] D. Shui, Z. Kaifeng and W. Changli, *J. Wuhan Univ. Technol.*, 22(3) (2007) 462.
- [12] M. M. Dardavila, S. Hamilakis, Z. Loizos, C. Kollia, *J Appl Electrochem* , 45 (2015) 503.
- [13] X. S. Liang, J. H. Ouyang, Y. F. Li and Y. M. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 4316.
- [14] I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer and J. P. Celis, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 1173.
- [15] Y. Zhou, H. Zhang and B. Qian, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 8335.
- [16] D. K. Singh and V. B. Singh, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2) (2011) D114.
- [17] M. K. Tripathi, D. K. Singh and V. B. Singh, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 3454.
- [18] M. Srivastava, A. Srinivasan and V. K. W. Grips, *Am. J. Mater. Sci.*, 1(2) (2011) 113.
- [19] P. A. Gay, P. Bercot and J. Pagetti, *Surf. Coat. Technol.*, 140 (2001) 147.
- [20] L. Benea, P. Ponthiaux and F. Wenger, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2011) 5379.
- [21] S. Surviliene, A. L. Oleksiak and A. Cesuniene, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 338.
- [22] B. Szczygieł and A. Turkiewicz, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 8414.

- [23] F. Hou, W. Wang and H. Guo, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 3812.
- [24] F. Fernandes, A. Ramalho, A. Loureiro, J. M. Guilemany, M. Torrell and A. Cavaleiro, *Wear*, 303 (2013) 591.
- [25] K. Vathsala and T. V. Venkatesha, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 8929.
- [26] Y. Yao, M. Zhao, C. Zhao and H. Zhang, *Electrochim. Acta*, 117 (2014) 453.
- [27] S. V. Eremeev, S. Schmauder, S. Hocker and S. E. Kulkova, *Surf. Sci.*, 603 (2009) 2218.
- [28] A.K. Chaudhari and V. B. Singh, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 7021.
- [29] Y. Yang, W. Chen, C. Zhou, H. Xu, W. Gao, *Appl Nanosci*, 1 (2011) 19
- [30] S. Alexandridou, C. kparissides, J. Fransaer, J. P. Celis, *Surf. Coat. Technol.*, 71 (1995) 267.
- [31] W. Paatsh, *Matalloberflache*, 40 (1986) 387.
- [32] L. Antoine, *Technique de l'Ingénieur*, 4-1989.
- [33] A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, M.H. Mendonca, F.M. Costa, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9(2005), 190.

***CHAPITRE I : GENERALITES SUR
LA CORROSION***

I.1. Introduction

En service, les matériaux métalliques se trouvent souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux. La tendance générale des systèmes physiques à acquérir un état thermodynamiquement plus stable se manifeste alors par le phénomène de corrosion. Cette dernière cause de grandes pertes économiques en provoquant la destruction des structures métalliques [1, 2].

L'intérêt économique et la complexité du phénomène de corrosion exigent l'acquisition de profondes connaissances théoriques et pratiques sur la corrosion des métaux.

I.2. Définition

La corrosion est le phénomène d'interaction entre un métal ou alliage métallique et son environnement et qui entraîne une détérioration des propriétés utiles du métal permettant ainsi un retour à la situation stable de sulfure ou d'oxyde [3] qui était la sienne avant les opérations d'élaboration et d'extraction. Les composés non métalliques ne sont pas inclus dans la présente définition. Les plastiques peuvent gonfler ou craquer, le bois peut se fendre ou s'ouvrir, le granit peut s'éroder et le ciment portland peut se lessiver mais le terme corrosion est ici limité à l'attaque chimique des métaux [4].

I.3. Types de corrosion

Il existe deux grandes familles de corrosion :

I.3.1. La corrosion sèche : résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées. La réaction qui se produit est de la forme :



I.3.2. La corrosion aqueuse : est de nature électrochimique.

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. 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 :

- Les protons solvatés
- L'oxygène dissous

- On trouve aussi les cations métalliques (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+}), les anions (NO_2 , NO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^-) et les gaz dissous (O_3 , Cl_2 , SO_3) [2].

I.3.2.1. Les différentes formes de corrosion aqueuse

I.3.2.1.1. Corrosion générale ou uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [5].

I.3.2.1.2. Corrosion localisée

Dans ce cas le métal est mis en présence d'un environnement présentant un comportement sélectif qui peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau qu'au niveau de l'environnement [5] :

- corrosion galvanique : comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.
- corrosion par piqûres : elle se caractérise par une attaque très localisée et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète dans le cas d'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées.
- corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse : elle présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Elle se rencontre dans des zones confinées de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints. Le mécanisme de l'attaque est avant tout lié à une modification locale de la composition du milieu.
- corrosion intergranulaire : cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Les cas les plus fréquents de corrosion intergranulaire concernent les aciers inoxydables.
- corrosion érosion ou corrosion cavitation : elle correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. Elle affecte particulièrement le cuivre en milieu marin.

I.3.2.1.3. Corrosion sous contrainte

Il s'agit d'une fissuration des matériaux sous l'action conjuguée d'une sollicitation mécanique et de l'environnement, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte [5].

I.4. Importance de la corrosion

L'importance de l'étude de la corrosion est double, la première est économique et la seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques [3, 6].

I.5. Effets de la corrosion

La corrosion touche tous les domaines de l'économie du circuit intégré au pont en béton armé. On évalue le coût de la corrosion à plusieurs milliards d'ECUS par an. Ces chiffres prennent en compte :

- Les pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion [7].
- Les pertes indirectes : réparation, pertes de production.
- Les mesures de protection : utilisation de matériaux résistants à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique.
- Les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion. Elles sont souvent très inférieures aux pertes indirectes. Si l'on doit arrêter une centrale nucléaire qui représente un investissement important en capital, pour réparer ou remplacer un échangeur de chaleur corrodé, le prix de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes de gain dues au manque de production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau corrodé enfoui dans le mur d'un immeuble. Les frais de réparation dépassent largement le prix du tuyau. La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine. Il s'agit cependant de montants élevés.

Voici quelques chiffres pour illustrer l'importance économique de la corrosion :

- En France, la corrosion a coûté 85 à 110 Milliards de Francs en 1980.

- En Angleterre en 1956, les coûts dus à la corrosion étaient estimés à environ 6 Million Sterling.
- 320 millions de dollars sont dépensés pour remplacer 2,4 millions de chauffe-eaux corrodés aux USA [3].
- 42 millions de dollars sont investis pour débarrasser les pompes de la rouille dans les systèmes de tuyauterie aux USA,
- Concernant l'environnement, 2,3 millions de barils en acier contenant des produits toxiques enterrés aux USA sont actuellement en train de se corroder. On estime que 25% de ces barils, environ plus d'un demi- million sont gravement corrodés et doivent être remplacés.

I.6. Principes de la corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est une réaction, de nature électrochimique entre un métal (ou un alliage) et une phase aqueuse, au cours de laquelle le métal est oxydé pour se retrouver le plus souvent à l'état d'oxyde,

Dans le métal, il y'a des atomes dont l'environnement électronique est constitué entre autre d'électrons libres capables de se déplacer à l'intérieur de celui-ci [8],

Dans la phase aqueuse qui est une solution, on trouve :

Des ions positifs (les cations) et des ions négatifs (les anions)

Des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés.

Un métal M de valence n est plongé dans un électrolyte. A l'interface métal- solution, il y a transfert des charges électriques entraînant des réactions électrochimiques.

- L'atome du métal s'oxyde sous forme d'ions M^{n+} libérés dans la phase aqueuse, créant ainsi à l'intérieur du métal un flux d'électrons dans le sens solution \rightarrow métal. Le courant d'oxydation anodique qui en résulte, i_a est orienté dans le sens métal \rightarrow solution.

- L'ion ou la molécule de la phase aqueuse vient être réduit pour se transformer en une autre espèce chimique.

- Les électrons qui interagissent à l'interface métal-solution ne pénètrent pas dans la solution

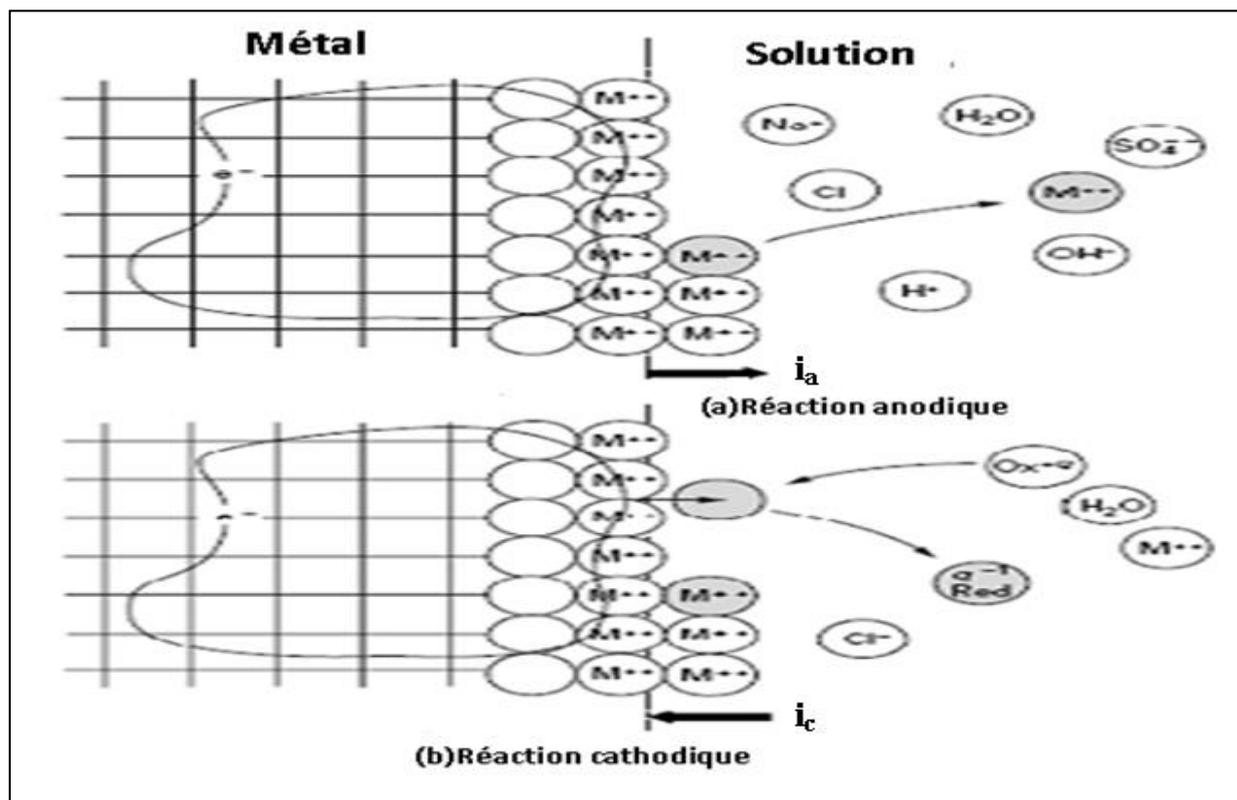


Fig. I. 1. Réactions électrochimiques à l'interface métal-solution [8].

I.7. Double Couche électrique

Ces réactions ont lieu à l'interface métal-solution constituée de ce qu'on appelle la « double couche » et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10nm. La description ci-dessous de la double couche électrique est très simplifiée et sert seulement comme une illustration qualitative de ses propriétés générales et de son importance dans la corrosion, Figure I.2.

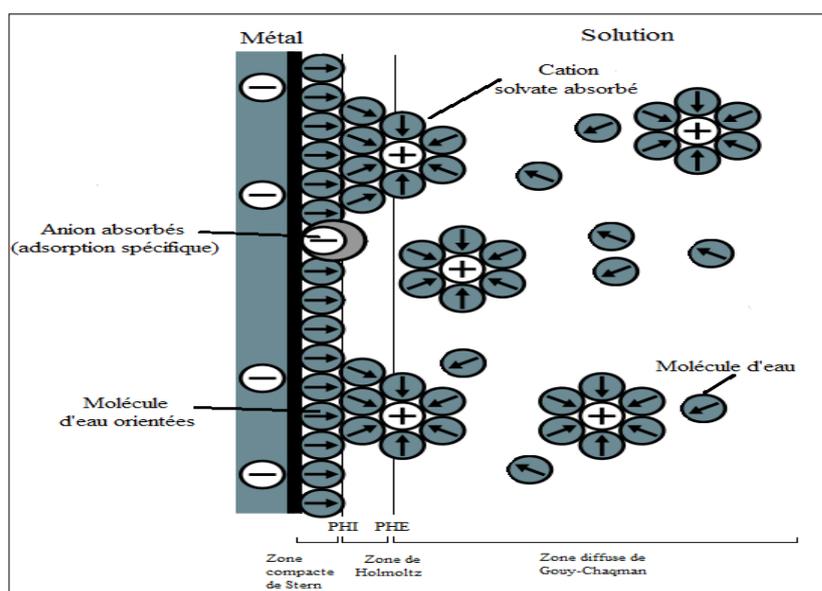


Fig.I.2. Structure de la double couche électrique [9].

Considérons la dissolution d'un métal quelconque (M) dans un électrolyte. Comme le métal se dissout pour former les ions M^+ , une augmentation dans la séparation des charges a lieu ; les charges négatives restent dans le métal et celles positives passent de la solution adjacentes au métal [2].

I.1.7.1. Modélisation de la double couche électrochimique

Afin de mettre en évidence la structure de la double couche électrochimique, c'est-à-dire la répartition des charges de part et d'autre de l'interface en fonction de la différence de potentiel ($\phi_m - \phi_s$), différents modèles ont été proposés :

a - Modèle de Helmholtz

Il s'agit d'un modèle très simple, dans lequel l'excès de charges du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal à une distance (L_H) de l'interface.

L'interface se comporte alors comme un condensateur plan (Fig. I.3).

La principale limitation de ce modèle, c'est qu'il ne fait intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension inter-faciale dans l'expression de la capacité de la double couche (C_d).

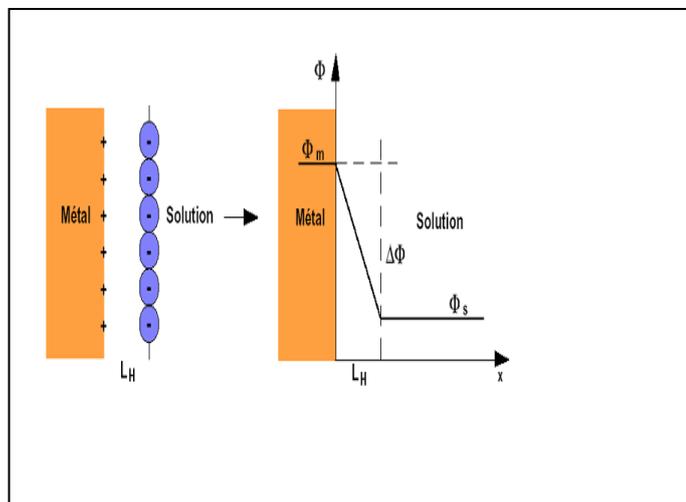


Fig. I.3. Model de Helmholtz

b- Modèle de Gouy-Chapman

Ce modèle, proposé en 1913 par Gouy et Chapman, considère que l'excès de charges du côté de l'électrolyte se répartit dans une certaine zone de l'espace dont l'épaisseur caractéristique L_{GC} est appelée longueur de Debye. A la différence du modèle de Helmholtz, ce modèle prévoit une double couche diffuse (Fig. I.4).

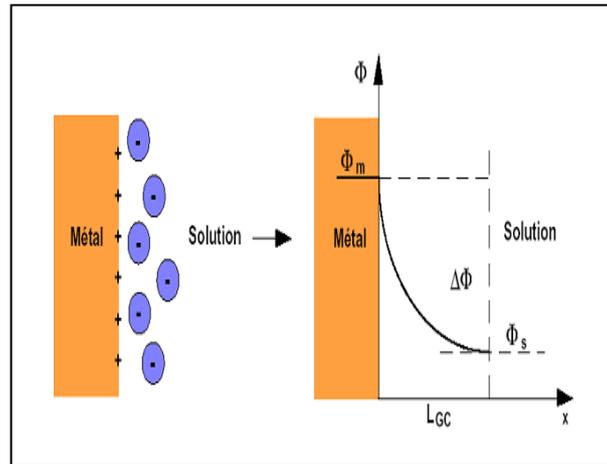


Fig. I.4. Model de Gouy- Chapman

c - Modèle de Stern

Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédant. Il postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) ainsi qu'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte jusqu'à la zone du potentiel uniforme de la solution (Fig. I.5).

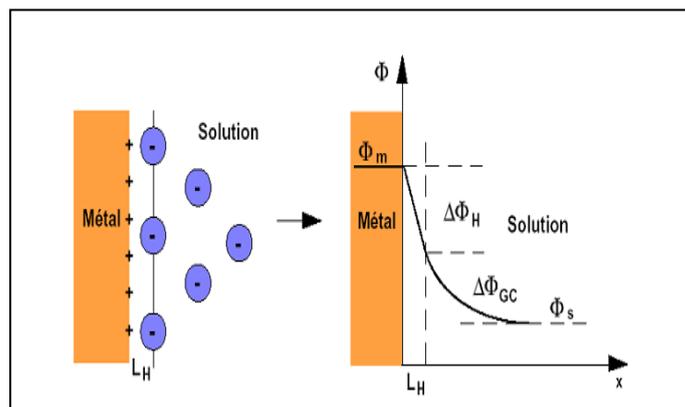


Fig.I.5. Model de Stern

D'autres modèles plus élaborés, basés sur des considérations de la mécanique quantique, permettent de rendre compte des différences observées en fonction de l'orientation cristalline par une prise en compte de la distribution des électrons [10].

I.8. Aspects thermodynamiques des réactions de corrosion

La thermodynamique est appliquée dans l'étude de la corrosion depuis plusieurs années. Cela se manifeste par l'étude des changements de l'énergie libre (ΔG) qui accompagne les réactions de corrosion.

Donc, ΔG est la différence entre l'énergie libre du métal ($G_{C,M}$) et de son produit de corrosion ($G_{C,S}$). Le facteur le plus important de ΔG est son signe et non pas sa grandeur, puisque la corrosion est possible si $\Delta G < 0$ [11].

Cependant, la thermodynamique nous dit seulement si la corrosion est possible et ne dit rien à propos du taux de corrosion (Figure I.6).

Les atomes du métal doivent surmonter une barrière d'énergie avant de se corroder, et pratiquement une énergie supplémentaire est demandée pour accomplir cette action.

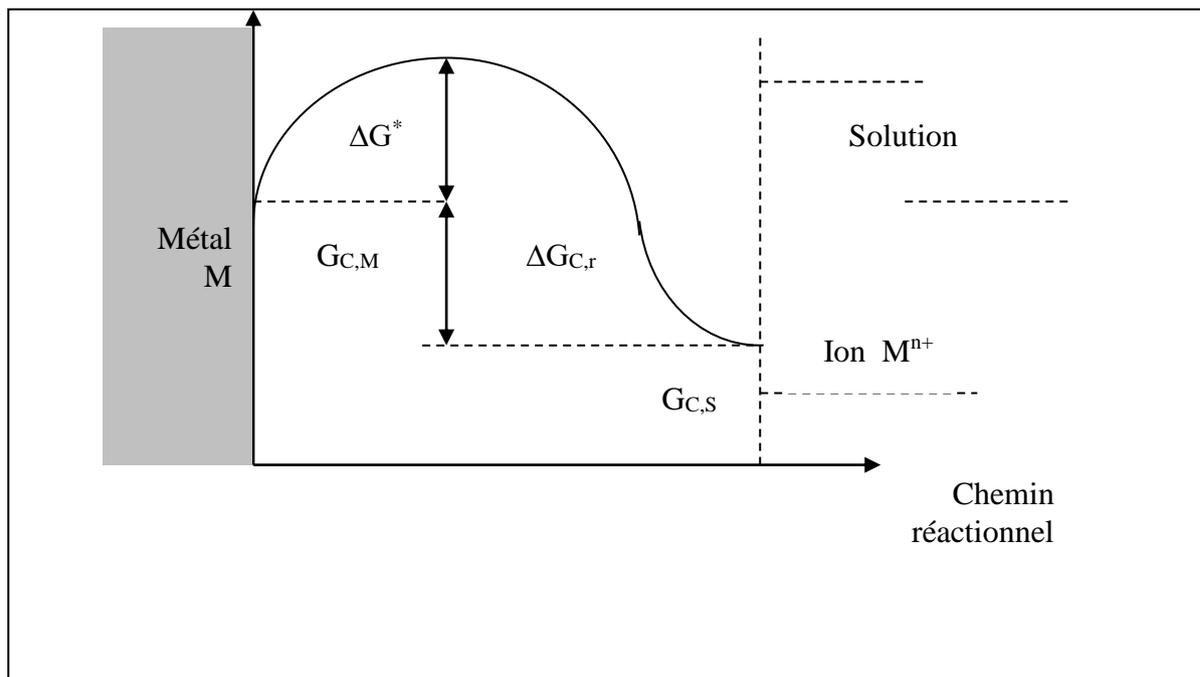


Fig. I.6. Variation de l'énergie libre en fonction du sens de la réaction.

I.9. Potentiel d'une électrode

I.9.1. Potentiel d'équilibre

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels, il est caractéristique du métal. La thermodynamique permet de le calculer en utilisant la relation de Nernst [1].

I.9.2. Potentiel de corrosion (dissolution)

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature ; de la concentration et de la température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal- solution varie avec le temps [1]. Cependant, le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

I.9.3. Mesure du potentiel

Il n'est pas possible de mesurer directement le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte puisque cette mesure implique l'utilisation d'une sonde métallique et qu'il s'établit entre cette sonde et la solution une différence de potentiel due à l'existence d'une double couche. Pour pallier cette difficulté, on réalise une pile constituée de deux demi-piles: métal à étudier solution d'une part et électrode de référence d'autre part. On mesure alors la différence de potentiel de la pile ainsi formée. La mesure doit se faire en circuit ouvert pour éviter les phénomènes de polarisation des électrodes qui se produisent dès qu'un courant électrique circule. On utilise en général un millivoltmètre électronique de très haute impédance d'entrée voisine de $10^{12}\Omega$, si bien que pour une différence de potentiel de 1 volt, l'intensité du courant de 10^{12} ampères qui circule dans la pile peut être négligée.

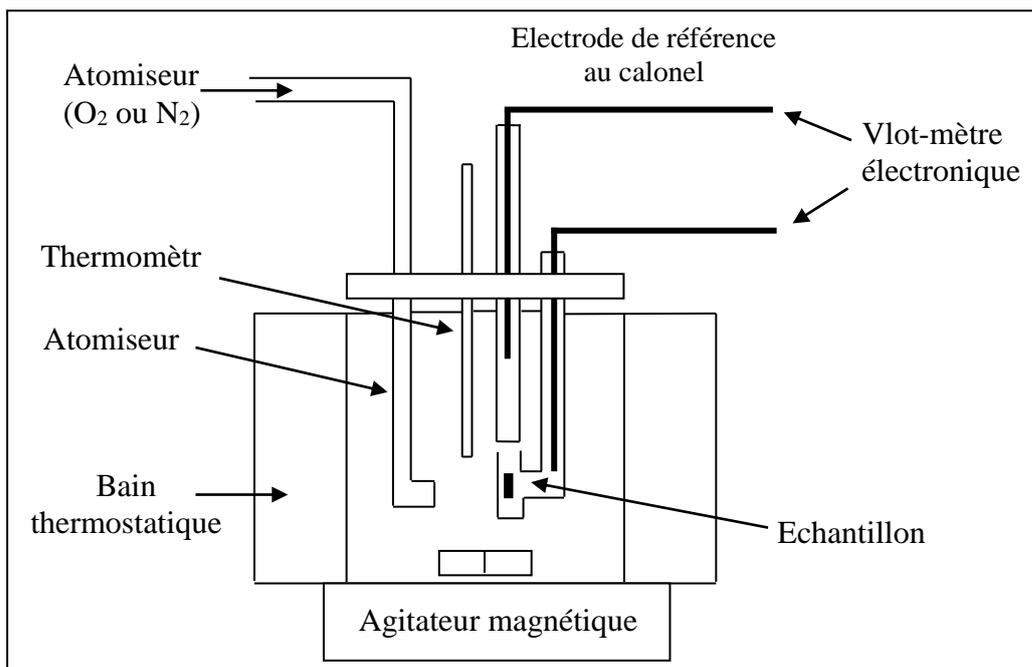


Fig. I.7. Principe de la mesure des potentiels de corrosion [1].

La figure I.7 ; montre le schéma d'une cellule de mesure de potentiel. Entre les deux demi-piles, on place un pont liquide qui permet d'éviter la pollution de l'électrode de référence par le réactif corrosif. Pour limiter à une valeur aussi faible que possible le potentiel de jonction introduit par ce liquide intermédiaire, on emploie un électrolyte dont les deux espèces d'ions possèdent une mobilité voisine, par exemple des solutions saturées de KCl ou de NH_4NO_3 . Quand cela est possible, on prend un électrolyte possédant un ion commun avec la solution corrosive.

I.10. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

Lorsque l'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on remarque qu'il n'atteint pas en général immédiatement une valeur stationnaire. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution ; celle-ci ne contient pas d'ions du métal si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre.

D'autre part, l'interface métal-solution peut être modifiée par la formation d'un produit de corrosion insoluble ou d'un gaz comme l'hydrogène. Les courbes potentiel-temps peuvent présenter différents aspects, Figure I.8 :

- 1) Le potentiel devient de plus noble. Il y'a passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion insoluble, protecteur. C'est le cas de fer plongé dans l'acide nitrique concentré
- 2) Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y'a attaque continue du métal. C'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude, courbe b.
- 3) Le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y'a attaque suivie de passivation. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20/100, courbe c.

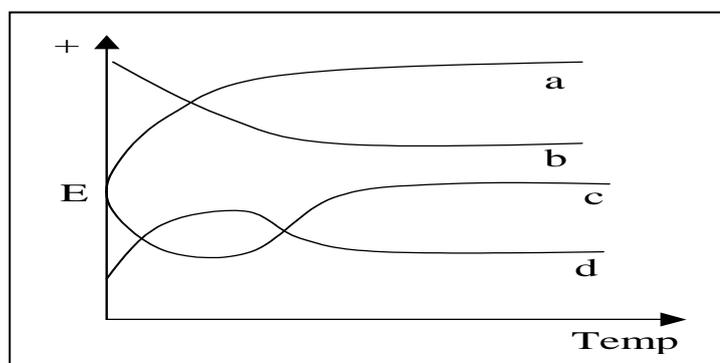


Fig. I.8. Principales formes des courbes potentiel- temps avec une électrode de référence au Calomel saturé [1].

4) Le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice. Celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long puis elle se détruit. Le métal est alors mis à nu. L'aluminium oxydé naturellement à l'air, puis plongé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant des sels mer présente une courbe potentiel-temps de ce type, courbe d [1].

I.11. Cinétique électrochimique

I.11.1. Définition de la surtension

Supposons qu'une électrode métallique est introduite dans un milieu électrolytique ; l'interface du métal va se recouvrir d'une atmosphère d'ions de ce métal et un équilibre va s'établir selon l'équation suivante :



L'électrode prendra un potentiel [12]:

$$E_H = E_0 + \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}} \dots\dots\dots (I.2)$$

Avec $F = 96500C$ Constante de Faraday
 $R = 8,314 J.K^{-1}.mol$ Constante des gaz parfaits
 $T = 298K$ Température ambiante

$$E_H = E_0 + \frac{0,059}{n} \log_{10} a_{M^{n+}} \dots\dots\dots (I.3)$$

E_0 est dit potentiel normal : celui que l'on mesure lorsque l'activité des ions est égale à 1. Certes, au voisinage de l'équilibre, il y a réversibilité et la décharge de l'ion M^{n+} devrait alors se produire. Cette décharge se produit pour un potentiel d'électrode plus négatif :

$$E = E_H + \eta \dots\dots\dots (I.4)$$

Le supplément de tension η s'appelle le nom de surtension.

I.11.2. Courant de corrosion

I. 11.2.1. Définition

Le caractère électrochimique des phénomènes de corrosion conduit à envisager trois paramètres pour déterminer les vitesses de corrosion:

- Le nombre a de moles d'ions métalliques émis par unité de temps
- Le nombre b de moles d'hydrogène H_2 produits par les cathodes par unité de temps.

- Le nombre n d'électrons échangés entre anode et cathode par unité de temps.

Ces trois paramètres ne sont pas indépendants, comme le traduit la loi de Faraday. Si l'on dépose un métal de masse atomique M à partir d'une solution où son nombre d'oxydation (sa valence) est n, en maintenant un courant d'intensité i(A) pendant un temps t(s) ; la masse m(g) déposée est donnée par la formule suivante [13]:

$$m = \frac{1}{F} \frac{M}{n} i t \dots\dots\dots(I.5)$$

La masse totale s'exprime par l'intégral :

$$m = \frac{1}{F} \frac{M}{n} \int_0^t i dt \dots\dots\dots(I.6)$$

Dans une micro pile existant sur une éprouvette immergée, la micro anode et la micro cathode sont en cours circuit et au même potentiel. Le courant circulant entre micro anode et micro cathode est dit courant de corrosion. L'étude pratique de cette micro pile est difficile car on ne peut pas isoler l'anode de la cathode pour déterminer leurs potentiels respectifs ainsi que le courant de corrosion. Seule la mesure du volume d'hydrogène dégagé et le dosage des ions passés en solution seraient envisageables si ces mesures étaient représentatives de phénomènes réels. Cependant, lorsqu'on dispose d'une pile où l'anode et la cathode sont distinctes, des mesures deviennent possibles [13].

I.11.2.2. Diagramme d'Evans

Considérons une pile constituée de deux métaux assez éloignés dans l'échelle électrochimique et plongeante dans un électrolyte. En circuit ouvert, on peut mesurer le potentiel (E_A, E_c) de chacune des électrodes par comparaison à une électrode de référence. Relions les deux électrodes par une résistance variable, Figure I.9. A chaque valeur de la résistance correspond un courant i. Lorsqu'un courant d'intensité i₁ circule dans la pile, on constate que le potentiel de la cathode E_{c1} diminue, celui de l'anode augmente et devient E_{A1}.

E_{A1} – E_A = η_A>0 (surtension anodique)

E_{c1}-E_c = η_c<0 (surtension cathodique)

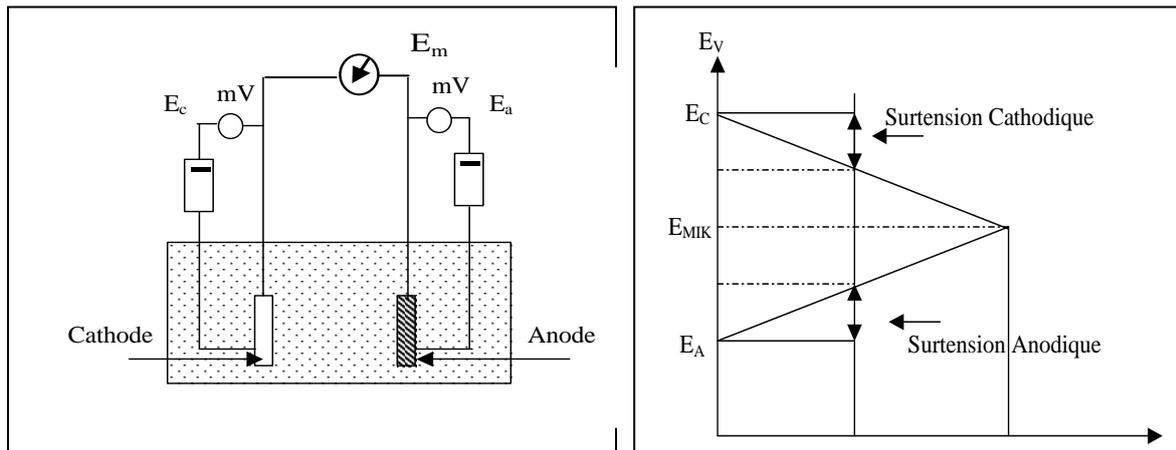


Fig. I. 9. Schéma d'une pile électrochimique [14]. Fig. I.10. Représentation de la tension en fonction d'une pile électrochimique [14].

En faisant varier i , on remarque que pour une certaine valeur i_c de l'intensité, l'anode et la cathode prennent une même valeur de potentiel E_{mix} .

E_{mix} est dit potentiel moyen du couple et i_c l'intensité max que pourra débiter la pile dans le milieu considéré. i_c est donc le courant de corrosion du couple.

Ce diagramme, appelé diagramme d'Evans, permet de déterminer l'intensité du courant de corrosion, la loi de Faraday permet alors de calculer la perte de métal à l'anode. Les deux courbes qui apparaissent sur le diagramme ci-dessus sont relatives, l'une à la réaction anodique, l'autre à la réaction cathodique.

On voit que la pente moyenne de ces courbes permet de déceler en cas de modification de la cinétique de l'une ou l'autre des réactions, celle qui exerce une influence prépondérante sur la variation du courant de corrosion.

I.12. Phénomène de polarisation

Le problème est de savoir comment varie le potentiel de deux électrodes différentes A et K, réunies entre elles et plongées dans un électrolyte en fonction de l'intensité du courant qui circule dans la pile. Ce problème est très important car il correspond à un cas pratique très fréquent [1, 12]. Cette variation peut être représentée par des courbes de polarisation.

I.12.1. Courbes de polarisation

I.12.1.1. Principes

Ces courbes donnent la variation de l'intensité de courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine en fonction du potentiel imposé par rapport à une électrode

de référence. Le potentiel imposé au métal est fourni par un potentiostat et varie linéairement avec le temps. Au début de l'expérience, le métal constitue la cathode de la cellule ; le potentiel qui lui est appliqué devient de plus en plus positif si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue l'anode de la cellule.

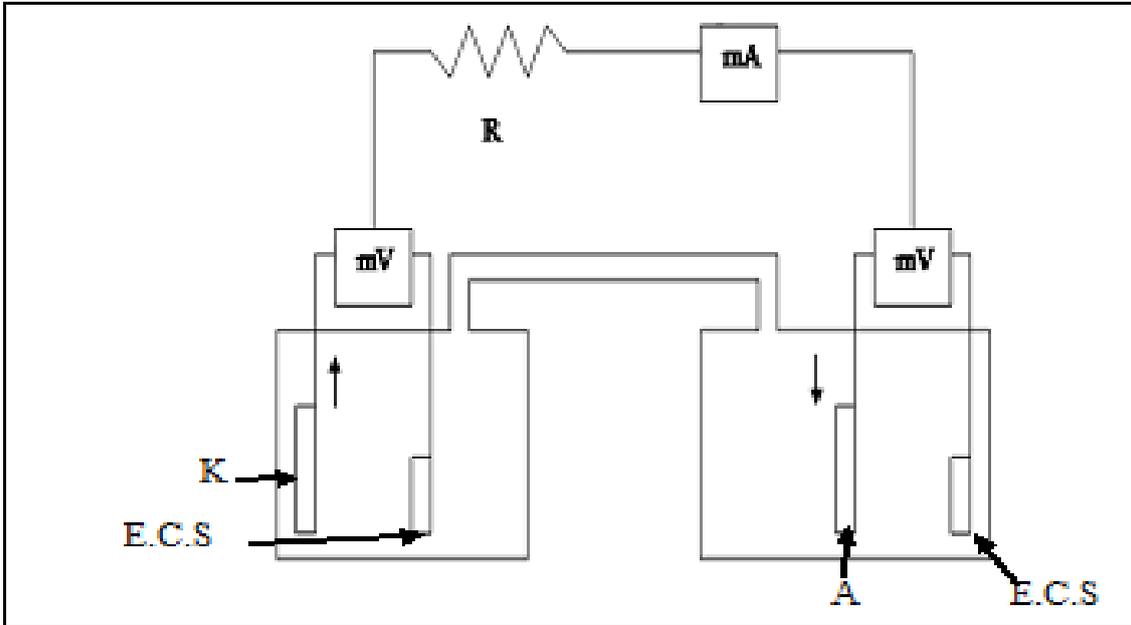


Fig. I.11. Schéma de montage du dispositif destiné à tracer les courbes de polarisation.

On fait passer un courant entre E_T et E_A jusqu'à ce que le potentiel entre E_T et E_R ait la valeur désirée. Il n'y a pas de courant entre E_T et E_R car le millivoltmètre est à très grande impédance d'entrée ($\approx 10^{12} \Omega$).

La courbe obtenue, dite courbe potentiostatique, est représentée ci-dessous.

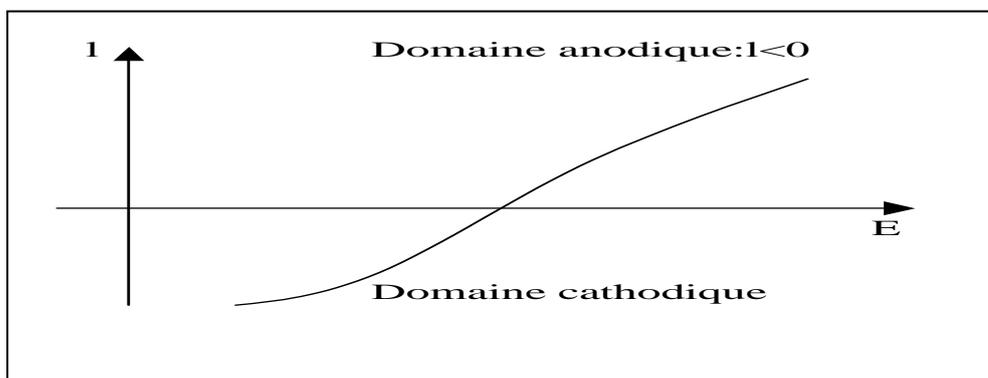


Fig. I.12. Représentation logarithmique du courant de corrosion.

I.12.1.2. Différents types de courbes de polarisation

La figure I.13 ; indique les cinq cas principaux que peuvent présenter les diagrammes de polarisation :

- a- L'anode est impolarisable, on dit que la pile fonctionne sous contrôle cathodique,
- b- La cathode est impolarisable, on dit que la pile fonctionne sous contrôle anodique,
- c- Les deux électrodes sont polarisables, on dit que la pile fonctionne sous contrôle mixte,
- d- L'une des électrodes peut se passiver, elle se recouvre donc d'un film qui introduit une résistance au passage du courant, la pile fonctionne sous contrôle ohmique, l'intensité du courant de corrosion i_c est faible.

Dans la pratique, les courbes de polarisation les plus fréquentes sont celles qui correspondent à un contrôle cathodique. On peut représenter les courbes de polarisation cathodique et anodique par les relations :

$$E_K = E_{K0} - f\left(\frac{i}{S_K}\right) \dots\dots\dots(I.7)$$

$$E_A = E_{A0} + f\left(\frac{i}{S_A}\right) \dots\dots\dots(I.8)$$

Où i représente l'intensité débitée par la pile et S_K et S_A , respectivement la surface des cathodes et des anodes. Ainsi pour deux électrodes données, les courbes de polarisation auront une pente différente si la surface relative des cathodes et des anodes varie. Différentes applications de ces relations seront indiquées plus loin.

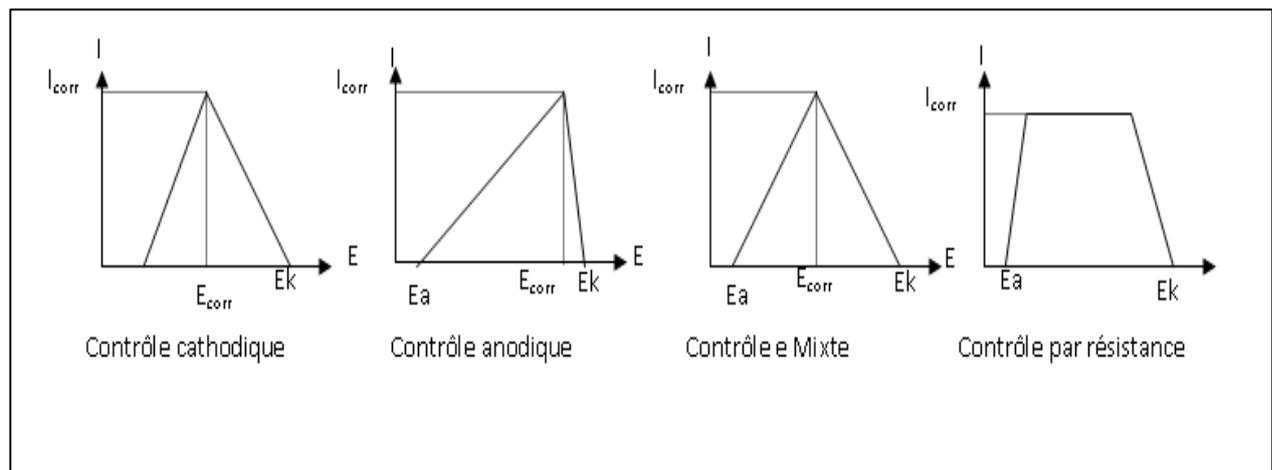


Fig. I.13. Principaux types de courbes de polarisation [1].

I.13. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux comme le montre le tableau suivant :

Tableau I. 1. Facteurs de la corrosion [7].

Facteurs définissant Le mode d'attaque	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi.	Facteurs dépendant du temps
-concentration du réactif. -teneur en oxygène -pH du milieu -addition d'inhibiteurs -température -pression	-composition de l'alliage -procédé d'élaboration -impuretés -traitements thermiques -traitements mécaniques -addition protectrice.	-état de surface -forme des pièces -solllicitations mécaniques -emploi d'inhibiteurs -procédés d'assemblage	-vieillesissement -température -modification des revêtements protecteurs

I.14. Phénomène de passivité

La passivation est la propriété fondamentale de la résistance naturelle à la corrosion d'un certain nombre de métaux tels que : Al, Cr, les aciers inoxydables, Mo, Ti, Zr ...

Certains métaux et alliages peuvent être rendus Passifs par exposition à des milieux de passivation.

Exemple :

-Le fer dans une solution de chromate ou nitrate.

-Le fer dans H₂SO₄ par polarisation anodique sous des densités de courant suffisamment élevées.

La passivation est due à l'existence d'un film protecteur qui agit comme une barrière de diffusion aux produits de diverses réactions : ralentissement du transfert des cations depuis le métal vers le milieu. Ce film est constitué d'oxyde ou d'hydroxyde formé à partir des produits de corrosion du matériau dans le milieu considéré.

I.15. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

Méthodes stationnaires.

Méthodes transitoires.

I.15.1.Méthode électrochimique stationnaire

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans son état quasiment d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

I.15.1.1. Courbes de polarisation (I-E)

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Le tracé des courbes intensités potentielles stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation « intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif a fin de fait sortir le système de son équilibre. [15].

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure I.14), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

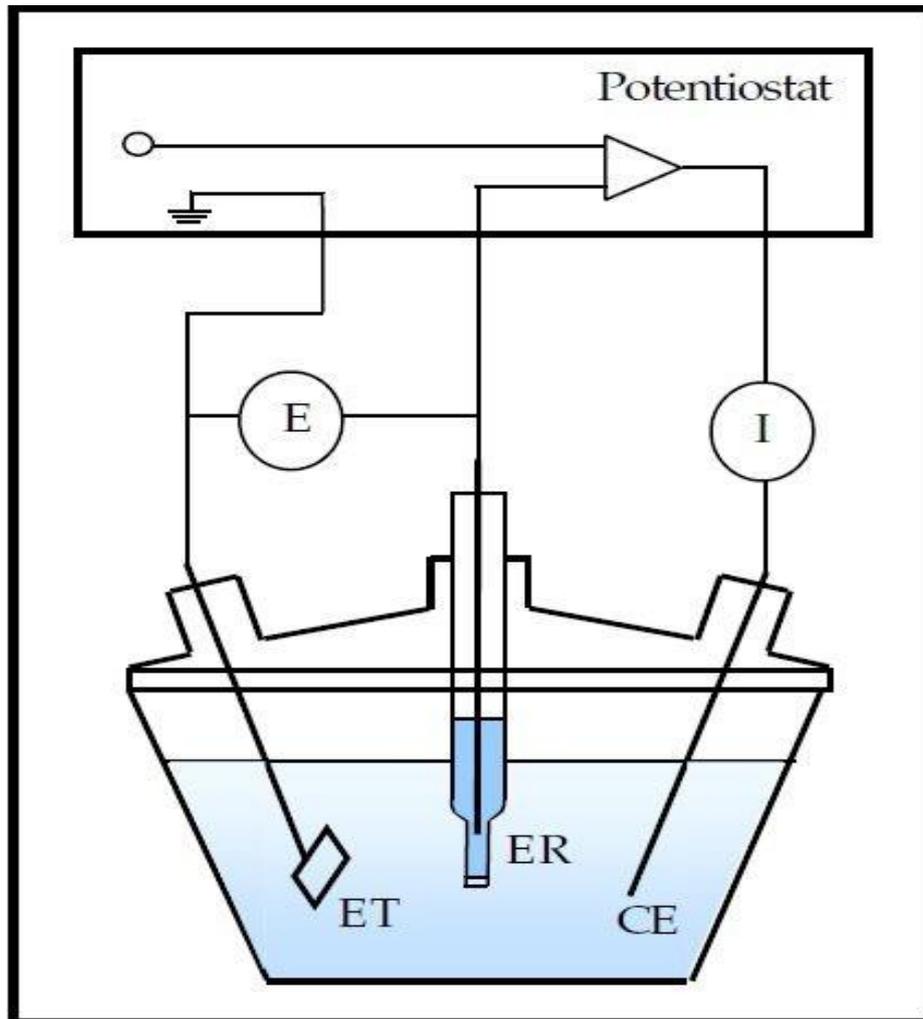


Figure I.14. Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes

Avec :

ET : Electrode de travail c'est l'électrode de mesure et sur laquelle se déroule la réaction électrochimique étudiée.

ER : Electrode de référence par exemple une électrode au calomel saturé, pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle ne doit être parcourue plus par un courant.

CE : Contre électrode pour la circulation du courant électrique.

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail.

Remarque :

Si aucune valeur de potentiel n'est imposée à l'électrode de travail, on atteint une valeur E_{eq} qui représente le potentiel d'équilibre de l'électrode dans la solution, mesuré par rapport à l'électrode de référence.

- Si $E > E_{eq} \rightarrow$ favorise une réaction d'oxydation.
- Si $E < E_{eq} \rightarrow$ favorise une réaction de réduction.

Cette méthode présente un certain nombre de limitations [16]:

Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.

Les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique:

- Cinétique d'activation pure,
- Cinétique mixte (activation + diffusion),
- Cinétique de diffusion pure.

I.15.1.1.1. Types de cinétique du processus de corrosion

a. Cinétique d'activation pure

Dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré :

$$E = b \log I + a \dots\dots\dots(I.9)$$

L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion (Fig. I.15) la densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail.

L'extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel d'équilibre conduit à la détermination du courant de corrosion i_{Corr} .

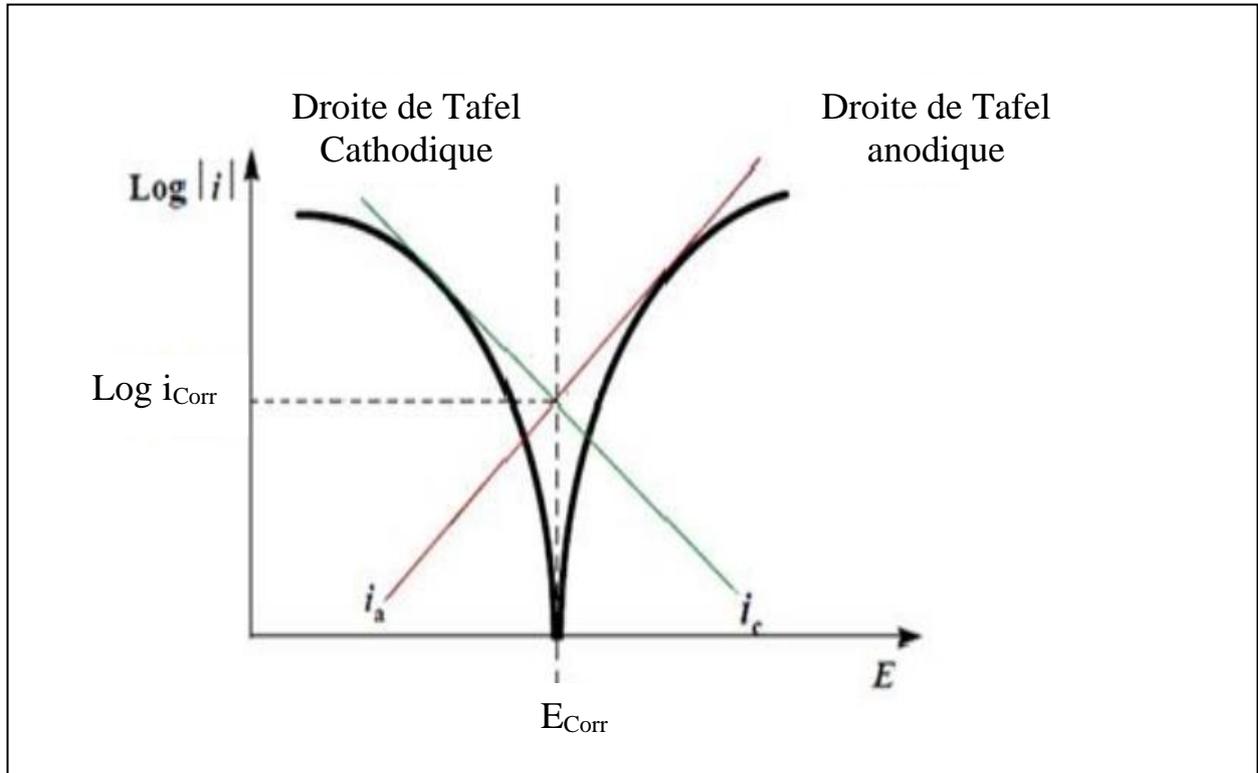


Fig. I. 15. Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure

b. cinétique de diffusion pure

Cinétique de diffusion (ou transfert de matière) : les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L .

- La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode (Fig I.16).

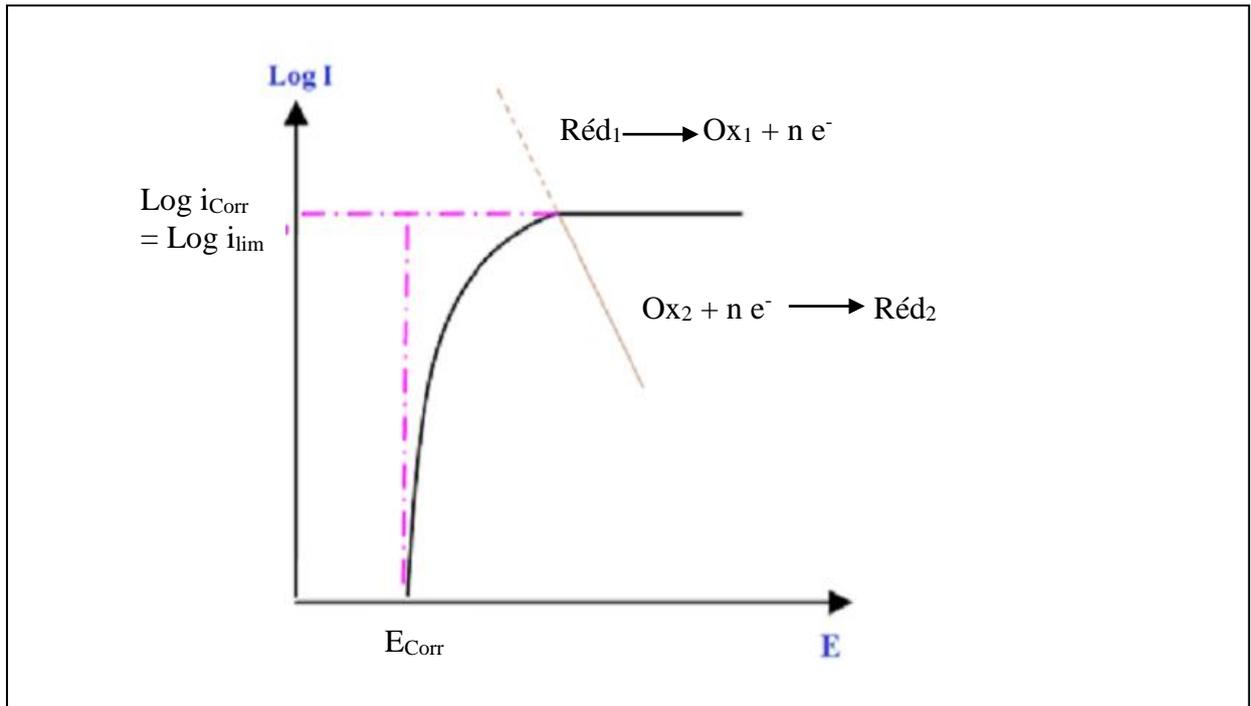


Fig. I.16. La courbe $I = f(-E)$ caractéristique d'une cinétique de diffusion pure

c. cinétique mixte « activation + diffusion »

Vérifié quand la réaction qui se produit à l'interface électrode/électrolyte est limitée par un transfert de charge et de matière.

Cinétique mixte : grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule :

Où I est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion, I^* est le courant corrigé de la diffusion et I_L le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion E_{corr} , comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure (Fig. I.17) [17].

Remarque :

La courbe de polarisation se coupe dans la partie ascendante de la courbe cathodique :

$$I_{corr} < I_L.$$

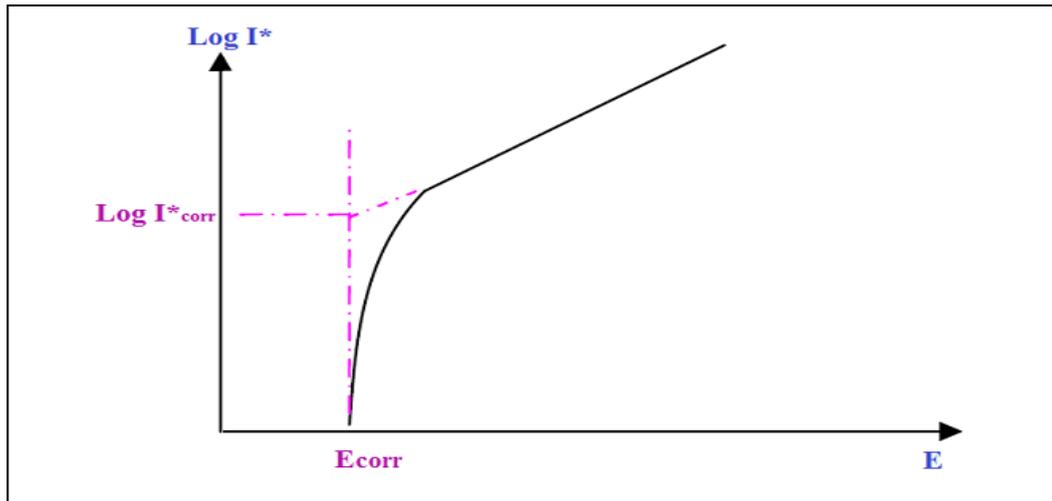


Fig. I.17. La courbe $I = f(-E)$ caractéristique d'une cinétique mixte

Cependant le principe de la méthode électrochimique stationnaire repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique. Ces méthodes électrochimiques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (c'est le cas des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

I.15.2. Méthodes transitoires

La technique des impédances chimiques est un outil puissant pour les études à caractère fondamental, impliquant des phénomènes de recouvrement [18, 19], de diffusion [20, 21] et de confinement [22,23]. La technique d'impédance s'avère prometteuse pour les études de corrosion dans les milieux de résistivité élevées et les armatures de béton [24].

15.2.1. Principe de la technique de l'impédance

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

Les résultats des mesures d'impédance effectués dans un large domaine de fréquence permettent de séparer des processus réactionnels consécutifs ou simultanés

Caractérisés par des temps de relaxation différents .L'impédance électrochimique globale peut comporter plusieurs composantes traduisant l'influence des différents processus (transfert de charges, diffusion, adsorption) [6].

Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, la contribution des étapes lentes apparaît, comme par exemple les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1}) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à $E(t) = E + \Delta E$

Avec :

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t) \dots\dots\dots(I.10)$$

Il est en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que

$$I(t) = I + \Delta I \exp(j(\omega t - \phi)) \dots\dots\dots(I.11)$$

Pour obtenir un diagramme d'impédance, il est nécessaire d'opérer un balayage en fréquences D'une façon générale, une fonction de transfert $Z(\omega)$ traduit la relation entre la Contrainte imposée au système et la réponse correspondante :

$$Z(\omega) = |z| e^{\phi} \dots\dots\dots(I.12)$$

Ou $|z|$ est le module de l'impédance et Φ le déphasage entre le courant et la tension.

Dans le cas du mode potentiostatique , la contrainte est $\Delta E (t)$ et la réponse $\Delta I (t)$;

Inversement dans le cas du mode galvanostatique , la contrainte est $\Delta I (t)$ et la réponse $\Delta E (t)$.

La fonction de transfert sera l'admittance Y , inverse de l'impédance Z .

L'impédance du système peut être représentée par un vecteur de module $|Z| = \frac{\Delta E}{\Delta I}$ et d'argument Φ .

I.15.2.2. Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique .La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaire, la fonction de transfert est indépendante de l'amplitude du signal d'excitation.

La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constance du courant et du potentiel.

I.15.2.3. Démarche suivie pour l'analyse des spectres d'impédance

La procédure générale de l'exploitation des diagrammes expérimentaux peut être résumé de la façon suivante : les paramètres cinétiques qui interviennent dans le mécanisme postulé pour le système considéré sont introduits directement dans l'expression théorique de l'impédance, puis la valeur des paramètres est ajustée par comparaison des courbes simulées et expérimentales.

Cette méthode s'avère souvent longue et pénible, notamment lorsque le nombre de paramètres à faire varier est élevé. L'emploi de calculateurs puissants et de programmes adaptés facilite la procédure d'ajustement.

Une amélioration possible de cette démarche consiste à décomposer l'expression mathématique de l'impédance électrochimique en éléments de circuits électrique : selfs, capacités, résistance et éventuellement impédance de diffusion .L'impédance électrochimique devient alors équivalente à l'impédance d'un circuit électrique dont les composants sont fonction des différentes constantes cinétiques.

La variation de ces paramètres électrique entraîne une évolution de la forme du diagramme d'impédance facile à prévoir et limitée à un petit domaine de fréquence À condition toutefois d'utiliser ces circuits électriques adaptés.

Il existe une seconde démarche qui consiste à imaginer, à partir de l'allure de Diagrammes expérimentaux, un schéma électrique équivalent, qui par simulation permet d'obtenir des grandeurs électriques caractéristiques. Cette manière de procéder est dangereuse car on ne peut, a priori, attribuer aucun sens physique à une grandeur électrique ainsi déterminée .A une même impédance, il est d'ailleurs possible de faire correspondre plusieurs circuits électriques équivalents [25].

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe (Figure I.18).

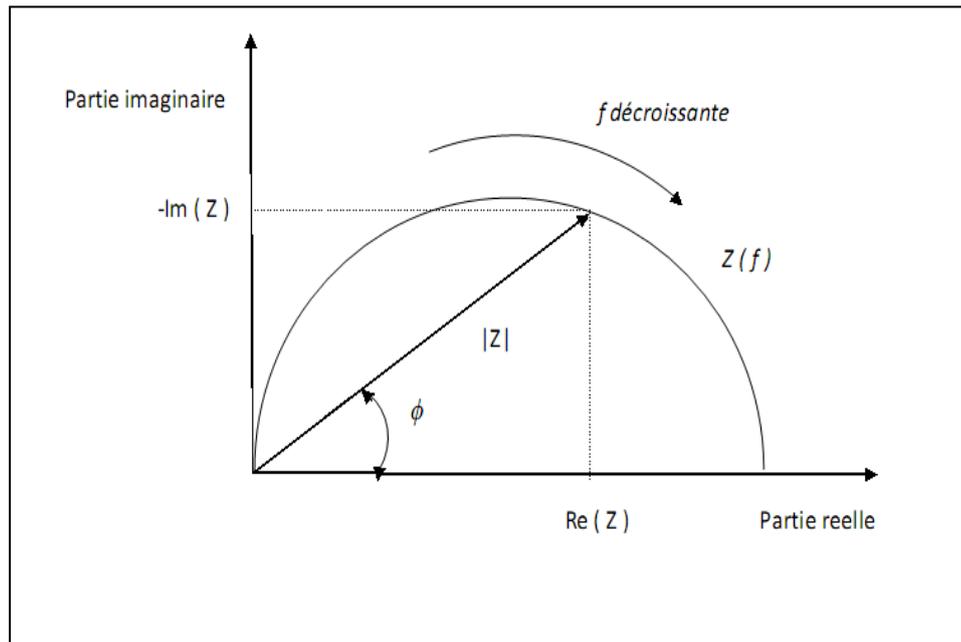


Fig. I.18. Diagramme de Nyquist [26]

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les digrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- La résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation) ;
- La capacité d'impédance $Z_c = -j / C\omega$.
- L'inductance d'impédance $Z = jL\omega$.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Une autre manière de présenter ces mesures est la représentation de Bode : c'est le tracé de l'évolution du déphasage Φ et du module de l'impédance $|Z|$ en fonction de $\log(f)$.

A l'interface électrode-électrolyte les phénomènes que l'on peut observer sont de deux natures [27]:

- Le courant faradique (I_F) correspond aux réactions électrochimiques.
- Le courant capacitif (I_C) correspond à la variation de la charge inter faciale.
- Le courant global dans une cellule électrochimique passe par deux circuits parallèles ; l'un résistif, l'autre capacitif .Le courant total est donc la somme des courants faradique et capacitif :

$$I_{total} = I_F + I_C = I_F + C_d \left(\frac{dE}{dt} \right) \dots\dots\dots(I.13)$$

Au courant capacitif correspond une impédance $Z_C = 1/C_d \omega$, alors que le processus électrochimique est associé à une impédance faradique Z_F qui est généralement représentée par la somme d'une résistance pure de transfert de charge R_t et d'une impédance diffusionnelle Z_d , dont un cas particulier est l'impédance de diffusion de Warburg Z_W (diffusion semi-infinie dans un solide sous certaines conditions) [28].

Par conséquent, l'impédance du système à l'interface électrode –électrolyte peut être représenté par:

$$Z_{interface} = \frac{1}{\frac{1}{R_t + Z_d} + j\omega C_d} \dots\dots\dots(I.14)$$

De plus, si on considère l'ensemble d'une celle électrochimique, il faut ajouter à l'impédance à l'interface, la résistance de l'électrolyte (R_e) en série. L'impédance électrochimique totale de la cellule est donc:

$$Z = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t + Z_d} + J\omega C_d} \dots\dots\dots(I.15)$$

Le schéma électrique équivalent de la cellule électrochimique est représenté sur la Figure I.19:

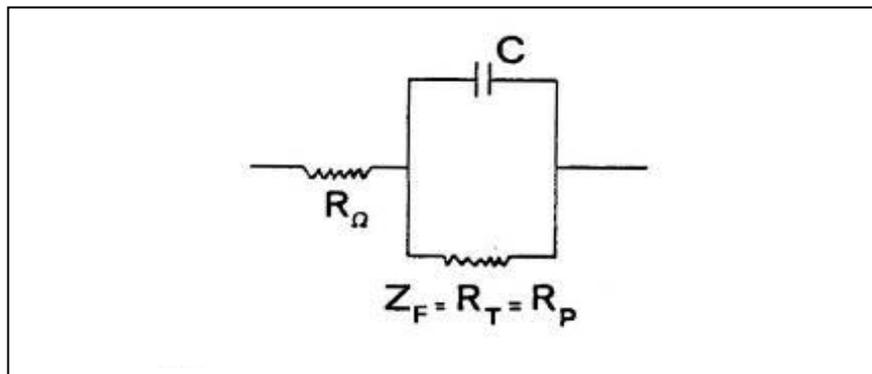


Fig. I. 19. Schéma électrique équivalent à la cellule électrochimique [25].

Les diagrammes d'impédance se présentent généralement sous la forme de deux boucles : la boucle haute fréquence (HF) qui correspond au transfert de charge et la boucle basse fréquence (BF) qui est associée au transfert de matière (cette dernière comprend souvent une partie linéaire à 45°, caractéristique de l'impédance de Warburg). Ces deux boucles ne peuvent être observées que si les constantes de temps des deux phénomènes sont suffisamment différentes. Une troisième boucle peut parfois apparaître à très hautes fréquences, mettant en évidence l'existence d'un film superficiel sur la surface [29].

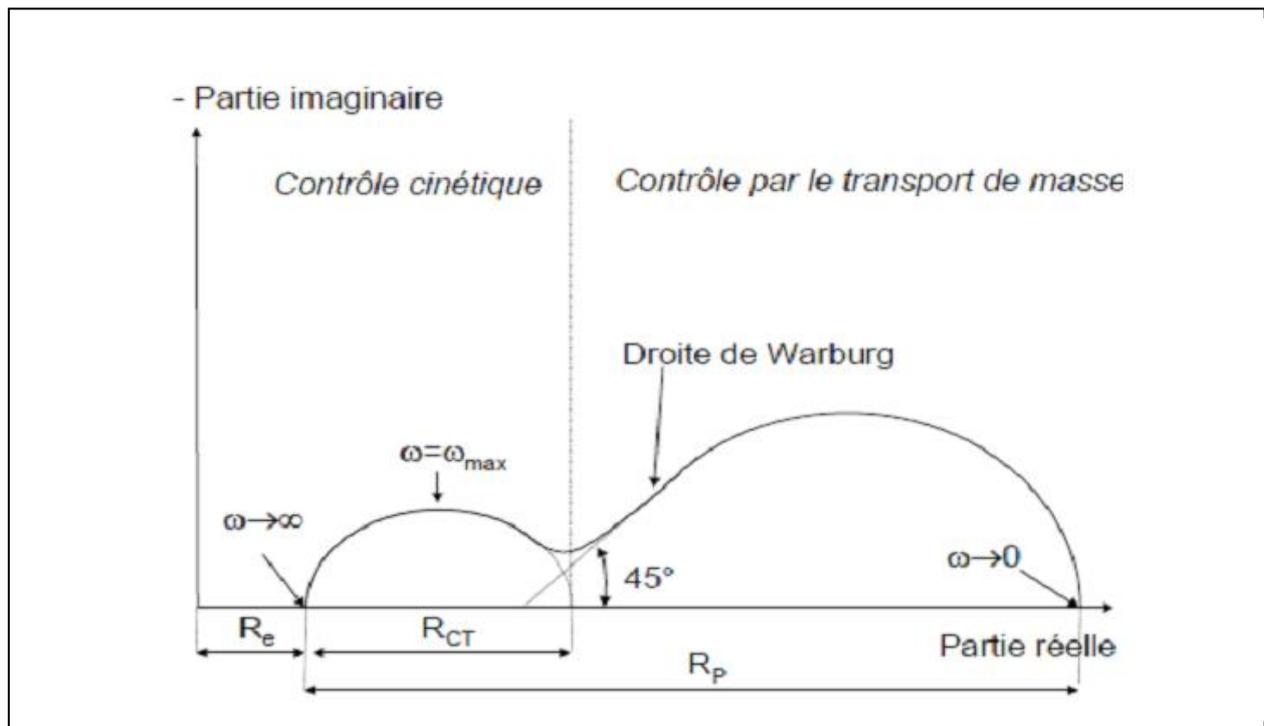


Fig. I.20. Diagramme d'impédance théorique d'un système électrochimique.

L'exploitation du diagramme théorique (figure I.20) obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système:

- La résistance de l'électrolyte (R_e) est la limite à haute fréquence.
- La résistance de polarisation (R_p) est déterminée à partir de la limite à basses fréquences (R_{BF}).
- La résistance de transfert de charge (R_t) est obtenue par l'intersection du cercle haute fréquence avec l'axe des réels ($R_e(Z)$).
- La capacité de double couche (C_d) peut être calculée par l'expression ci-dessous, dans laquelle f est la fréquence au sommet du premier cercle:

$$C_d = \frac{1}{2\pi f R_t} \dots\dots\dots(I.16)$$

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées en utilisant une plage de fréquence comprise entre 100 kHz et 100 mHz avec dix points par décade au potentiel libre.

I.15.2.4. Application de la SIE aux revêtements

Dans le cas idéal, un revêtement protège le substrat métallique contre la corrosion car il est isolant, adhérent et étanche (Figure I.21). Le revêtement se comporte donc comme une capacité pure C_c , et l'interface se comporte comme un circuit électrique R_c en série. La résistance R_e correspond à la résistance de l'électrolyte.

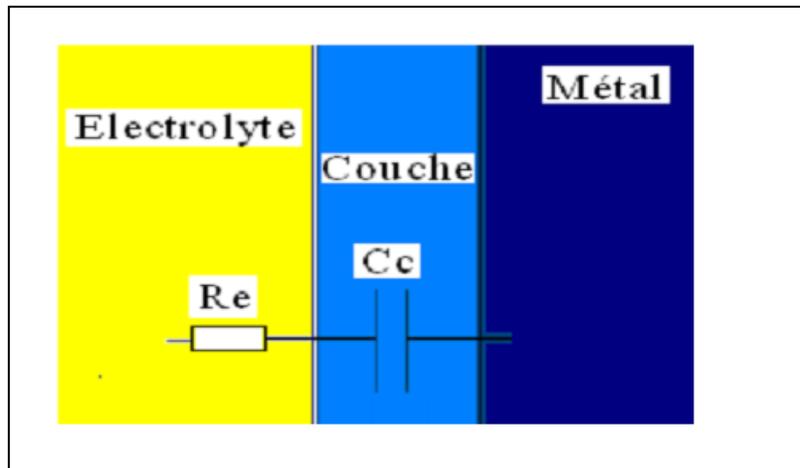


Fig. I.21. Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent [30].

Cependant, dans la réalité, on arrive généralement à mesurer le potentiel de corrosion du métal. Ceci est dû à la diffusion des ions de l'électrolyte à travers les pores du revêtement [31].

Lorsqu'il y a une dégradation significative du revêtement, il se crée une résistance R_p reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant et le modèle proposé précédemment n'est plus applicable. Ce qui nécessite l'utilisation d'un nouveau schéma électrique équivalent (Figure I.22) [32,33].

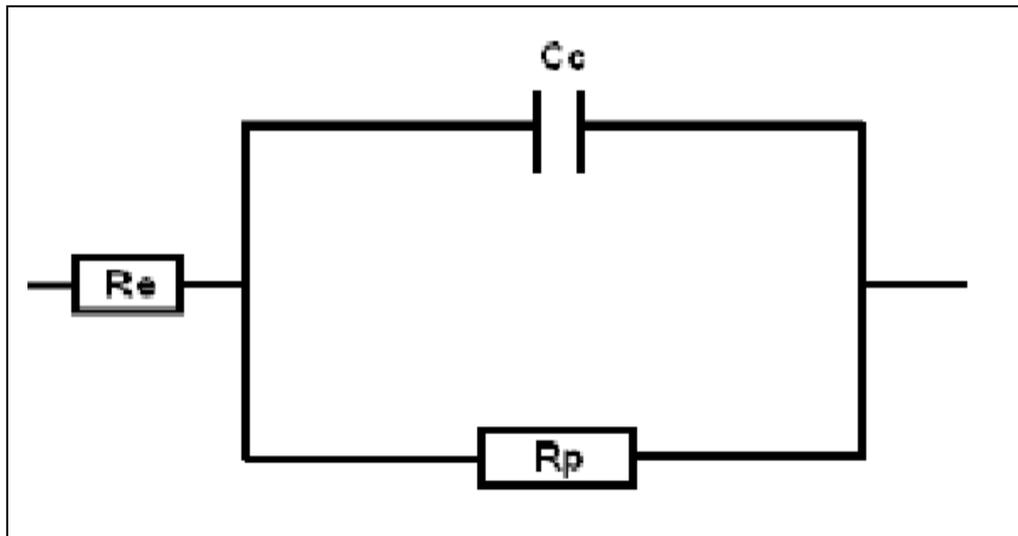


Fig. I.22. Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte [33]

Dans le cas des revêtements dégradés, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal et une nouvelle interface apparaît. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit RC parallèle placé en série avec la résistance d'électrolyte R_e [34,35]. La Figure I.23 représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film. On notera C_{dc} la capacité de la double couche formée, et R_p la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface.

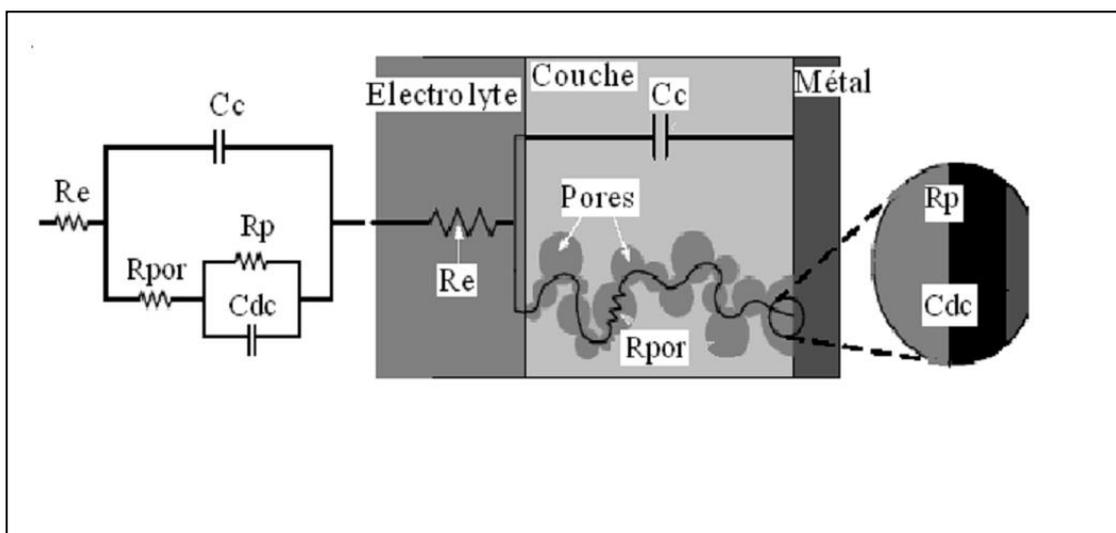


Fig. I.23. Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal [35]

Lorsque les ions atteignent la surface du métal par diffusion et si l'on suppose que les phénomènes de corrosion résultent de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il est indispensable de tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Si cette diffusion est une des étapes lentes, elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement [36].

La figure I.24, représente le schéma du circuit électrique équivalent d'une électrode, lorsque celle-ci est le siège simultanément d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion.

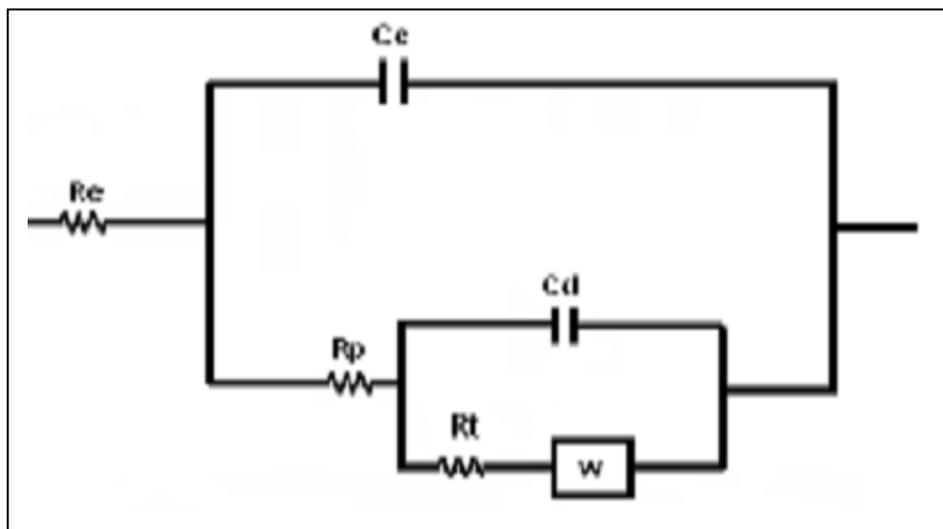


Fig. I.24. Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière [37]

I.15.2.5. Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (figure I. 25). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE).

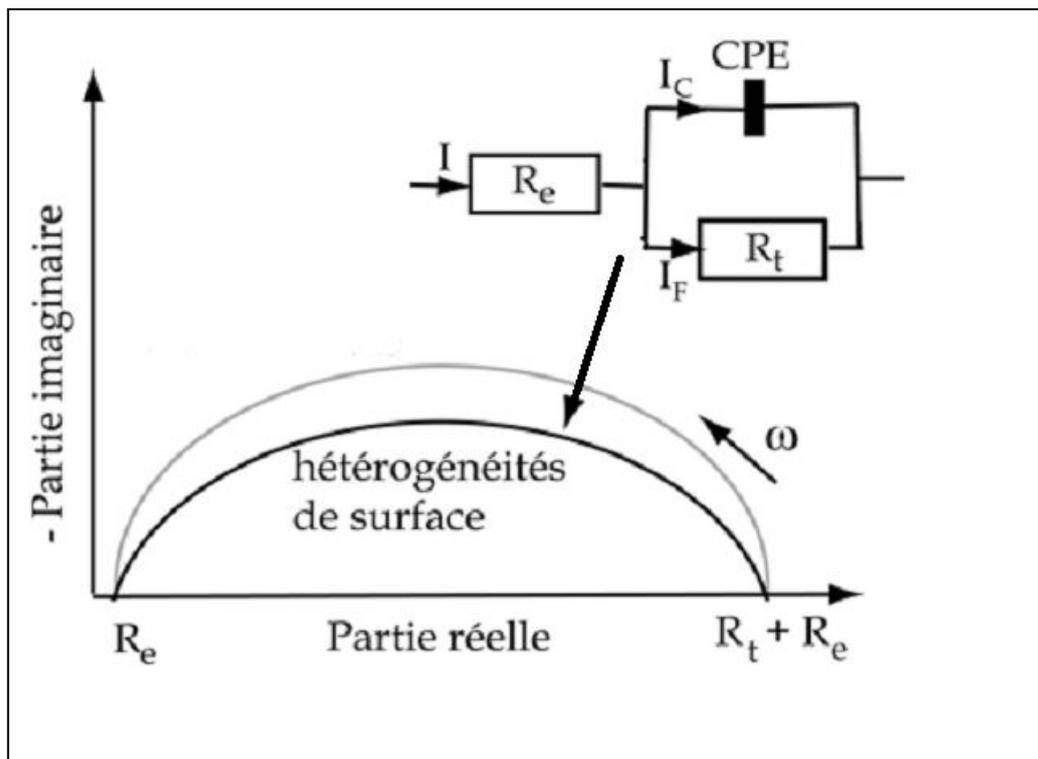


Fig. I.25. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent (d'après [38,39]).

I.15.2.6. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite le processus à la surface de l'électrode, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure I.26).

Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t .

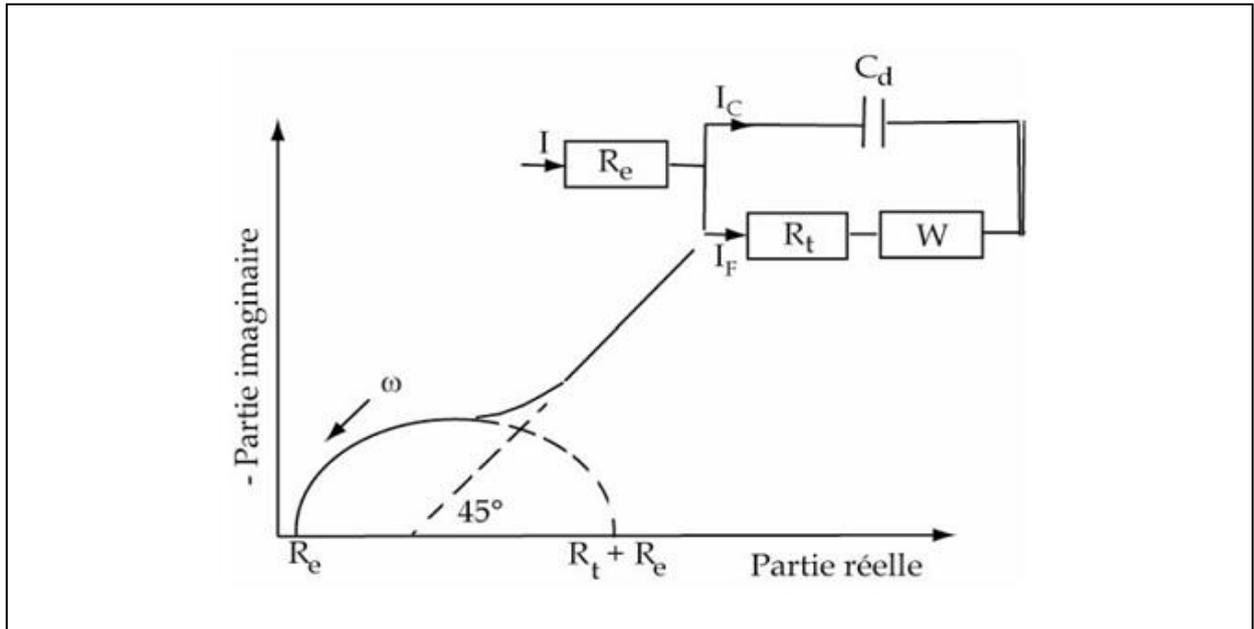


Fig. I.26. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [40].

L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_d [41]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche.

- [1] J. Benard, A. Michel, *Métallurgie générale*, Masson, Paris, 1991.
- [2] Info DLC, Etat de la recherche sur la corrosion d'aciers d'armatures, *Bulletin d'informations techniques*, vol3, N°. 11 ,1998.
- [3] D. Brasher et al, *British corrosion journal*; 3, N°.5, 1968.
- [4] H. H. Uhlig, R. Winston Revie, *Corrosion and corrosion control*; third edition, 1984.
- [5] O.M. Vololonirina, *Thèse de Doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier*, 2011.
- [6] H. Uhlig, *Corrosion et protection* ; 2ème édition, Paris, 1970.
- [7] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. 12ème Ed.p, 489. (1993).
- [8] C. Vargel, *Corrosion de L'aluminium*, Dunod, Paris, 1999.
- [9] *Publication Cetin, Le choix des matériaux en mécanique, Guterres et outils*, 1994.
- [10] A. CHALA, *Corrosion et protection, Ouvrage pédagogique, Université de Biskra*, 2006.
- [11] M.G Fontana, *Corrosion Engineering*, Mc Craw- Hill book company N.y, 1986.
- [12] J. Philibert, A. Vignes, *Métallurgie du minéraux au matériau*; Masson, Paris, 1998.
- [13] G. Wranglein, *An introduction to corrosion and protection of metals*, Chapman and hall N.y, 1989.
- [14] J. Barralis, G. Marder, *Précis de métallurgie*, Nathan, 1990.
- [15] O. H. Boumediene, *Thèse de Doctorat, Université Tlemcen*, 2013.
- [16] L. Jaubert, *Thèse de Doctorat L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon* 2004.
- [17] B. Assouli, *Thèse de Doctorat, Université Ibn Toafail (Kenitra -Maroc) et L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 2002.
- [18] B. Talhi, *Thèse de Doctorat, Université Annaba* .2002.
- [19] I. Epelboin, R. Wiart, *Journal de chimie physique*, 70 (4) (1973) ,589.
- [20] I. Epelboin, C. Gablielli, M. Keddou, *Corrosion Sci*, 15 (1975) ,155.
- [21] I. Epelboin, M. Keddou, *J. Electrochim. Acta* , 117(8) (1970),1052.
- [22] R. Pollard, J.S. Newman, *Electrochim. Acta* .25 (1980) ,315.
- [23] S. Manov, *Thèse INP de Toulouse*, 2000.
- [24] F. Mansfeld, *Corrosion NACE*, 37(5) (1981).
- [25] E.L. Din - Stirbu, *Thèse de Doctorat, Université Pitesti Roumanie*, 2005.
- [26] S. Jebnoun, *DEA de Chimie Appliquée et Génie des Procédés Industriels, l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris*, (2004).
- [27] A. Bard, R. L. Faulkner, *Electrochimie principes méthodes et applications*, Ed. Masson, Paris, 1983.

Références bibliographique du chapitre I

- [28] L. Aouil M. Srhibia, A. Ben Bachir. Corrosion inhibition by various azoles. *J.Chim. phys*, 89 (10) (1992), 2011-2017.
- [29] J. B. Jorcin, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [30] O. Belahssen, Thèse de Doctorat, Université de Biskra ,2013.
- [31] C. Mendibide, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2003).
- [32] L. G. S. Gray, R. Bernard, Appleman, Electrochemical impedance spectroscopy. A tool to predict remaining coating life. *JPCL*, 2003.
- [33] F. Zou, D. Thiery, Application of localised electrochemical impedance spectroscopy to the study of the degradation of organic coating. *ACS Symposium series 689.washington* 1998.
- [34] M. Kning, J. Scully. Basic aspects of electrochemical impedance, application for the life prediction of organic coatings on metals. *Corrosion vol. 46 (1) (1990)*.
- [35] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part2: application of EIS to coating. *JCT Coatings Tech.* 2004.
- [36] M. O'donoghue, T. J. Aben, C. Hare, N°(03057).*corrosion (2003)15*.
- [37] G. Walter. Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solution. *Journal of electroanal. Chem.*, 118 (1981), 259- 273
- [38] P. Zoltowski, On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443 (1998).
- [39] Y.Messaoudi, thèse de Doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, 2014.
- [40] K. Rahmouni, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) et Université Ibn Tofail (Maroc) (2005).
- [41] O.E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pebere et B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2109.

CHAPITRE II : DEPOT ELECTROLYTIQUE

II.1. Introduction

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 (figure II.1). 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 [1].

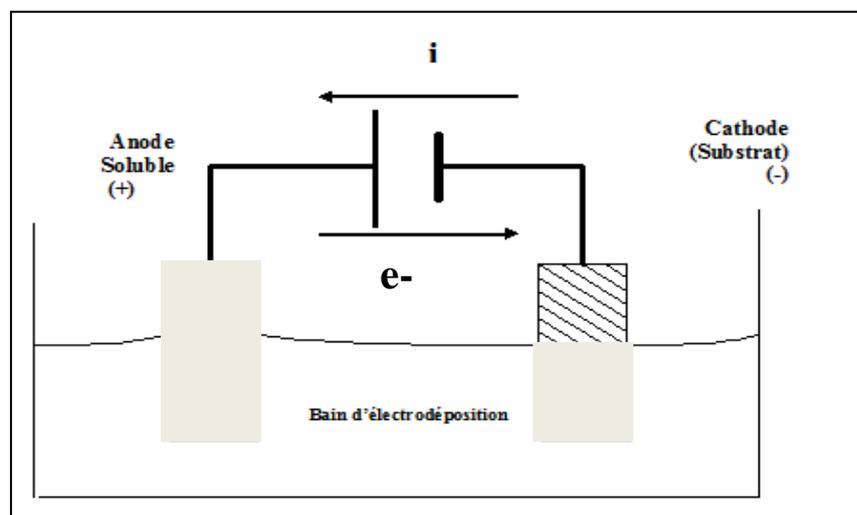


Fig. II.1. Principe d'électrolyse [1].

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont:

- Résistance à la corrosion.
- Aspect (mat, semi-brillant, brillant, satiné,...).
- Propriétés optiques.
- Soudabilité.
- Conductibilité.
- Dureté.
- Ductilité.
- Résistance à l'usure, à l'abrasion, au frottement.
- Non-toxicité etc.

II.2. Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques

La région interphase métal-solution peut se représenter selon le schéma de la (figure II.2) [1].

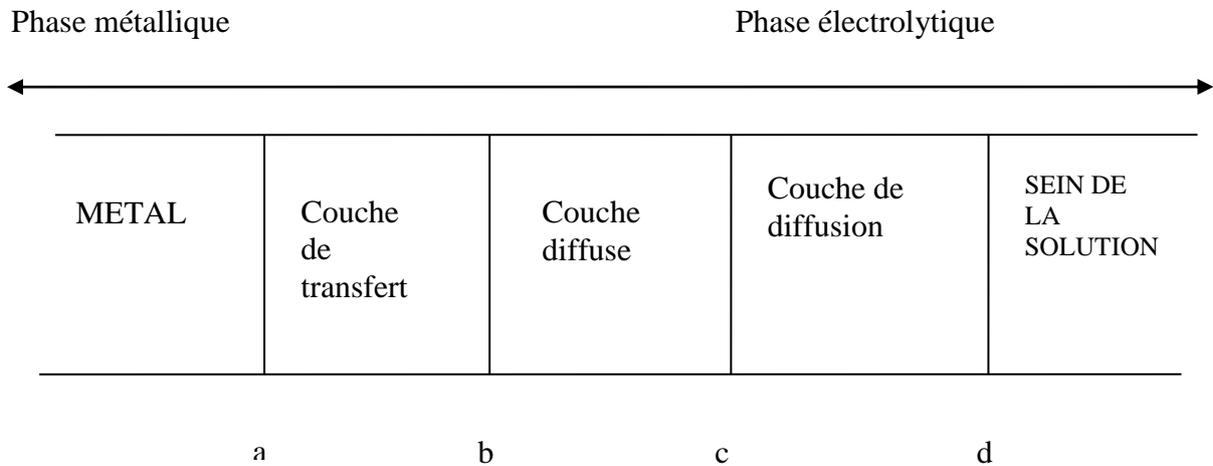


Fig. II.2. Interphase métal – solution [1].

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

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

bc : 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.

cd : 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.

Dans la solution, le transport de matière se fait généralement dans la solution par trois modes : migration, convection et diffusion [2].

Le déplacement par migration a lieu, lorsque les ions de la solution sont soumis aux effets d'un champ électrique établi entre deux électrodes.

La convection résulte d'un mouvement d'agitation de la solution ou des différences de densité de courant et de température.

Lorsque les modifications de concentration apparaissent au niveau de l'électrode en raison du passage du courant, le transport est dit sous contrôle diffusif. Dans ce cas, lorsque la

vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, il en résulte une limitation de l'intensité.

II.3. Facteurs d'un dépôt électrolytique

II.3.1. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [3].

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.3.2. 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.

II.3.3. 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 [3].

II.3.4. 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 [4].

II.3.5. Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croissent aussi, cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, 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 des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance de petits cristaux [5].

II.3.6. 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 [6].

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.3.7. Concentration

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. 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 [6].

II.3.8. 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 [6].

II.4. Préparation de la surface

Le but le plus important est d'éliminer de la surface tous les corps étrangers qui peuvent la recouvrir (solides ou liquides) et aussi de dissoudre ou de détacher les composés chimiques présents (couches d'oxydes ou autres composés du métal).

Les techniques mises en œuvre en préparation de surface sont le polissage, le dégraissage et le décapage.

- **Polissage** : Employé pour améliorer l'aspect général des surface, avec l'amélioration de l'homogénéité superficielle permet une meilleure résistance à la corrosion.
Le polissage préalable facilite l'obtention de dépôts réguliers de faibles épaisseurs et améliore, l'aspect des dépôts obtenus.
- **Dégraissage** : Cette technique est employée pour débarrasser les surfaces des corps gras, et de toutes les matières étrangères qui les souillent.

Le tableau (II.1) résume les méthodes utilisées en dégraissage

Tableau II. 1. Méthodes de dégraissage [1]

Alcalin	Electrolytique
Solutions alcalines + mouillantes (à chaud)	Electrolytique alcalin (avec dég .gazeux)
Au trempé, au jet ou brouillard, aux ultrasons	Pièce en anode ou en cathode (positions alternées).

- **Décapage** : Son but principal est d'éliminer des surfaces les couches chimiques adhérentes. Les méthodes possibles à utiliser en décapage sont résumées dans le tableau (II.2).

Tableau II. 2. Méthodes de décapage [1]

Solutions acides ou basiques (à chaud ou à froid)	Electrolytes acide (à chaud ou à froid avec dégagement gazeux).
Au trempé ou par aspersion Actions mécaniques superposées	Pièce en anode ou en cathode (les deux positions successives ou alternées)

II.5. Caractéristiques du nickel

II.5.1. Propriétés physiques

Le nickel, découvert par Cronstedt en 1751, est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

Il 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.3. Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel [7].

Symbole	Ni
Masse atomique [u]	58,71
Masse volumique [g/cm ³]	8,907
Température de fusion [°C]	1453
Coefficient de dilatation [K ⁻¹]	12,8.10 ⁻⁶ à 20°C
Conductivité thermique [w.m ⁻¹ .K ⁻¹]	94 à 0°C
Résistivité électrique [μΩ.cm]	7,2 à 20°C
Résistance à la rupture R _m [MPa]	350
Limite d'élasticité R _e [MPa]	150
Allongement [%]	30 à 40
Dureté [HV]	150
Température de curie [°C]	359
Cristallisation	cubique à faces centrées
Champ coercitif H _c [A/m]	280 à 480
Alimentation à surtension [T]	0,61

II.5.2. Caractéristiques physico-chimiques du nickel

- 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). Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir dépassivant [7].
- L'hydroxyde Ni(OH)₂ (vert clair) présente un produit de solubilité à 20°C d'environ 10⁻¹⁶ : il se dissout facilement dans les acides

II.6. Electrolytes de nickelage

Connus depuis presque 150 ans, les bains de nickelage, ne sont pas pour autant entièrement maîtrisés. De nombreux travaux ont permis d'améliorer ce procédé.

Les dépôts de nickel s'effectuent à partir des solutions de sels simples: sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate. Ces dépôts peuvent être mats ou brillants, durs ou tendres, ductiles ou tendus. De nombreux additifs, souvent brevetés, apportent une incomparable flexibilité au procédé [8].

II.6.1. Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni⁺⁺ puisque entièrement dissociés [8].

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.

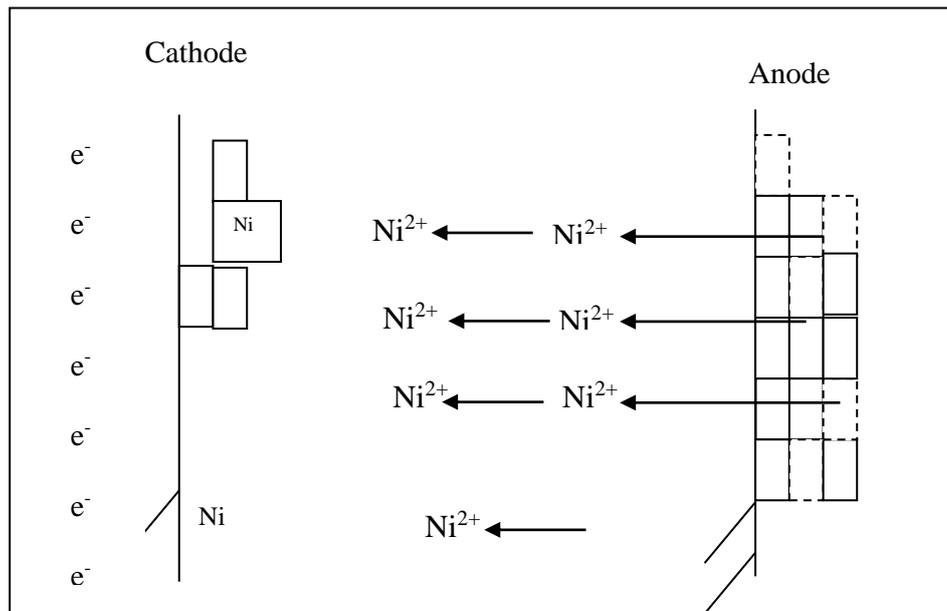


Fig. II. 3. Procédé de dépôt électrolytique (nickel pur)

II.6.2.Types d'électrolytes

II.6.2.1. Dépôt Ni pur (Nickelage)

b) Electrolyte au nickel de Watts

Le bain de nickelage utilisé est un bain de type watts dont la composition est la suivante :

Tableau II.4. Composition des électrolytes au nickel de Watts.

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)	20 à 80	40
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

b) Electrolyte au sulfate de nickel

La plupart des solutions électrolytiques commerciales utilisées pour le nickelage sont basées sur le bain de sulfate de composition:

Tableau II.5. Composition des électrolytes au sulfate de nickel.

Constituants	Gamme de teneur
Sulfate de nickel NiSO ₄ . 6H ₂ O.....g/l	à 75 150
Sulfate de sodium Na ₂ SO ₄g/l	0 à 10
Acide borique H ₃ BO ₃g/l	30 à 40

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

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

Eventuellement des agents d'addition divers [8].

_ Conditions opératoires

Température 35 à 65 °C en moyenne 50 °C

Densité de courant cathodique 2 à 10 A/dm².

Rapport surfacique anode/cathode. 1/1 ou 2/1

Agitationair surpressé mécanique

Les hautes températures permettent d'accroître les densités de courant maximales, la conductivité de l'électrolyte et, secondairement, la limite de solubilité des constituants et le pouvoir de répartition, et de réduire la tension nécessaire.

La baisse du pH peut permettre de plus grandes densités de courant de nickelage mais déséquilibre les rendements anodique (qui augmente) et cathodique (qui diminue).

Les dépôts de nickel ainsi obtenus sont mats, tendres et ductiles. Ils se polissent aisément.

c) Electrolytes à fortes teneurs en chlorure

L'amélioration de la conductivité, du pouvoir de répartition et des rendements apportés par les ions chlorurés sont caractéristiques de ce type d'électrolytes. De plus, dans le cas

d'agitation médiocre, la densité de courant limite de dépôt est plus élevée qu'avec un électrolyte au sulfate.

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

d) Electrolytes au sulfamate de nickel

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

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

Les bains constitués avec ces sels ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$) hautement solubles permettent de hautes vitesses de nickelage et se caractérisent par une relative simplicité de maintenance et des dépôts de nickel peu tendus, ductiles et de bonne résistance.

e) Electrolytes 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, mais son développement reste limité par son coût et le caractère très corrosif de l'électrolyte.

Son pouvoir tampon est intrinsèquement très élevé, à quoi s'ajoutent une haute conductivité et une bonne dissolution anodique.

f) Nickelage au tonneau

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

Dans certains cas difficiles (pièces très compactes ou tonneau à faible perforation) on ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium ou le sulfate de sodium, améliorant la conductivité du bain [10].

g) Nickelage dur

Ce type de nickelage fait le plus souvent usage d'un électrolyte au sulfate ou au sulfamate, auquel est ajouté un agent d'addition organique (paratoluène sulfonamide, par exemple) qui permet de régler la dureté du dépôt mais donne un codépôt de soufre limitant sa tenue à une température inférieure à 200 °C. C'est pourquoi on utilisera une composition à base de sel d'ammonium (I) ou de composés phosphorés (II), donnant ainsi un codépôt Ni - P (2 à 15 % en masse) dont la dureté est susceptible de croître par traitement thermique [11].

h) Nickelage noir

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

II.6.2.2. Dépôt composite

II.6.2.2.1. Historique des revêtements composites

L'origine de ces revêtements remonte au début même de l'électrolyse. Les sels utilisés au premier temps de l'électrolyse étant des fines particules solides introduites dans les bains causant la formation des dépôts rugueux. [12, 13].

C'est en 1966, que sont apparues en Allemagne les premières applications industrielles, notamment les dépôts Ni-SiC comme revêtement anti-usure. [14- 16].

De nouvelles familles d'électrodéposition contenant des particules solides dans la matrice métallique ont été développées dans les dernières années pour obtenir des propriétés désirables telle que la dureté [14, 17, 18].

II.6.2.2. Théories de codéposition

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, de la concentration en particules dans le bain et du transport de masse le long de la cathode. Une telle codéposition est par exemple la codéposition de complexes de cobalt dans des dépôts 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' ZrO_2 et la Cr_2O_3 .

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 [19, 20]. Le mécanisme du dépôt composité est représenté d'une façon schématisée dans la (figure II.4).

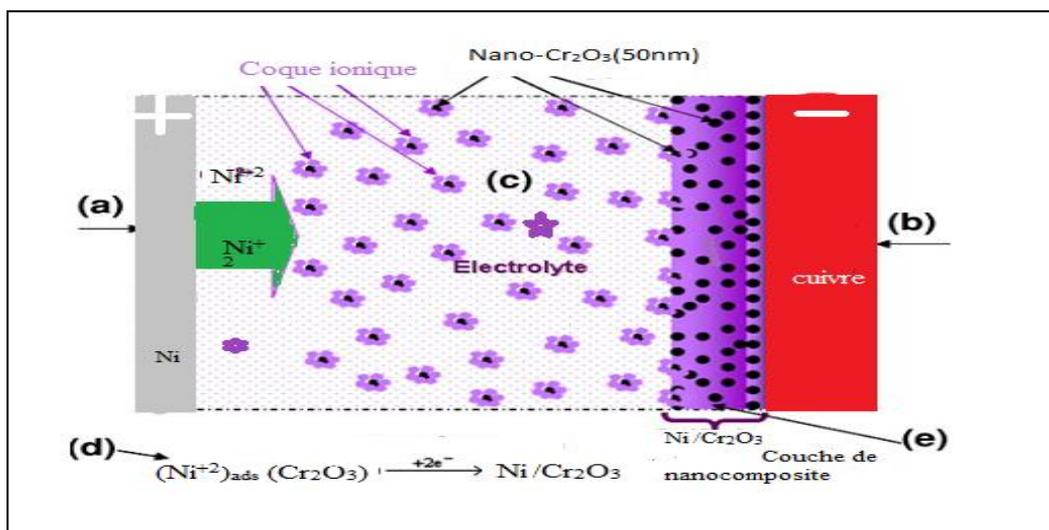


Fig. II.4. Procédé de codéposition électrolytique Ni – Cr_2O_3 .

II.6.2.2.3. Dépôts composites métal –particules

Des dépôts réalisés en régime électrodéposés en présence de particules minérales (oxydes, carbures...) ou organiques (PTFE...) en suspension dans l'électrolyte, confirment l'amélioration structurale des couches obtenues [13].

II.6.2.2.4. Dépôt composites en présence d'additifs

Les dépôts électrolytiques de nickel obtenus avec les bains décrits ci-avant sont normalement mats et, pour obtenir une finition brillante, doivent être polis mécaniquement.

Les additifs incorporés aux solutions de nickelage pour produire des dépôts brillants se distinguent selon leur fonction : relaxation de contraintes (additifs I), brillance ou affineur de cristallisation (additifs II), nivelant, mouillabilité (additifs III) [21].

Les propriétés et la structure du nickel déposé dépendent de l'électrolyte et des agents d'addition, qui modifient largement la cristallisation et donc la finesse du grain, la brillance ou la porosité du dépôt [22].

Il existe des travaux importants sur la préparation de revêtements composites par électrodéposition, mais ici l'attention a été portée uniquement sur un revêtement nanocomposite à base de matrice métallique utilisant des particules micro et nano qui suscitent un intérêt technologique pour la production avec des propriétés améliorées et bien contrôlées.

Cependant, le but de notre travail est d'étudier la protection contre la corrosion des métaux par les véhicules et revue de la littérature nous a permis de résumer dans le tableau II et de façon non exclusive de certains véhicules.

Tableau II .6. Composites électrodéposés.

Matrice	Renforcement	Remarques	Références
Ni	ZrO ₂	• Propriétés améliorées de dureté et de tribocorrosion	[23].
		• Le bain de Watts • Les composites produits contiennent de 0 à 130g/l ZrO ₂ . • Etudier les propriétés des composites nickel-ZrO ₂ . Résistance à la corrosion .Etude de la structure, de la morphologie de surface	[24].
		• La microdureté et la résistance à l'usure des revêtements augmentent avec l'augmentation du pourcentage en poids de la teneur en particules dans le revêtement	[25].
		• Déposé du bain Watts en courant continu (DC), en courant pulsé (PC) et en courant inversé pulsé (PRC).	[26].

		<ul style="list-style-type: none"> • Les conditions de dépôt du PC et du PRC ont donné une texture cristallographique plus aléatoire / faible que le dépôt DC. 	
		<ul style="list-style-type: none"> • Le bain de Watts. . Etude de l'effet de la densité de courant • Les composites produits contiennent de 2 à 10g/l ZrO₂, la microdureté augmente linéairement (195 à 386 HV). • . Etudier les propriétés des composites nickel-ZrO₂. 	[27].
		<ul style="list-style-type: none"> • électrodéposition de sédiments. • Etude de la dureté, du module d'élasticité, de la contrainte résiduelle, du coefficient de dilatation thermique et de la conductivité thermique des revêtements. 	[28].
	Cr ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> • L'activité catalytique pour l'oxydation de l'éthanol des électrodes fabriquées augmente avec l'augmentation du pourcentage de fraction volumique (Vf%) de Cr₂O₃ dans le film déposé jusqu'à 7Vf%. 	[29].
		<ul style="list-style-type: none"> • bain Watts • L'incorporation de particules de Cr₂O₃ a amélioré la microdureté, le comportement tribologique et thermique Stabilité du nano- composite . 	[30].
Ni-Cr	SiC	<ul style="list-style-type: none"> • Le bain de Watts • Etude de la structure, de la morphologie de surface et de la microdureté des Ni-Cr-SiC 	[31].
Ni-Cr	Al ₂ O ₃	<ul style="list-style-type: none"> • Le bain de Watts • Etude de la structure, de la morphologie de surface et de la microdureté des Ni-Cr-Al₂O₃ 	[32].
Ni-Fe	ZrO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Etudier l'influence de la densité de courant. • La microdureté augmente avec l'augmentation de la densité de courant. • Etudier les propriétés des composites Ni-Fe-ZrO₂ 	[33].
Ni-P	ZrO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Etude de la structure, de la morphologie de surface et de la microdureté des Ni-P- ZrO₂ 	[34].
Ni-Co	ZrO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Le bain de Nickel sulphamate. . Etudier les propriétés des composites Ni-Co-ZrO₂ • Résistance à la corrosion 	[35].
Ni-Fe-Cr		<p>Déposé du bain en courant continu (DC) et courant pulsé (PC)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Résistance à la corrosion. . Etude de la structure, de la morphologie de surface 	[36].

Références bibliographique du chapitre II

- [1] F. Druesne, P. Paumelle, Journées Techniques Corrosion et anticorrosion, Cetim, Bordeaux, (1997)
- [2] L. Lacroucelle, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, M 1591, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [3] B. Conway et J. Bockris, Electrochemical Acta, 3 (1961), 340
- [4] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [5] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965.
- [6] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Felix Alcan, Paris, 1936.
- [7] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, Nickelage, M 1610, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [8] R. H. Rousselot, Réparation du Potentiel et du Courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [9] M. Pourbaix, Atlas d'Equilibre Electrochimique, 1963.
- [10] H. Ben Temam, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider–Biskra ,2007.
- [11] Encyclopédie des Sciences Industrielles Quillet (Nouvelle Encyclopédie Pratique de Mécanique, d'Electricité et d'Electronique), 1974.
- [12] C. G. Fink, J. D. Prince, Trans. Am Electrochem Soc. 54 (1928) 315-321
- [13] V. B Singh, D. K Singh, Nanoscience & Technology 1(3) (2014) 1-20
- [14] C. Buelens, J. Francer and J. R. Roos, Departement of Metallurgy and Materials Engineering, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, (1992).
- [15] J. P. Celis, J.R. Roos, Department Metaolkunde, K.U.Leuven,Belgium,(1983).
- [16] F. K. Sautter, New York University, U.S.A, (1992).
- [17] M. Phuspavanara, B. A. Sheno, Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi, India, (1977).
- [18] E. Bredeal, B. Blanpain, J. P. Celis and J.R. Roos, Katholieke Universeit Leuven, Belgium, (1994).
- [19] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.
- [20] J. P Cellis, J. R. Roos, Oberflache Surface 24, Heft 10 (1993) 352-357
- [21] F. Lowenheirn, Modern Electroplating, Wiley. 1974.
- [22] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, Cuivrage M 1605
Technique de l'Ingénieur, 2000.

Références bibliographique du chapitre II

- [23] L. Benea, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.P .Celis, The annals of “ dunarea de jos ” university of galati Ofascicle ix metallurgy and materials science. 2006.
- [24] R. Arghavanian, N. P. Ahmadi, J Solid State Electrochem ,15 (2011) 2199–22040.
- [25] G. Parida, D. Chaira, A. Basu, Trans Indian Inst Met. ; 66(1) (2013) 5–11.
- [26] T. Borkar, S. P. Harimkar, Surf Coat Technol. 205 (2011), 4124.
- [27] M.M.Dardavila, S.Hamilakis, Z.Loizos, C.Kollia, J Appl Electrochem, 45 (2015), 503–514
- [28] S. Li, C. Dai, D .Wang, X. Hu. Surf Coat Technol, 91(1-2) (1997), 131-135.
- [29] S.F. Hassan, Mat Sci Eng A, 528(16-17) (2011), 5484–5490.
- [30] M. Srivastava, J.N. Balaraju, B. Ravishankar, K.S. Rajam. Surf Coat Technol, 205(1) (2010), 66–75.
- [31] M. Masoudi, M. Hashim, H. M. Kamari, M. S.Salit, Appl Nanosci., 3 (2013), 357–362
- [32] M. Masoudi, M. Hashim, H. M. Kamari, M. S. Salit, Elixir Appl. Chem. 44 (2012) 7386-7390
- [33] A. K. Chaudhari, V. B. Singh, Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 7021 – 7037
- [34] Y.Yang, W. Chen, C. Zhou, H. Xu, W. Gao, Appl Nanosci. , 1 (2011) ,19–26
- [35] M. Srivastava, A Srinivasan, V. K William Grips, American Journal of Materials Science, 1(2) (2011) ,113-122
- [36] H. Adelhani, M. R. Arshadi, Journal of Alloys and Compounds 476 (2009) 234 – 237

***CHAPITRE III: MATERIAUX ET PROCEDURES
EXPERIMENTALES***

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. Substrat utilisé

Les pièces utilisées comme substrat des revêtements sont du Cuivre industriel utilisé par l'ENICAB pour la fabrication des câbles électriques. Les pièces sont de forme cylindrique avec 2.7 mm de diamètre et 4cm de longueur (Figure III.1).



Fig. III.1. Dimensions et forme des pièces utilisées.

III.2.1. Composition chimique

La composition chimique en pourcentage massique est donnée dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Composition chimique des Cuivres utilisés

%Cu	%As	%Sb	%Bi	%Se	%Te	%Fe	%Ni	%Zn	%Sn	%Pb
96,95	0,4	0,4	0,1	0,2	0,1	0,8	0,7	0,1	0,05	0,2

III.2.2. Caractéristiques mécaniques

Les caractéristiques mécaniques de notre substrat sont résumées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Caractéristiques mécaniques

Allongement	Charge à la rupture	Résistivité électrique
45%	235 N/mm ²	0,3514 Ω/Km

III.3. Matériel utilisé

Tableau III.3. Matériel utilisé

Matériel	Type - Model
Agitateur mécanique avec barreau aimanté	LMS-1003
Diffractomètre des rayons X	BRUKER-AXS-D8
Microscope électronique à balayage de type	JEOL JSM-6390LV
Générateur de courant continu	Model 1601
Multimètre	PM 2517 E
Balance électronique	FA-2004B
Microscope optique	UNITRON A6-1588
Microduromètre	Wolpert Wilson Instruments-402UD
Potentiostat	PGP-201 ; 301
Polisseuse	MECAPOL P260
pH-mètre	903
Four	Nabertherm

III.4. Produits chimiques

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits commerciaux (poudre) suivants :

Sulfate de Nickel hydraté (NiSO₄.6H₂O).

Chlorure de Nickel hydraté (NiCl₂.6H₂O).

Chlorure de sodium (NaCl) .

Acide borique (H₃BO₃).

Hydroxyde de sodium (NaOH).

Carbonate de sodium (Na₂CO₃).

III.5. Préparation de l'état de surface de l'éprouvette

III.5.1. Polissage

Les éprouvettes sont polies à l'aide de papier abrasif de différentes granulométries 600, 800, 1000 et en fin 1200.

III.5.2. Dégraissage électrolytique

Pour les opérations de dégraissage on a utilisé l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na₂CO₃) [1]. L'opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 4 A/dm² et à une température d'environ 35 °C.

III.5.3. Décapage chimique

Cette opération a été réalisée dans l'acide chlorhydrique (10% en volume). Les échantillons ont été totalement immergés dans la solution acide pendant 2min.

III.5.4. Rinçage

Après la réalisation de décapage chimique sur des échantillons, on les a rincés immédiatement dans l'eau distillée, l'acétone puis dans la solution de notre bain.

III.6. Electrodeposition

L'élaboration des dépôts de nickel a été réalisée au niveau du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications de l'Université de BISKRA.

III.6.1. Composition des bains d'électrodeposition

Le bain de nickel, utilisé dans ce travail, a été préparé au niveau du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications de l'Université de BISKRA.

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées pour les différencier dépôts électrolytiques :

a -Bain de Nickel watts

Tableau III.4. Composition de bain d'électrodéposition [2].

Composition	Concentration (g / l)
NiCl ₂ , 6H ₂ O	40
NiSO ₄ , 6H ₂ O	240
H ₃ BO ₃	30

- Préparation des bains

Les bains de nickel ont été préparés selon les gammes suivantes :

-Bain de nickel watts.

-Bains de nickel WATTS + des concentrations de sulfate Chrome (Cr₂(SO₄)₃), 6H₂O .6,6 ; 13,3; 23,3; 33,3; 53,3 ml/l et 63,3 ml/l

-Bains de nickel WATTS + sulfate Chrome (Cr₂(SO₄)₃), 6H₂O (23,3 ml/l)+ des concentrations de ZrO₂. : 10; 20; 30; 50 g/l.

-Bains de nickel WATTS +des concentrations de ZrO₂ : 10 ; 20 ; 30 ; 50 g/l.

-Bains de nickel WATTS + sulfate Chrome (Cr₂(SO₄)₃), 6H₂O (23,3 ml/l) + des concentrations de Cr₂O₃. : 5 ; 10; 15; 20; 30; 50 g/l.

-Bains de nickel WATTS +des concentrations de Cr₂O₃. : 5; 10; 15; 20; 30; 50 g/l.

b -Bain de Nickel de sulfate

Tableau III.5. Composition de bain d'électrodéposition[3].

Composition	Concentration (g / l)
NiSO ₄ , 6H ₂ O	140
NaCl	12
H ₃ BO ₃	30

- Préparation des bains

Les bains de nickel ont été préparés selon les gammes suivantes :

-Bain de nickel de sulfate.

Bains de nickel de sulfate + des concentrations de Chrome (Cr) : 10; 20; 30; 50; 100 g/l

-Bains de nickel de sulfate + Chrome (Cr (30g/l)) +des concentrations de ZrO₂. : 10; 20; 30 ; 50 g/l.

-Bains de nickel de sulfate +des concentrations de ZrO₂. : 10; 20; 30 ; 50 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.

1. Acide Borique (H_3BO_3) faiblement ionisé : $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$; $\text{pK}_a = 9,2$

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. [2 ,4].

III.7. Réalisation des dépôts

III.7.1. Cellule expérimentale

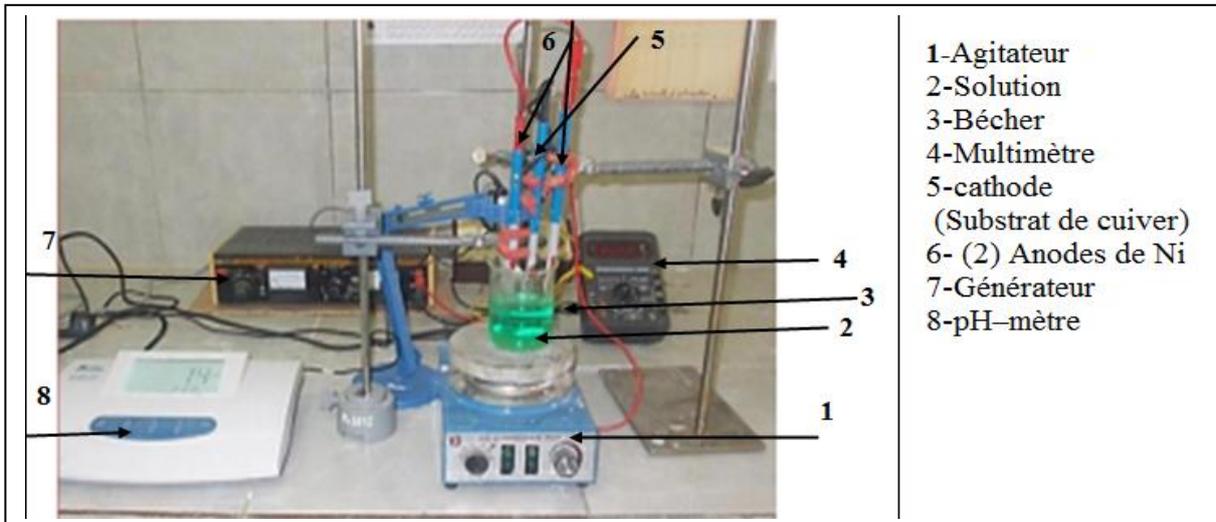


Fig. III.2 Schéma du dispositif expérimental

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

III.7.2. Conditions opératoires

Nous avons ajouté 10, 20, 30 et 50 g/l de ZrO_2 , Cr_2O_3 et 6,6 ; 13,3 ; 23,3 ; 33,3 et 53,3 ml/l respectivement au bain précédent, les particules de ZrO_2 , Cr_2O_3 et $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$.

Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant (48-72) heures pour obtenir une bonne dispersion.

Les différents paramètres d'électrodéposition du Ni pur, du Ni- $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$, Ni- $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O - ZrO_2$, Ni- ZrO_2 , Ni- $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O - Cr_2O_3$ et Ni- Cr_2O_3 (avec $J=4A/dm^2$) [5], sont résumés dans les tableaux suivants.

Tableau III.6. Valeurs des différents paramètres pendant l'électrodéposition.

	paramètre Echantillon	t (min)	pH	T (°C)
Ni watts	Nickel pur	60	4,4	44
	Ni- $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	10	3,5	35
	Ni- $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O - ZrO_2$	10	3,5	44
	Ni- ZrO_2	60	4,5	44
	Nickel pur	60	3,5	35
	Ni- $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O - Cr_2O_3$	10	3,5	35
	Ni- Cr_2O_3	60	3,5	35
Ni sulfate	Nickel pur	30	3,5	35
	Ni- Cr	30	3,5	35
	Ni- Cr- ZrO_2	30	3,5	35
	Ni- ZrO_2	30	3,5	35

III.8. Caractérisation de revêtements électrodéposés

III.8.1. Contrôle de revêtements

III.8.1.1. Introduction

Le contrôle des revêtements est l'une des actions de l'assurance qualité. Dans le cas des revêtements, le contrôle intervient au stade final, il sanctionne alors le respect d'un cahier des charges et l'aptitude du produit à remplir une fonction. Pour guider l'utilisateur dans le choix des méthodes, un effort considérable a été fait en matière de normalisation française. Il est possible, dans l'éventail proposé par l'Association française de Normalisation (AFNOR), de ne pas retenir les méthodes dont le caractère industriel est discutable. En effet, l'un des

critères de validité essentiels d'une opération de contrôle est sa reproductibilité, et celle-ci peut être compromise si les paramètres dépendant de l'opérateur sont trop nombreux.

Pour être efficace, le contrôle des revêtements porte sur leurs différentes propriétés caractéristiques: aspect, adhérence, épaisseur, corrodabilité, et sur chacune de leurs propriétés spécifiques.

La première opération à effectuer lors d'un contrôle est le prélèvement des pièces. Certains procédés de contrôle sont destructifs; pour tous ceux-là, il sera exclu de procédés autrement que par échantillonnage, avec prélèvement d'un nombre de pièces qui soit représentatif de l'ensemble.

Les examens non destructifs, au contraire, permettent un contrôle de la totalité des pièces, toutes les fois que cela est possible ou nécessaire. Le choix du mode de prélèvement étant fait, il ne reste plus qu'à sélectionner les différents contrôles représentatifs des conditions réelles d'emploi de la pièce, de ce choix dépendent la crédibilité du contrôle et la validité des résultats [6].

III.8.1.2. Mesure de l'adhérence de la couche

La mesure de l'adhérence des couches électrodeposées a été effectuée par la méthode du choc thermique (chauffage des cuivres 300°C pendant 30 min, puis trempe à l'eau à température ambiante).

III.8.2 L'épaisseur

Les épaisseurs des dépôts électrodeposés comme l'ensemble des revêtements de surface peuvent être mesurés par les méthodes suivantes:

III.8.2.1 Méthode pondérale

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

Où

$e_{(cm)}$: épaisseur du dépôt

$\rho_{(g/cm^3)}$: masse volumique de dépôt

$S_{(cm^2)}$: surface soumise au test.

$m_{(g)}$: masse de dépôt.

$$m_{\text{dépot}} = \Delta m = m_f - m_i \dots\dots\dots (III.2)$$

$m_{f(g)}$: la masse de l'échantillon après revêtement.

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

III.8.2.2 Deuxième méthode (microscopie)

Les échantillons seront coupés transversalement, polis mécaniquement (jusqu'à 1200) puis polis avec la patte de diamant.

C'est échantillons seront observés à la microscopie optique et l'épaisseur est déterminée à partir de la moyenne de trois mesures [6].

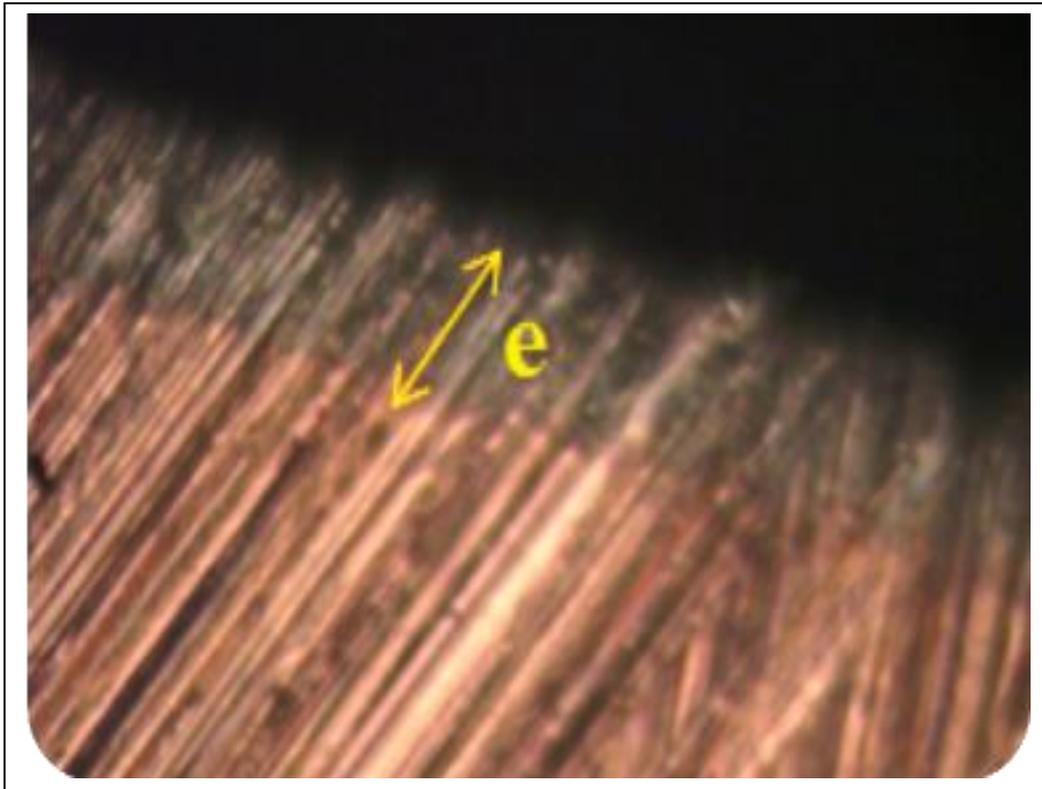


Fig. IV.3. Image MO à fort grossissement (x40) de revêtement Ni- ZrO₂ obtenu avec une concentration de 50 g/l.

III.8.3. Mesure de la dureté

Les mesures de dureté pour les différents revêtements ont été effectuées à l'aide d'une machine de mesure de microdureté de type Wolpert Wilson Instruments-402UD appartenant au département de physique de l'université de Biskra

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

La valeur de la microdureté d'un revêtement est obtenue en prenant la moyenne de cinq mesures au minimum.

On a utilisé des essais de pénétration. Ces essais ont l'avantage d'être plus simples à réaliser et de donner des résultats reproductibles.

Réalisés sous très faible charge, les essais de micro dureté permettent des mesures très localisées. A l'aide d'un micro-duromètre, on peut par exemple déterminer la dureté d'une phase donnée dans un échantillon polyphasé ou celle d'un échantillon très fragile et mince.

Pour nos mesures on a utilisé la méthode Vickers. La mesure de dureté Vickers (H_v) se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° (Figure III.4). L'empreinte a donc la forme d'un carré et on mesure les deux diagonales (d_1) et (d_2) de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur (d) en effectuant la moyenne de (d_1) et (d_2). C'est cette valeur (d) qui sera utilisée pour le calcul de la dureté. La force (F) et la durée de l'appui sont également normalisées. Le degré de dureté est ensuite lu sur un abaque. [7].

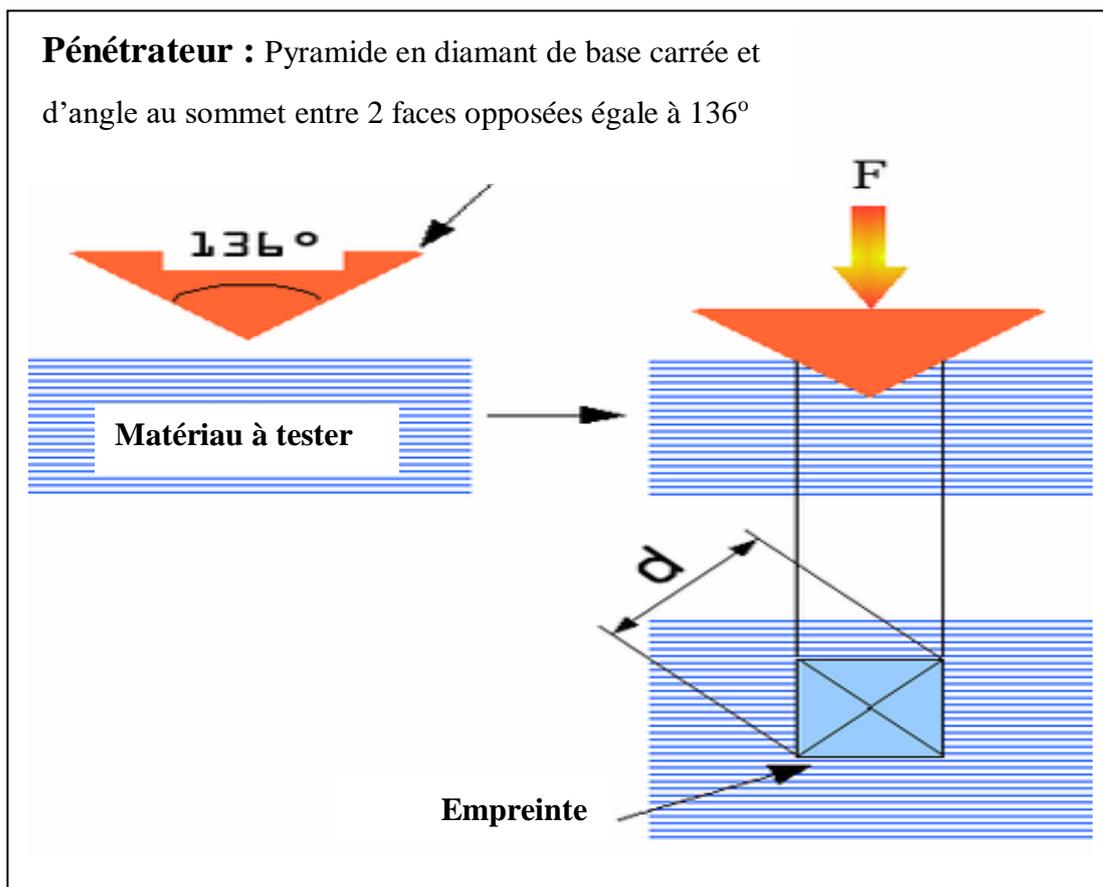


Fig. III.4. Schéma de principe de la mesure de la micro dureté par la méthode Vickers [8].

Dans la figure qui suit, un exemple d'une empreinte réalisée sur une éprouvette est montré



Fig. III. 5. Empreinte réalisée sur une éprouvette

III.8.4. Test de corrosion

Les tests de corrosion peuvent être classés selon trois groupes distincts : Méthode de la masse perdue, les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

III.8.4.1. Méthode de la masse perdue

Cette méthode de caractérisation consiste à plonger dans chaque béccher contenant le milieu agressif (3,5g/l NaCl) un échantillon de chaque bain pendant une durée de 30 jours, à la température ambiante, le pH du milieu est environ 6,48. La partie nue de chaque échantillon est enrobée d'une couche de vernis pour ne pas être attaquée par le milieu agressif. Après cette période d'immersion, les échantillons sont retirés de la solution, rincés avec l'eau distillée et l'acétone puis séchés.

Finalement, les échantillons sont pesés afin de déterminer la masse perdue et le taux de corrosion pour chaque revêtement.

III.8.4.2. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

III.8.4. 2.1. Tests de polarisation

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans la figure III.6, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode. Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un Potentiostat/Galvanostat PGP Model 201. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel voltamaster 4.

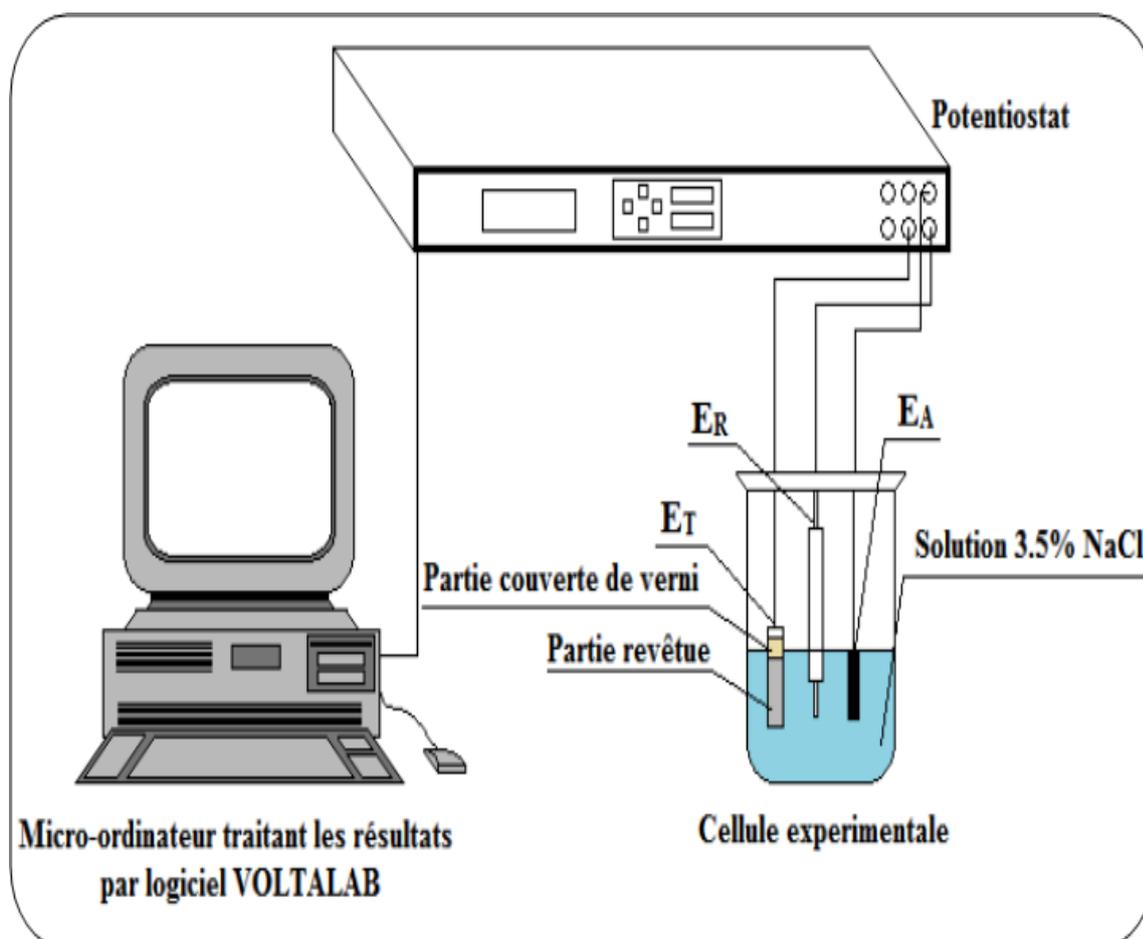


Fig. III.6. Dispositif de polarisation

III.8.4.3. Techniques transitoires

III.8.4.3.1. Les spectroscopies d'impédance électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique est représenté sur la figure (III.7).

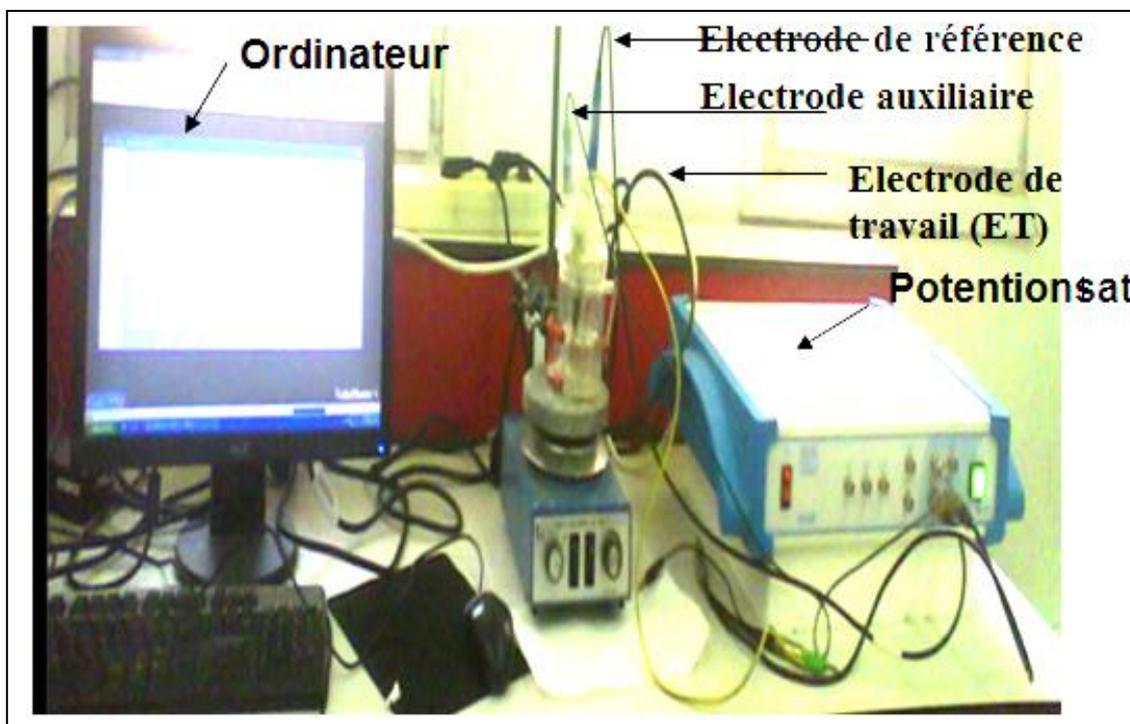


Fig. III.7. Montage pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique

Le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique a été effectué à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat de type PGZ301 associé au logiciel «Volta Master4 et » avec une amplitude de signal 10mV. Le domaine de fréquence exploré varie de 100KHZ à 100mHZ. Pour tous les essais électrochimiques réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes: le cuivre comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé(ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est placée en face de l'électrode de travail.

III.8.5. Méthode d'analyse

La méthode de caractérisations chimique de surface (comme la diffraction des rayons X) est souvent indispensable pour étudier la structure de la surface.

III.8.5.1. Diffraction des rayons X

L'étude de la caractérisation structurale des dépôts composite Ni-Cr exige l'emploi de la technique de la diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsqu'un faisceau de rayon X (l'onde électromagnétique) tombe sur un matériau. L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique.

La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta_n \dots\dots\dots(III.3)$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : l'angle d'incidence des rayons X.

n : l'ordre de diffraction.

Les dimensions du réseau cristallin sont les paramètres déterminant les directions des faisceaux diffractés [9]. A titre d'exemple dans le cas d'un système cubique la distance interréticulaire s'écrit selon l'équation suivante [10] :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots\dots\dots(III.4)$$

A partir de laquelle nous pouvons déterminer le paramètre de maille dans un système cubique :

$$a = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots\dots\dots(III.5)$$

Le coefficient de texture $T_c(hkl)$ peut être déterminé par la méthode de Harris[11-13] :

$$T_c(hkl) = \frac{I_{(hkl)} / I_{o(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum I_{(hkl)} / I_{o(hkl)}} \dots\dots\dots (III.6)$$

Où $I(hkl)$ et $I_o(hkl)$ sont l'intensité mesurée et l'intensité intégrée standard pour (hkl) la réflexion, respectivement, et n est le nombre de réflexions observées.

Pour évaluer le degré de texture d'un revêtement, plusieurs travaux proposent un indice de texture (hkl) dont le calcul s'effectue à l'aide de relation suivante par exemple pour le plan (111):

$$T_c(111) = \frac{96,56 / 100}{\frac{1}{3} \left[\frac{96,56}{100} + \frac{42}{44.7} + \frac{20.15}{21.7} \right]} = 1 \dots\dots\dots (III.7)$$

Dans certains cas, un élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille de grain. De nombreux travaux estiment la taille de grain à l'aide de l'équation de Scherrer [14]. L'équation de Scherrer a été établie initialement pour des cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubiques. Cette relation permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent.

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \dots\dots\dots (III.8)$$

β : Largeur à mi-hauteur

D : Dimension linéaire moyenne

k : Constante de Scherrer $k = 0,9$ [15]

Le pic (111) est le plus souvent utilisé ainsi que le pic (200) afin d'obtenir la largeur à mi-hauteur [13,16]. Pour nos dépôts qui présentent souvent une texture cristallographique marquée, le pic le plus intense a été ajusté par une distribution Lorentzienne à l'aide du logiciel X'Pert HighScore, figure III.8, afin d'obtenir une estimation correcte de la largeur à mi-hauteur ($FWHM = \beta$). L'utilisation de la formule de Scherrer pour nos revêtements a conduit à des résultats aberrants par rapport aux autres techniques que nous avons utilisées pour accéder à la taille de grains, avec dans certains cas une très nette sous-estimation de ce paramètre. Ceci peut s'expliquer par l'influence des microdéformations présentes dans les

dépôts électrolytiques qui ne sont pas prises en compte par la formule de Scherrer et qui contribuent également à l'élargissement des raies de diffraction.

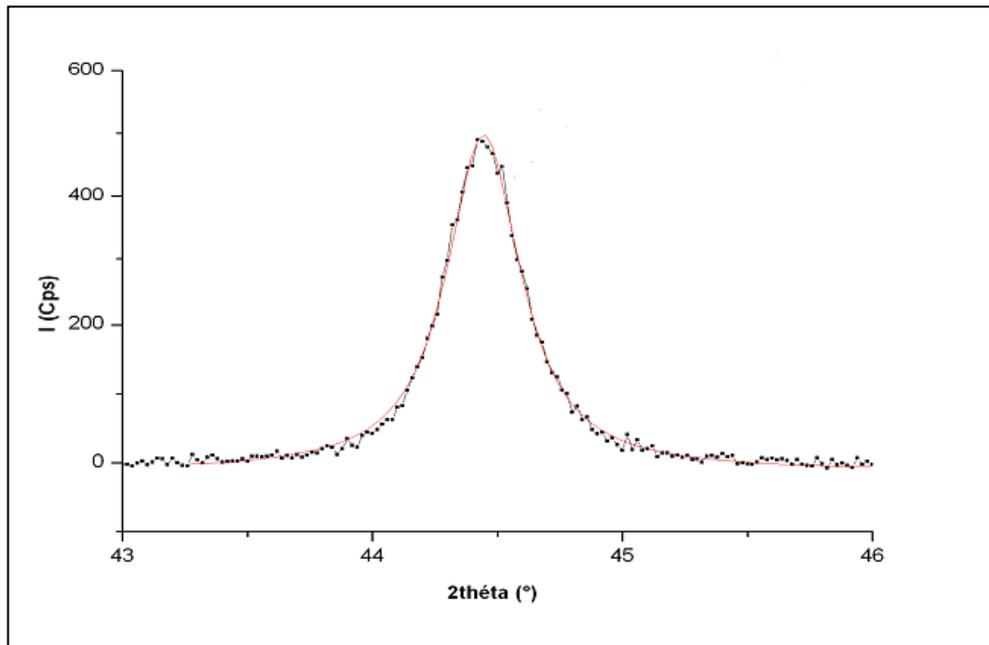


Fig. III.8. Exemple de distribution de type Lorentzienne obtenue sur le pic (111) avec l'équation utilisée pour cette distribution [17].

III.8.5.2. Métallographie

L'examen de la morphologie des dépôts composites, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

III.8.5.2.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour réaliser des micrographies de la surface des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye comme une sonde point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés: Les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, rayons X émis sont captés de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon [18].

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface du solide provoque une ionisation des atomes les plus externes. Les électrons émis par la cible et ayant une énergie faible, inférieure à 50 eV, sont détectés par un détecteur couplé à une console vidéo dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau incident (Figure III.9). L'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité de l'écran de télévision donnant des images en noir et blanc.

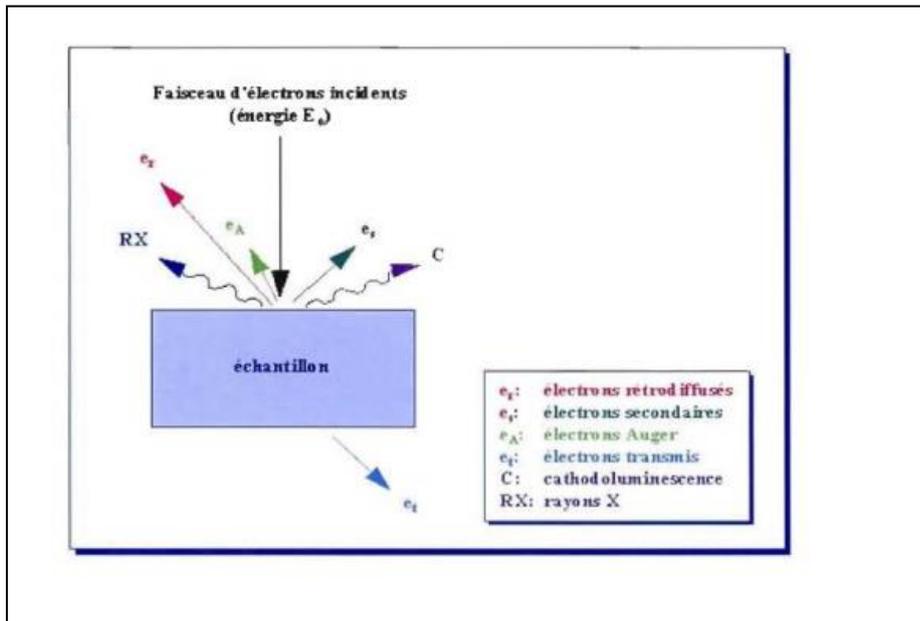


Fig. III.9. Représentation schématique de l'impact d'un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon solide [19].



Fig. III.10. Microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV.

III.85.2.2. Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry)

Cette technique présentée par CASTING en 1951 permet de déterminer la concentration des éléments présents, dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons localisé à la surface. La plupart des MEB sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons.

III.8.5.2.2.1. Principe d'EDS

Pour recueillir les rayons X émis par le faisceau lors de son impact sur l'échantillon, on utilise deux sortes de détecteurs : soit le détecteur à monocristaux qui est utilisé en sélection de longueur d'onde (Wave Length Dispersion Spectrometry WDS), soit le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie (Energy Dispersion Spectrometry EDS).

Les spectromètres à dispersion en énergie utilisent une diode Li-Si qui permet de faire l'acquisition instantanée et immédiate de l'ensemble du spectre sur un analyseur multicanal d'où un gain de temps pour la reconnaissance qualitative des éléments présents. La précision peut être améliorée par des temps d'acquisition longs qui permettent d'optimiser les résultats suivant la précision escomptée [1].

Dès que l'on a le spectre, il est facile d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergie dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné. L'acquisition des spectres des rayons X et le calcul des concentrations est fait par traitement informatique qui se base sur l'analyse X en dispersion d'énergie.

L'analyse élémentaire EDS des échantillons a été réalisée à l'aide de deux microscopes, le microscope Philips XL 30 ESEM (CRNA) et le microscope JEOL JSM- 6360LV (CDTA).

III.8.5.2.3. Microscope optique

Les sections polies du matériau sont observées à l'aide d'un microscope optique, équipé du contraste de Normaski, les images sont acquises numériquement. Son intérêt est double, suivant l'agrandissement de l'optique choisi d'une part, les défauts structuraux (fissures) sont observés d'un faible et moyen grandissement, d'autre part, la morphologie et la texture des renforts et des précipités et secondes phases de la matrice sont révélées d'un fort agrandissement.

Les zones potentielles d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau sont d'abord choisies au microscope optique. Une observation plus fine au microscope électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux [6].

- [1] H. Ben Temam, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider–Biskra ,2007.
- [2] Y.Badé, Technique de l'ingénieur (2000), M 1610.
- [3] Y.Wu, D. Chang, D. Kim, S. C. Kwon, Surf. Coat. Technol. 173 (2003) 259-264.
- [4] C. Zanella, Doctoral School in Materials Engineering – XXII cycle, university of Trento – Italy, 2010.
- [5] A. AbdelAal, Hardand corrosion resistant nanoc omposite coating for Al alloy, Materials Science and Engineering A 474 (2008) 181–187.
- [6] R. Levy, M. Saurat, Technique de l'ingénieur (1989), M 1680.
- [7] P. KEMPE, Nanoindentation et microrayage en environnement contrôlé Colloque, SF2M Section-Ouest : Surfaces et Interfaces, indentation, rayage et abrasion, Angers, 16 et 17 mars 2005.
- [8] N.S. Nia, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2014.
- [9] J.P. Morniroli, Diffraction électronique en faisceau convergent à grand angle: LACBED, Société Française des Microscopies, 1998
- [10] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation base documentaire : TIB386DUO (ref. article p1080), 2012.
- [11] G.B. Harris, Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars, Phil. Mag. 1952, 424, 113-123.
- [12]. C. S. Barrett, T. B. Massalski, Structure of Metals , Oxford : Pergamon, (1980) p.204.
- [13] U. Seetawan, S. Jugsujinda, T. Seetawan, A. Ratchasin, C. Euvananont, C. Junin, C. Thanachayanont, P. Chainaronk, Materials Sciences and Applications, 2(2011), 1302.
- [14] P. W. Atkins- Chimie Physique 6ème Edition, De Boeck (1999) 1015.
- [15] R. Mishra, R. Balasubramaniam, Corrosion Science 46 (2004) 3019-3029.
- [16] F. Sansoz, K. D. Stevenson, R. Govinthasamy, N. S. Murthy, Scripta Materialia 59 (2008) 103-106.
- [17] A. Godon, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle 2010.
- [18] L. Jaubert, Thèse de doctorat, Université de la Lyon–France (2004).
- [19] M. Touiker, Mémoire de Magister, Université Skikda (2002).

CHAPITRE IV : DEPOTS COMPOSITES NICKEL WATTS

IV. I. Introduction

Plusieurs auteurs pensent que la variation des paramètres d'électrolyse (densité de courant, pH du bain, granulométrie des particules, la concentration en particules solide, l'agitation et la température) peut améliorer la qualité du dépôt. Dans la même voie et dans le but de réduire le prix de revient qui tend à occuper la seconde place après la qualité du dépôt, nous avons essayé de trouver les conditions optimales qui satisfont à cet objectif.

IV.2. Dépôts Nickel watts

IV.2.1. Ni pur

IV.2.1.1. L'épaisseur

Après la détermination de la masse de dépôt, l'épaisseur est obtenue d'après la formule

$$e = \frac{m_{\text{depot}}}{\rho S} \dots\dots\dots(IV.1)$$

Donnant l'épaisseur du revêtement est donnée dans le cas idéal (rendement du bain égale à 100 %), en réalité le rendement est inférieur à 100% ; donc l'épaisseur des dépôts est exprimée par la formule :

$$e = \eta \cdot e_{th} \dots\dots\dots(IV.2)$$

Où :

$\eta = 0.98$ rendement d'un bain de nickel [1].

$\eta = 0.90$ rendement d'un bain de cuivre [2].

e_{th} : épaisseur théorique pour un rendement égal à 1.

IV.2.1.1.1. Influence de temps

On a essayé de varier le temps de dépôt entre 10et 90 min.

Tableau IV.1. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction du Temps

Temps (min)	Epaisseur (µm)
10	4,097
20	8,599
40	17,28
60	24,54
90	37,2368

Après t=90min l'adhérence de dépôt est mauvaise.

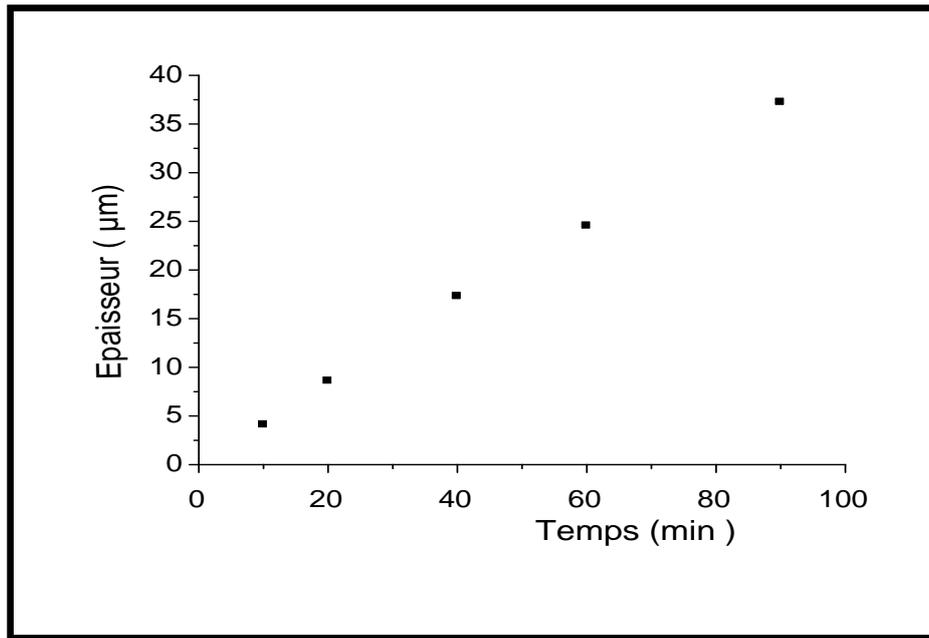


Fig. IV.1. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction du temps

On remarque une augmentation de l'épaisseur en fonction du temps. Ce qui est très logique et conforme avec la littérature.

IV.2.1.1.2. Influence de la densité de courant (J (A /dm²))

Généralement, la réalisation de dépôts Ni sur le substrat de cuivre se fait à des densités de courant variant de 1 à 9A/dm².

Tableau IV.2. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la densité de courant.

densité de courant (J (A /dm ²))	Epaisseur (µm)
1	14,02
4	24,54
6	32,45
8	40,54
9	45,10

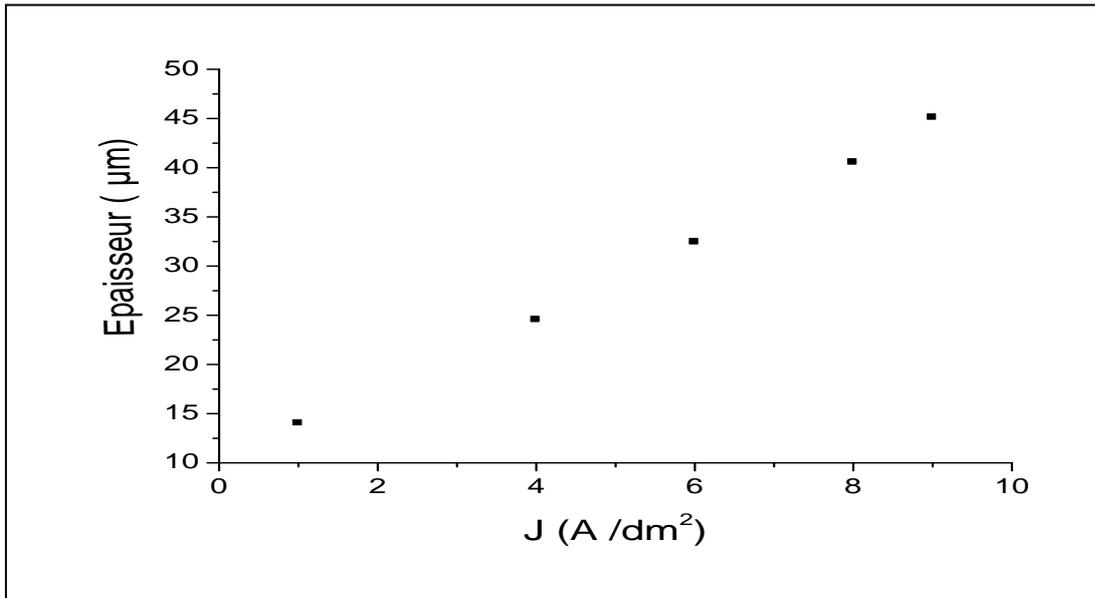


Fig. IV.2. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la densité de courant.

On remarque une augmentation de l'épaisseur en fonction de la densité. Ce qui est très logique et conforme avec la littérature.

D'après les tests d'adhérence, on a trouvé que le meilleur dépôt est celui obtenu pour une densité de courant $J= 4A/dm^2$.

IV.2.1.1.3. Influence de pH

On a essayé de varier le pH de dépôt entre 3-6

Tableau IV.3. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction du pH.

pH	Epaisseur (μm)
3,06	20,24
4,4	24,541
5,26	24,743
6	27

Pour pH =3,06 Dépôt non brillant et poreux.

Pour pH=5,26 et pH=6 l'adhérence est mauvaise.

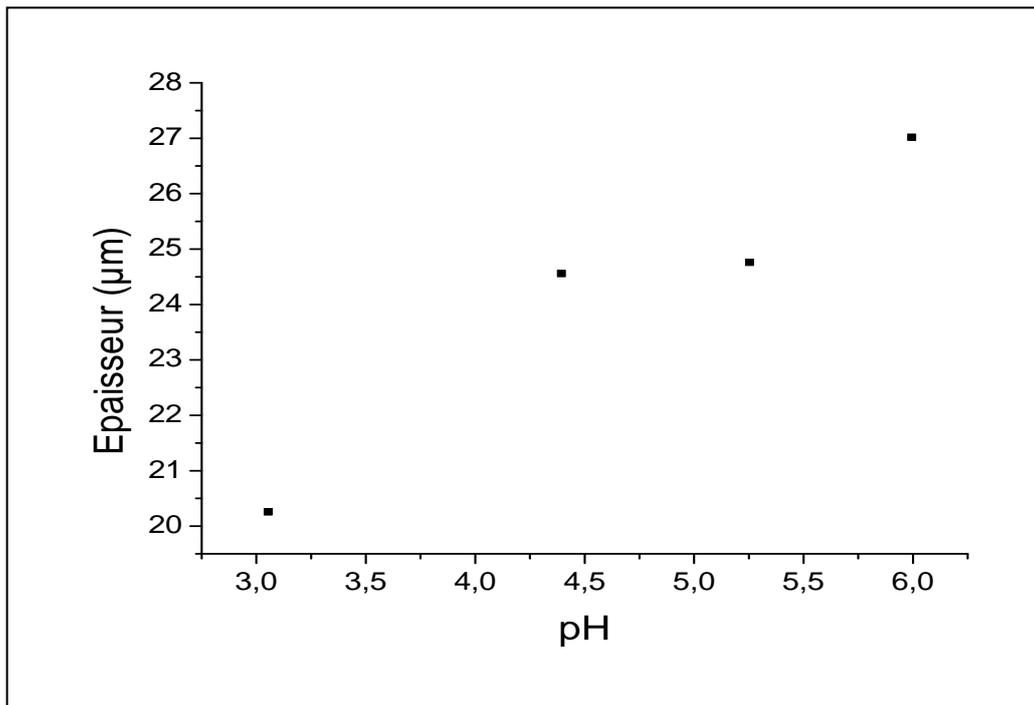


Fig. IV.3. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction du pH.

IV.2.1.1.4. Influence de la température

Les électrolyses sont effectuées, à des températures variant de 30 jusqu'à 55 °C et les résultats de l'épaisseur sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.4. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la température

Température (°C)	Epaisseur (μm)
30	21 ,945
35	22,79
40	23,892
45	24,541
55	26,366

On remarque une augmentation de l'épaisseur en fonction de la température. Ce qui est très logique et conforme avec la littérature.

Le meilleur dépôt est obtenu pour $35 \leq T \leq 45^{\circ}\text{C}$.

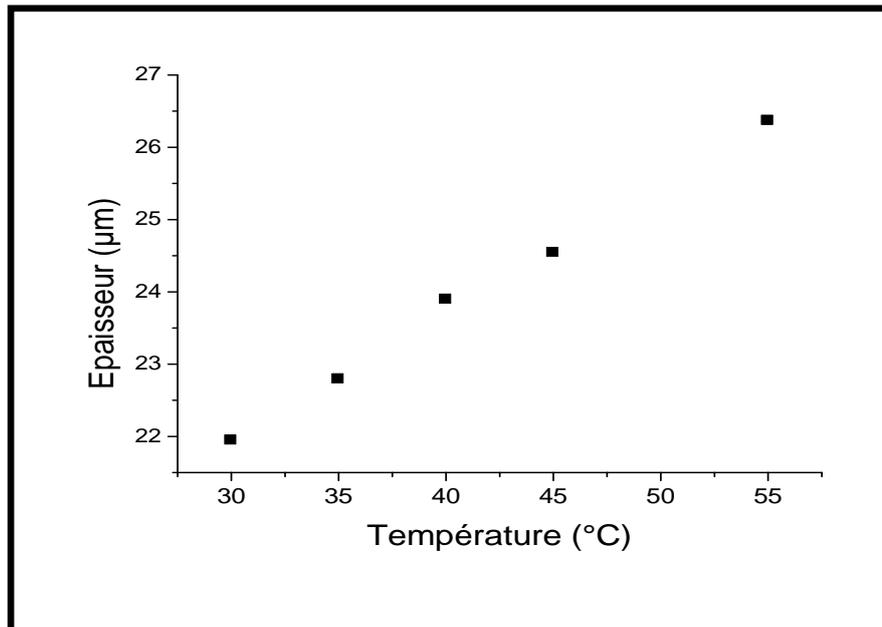


Fig. IV.4. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la température

On constate que l'épaisseur des dépôts varie de 4 à 45 µm.

Les normes NF A 91-101 et A91-103 donnent, pour le nickelage sur acier, alliages de cuivre, d'aluminium et de zinc, des épaisseurs variant de 5 à 50 µm [3].

IV.2.2. Ni+Cr

IV.2.2.1. Adhérence

Le test du choc thermique réalisé pour les différentes couches électrodéposition nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence. Cette meilleure performance d'adhésion est indispensable pour tout genre de dépôt car, un dépôt n'est bon et durable que si l'adhérence au substrat est meilleure.

IV.2.2.2. La dureté

Les tests de microdureté ont été menés au niveau du département de physique de l'université de Biskra en utilisant la microdureté décrit dans le chapitre précédent et selon la procédure détaillée dans le même chapitre. Les résultats obtenus, en fonction de la concentration de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.5. Valeurs de la microdureté des différents revêtements électrodéposés.

Echantillon	microdureté (HV ₂₀)
Substrat	80
Ni pur	164,4
Ni + 6,6ml/l Cr ₂ (SO ₄) ₃ ,6H ₂ O	268,4
Ni + 13,3ml/l Cr ₂ (SO ₄) ₃ ,6H ₂ O	395
Ni + 23.3ml/l Cr ₂ (SO ₄) ₃ ,6H ₂ O	491,25
Ni + 33,3ml/l Cr ₂ (SO ₄) ₃ ,6H ₂ O	688,75
Ni + 53,3ml/l Cr ₂ (SO ₄) ₃ ,6H ₂ O	875,0666
Ni + 63,3ml/l Cr ₂ (SO ₄) ₃ ,6H ₂ O	125

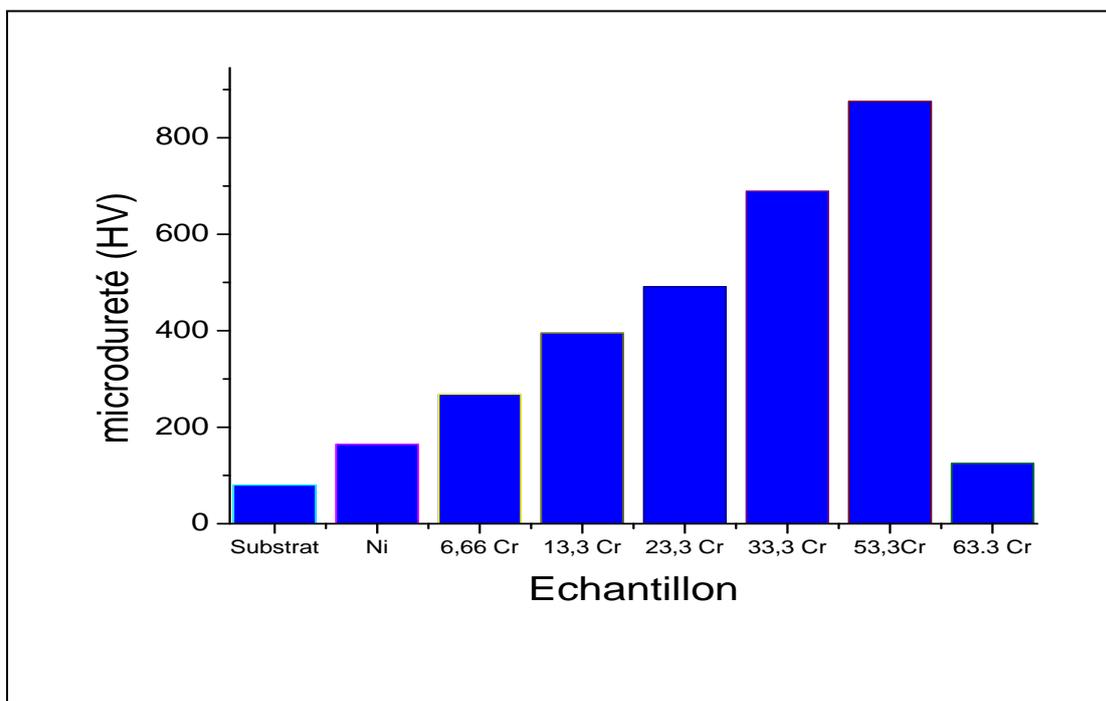


Fig. IV.5. Variation de la microdureté des dépôts composites en fonction de la concentration de Cr₂(SO₄)₃ ; 6H₂O.

Ces résultats montrent que, les revêtements préparés à partir du bain choisi possèdent une bonne dureté, et l'addition de particules de Cr₂(SO₄)₃,6H₂O (solution) dans la matrice de nickel augmente la microdureté des revêtements. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement, et par conséquent améliore les propriétés mécaniques des dépôts. Au delà de 53,3 ml/l, la dureté chute rapidement et le revêtement devient très fragile.

IV.2.2.3. Méthode de la masse perdue

IV.2.2.3.1. Calcul du taux de corrosion

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion du cuivre immergé dans la solution électrolytique en présence d’agents agressifs qui sont dans ce cas, les ions chlorures.

La vitesse de corrosion est déterminée après 30 jours d’immersion à température constante.

Elle est calculée par la formule suivante :

$$T_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \dots\dots\dots(IV.3 - a)$$

$$\Delta m = m_f - m_0 \dots\dots\dots(IV.3 - b)$$

Où :

T_{corr} : taux de corrosion en (mg / cm².j).

Δm : différence de masse en (g) ;

S : surface soumise au test en (cm²).

t : temps de l’expérience en (j).

Tableau IV. 6. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examiné par la méthode de la masse perdue.

Echantillon	S (cm ²)	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (g.cm ⁻² .j ⁻¹)
Substrat	1,3289	3,0114	3,0069	0,0035	8,7791.10 ⁻⁵
Ni pur	1,3289	1,5748	1,5726	0,0022	5,5.10 ⁻⁵
Ni+6,6mlCr	1,3289	1,3448	1,3440	0,0008	2,0.10 ⁻⁵
Ni+13,13ml/Cr	1,3289	0,7938	0,7932	0,0006	1,5.10 ⁻⁵
Ni + 20ml/1Cr	1,3289	1,8240	1,8234	0,0006	1,292.10 ⁻⁵
Ni+ 23,3ml/1Cr	1,3289	1,6152	1,6148	0,0004	1,0.10 ⁻⁵
Ni+ 33 ;3ml/1Cr	1,3289	1,7455	1,7452	0,0003	7,5.10 ⁻⁶
Ni+ 53,3ml/1Cr	1,3289	1,5452	1,5451	0,0001	2,5.10 ⁻⁶
Ni+ 63,3ml/1Cr	1,3289	1,6245	1,6221	0,0024	6,02.10 ⁻⁵

Les courbes ci-dessous représentent le taux de corrosion des différents dépôts composites en fonction de la concentration du Cr.

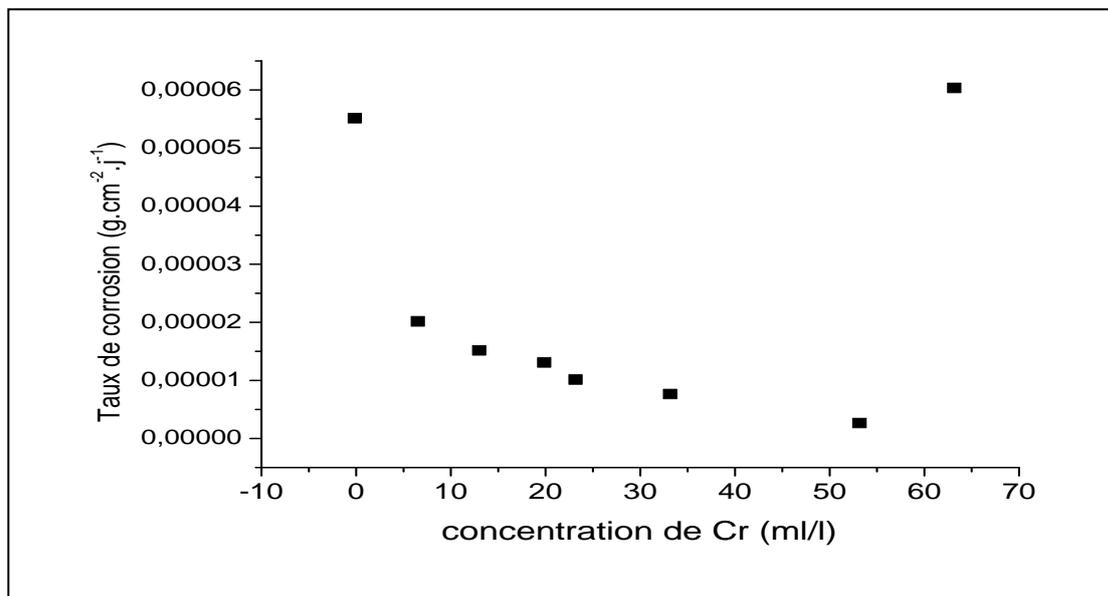


Fig. IV.6. Taux de corrosion en fonction de la concentration d Cr, des éprouvettes revêtues dans un bain de WATTS

Tous les essais effectués sont résumés dans le tableau IV.6 et la figure IV.6. Suite aux observations à l'œil nu des échantillons, après immersion dans une solution à 3,5% NaCl, et vu la nature des revêtements de nickel sur les échantillons (revêtements cathodiques), la forme de corrosion rencontrée dans ce cas est la corrosion par piqûres ; elle consiste en des attaques locales du film passif dues à la présence de pores sur les dépôts effectués.

Dans la figure IV.6 nous constatons, une décroissance progressive du taux de corrosion en fonction de la concentration de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3,6\text{H}_2\text{O}$ ajoutée et ce jusqu'à un optimum correspondant à une concentration de 53,3 ml /l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3,6\text{H}_2\text{O}$. Au-delà de cette valeur, on observe une augmentation brusque du taux de corrosion.

Ceci s'explique par la présence de Cr dans la matrice de nickel, qui remplissent les pores existant dans celle-ci et ce dans l'intervalle [0 ; 53,3 ml /l]. Au-delà de 53,3 ml /l, il y a une augmentation du taux de corrosion qui, on pense, est due à la présence excessive de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3,6\text{H}_2\text{O}$, dans la structure de nickel électrodeposé, la rendant, peut être, grossière, ce qui favorise l'intrusion des ions chlorurés dont la taille est assez petite, conduisant ainsi à la corrosion du système.

IV.2.2.4. Polarisation

Les courbes de polarisation tracées dans l'intervalle de potentiel (- 500 mV, -100 mV) (fig. IV.7) ont permis d'obtenir, les paramètres cinétiques du processus de corrosion présentés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-Cr

Concentration de Cr ₂ (SO ₄) ₃ ; 6H ₂ O (ml/l)	E _{Corr} (mV)	I _{Corr} (μA/Cm ²)	R _p (KΩ. Cm ²)	Taux de corrosion (μm/an)
Cu	-188	9,5402	1,19	111,5
0	-201,04	0,7834	12,04	9,162
6,6	-209,9	0,3414	49,57	3,993
13,3	-230,2	0,1975	57,01	2,310
23,3	-274,8	0,14568	168,35	1,704
33,3	-304,8	0,0945	347,09	0,867
53,3	-344,6	0,048602	449,26	0,5685
63,3	-234,3	1,9223	9,6	22,48

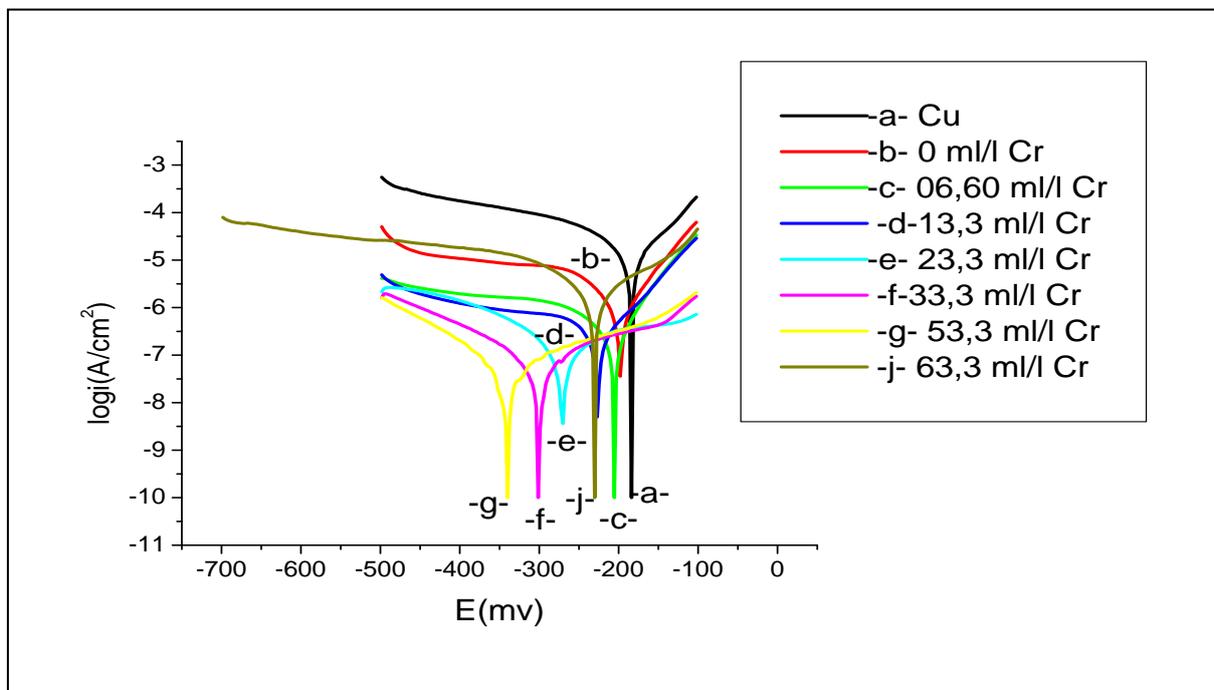


Fig. IV.7. Courbes de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites dans une solution 3,5% NaCl en fonction de Cr.

L'analyse des paramètres obtenus par l'interprétation des courbes de polarisation (fig. IV.7) a mis en évidence des valeurs E_{Corr} moins négatifs ,une valeur i_{corr} plus petite , une valeur R_p plus grande et une diminution progressive du taux de corrosion jusqu'à une valeur minimale correspondant à une concentration de 53,3 ml/l de $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (figure IV.8).

Qui occupent les pores du revêtement, conduisant ainsi à la réduction des attaques par piqûres des anions agressifs de chlore.

Une valeur R_p qui diminue lorsque la concentration de $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ est de 63,3 ml/l. Cet effet est probablement dû à une augmentation de la taille des grains dans ce cas. Il est connu qu'un matériau avec de petites tailles de grains présente une résistance à la corrosion plus élevée qu'un matériau composé de grain de tailles importantes en raison de la répartition uniforme du courant de corrosion sur une faible surface fournie par des grains de faibles tailles pour une corrosion localisée [4]. Des résultats similaires ont été observés par. Tao et al. lors de leurs études sur les propriétés des dépôts électrolytiques de cuivre [5].

Ces résultats nous indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion plus grande dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Ni pur, étant confirme l'effet bénéfique de l'incorporation du Cr dans la matrice de Ni.

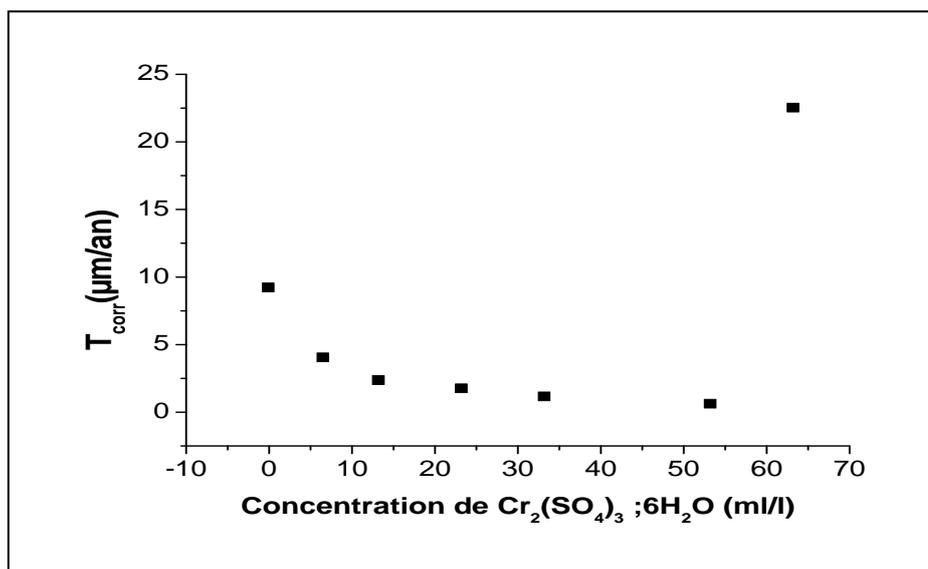


Fig. IV.8. Taux de corrosion des éprouvettes revêtues en fonction de la concentration de $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$.

Détermination de la résistance à la corrosion

Pour déterminer la résistance à la corrosion nous avons enregistré les courbes de polarisation dans le domaine de potentiel de - 500 mV – 100mV. Nous avons calculé l'inverse de la pente obtenue par la linéarisation des courbes. Les valeurs des résistances de polarisation pour les différents dépôts sont présentées dans la figure IV.9.

On remarque bien l'augmentation progressive de la résistance à la corrosion en fonction de la concentration.

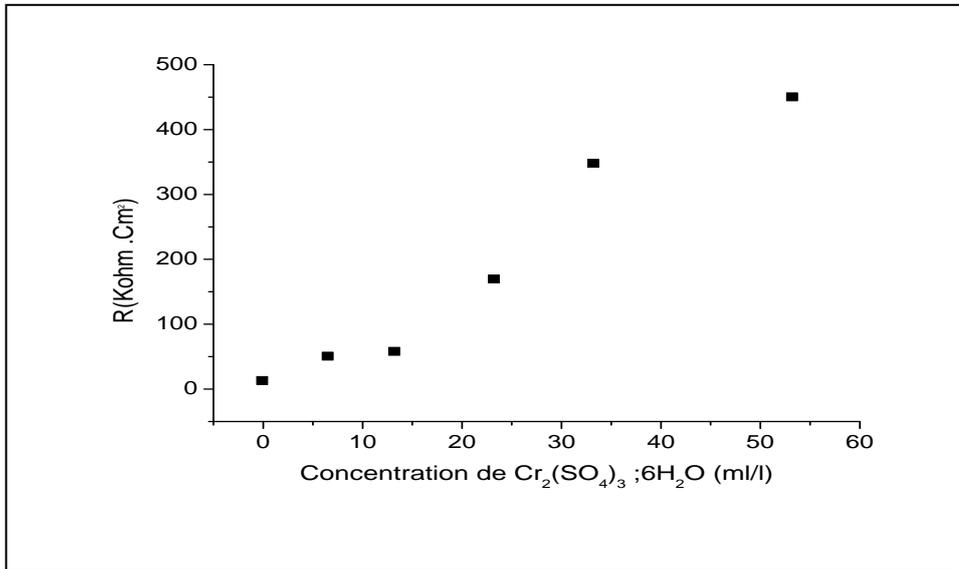


Fig. IV.9. Résistance à la corrosion des éprouvettes revêtues en fonction de la concentration de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

IV.2.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique en mode potentiostatique ont été effectuées pour caractériser le comportement électrochimique du revêtement de Ni pur et Ni –Cr sur la Cu en milieu chlorure de sodium 3,5%.

Les figures(IV.10) représentent les diagrammes d'impédance électrochimique des échantillons de Cu avec les dépôts Ni pur et Ni –Cr pour différentes concentrations de Cr.

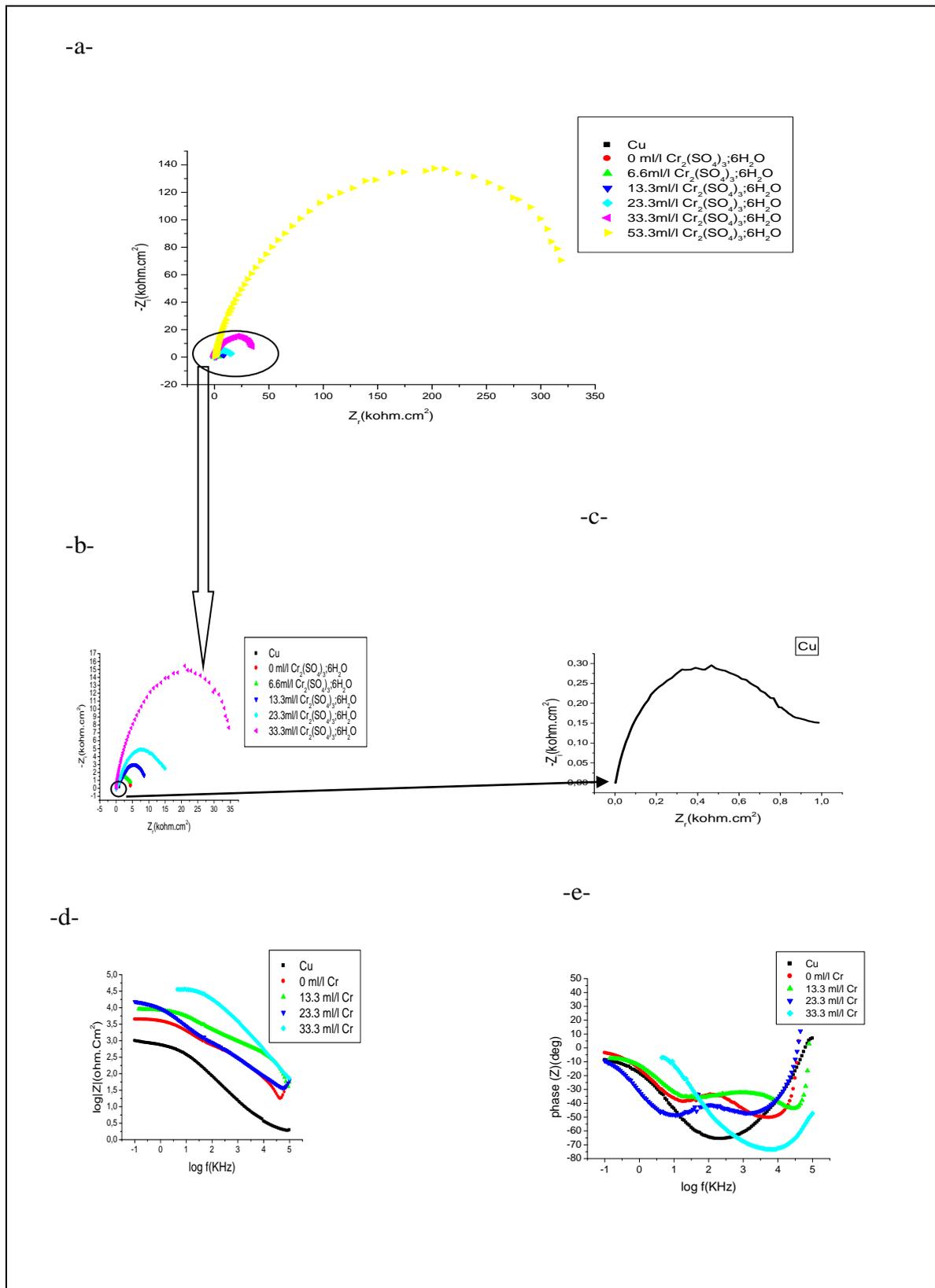


Fig. IV.10. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni- Cr dans une solution de 3,5% NaCl (a, b et c) en représentation de Nyquist ((a) Ni-Cr (b) (0-33,3ml/l) Cr et (c) Cu) (d et e) en représentation de Bode.

Les graphiques de Nyquist de tous les échantillons Ni-Cr montrent une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance l'interface électrode / électrolyte [6,7], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, et de la formation des couches poreuses [8,9]. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [10,11]. En effet, deux constantes de temps sont détectées sur le diagramme de Bode pour les concentrations (0-23,3ml/l) (Figure. IV.10.e) et la présence d'une seule constante pour la concentration 33,3ml/l. Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec la concentration croissante en Cr [12–15].

Afin de simuler le système électrode / solution et d'estimer les caractéristiques de la boucle des diagrammes d'impédance obtenus sur les échantillons, nous avons essayé plusieurs modèles de circuit équivalent avec le logiciel EC-Lab 10.02, seule le modèle présenté dans la figure III. 17-a et b convient mieux aux données expérimentales. Ce circuit équivalent a été aussi vérifié dans la littérature [16-18].

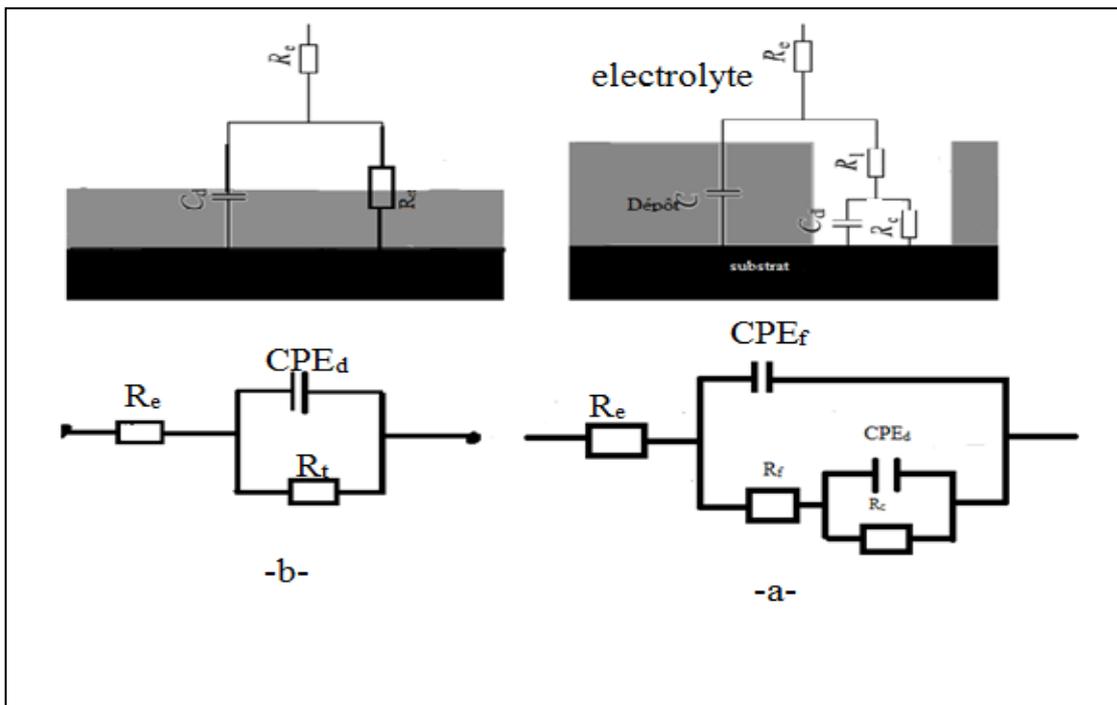


Fig. IV.11. Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/ solution

Les valeurs de la résistance de transfert de charge liées à la boucle capacitive ont été obtenues directement à partir des diagrammes de Nyquist et CPE est utilisé à la place d'un

élément capacitif équivalant de la double couche électrochimique pour obtenir un fitting précis des ensembles des donnés expérimentales[19] .

L'impédance Z de CPE est donnée par la relation (IV.4 et IV.5) [20] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \dots\dots\dots(IV.4)$$

$$C_d = (QR^{1-n})^{1/n} \dots\dots\dots(IV.5)$$

Dans l'équation (IV.4), Q est une constante, et n est un paramètre de réglage. Dans le cas limite où n = 1, l'impédance du CPE_d se réduit à celle d'un condensateur idéal, à l'autre cas limite où n = 0, l'impédance représente celle d'une résistance. Pour les valeurs de n comprise entre 0,5 et 1, l'impédance du CPE_d représente celle d'une électrode poreuse et/ou rugueuse. Si n = 0,5, l'impédance représente celle d'une résistance de Warburg.

Le tableau IV.8 regroupe les valeurs des paramètres du circuit électrique équivalent électrode/électrolyte calculé à partir de la simulation du système.

Tableau IV.8. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance dans une solution de 3,5% NaCl pour le Ni et Ni-Cr

Concentration de Cr ₂ (SO ₄) ₃ ; 6H ₂ O (ml/l)	R _e (Ω.cm ²)	R _t (kΩ. cm ²)	C _d (μF/cm ²)	n	χ ²
Cu	2	0,984	28,804	/	/
0	4	4,427	8,992	/	/
6,6	148	4,822	4,307	0,5608	0,009501
13,3	22	9,000	1,118	0,5615	0,001305
23,3	3	14,977	0,6155	0,5993	0,002658
33,3	50	35,462	0,224	0,6171	0,002197
53,3	163	369,4	0,0754	0,7666	0,001651

Les résultats du système Ni-Cr (0-23,3ml/l) peut être interprétés comme suit :

Les valeurs des différents paramètres du circuit électrique après modélisation. La résistance du transfert de charges augmente en fonction de la concentration de Cr, et la capacité du film C_f, calculée à partir du CPE, et celle de la double couche C_d diminuent. Les valeurs de la C_d sont comprises entre 4,307 et 0,6155μF cm⁻².

Ce comportement correspond à un condensateur qui représente une surface avec certaines imperfections telles que la rugosité et la porosité. Pour la première résistance R_f , elle est attribuée aux réactions d'oxydation de Nickel et de chrome à la surface de dépôt, après cette oxydation un film des oxydes de Ni et Cr est formé à la surface. Ce dernier est caractérisé par sa grande résistance R_t dû au caractère passif de cette couche d'oxyde. Ce qui indique que le phénomène de transport de matière a eu lieu à travers la couche d'oxydes formée [21-24].

Les résultats du système Ni-Cr (33,3-53,3ml/l), montrent une augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge R_t , pendant que la capacité de la double couche C_d , diminue par rapport au dépôt de Ni pur, ce qui peut être expliqué par la diminution de la surface active en contact direct avec le milieu corrosif, comme résultat de l'incorporation des particules, où par la croissance de l'épaisseur de la couche de produits de corrosion. Les variations des valeurs de la résistance et de la capacité de la double couche, R_t et C_d , suggère un développement de la couche de produits corrosion qui se forme pendant les temps longs de mesure et qui augmente la résistance à la corrosion.

L'augmentation du coefficient n avec la concentration de Cr reflète la diminution de l'hétérogénéité de la surface.

Une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les courbes observées, mais également par le biais des valeurs du facteur d'erreur χ^2 , incluses pour chaque ajustement entre $9,501.10^{-3}$ et $1,305.10^{-3}$.

Les résultats d'impédance sont en concordance avec les résultats extraits des courbes de polarisation, les meilleures valeurs étant observées dans le cas des dépôts composites Ni-Cr, pour la concentration de 53,3ml/l Cr et la plus faible de la capacité de la double couche est de $(0,0754\mu F/cm)$. L'incorporation des particules de Cr détermine la croissance de la résistance anticorrosive des dépôts de Ni.

IV.2.2.6. Examen de surface

IV.2.2.6.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X des différents dépôts a conduit aux résultats suivants:

Tableau. IV.9. Liste de paramètres des pics des dépôts Ni-Cr

	Position (2θ)	intensité	distance(Å)	Int. Rel %
Ni pur	44,6506	96,56	2,02950	100,00
	52,0870	42	1,75591	33,14
	76,6398	20,15	1,24231	18,80
Ni+ 6,6ml/l Cr	44,5187	59,00	2,02950	100,00
	51,9110	28,00	1,75591	47 ,457
	64,8831	14	1,4372	23,7288
	76,6398	14,15	1,24231	23,980
Ni+ 13,3ml/l Cr	44,4028	46,83	2,02950	100,00
	52,036	24	1,75591	51,24
	64,8831	21,72	1,4372	46,38
	82,0569	16,55	1,1735	35,34
Ni+ 23,3ml/l Cr	44,6867	41,43	2,02950	100,00
	51,9418	17	1,75591	41,033
	64,8871	30,38	1,4372	73,328
	82,0300	22,67	1,1735	54,71
Ni+ 33,3ml/l Cr	44,6867	52,34	2,02950	100,00
	51,9418	12,51	1,75591	23,90
	64,8871	50,38	1,4372	96,255
	82,0300	32,67	1,1735	62,4188
Ni+ 53,3ml/l Cr	44,4380	78,00	2,02950	84,82
	48,2202	18,00	2,02436	19,569
	52,0396	07,00	1,75591	7,61
	64 ,88711	91,98	1,4372	100
	82,006	43,00	1,1735	46,7645

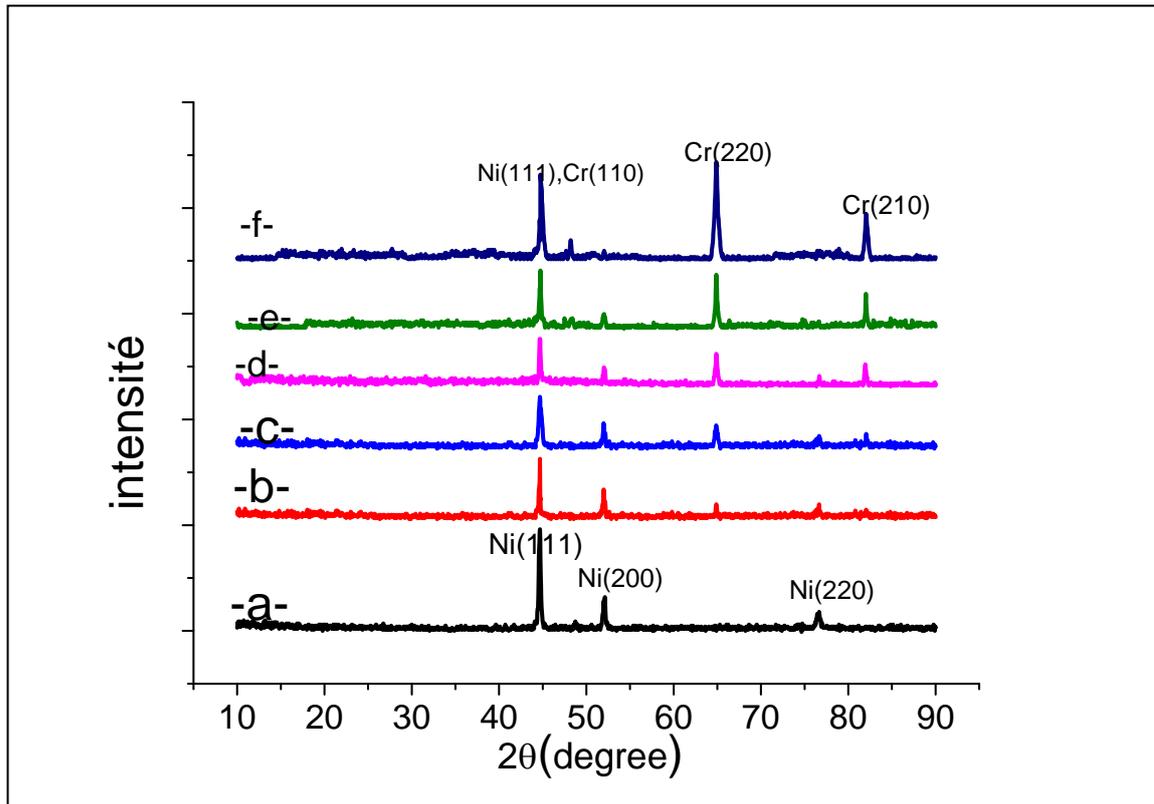


Fig. IV.12. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr (a) Nickel pur (b)6,6ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $6\text{H}_2\text{O}$, (c) 13 ,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $6\text{H}_2\text{O}$. (d) 23,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $6\text{H}_2\text{O}$, (e) 33,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $6\text{H}_2\text{O}$, (f) 53,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $6\text{H}_2\text{O}$

L'analyse des spectres de rayons X a confirmé aussi la formation des dépôts composites Ni- Cr. On observe que l'orientation des cristaux dans le dépôt dépend fortement de la composition du bain de nickelage.

Le dépôt de nickel pur montre les orientations préférentielles des pics (111), (200) et (220) figure (IV.12-a) ces pics intenses et fins sont caractéristiques d'une structure cristalline.

Les pics de diffraction des rayons X des couches minces de Ni-Cr déposées à 6,6ml/l ; 13,3ml/l ; 23,3ml/l ; 33,3ml/l et 53,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $6\text{H}_2\text{O}$, sont indiqués par les spectres b, c, d, e et f dans la figure (IV.12).

En présence du $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $6\text{H}_2\text{O}$ dans le bain de nickelage, l'orientation préférentielle des cristaux de Ni change, le pic de diffraction (200) de Ni diminue, tandis que le pic (111) n'a pas changé par rapport au dépôt de Ni pur (fig. IV.12.a). On constate une diminution remarquable des intensités des pics de Ni et une augmentation des pics de Cr avec l'augmentation de la concentration de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $6\text{H}_2\text{O}$. Ceci est dû probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur [25, 26].

Les pics de Cr sont difficilement détectables pour toutes les concentrations de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; $6\text{H}_2\text{O}$.

Les diffractogrammes précédents montrent que, la structure est bien cristalline et elle est CFC pour le dépôt (6.6ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$) fig. IV.12.b, et que l'augmentation de la concentration de chrome diminue les intensités des pics de Nickel et fait apparaître les pics de chrome (fig (IV.12.c)). On peut aussi remarquer pour le dépôt 13,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$, une diminution importante des intensités des pics qui est probablement due à une structure compacte par rapport aux autres dépôts.

Enfin, l'augmentation de la concentration de chrome conduit à une meilleure cristallisation dans le dépôt 53,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 ; 6\text{H}_2\text{O}$ fig .IV.12.f.

L'augmentation de Cr est en faveur de la formation de film de passivation Cr_2O_3 compacte sur la surface de dépôt [27].

Ces résultats sont en concordance avec les résultats de la littérature qui ont indiqué un changement de l'orientation préférentielle de la matrice comme résultat des changements dans le mécanisme de la déposition du métal

En ce qui concerne la taille des grains de nickel pour les dépôts composites obtenus calculée de la largeur du pic de diffraction, on observe qu'elle est influencée par la concentration de chrome (fig. IV.13) .Avec l'augmentation de la concentration de Cr dans le bain de nickelage on observe une diminution de la taille des grains de nickel (58,8nm pour le Ni pur 50nm pour Ni-6,6ml/l Cr ; 41nm pour Ni- 13,3ml/l Cr ; 36,36 nm pour Ni-23,3ml/l Cr ; 29,8 nm pour Ni-33,3ml/l Cr et 25 ,54nm pour Ni-53,3ml/l Cr(Tableau IV.10).

Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, on observe une tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du Cr.

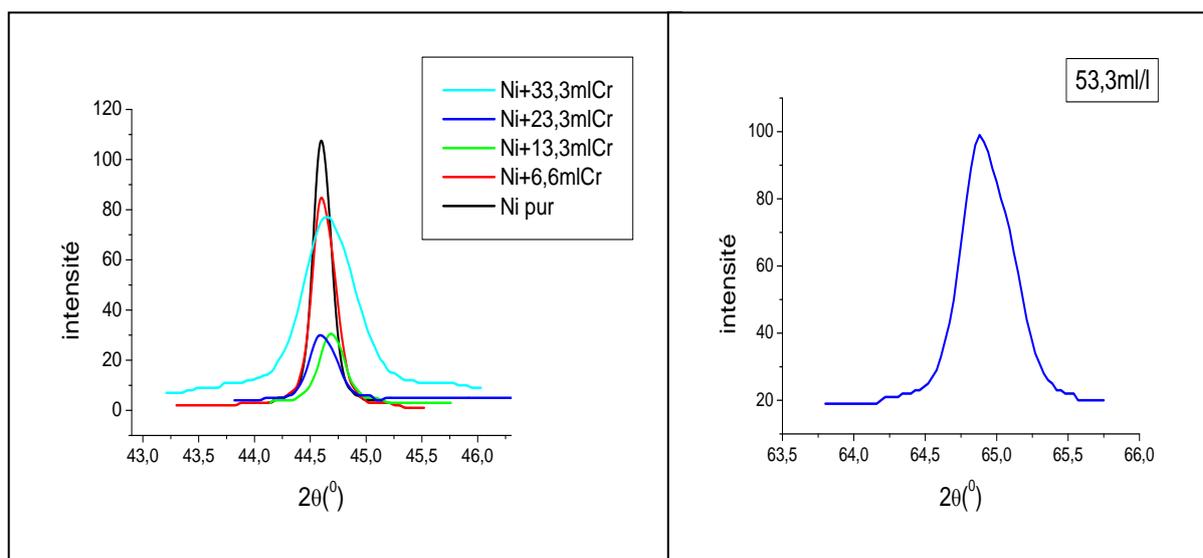


Fig. IV.13 Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr

Tableau IV.10. Taille des grains de (Ni- Cr)

Concentration (ml/l)	Position ($2\theta^0$)	FWHM	D (nm)
0	44,6	0,1476	58,8
6,6	44,5187	0,1771	50
13,3	44,4028	0,2066	41,53
23,3	44,6848	0,2362	36,36
33,3	44,6867	0,2882	29,80
53,3	64,88	0,2952	25,54

IV.2.2.6.1.1. Calcul du coefficient de texture

Le coefficient de texture offre une information importante sur l’orientation des plans.

Le coefficient de texture T_C (hkl) peut être déterminé par la méthode de Harris [28 -31].

Tableau IV.11. Coefficients de texture (T_C) pour le dépôt Ni-Cr

Concentration (ml/l)	$T_C(111)$	$T_C(200)$	$T_C(220)$
0	1,02222	0,994	0,9830
6,6	0,94729814	1,00573875	1,04696311
13,3	1,39761458	1,60238542	-
23,3	1,56415725	1,43584275	-
33,3	1,95477021	1,04522979	-
53,3	2,49839966	0,50160034	-

Afin de confirmer les tendances observées au niveau de la texture cristallographique, l’intensité relative et l’indice de texture ont été déterminés pour chaque pic du diffractogramme, conformément à la méthode décrite dans le chapitre III. Les valeurs obtenues pour ces paramètres sont présentées dans le tableau IV.11.

Les dépôts Ni-Cr élaborés à 6,6ml /l Cr et le dépôt de nickel pur ne montrent pas de texture cristallographique marquée et seront classés dans la catégorie non texturée, même si des analyses complémentaires sont nécessaires pour confirmer l’absence de texture.

D’après les valeurs présentées dans le tableau IV.11, les indices de texture $T_C\{111\}$ et $T_C\{200\}$ sont proches, voir supérieurs à 1 (0 ; 6.6ml/l ; 33,3ml/l et 23,3ml/l).

Pour des dépôts avec une orientation préférentielle selon la direction $\langle 200 \rangle$, (13,3 ml/l. de Cr) l’indice de texture $T_C\{200\}$ présentent des valeurs supérieures à 1. Une orientation

préférentielle selon la direction $\langle 111 \rangle$ est suggérée pour les alliages riches en Cr, à 33,3 et 53,3ml/l de Cr, pour lesquels l'indice de texture $T_C \{111\} \geq 2$.

Il en ressort que la texture des dépôts de Ni-Cr élaborés par électrodéposition en courant continu, est formée par des cristaux dont l'orientation préférentielle cristallographique est selon le plan (111). Il est à noter que lorsque la concentration de Cr augmente l'orientation selon (200) diminue et celle selon (111) augmente.

Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres chercheurs [32-34].

IV.2.2.6.2. Morphologie des couches électrodéposées

L'examen de la morphologie des dépôts électrodéposés, obtenus à partir du bain de watts de nickel pour une densité de courant $J = 4 \text{ A/dm}^2$, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. L'observation des différents échantillons a donné les résultats présentés ci-dessous :

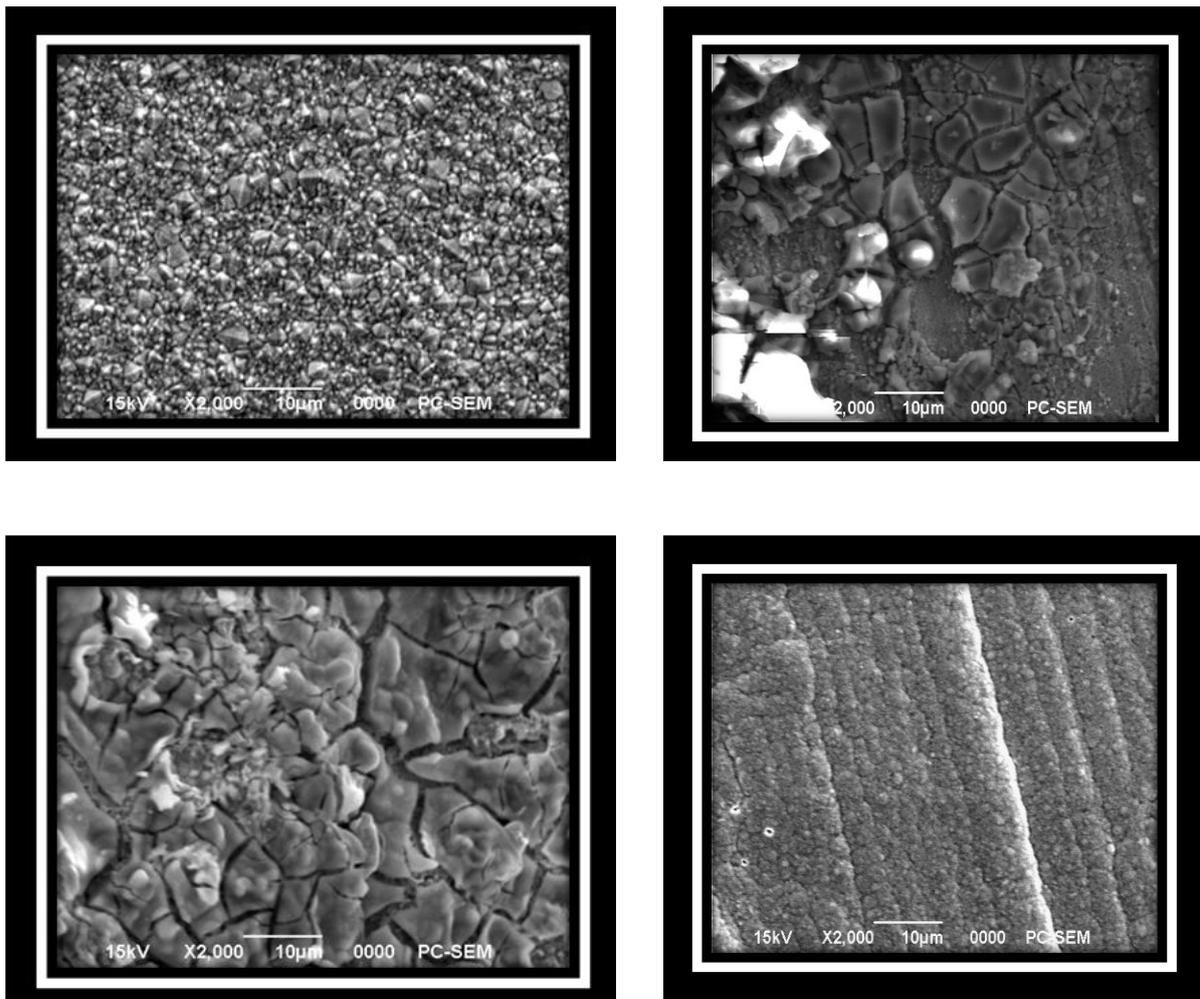


Fig. IV .14. Images obtenues par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-Cr (a) Nickel pur (b)23,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (c) 33,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (d) 53,33ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La figure IV.14 montre les différentes morphologies obtenues par le microscope électronique à balayage des couches électrolytiques de Ni-Cr sur les substrats de cuivre. On remarque que la morphologie évolue différemment selon la concentration de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0 ; 23,3ml/l ; 33,3ml/l et 53,3ml/l).

La figure(IV.14.a) montre que la structure métallique est homogène et compacte, et ne présente pas de dendritiques. La figure (IV.14-b) montre une morphologie de la surface à faible homogénéité avec des fissures et des grains de forme cubique. La taille moyenne des grains est comprise entre 0,03 – 0,06 μm . L'image obtenue d'un film mince de Ni-Cr déposé à une concentration de 33,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est présenté dans la figure (IV.14. c) la morphologie de la surface est composée de grands grains de structure homogène, compacte et très brillant.

Comme la concentration de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à été augmente à 33,3ml/l la taille de grains a diminué. Les petites cristallites sont regroupées en nœuds plus grands avec une taille moyenne entre 0,04 μm et 0,045 μm (fig. IV.14.d).

IV.2.3. Ni+Cr+ZrO₂

IV.2.3.1. Microdureté

Les valeurs de la microdureté sont tracées en fonction de la concentration de ZrO_2 dans les graphes qui suivent.

Tableau IV.12. Valeurs de la microdureté des différents revêtements électrodéposés

Echantillon	microdureté (HV ₂₀)
Substrat	80
Ni pur	164,4
Ni + Cr	491,25
Ni + Cr +10g/l ZrO ₂	567,099
Ni + Cr +20g/l ZrO ₂	675
Ni + Cr +30g/l ZrO ₂	740,25
Ni + Cr +50g/l ZrO ₂	844,488

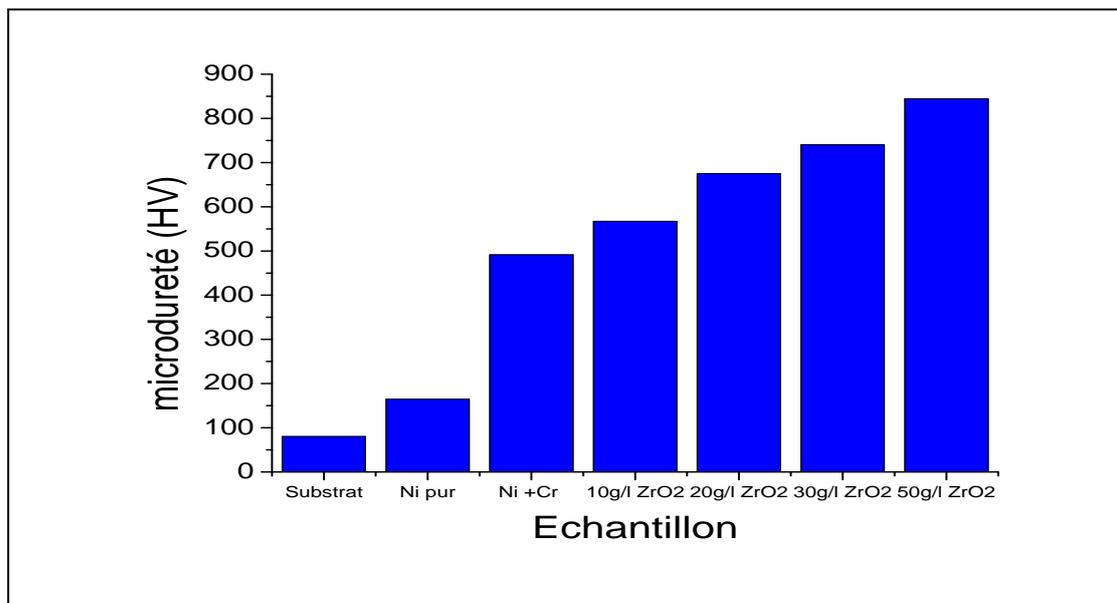


Fig. IV.15. Variation de la microdureté des dépôts composites en fonction de la concentration de ZrO₂.

Ces résultats montrent que, les revêtements préparés à partir du bain choisi possèdent une bonne dureté, et l'addition de particules solides de ZrO₂ dans la matrice de nickel augmente la microdureté des revêtements. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement, et par conséquent améliore les propriétés mécaniques des dépôts.

IV.2.3. 2. Méthode de la masse perdue

Les taux de corrosion exprimés en (g/cm².j) en fonction des concentrations de ZrO₂ (g/l), sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 13. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examinés par la méthode de la masse perdue

Echantillon	S (cm ²)	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (g.cm ⁻² .j ⁻¹)
Substrat	1,3289	3,0114	3,0069	0,0035	8,7791.10 ⁻⁵
Ni + Cr	1,3289	1,6152	1,6148	0,0004	1,0.10 ⁻⁵
Ni + Cr +10g/l ZrO ₂	1,7455	1,4773	1,4767	0,0006	1,14. 10 ⁻⁵
Ni + Cr +20g/l ZrO ₂	0,9854	1,8408	1,8405	0,0003	1,0. 10 ⁻⁵
Ni + Cr +30g/l ZrO ₂	1,2154	1,8359	1,8356	0,0003	8,2. 10 ⁻⁶
Ni + Cr +50g/l ZrO ₂	1,7455	1,7453	1,7452	0,0002	3,8. 10 ⁻⁶

La figure IV.16 représente des taux de corrosion en fonction de la concentration de ZrO_2

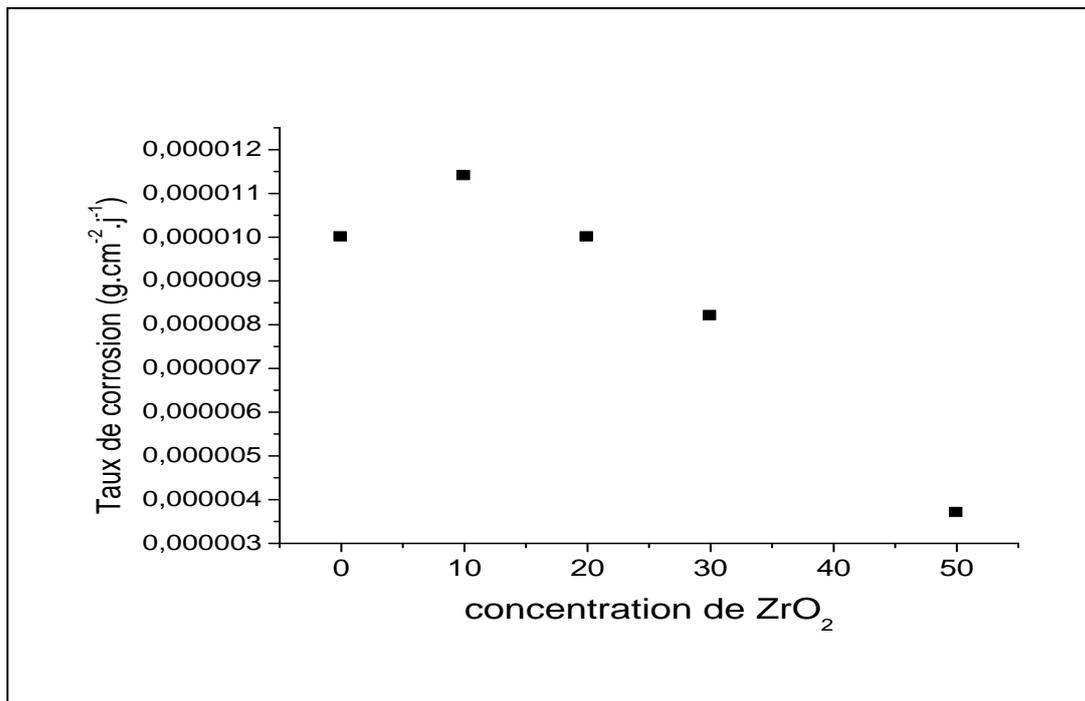


Fig. IV.16. Taux de corrosion en fonction de la concentration de ZrO_2 , des éprouvettes revêtues dans un bain de Ni +Cr.

D'après la figure (IV.16), on observe que le revêtement du substrat par le nickel –chrome induit une diminution du taux de corrosion correspondant à la valeur de $1,0.10^{-5} g.cm^{-2}.j^{-1}$, comparativement à celle de cuivre non revêtu ($8,7791.10^{-5} g.cm^{-2}.j^{-1}$). L'ajout d'une concentration de 10g/l ZrO_2 au revêtement de nickel – chrome conduit à une augmentation progressive du taux de corrosion à la valeur $1,14. 10^{-5} g.cm^{-2}.j^{-1}$.

Au delà de cette valeur, on observe une légère diminution du taux de corrosion et ce jusqu'à la valeur de concentration de 50g/l ZrO_2 considérée.

Cette diminution peut être attribuée à la présence d'oxyde de ZrO_2 qui protège effectivement le système, en occupant les pores présents dans les dépôts, diminuant ainsi la possibilité d'intrusion des ions chlorurés dans la matrice, qui favorisent les attaques par piqûres. La diminution du taux de corrosion est de $3,8. 10^{-6} g.cm^{-2}.j^{-1}$ par rapport au taux donné par les revêtements sans ajout de ZrO_2 ($8,7791.10^{-5} g.cm^{-2}.j^{-1}$).

Ces pores constituent des micropiles, sur la surface du substrat, engendrées par la différence entre les potentiels de dissolution du substrat du cuivre et du nickel tel que :

$$E_{Fe} < E_{Cu} < E_{Ni} \text{ dans un milieu NaCl [3 ,35-37].}$$

La variation du taux de corrosion des revêtements composites Ni- ZrO_2 on fonction de l'ajout de ZrO_2 peut être expliquée par l'hétérogénéité microstructurale du revêtement engendrant des

défauts dans le réseau cristallin d'où la possibilité de présence de sites favorables à l'initiation de la corrosion.

IV.2.3. 3. Polarisation

Les courbes de polarisation tracées dans l'intervalle de potentiel (-500 mV, -100 mV) (fig. IV.17) ont permis d'obtenir, les paramètres cinétiques du processus de corrosion présentés dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni- Cr -ZrO₂.

Paramètre Echantillon	E _{Corr} (mV)	i _{corr} (μA/Cm ²)	R _p (KΩ.Cm ²)	Taux de corrosion (μm/an)
Cu	-188	9,5402	1,19	111,5
Ni + Cr	-274,8	0,14568	168,35	1,704
Ni + Cr +10g/l ZrO ₂	-259,6	0,1379	225,32	1,612
Ni + Cr +20g/l ZrO ₂	-240,7	0,1235	122,39	1,444
Ni + Cr +30g/l ZrO ₂	-200,1	0,0783		
Ni + Cr +50g/l ZrO ₂	-171,7	0,0505	309.51	0,591

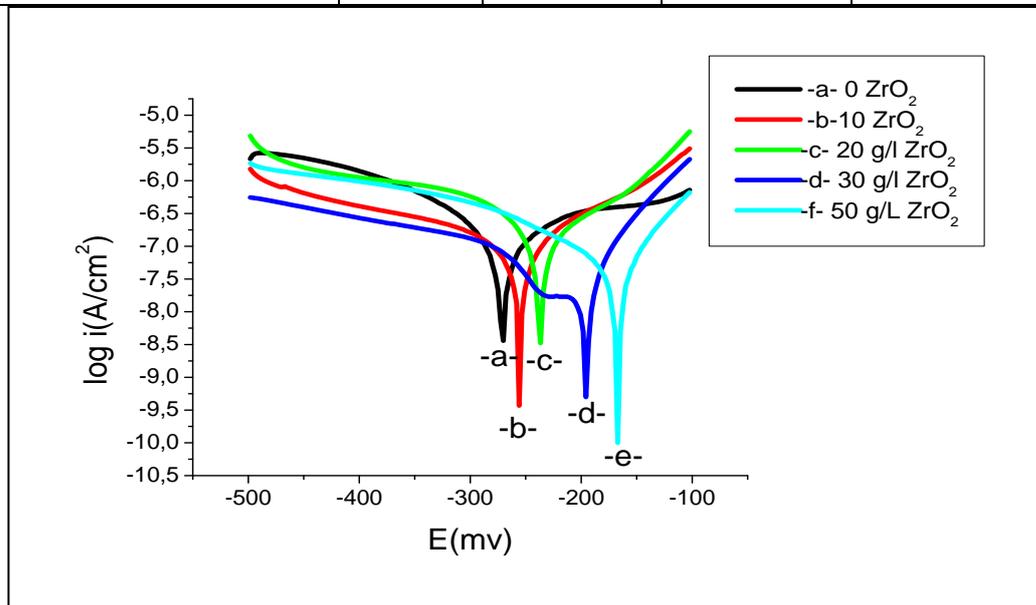


Fig. IV.17. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites dans une solution 3,5% NaCl en fonction de ZrO₂.

Aussi, pour les tests de polarisation nous avons obtenus les mêmes résultats du taux de corrosion, que ceux obtenus pour la masse perdue en présence des additifs ZrO₂.

Des courbes de Tafel en milieu salin 3,5% avec des potentiels de corrosion du composite Ni-Cr/ZrO₂. De -259,6 mV/ECS et de -171,7 mV /ECS pour le revêtement avec particules. Il attribue cette meilleure résistance au fait que les processus de corrosion s'initient aux joints de grains, elles pourraient gêner les mécanismes de corrosion [38].

Ce résultat est en conformité avec les littératures [39-41]. Meenu Srivastava, s'intéressant à des revêtements Ni-Co/ZrO₂ obtenus en courants continu, suit l'évolution du potentiel d'abandon du composite en milieu NaCl et il le compare au revêtement de Ni pur [39]. Il identifie un caractère moins noble du composite, qu'il attribue à une morphologie tourmentée induite par les particules, et qui faciliterait la dissolution du matériau.

D'autres études, comme celles Zhao, C et son équipe de et Jia-wei Gu et son équipe [41, 42] relatives au système Ni/ZrO₂ ou Mehran Masoudi, et son équipe [43] portant sur les dépôts Ni-SiC, affirment que les (nano) particules permettent de diminuer la dissolution du Ni avec notamment des potentiels de corrosion légèrement plus nobles que celui du revêtement de Ni pur, comme le montre la figure IV.17.

Un article plus récent de Alaa Abdulhasan Atiyah et son équipe [44] étudie l'influence des particules commerciales de Al₂O₃ et de leur mélange. Il ne développe malheureusement pas largement les étapes d'élaboration des revêtements ni leur caractérisation. Tout en soulignant que les effets ne sont pas très marqués et qu'à nouveau l'impact des particules sur la morphologie jouerait un rôle important, il estime que les renforts à base d'Al induiraient une légère amélioration de la tenue à la corrosion, qu'il attribue aux ions Al³⁺ qui favoriseraient une bonne stabilité des produits de corrosion [38].

Ce phénomène serait attribué à l'effet « barrière » des particules inertes qui protègent le revêtement du milieu corrosif. De plus, ces mêmes particules seraient à même de renforcer les produits de corrosion [40].

Plus fine est l'analyse de Zhao, C qui étudie l'influence de la teneur en particules insérées dans le revêtement [41] sur la cinétique électrochimique. Il conclut que plus la teneur en particules dans le bain (et donc dans le revêtement) est importante, plus la courbe de polarisation est déplacée vers des potentiels élevés.

IV.2.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique en mode potentiostatique ont été effectuées pour caractériser le comportement électrochimique du revêtement de Ni pur et Ni - ZrO₂ - Cr sur Cu en milieu chlorure de sodium 3,5%.

Les figures IV.18 représentent les diagrammes d'impédance électrochimique des échantillons de Cu avec les dépôts Ni pur et Ni -ZrO₂- Cr pour différentes concentrations de

ZrO₂.

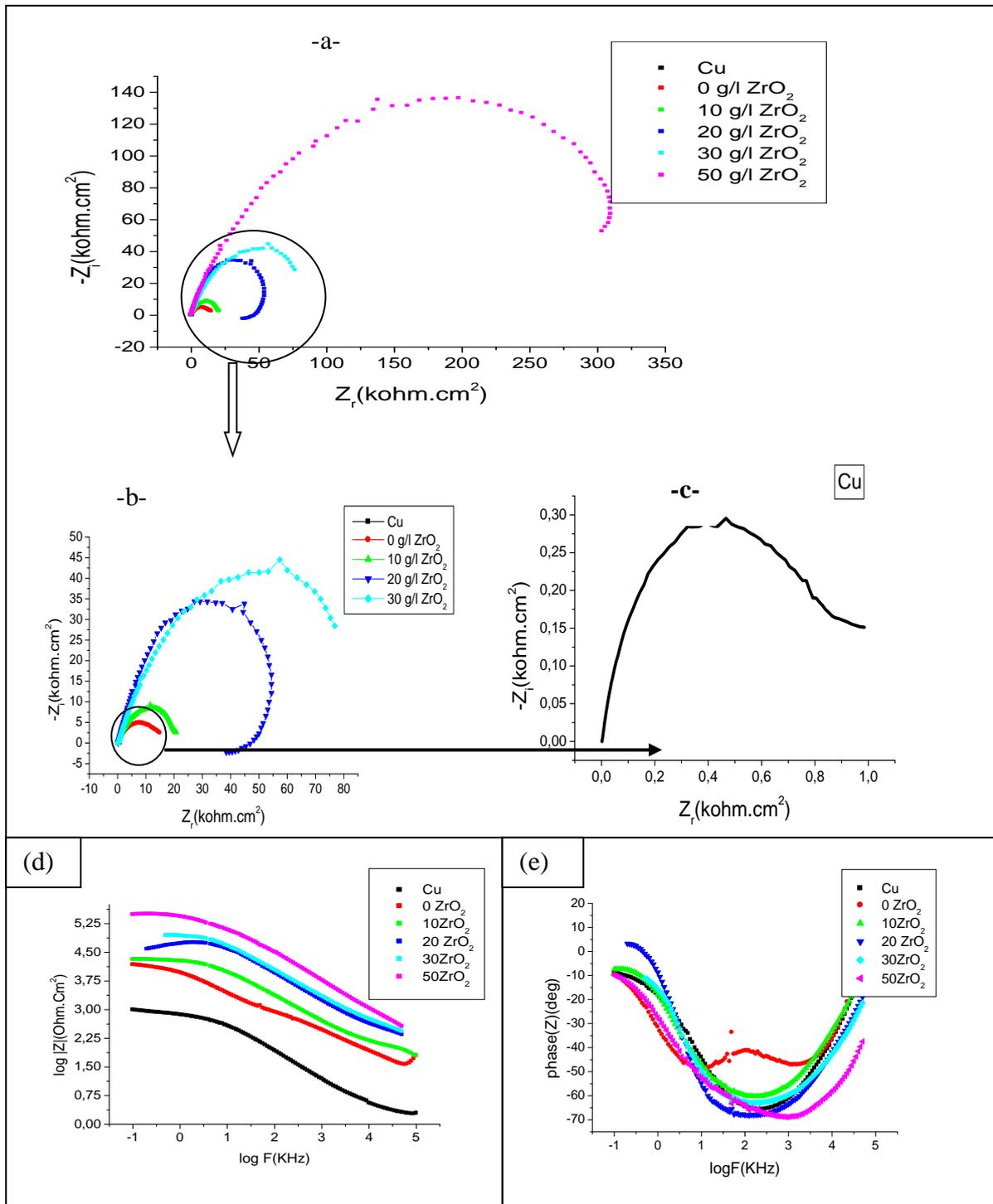


Fig. IV.18. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni- Cr -ZrO₂ dans une solution de 3,5% NaCl (a, b et c) en représentation de Nyquist ((a) Ni-Zr (b) (0-50g/l) Zr et (c) Cu) (c et d) en représentation de Bode.

Le tracé des courbes d'impédance sous forme de Nyquist en absence et en présence de différentes concentrations de ZrO₂ (Figure IV.18.a), donne une seule boucle capacitive bien centrée sur l'axe des réels. Ce qui est confirmé par la présence d'une seule constante de temps sur les diagrammes de Bode en fonction de l'angle de phase (Figures IV.18.c).

Les courbes d'impédance ont été ajustés avec le logiciel EC-Lab 10.02. Ce circuit équivalent a été aussi vérifié dans la littérature [16-19].

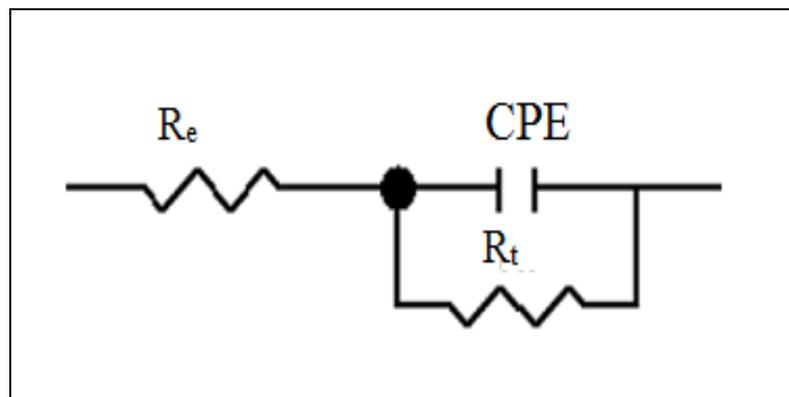


Fig. IV .19. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

Les paramètres électrochimiques obtenus après simulation sont représentés dans le tab. IV .15.

Tableau IV. 15. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni pur et Ni- ZrO₂+ Cr

Concentration de ZrO ₂ (g/l)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_t ($k\Omega.cm^2$)	C_d ($\mu F/cm^2$)	Q ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.S^n$)	n	$\chi^2.10^{-3}$
Cu	2	0,984	28,804			
0	3	14,977	0,6155	$4,0252.10^{-6}$	0,599	2,658
10	62	20,426	0,555	$2,009. 10^{-6}$	0,713	2 ,65
20	212	38,222	0,4207	$1,312. 10^{-6}$	0,725	0,5168
30	252	86,147	0,3253	$7,384. 10^{-7}$	0,771	4,058
50	291	303,074	0,2054	$4,378. 10^{-7}$	0,727	1,705

➤ Sur le diagramme de Bode en fonction du module (Figure IV.18.b), nous remarquons : l'augmentation de la résistance de transfert (R_t) en fonction de l'augmentation de la concentration de ZrO_2 .

➤ La taille de la boucle augmente avec l'addition de ZrO_2 jusqu'à la concentration 50g/l, où on atteint une valeur maximale de la R_t (303,074kOhm.cm²) et la plus faible capacité de la double couche (0,2054μF/cm²) (tableau IV.15).

➤ A partir du tableau IV.15, on peut voir que le film de nickel –chrome à la fois R_t est beaucoup plus petit que celui du film de nanocomposite Ni-Cr- ZrO_2 , ce qui signifie que la vitesse de corrosion du film de nickel pur est plus grande et le nanocomposite Ni-Cr- ZrO_2 Le film possède une bonne résistance à la corrosion.

➤ Dans le même temps, la valeur de la capacité de couche double inférieure pour le film nanocomposite Ni-Cr- ZrO_2 indique que la surface du revêtement de Ni-Cr exposé au milieu de corrosion est beaucoup plus élevée que celle du film nanocomposite Ni-Cr- ZrO_2 [45].

Les valeurs de la C_d diminuent en présence du ZrO_2 à différentes concentrations, la capacité de la double couche est dans la gamme de 0,555 – 0,2054 μF.

Une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les courbes observées, mais également par le biais des valeurs du facteur d'erreur χ^2 , incluses pour chaque ajustement entre $4,058.10^{-3}$ et $5,168.10^{-4}$

➤ Cela signifie qu'un seul phénomène s'est passé à l'interface matériau/milieu qui est le phénomène de transfert de charge.

➤ La présence d'agents d'addition dans le revêtement influe sur le comportement de la corrosion et les résultats apparentés ont été rapportés par de nombreux travailleurs dans la littérature. Shibli et al. [46] et Shi et al. [47] ont rapporté que la résistance à la corrosion était améliorée lors de l'addition de SiC nano-dimensionné dans un revêtement en alliage Ni-Co. Ces résultats ont en outre révélé que le comportement à la corrosion des revêtements composites dépend de la taille, de la forme et des propriétés des particules. La surface métallique présente des défauts, des fissures, des crevasses et des micro-trous qui étaient généralement plus grands que la taille du micron. Il est évident que les nanoparticules entrent facilement et remplissent ces défauts. Dans le cas présent, les particules de ZrO_2 entrent et remplissent ces espaces de la surface des revêtements en alliage Ni-Cr. De plus, ce micro-trou se comporte comme des sites actifs pour la dissolution du métal lors de la corrosion. Ainsi, ces trous dans les nanocomposites Ni-Cr- ZrO_2 ont été recouverts par des particules de ZrO_2 là en abaissant la vitesse de corrosion. L'addition de ZrO_2 dans les processus de dépôt de l'alliage Ni-Cr à la surface de la matrice de cuivre a considérablement augmenté la résistance à la

corrosion; Évidemment le ZrO_2 a joué un rôle majeur dans la réduction de la vitesse de corrosion.

Il était bien connu que les propriétés de résistance à la corrosion des revêtements composites étaient améliorées en raison du renforcement des particules [48].

➤ D’où, le dépôt du Ni- Cr - ZrO_2 est plus protecteur que Ni - Cr. La seule différence réside dans l’épaisseur et la microstructure, c’est pourquoi le pourcentage de la porosité % P a été calculé.

Le tableau IV-16 donne les valeurs du taux de porosités des quatre dépôts en utilisant l’équation empirique suivante établie par Matthes [49,50] :

$$P = \left(\frac{R_{ps}}{R_p} \right) \times 10^{-(\Delta E/b)} \dots\dots\dots(IV.6)$$

P : est la porosité totale du revêtement de Ni- Cr- ZrO_2

R_{ps} : est la résistance de polarisation du substrat

R_p est la résistance de polarisation de cuivre avec revêtement de Ni Cr- ZrO_2

ΔE_{corr} : est la différence de potentiel entre le potentiel de corrosion de l’échantillon revêtu et celui du substrat.

b_a : est la pente anodique de Tafel pour le substrat.

Tableau IV.16. Donne les valeurs du taux de porosités

Concentration de ZrO_2 (g/l)	R_{ps} ($k\Omega.cm^2$)	R_p ($k \Omega.cm^2$)	$E_{corr}(Cu)$ (mV/ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	b_A (mV/ECS)	P %
0	1,19	168,35	-188	-274,8	92,8	0,061
10	1,19	225,32	-188	-259,6	92,8	0,031
20	1,19	122,39	-188	-240,7	92,8	0,036
50	1,19	309,51	-188	-171,7	92,8	0,0026

Les résistances de polarisation considérées sont obtenues à partir de la limite des basses fréquences des diagrammes de Nyquist pour concentration différent.

D'après le tableau IV.16, le taux de porosité des quatre revêtements est faible, ce qui confirme leur uniformité. Il est à noter que la porosité du revêtement (50g/l ZrO₂) est plus faible que celle calculée pour le dépôt de Ni indiquant que le revêtement (50g/l ZrO₂) est plus parfait. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus à partir des quatre études électrochimiques et impédance métrique qui ont montré que les meilleurs résultats ont été obtenus avec le revêtement (50g/l ZrO₂).

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec ceux trouvés par les courbes de polarisation et l'étude masse perdu.

IV.2.3. 5. Examen de surface

IV.2.3. 5.1. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de la poudre de nanoparticules confirme la structure cristalline de type fluorite de ZrO₂ où tous les pics de diffraction caractéristiques de ZrO₂ sont observés (figure IV.20. et tableau IV.17.)

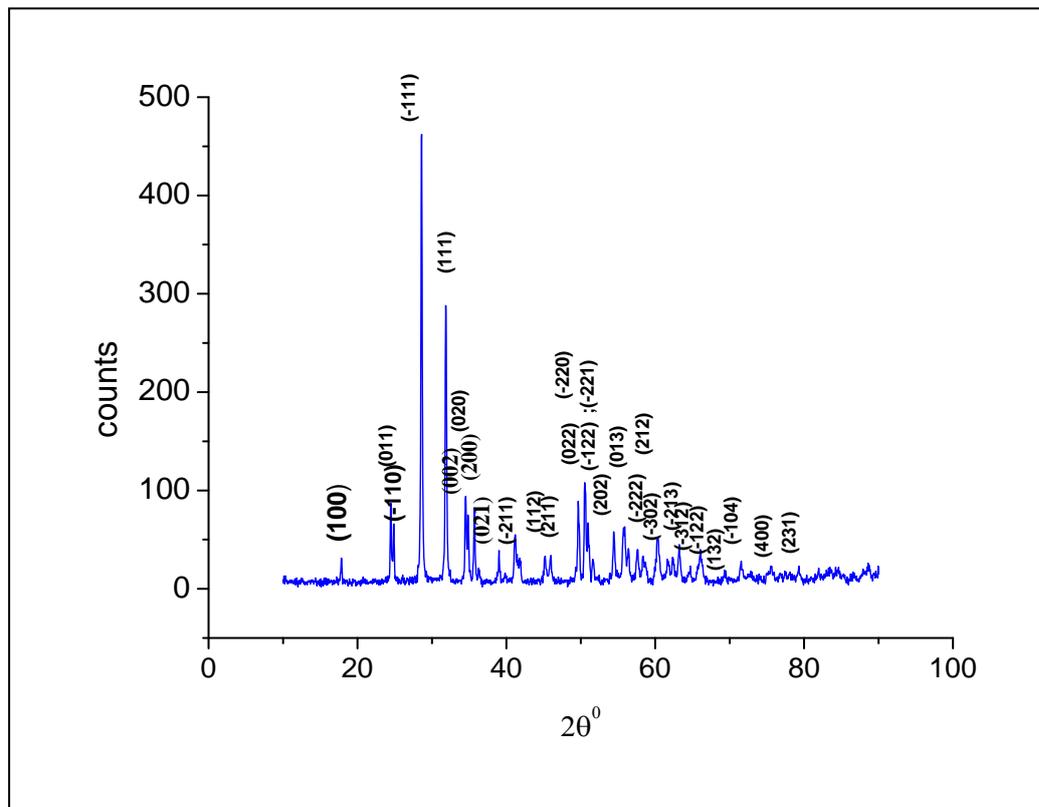


Fig.IV.20. Diffractogramme des rayons X de ZrO₂

Tableau IV.17. Liste des paramètres des pics du ZrO₂

Pos. [°2Th.]	intensité	distance [Å]	Rel. Int. [%]
17,8411	24,02	4,97172	5,07
24,4710	85,61	3,63769	18,07
24,8719	53,19	3,57996	11,23
28,6105	473,74	3,12009	100,00
31,8461	278,46	2,81009	58,78
34,5045	78,06	2,59943	16,48
34,8527	67,16	2,57425	14,18
35,7272	74,71	2,51323	15,77
39,0542	28,27	2,30645	5,97
41,1533	47,62	2,19352	10,05
45,9546	25,55	1,97491	5,39
49,7080	67,14	1,83422	14,17
50,5613	100,41	1,80525	21,20
51,0256	48,48	1,78991	10,23
51,6266	22,02	1,77048	4,65
54,4460	49,18	1,68527	10,38
55,6830	48,25	1,65073	10,18
57,5906	32,65	1,60051	6,89
58,4272	22,62	1,57957	4,77
60,3259	46,01	1,53432	9,71
63,2231	33,60	1,47081	7,09
66,1379	25,40	1,41288	5,36
71,5535	14,88	1,31868	3,14
79,2728	10,91	1,20753	2,30

Le pic principal associé au plan (-111) et localisé à environ 28,6105° permet d'accéder au paramètre de la maille de ZrO₂ de (a= 5,1477Å, b=5,0203Å, c=5,315 Å) cohérent avec la fiche JCPDS (00-013-0307). Ce pic sera ultérieurement utilisé comme preuve de la présence de ZrO₂ pour les revêtements fortement chargés.

Un calcul de la taille moyenne de grain D par la formule de Scherrer peut également être réalisé à partir du diffractogramme et de la largeur à mi-hauteur du pic principal (qui est de 0,1771°).

La mesure a été réalisée sur le pic (111) après correction de la largeur expérimentale

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (IV.7)$$

Avec D (dimension apparente du domaine de diffraction cohérent mesurée dans la direction perpendiculaire au plan considéré) ; β largeur à mi-hauteur (en rad) ; λ la longueur d'onde du faisceau incident (1,541Å) et θ l'angle de diffraction (en rad.).

La taille des particules estimée grâce à cette méthode est de 46,298 nm.

Afin de confirmer l'incorporation de ZrO₂ et étudier l'influence des nanoparticules sur la microstructure des dépôts, nous avons également mené une étude par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes obtenus pour des dépôts réalisés avec différentes concentrations en particules dans le bain sont présentés en Fig. IV.21 et le tableau (IV.18).

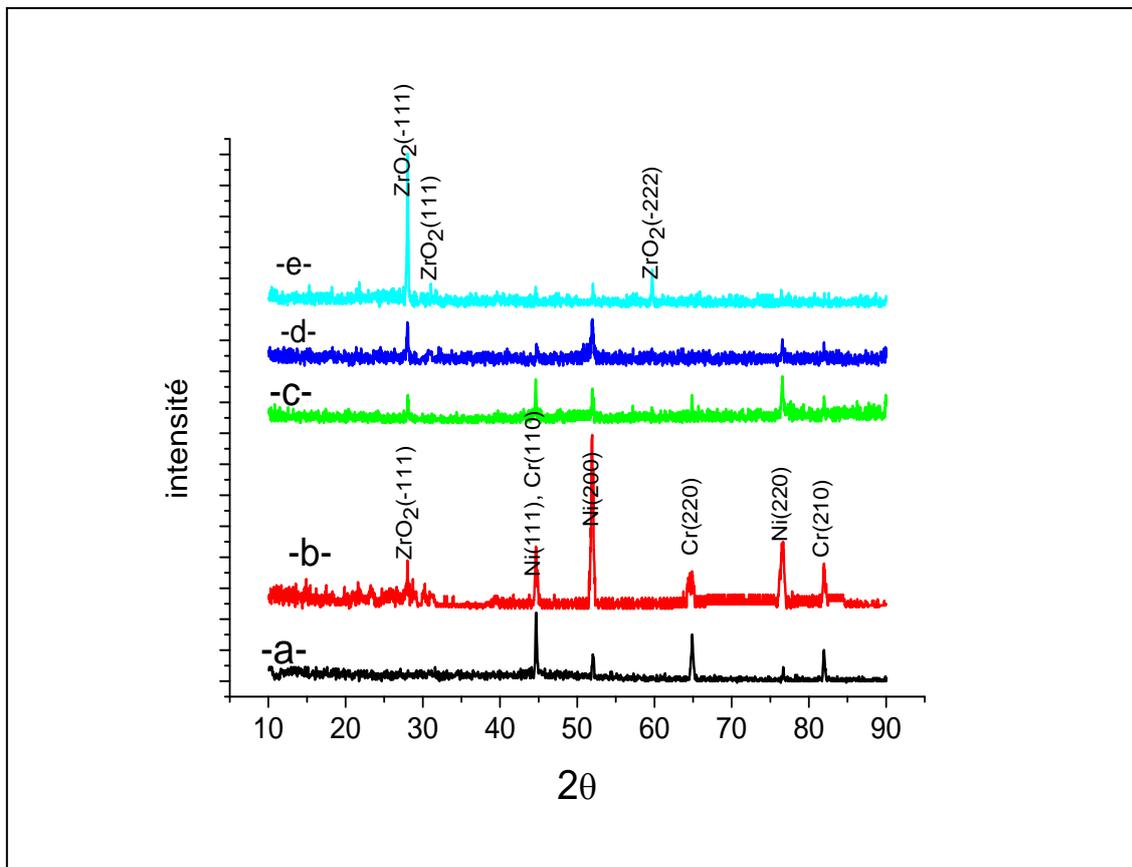


Fig. IV.21. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr-ZrO₂ (a)Ni+ 23,3ml/l de Cr₂(SO₄)₃ (b) 10g/l ZrO₂, (c) 20g/l ZrO₂ (E) 30g/l ZrO₂, (d) 50g/l.

Tableau IV. 18. Liste de paramètres des pics des dépôts Ni-Cr-ZrO₂.

	Position (2θ)	intensité
Ni+ 23,3ml/l Cr	44,6867	41,43
	51,9418	17,00
	64,8871	30,38
	82,0300	22,67
Ni+ 10g/l ZrO ₂	29,56	31,00
	44,8033	40,00
	51,9419	112,00
	64,1171	26,00
	76,7619	42,00
	81,9619	29,00
Ni+ 20g/l ZrO ₂	29,56	18,00
	44,8033	28
	51,9419	22
	64,1171	18
	76,7619	30
	82,03	17
Ni+ 30g/l ZrO ₂	29,56	28
	44,77	14
	51,9419	30
	76,7619	17
	82	15
Ni+ 50g/l ZrO ₂	29,59	99
	31,84	10
	44,77	13
	52	15
	57,7	9

Ils font apparaitre les principaux pics associés à la maille CFC du Ni. Les inserts permettent de visualiser le pic associé au plan (-111) de la ZrO₂, localisé à environ $\theta=28,6112$ Sa mise en évidence nécessite des temps de comptage plus longs.

Le pic de ZrO_2 observé pour les dépôts réalisés à 10, 20, 30 et 50 g/l confirme l'incorporation de ZrO_2 dans les revêtements. L'intensité du pic diminue lorsque la concentration en nanoparticules augmente dans le bain d'électrodéposition.

En ce qui concerne la taille des grains de Ni pour les dépôts composites obtenus, calculée de la largeur du pic de diffraction (111), on observe qu'elle est influencée par la concentration de particules (fig. IV.22). Avec l'augmentation de la concentration de ZrO_2 dans le bain de Ni on observe une diminution de la taille des grains de (Ni - Cr) (36,36 nm pour le Ni -Cr; 28,6186nm pour Ni-20g/l ZrO_2 ; 20,46nm pour Ni-30g/l ZrO_2 ; 16,30588 nm pour Ni-50g/l ZrO_2) (tableau IV.19). Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, on observe une tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du ZrO_2 [51,52].

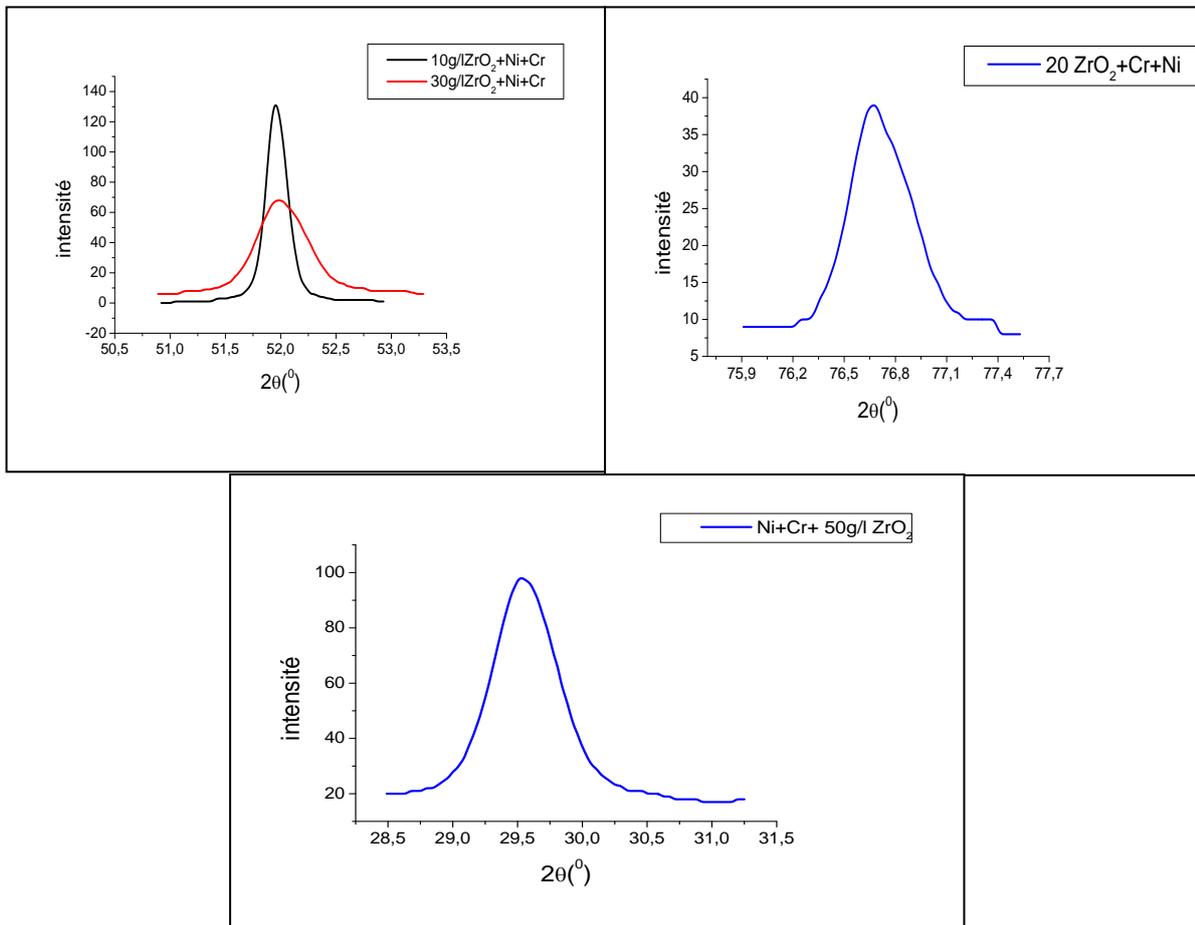


Fig. IV.22. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr- ZrO_2

Tableau IV. 19. Taille des grains de (Ni- Cr –ZrO₂)

Concentration (g/l)	Position (2θ)	FWHM	D (nm)
23,3	44,6848	0,2362	36,36
10	51,94	0,1771	49,9
20	76,76	0,3542	28,6186
30	51,97	0,4320	20,46
50	29,5461	0,5040	16,30588

Calcul du coefficient de texture

Le coefficient de texture offre une information importante sur l'orientation des plans. Le coefficient de texture T_c (hkl) peut être déterminé par la méthode de Harris [28,31].

On constate que les revêtements présentent une réflexion prédominante (220) (20-30g/l) tandis que les nano composites déposés par électrolyse de la concentration plus élevées présentent une croissance préférée le long du plan cristallographique (200).

Le calcul du coefficient de texture relatif (T_c) révèle qu'avec une augmentation de la concentration la valeur de T_c diminue le long du plan cristallographique (220) et augmente le long du plan cristallographique (200) (20-50g/l).

Tableau IV.20. Coefficients de texture (T_c) des dépôts Ni –Cr-ZrO₂.

Concentration (g/l)	$T_c(111)$	$T_c(200)$	$T_c(220)$
0	1,56415725	1,43584275	-
10	0,24787874	1,552708	1,19941326
20	0,38985296	0,68526408	1,92488296
30	0,26339702	1,26268945	1,47391353
50	0,837682	2,162318	-

IV.2.3. 5.2. Morphologie des couches électrodéposées

L'examen de la morphologie des dépôts électrodéposés, obtenus à partir du bain de watts de nickel pour une densité de courant $J = 4 \text{ A/dm}^2$, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. L'observation des différents échantillons a donné les résultats présentés ci-dessous

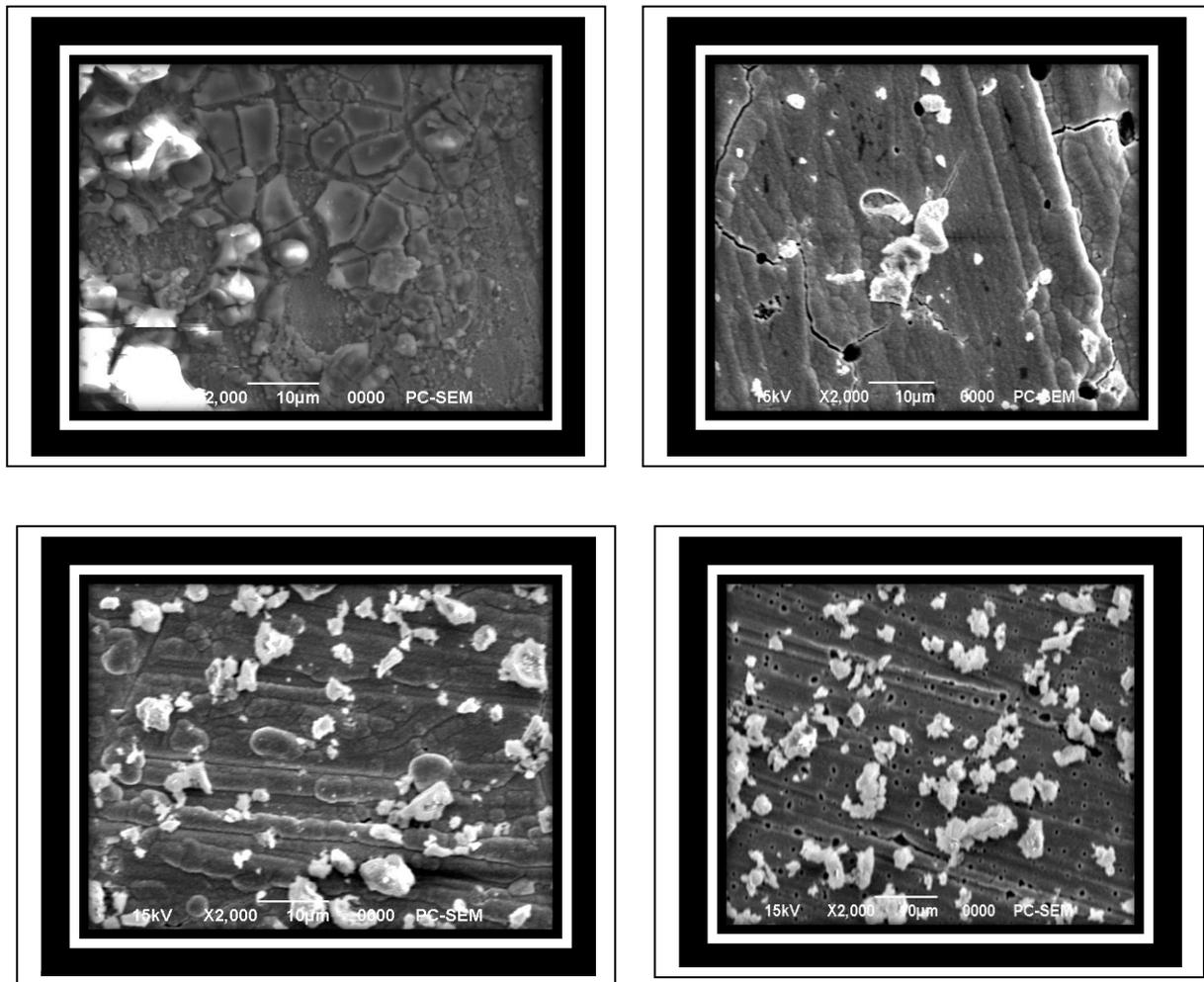


Fig. IV .23. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni- Cr - ZrO₂ (a) 0 g/l ZrO₂, (b) 10g/l ZrO₂, (c) 30g/l ZrO₂, d) 50g/l ZrO₂

La morphologie de la surface des échantillons de Ni-Cr et Ni - Cr-ZrO₂ à été observée par un microscope électronique à balayage de type (JEOL JSM-6390LV).

La Fig. IV.23 (a-b-c d) montre que les particules de ZrO₂ déposées agglomèrent dans la couche composite sous la forme de globes de ZrO₂ blanche avec une taille moyenne supérieure à 46 nm. L'énergie de surface élevée des particules de ZrO₂ et leur tendance à créer des globes agglomérés ont également été rapportées par d'autres chercheurs [53-55].

La morphologie de surface de la matrice de nickel et de la couche composite ne présente pas de changement significatif, bien que les colonnes de cristaux de nickel dans le revêtement

composite présentent un niveau de croissance plus faible puisque les particules dispersées améliorent la nucléation des grains de nickel et retardent la croissance de la colonne.

Conclusion

Des revêtements composites Cr-Ni-ZrO₂ sont préparés par dépôt électrolytique composite. La résistance à la corrosion, la composition et à la morphologie de Cr-Ni-ZrO₂ sont systématiquement caractérisé par RX, potentiostat et la dureté des revêtements Cr-Ni-ZrO₂ à été aussi calculée. Les essais de corrosion électrochimique sont effectués au moyen d'emplacements de Tafel. Les résultats de MEB montrent que Cr-Ni-ZrO₂ sont des revêtements composites ayant une morphologie homogène .Les valeurs de dureté des couches de Cr-Ni-ZrO₂ est supérieure à celle des couches de Cr-Ni. En outre, les valeurs de dureté augmentent. L'analyse des courbes de Tafel démontre que les revêtements Cr-Ni-ZrO₂ ont une meilleure résistance à la corrosion que celle des revêtements Cr-Ni.

IV.2.4. Ni+ZrO₂

IV.2.4.1. masse de revêtement

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

Tableau IV.21. Mesure de la masse de revêtement par la méthode pondérale

Echantillon	masse de revêtement de chaque échantillon				
	$\Delta m(g)$				
	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	Δm_5
Ni pur	0,0605	0,0603	0,0614	0,0602	0,0608
Ni + 10g/l ZrO ₂	0,0618	0,0613	0,0620	0,0609	0,0613
Ni + 20g/l ZrO ₂	0,0629	0,0632	0,0618	0,0633	0,0634
Ni + 30g/l ZrO ₂	0,0642	0,0647	0,0631	0,0637	0,0641
Ni + 50g/l ZrO ₂	0,0665	0,0666	0,0664	0,0590	0,0662

IV.2.4.2. Epaisseur

La Figure IV.22 présente la courbe de variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de synthèse.

Tableau IV.22. Epaisseurs des dépôts de Ni et Ni-ZrO₂.

Echantillon	Épaisseur (µm)
Ni pur	24,541
Ni + 10g/l ZrO ₂	25,068
Ni + 20g/l ZrO ₂	25,514
Ni + 30g/l ZrO ₂	26,041
Ni + 50g/l ZrO ₂	26,974

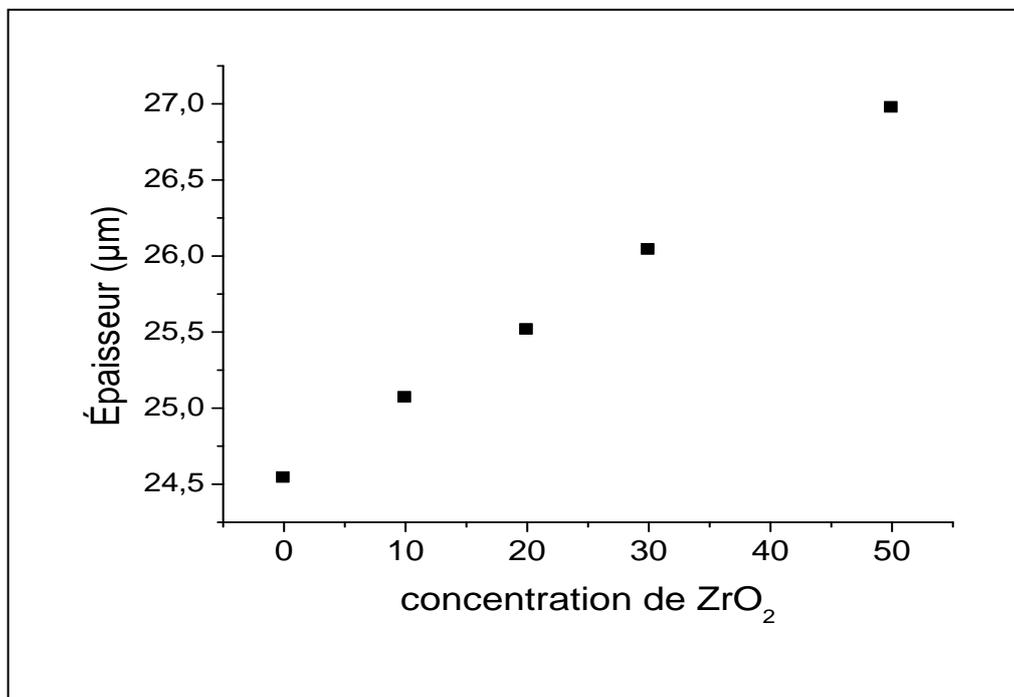


Fig. IV.24. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration de ZrO₂

L'évolution de l'épaisseur des films de Ni-ZrO₂ en fonction de la concentration de ZrO₂ de dépôt a été mesurée par MO et est représentée sur la figure (IV.24). Nous remarquons qu'il y a une variation linéaire entre l'épaisseur du film métallique et la concentration de ZrO₂ de dépôt. Ainsi, nous pouvons remarquer en 0g/l ZrO₂ de dépôt l'épaisseur de la couche de Ni-ZrO₂ est 24,541µm, alors que 50g/l ZrO₂ de dépôt l'épaisseur la couche de Ni n'a pu dépasser

les 26,974µm. Ceci indique que la cinétique de dépôt du Ni-ZrO₂ (50g/l) est rapide que celle du Ni pur.

IV.2.4.3. Microdureté

Les valeurs de la microdureté sont tracées en fonction de la concentration de ZrO₂ dans les graphes qui suivent.

Tableau IV. 23 . Valeurs de la microdureté des différents revêtements électrodéposés

Echantillon	microdureté (HV ₂₀)
Substrat	80
Ni pur	164,4
Ni + 10g/l ZrO ₂	339,233
Ni + 20g/l ZrO ₂	376,866
Ni + 30g/l ZrO ₂	439,9333
Ni + 50g/l ZrO ₂	589,8

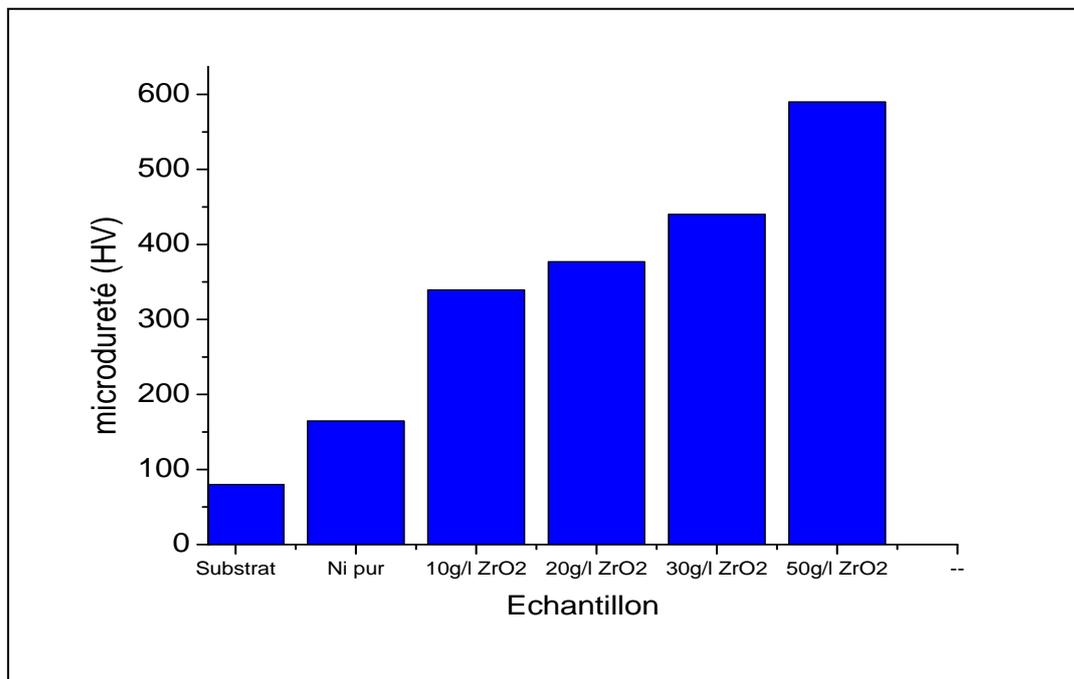


Fig. IV.25. Variation de la microdureté des dépôts composites en fonction de la concentration de ZrO₂.

En examinant les figures exposées ci-dessus, on peut conclure que globalement la microdureté est une fonction croissante de la de concentration de ZrO_2 et ce pour toutes les conditions expérimentales considérées. On peut également remarquer que pour les revêtements dans le bain watts avec ZrO_2 , la microdureté semble atteindre un pallier autour de 589.8 Vickers pour les de la de concentration de ZrO_2 50g/l, semblable à ce qui a été rapporté sur Ni-Si₃N₄ [56], Ni-WC [57].

Les mécanismes d'un tel renforcement sont Le renforcement des particules, le renforcement de la dispersion et le rétablissement des grains [58-60].

IV.2.4.4. Méthode de la masse perdue

Les taux de corrosion exprimés en (g/cm².j) en fonction des concentrations de ZrO_2 (g/l), sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.24. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques examiné par la méthode de la masse perdue

Echantillon	S (cm ²)	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (g.cm ⁻² .j ⁻¹)
Substrat	1,3289	3,0114	3,0069	0,0035	8,7791.10 ⁻⁵
Ni pur	1,3289	1,5748	1,5726	0,0022	5,5.10 ⁻⁵
Ni + 10g/l ZrO ₂	1,3289	1,9031	1,9011	0,0020	2,4.10 ⁻⁵
Ni + 20g/l ZrO ₂	1,3289	1,7201	1,7184	0,0017	2,05.10 ⁻⁵
Ni + 30g/l ZrO ₂	1,3289	1,8457	1,8443	0,0014	1,68.10 ⁻⁵
Ni + 50g/l ZrO ₂	1,3289	1,7129	1,7121	0,0008	9,6.10 ⁻⁶

La figure IV.16 représente des taux de corrosion en fonction de la concentration de ZrO_2 .

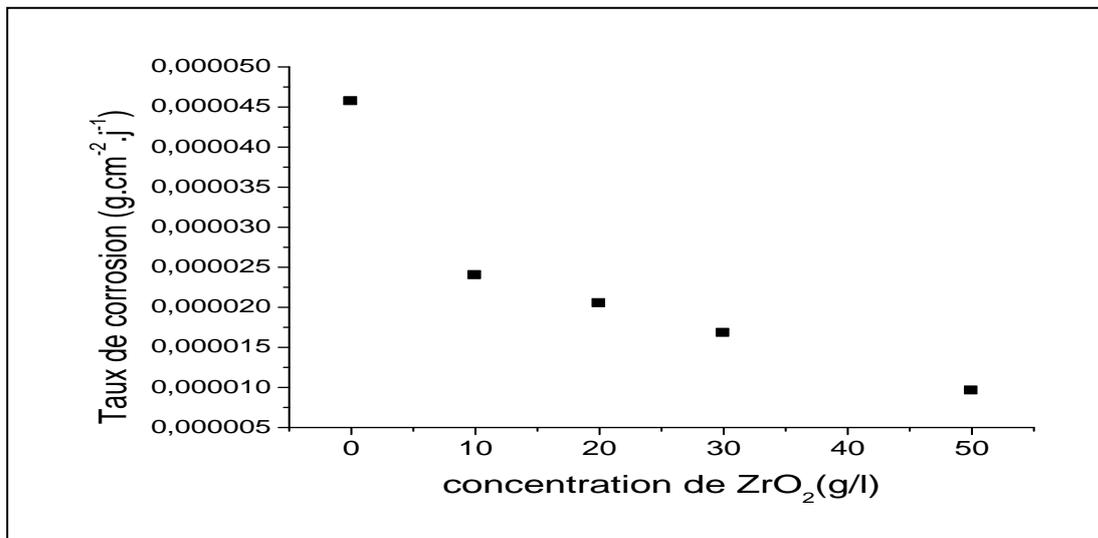


Fig. IV.26. Taux de corrosion en fonction de la concentration d' ZrO_2 , des éprouvettes revêtues dans un bain de WATTS.

Les essais effectués sont illustrés sur la figure IV.26 Nous constatons une décroissance progressive du taux de corrosion en fonction de la concentration de ZrO_2 ajoutée et ce jusqu'à un maximum correspondant à une concentration de 50 g/l de ZrO_2 .

On observe comme dans le cas du bain watts (Ni+Cr), une diminution du taux de corrosion.

Cette décroissance s'explique par la présence des particules de ZrO_2 dans la matrice de nickel, qui remplissent les pores existants dans celle-ci et ce dans l'intervalle [0, 50] g/l.

Cette diminution résultant de l'incorporation des particules de ZrO_2 dans la matrice métallique et qui possède une bonne tenue à la corrosion dans ce milieu (ces particules agissent en effet comme barrière de diffusion entre le milieu corrosif et le substrat).

IV.2.4.5. Polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence de ZrO₂ à différentes concentrations (0-50g/l) en milieu 3,5% NaCl sont présentées sur la figure IV.27, les paramètres cinétiques du processus de corrosion sont présentés dans le tableau IV.25.

Tableau IV.25. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-ZrO₂

Concentration de ZrO ₂	E _{Corr} (mV)	i _{corr} (μA/Cm ²)	R(KΩ.Cm ²)	Taux de corrosion (μm/an)
Cu	-188	9,5402	1,19	111.5
Ni pur	-368,2	0,8068	28,115	9,436
Ni + 10g/l ZrO ₂	-346,8	0,318	77,75	3,719
Ni + 20g/l ZrO ₂	-292	0,2673	113,39	3,126
Ni + 30g/l ZrO ₂	-237,8	0,0928	192,89	1,085
Ni + 50g/l ZrO ₂	-200,8	0,0544	240,3	0,6471

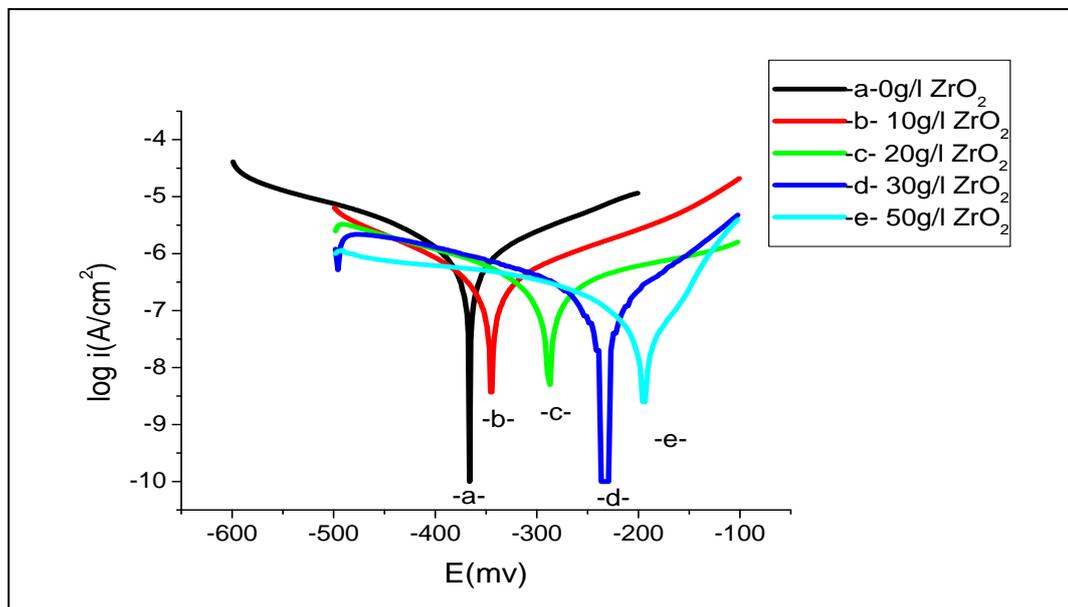


Fig IV.27. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites dans une solution 3,5% NaCl en fonction de ZrO₂.

Nous remarquons que le potentiel de corrosion se déplace légèrement vers des valeurs plus électropositives avec l’ajout de la ZrO₂.

Dans le domaine anodique, l'ajout de la ZrO_2 induit à une diminution du courant partiel anodique (figure IV.27).

Les paramètres électrochimiques déduits des droites de Tafel, sont reportés dans le tableau IV.25.

D'après le tableau suscité, nous remarquons que la densité de courant de corrosion i_{corr} diminue en fonction de la concentration de la ZrO_2 , notamment pour la concentration 10g/l ($0,0544\mu A/cm^2$), à laquelle correspond la vitesse minimale de corrosion de $0,6471\mu m /an$, la résistance de polarisation maximale R_p ($240,3 k\Omega.cm^2$).

Cette amélioration des propriétés anticorrosion pourrait s'expliquer par la surface bloquée provenant des nanoparticules de ZrO_2 ou par la formation d'un meilleur film passif par interaction de la couche d'oxyde de Nickel avec les nanoparticules d'oxyde de Zr.

Ce résultat est en conformité avec les littératures [61-63].

Cependant, Reza Arghavanian [62] affirme que la distribution volumique des particules est un paramètre critique, s'appuyant sur de moins bons résultats avec un revêtement de Ni- ZrO_2 réalisé à 90 g/l, teneur la plus élevée qu'il ait utilisée. Une répartition inhomogène s'accompagnerait d'un comportement moins protecteur d'où l'importance d'obtenir une fine dispersion uniforme des particules [38].

Pour conclure, l'incorporation de particules au sein de la matrice Ni aurait donc une influence modérée sur l'amélioration du comportement à la corrosion, les valeurs de potentiel (et courant) de corrosion n'étant que légèrement modifiées. Les résultats et tendance sont parfois contradictoires.

Le rôle « barrière » des particules ainsi que leur effet induit sur la morphologie du dépôt et sur l'adhérence des produits de corrosion est le plus souvent évoqué dans les publications [64,65].

IV.2.4.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de vérifier les résultats obtenus par la technique de la résistance de polarisation linéaire, la méthode des impédances a été appliquée dans la gamme de fréquence 100 kHz à 100 mHz avec une amplitude de la tension alternative de 10 mV de crête à crête.

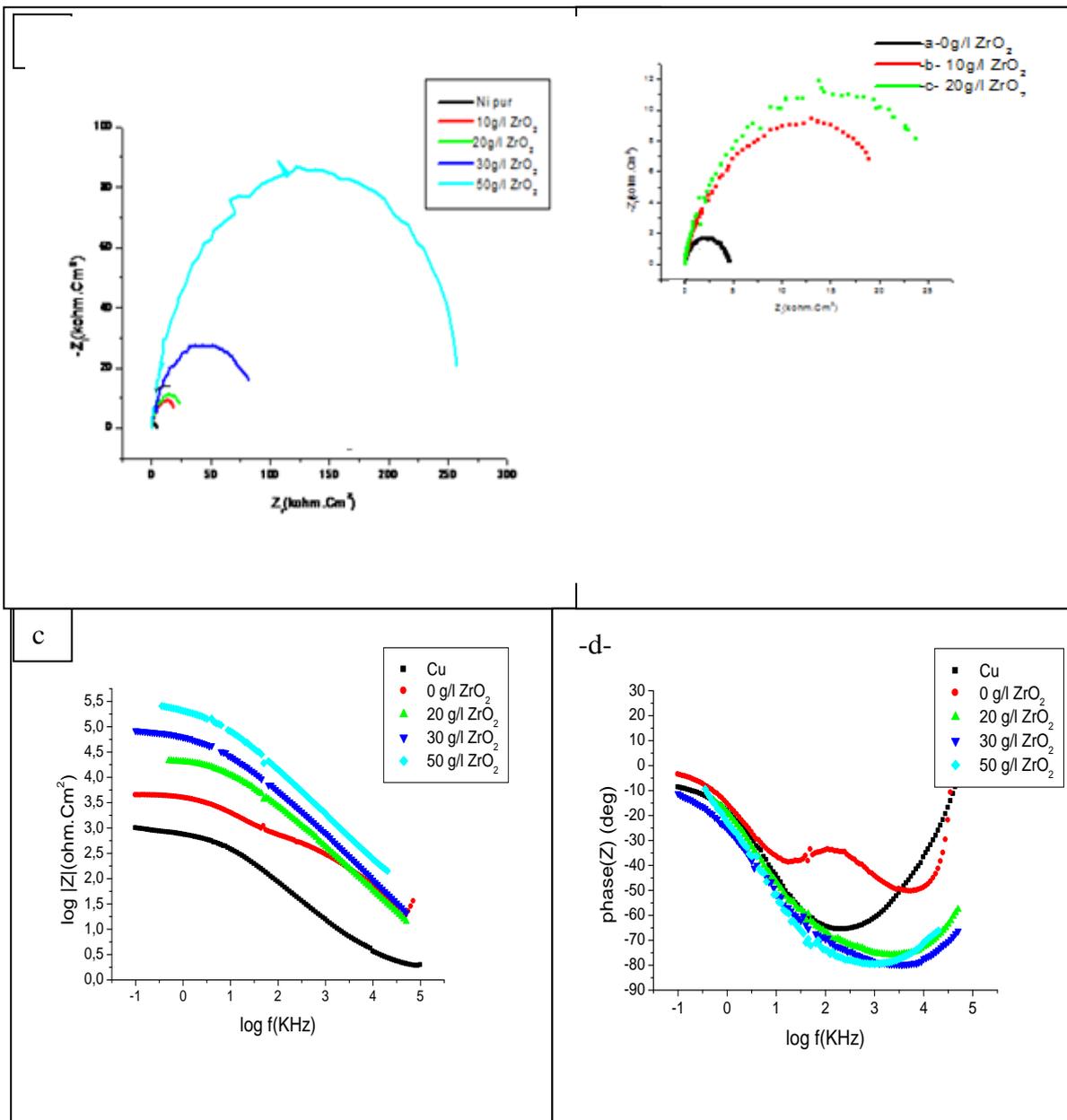


Fig. IV.28. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni-ZrO₂ dans une solution de 3,5% NaCl (a et b) en représentation de Nyquist ((a) Ni-Zr (b) (0-20g/l) Zr) (c et d) en représentation de Bode

Les diagrammes d'impédance sous formes de Nyquist sont présentés sur la figure IV.28.a, pour toutes les concentrations de ZrO_2 , nous avons obtenu une seule boucle capacitive.

Sur le diagramme de Bode (figure IV.28.c), nous remarquons que la résistance de transféré R_t augmente en présence de ZrO_2 .

Sur la figure IV.28.d nous observons l'existence d'une seule constante de temps aux différentes concentrations de la ZrO_2 , ce qui concorde bien avec la représentation de Nyquist.

Afin de simuler le système électrode / solution et d'estimer les caractéristiques de la boucle des diagrammes d'impédance obtenus sur les échantillons , nous avons essayé plusieurs modèles de circuit équivalent avec le logiciel EC-Lab 10.02, seul le modèle présenté dans la figure IV. 29. convient mieux aux données expérimentales.

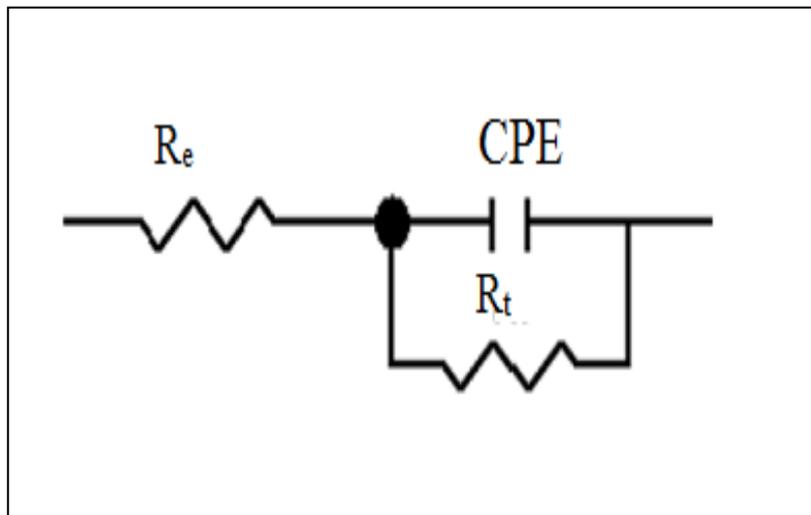


Fig. IV.29. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

Le circuit de la Fig. IV.29 est utilisé. Ici, une résistance parallèle (R_t) et une capacité (Q_d) sont en série avec le circuit principal de Randles [66-68]. Pour des conditions électrochimiques complexes où la surface n'est pas homogène, la capacité double couche est remplacée par le terme Q qui est appelé l'élément à phase constante [68-70]. L'impédance est alors donnée par l'équation (IV.4).

Les paramètres électrochimiques déduits de la technique des impédances électrochimiques (SIE) sont présentés dans le tableau IV.26.

Tableau IV.26. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni pur et Ni-ZrO₂

Concentration de ZrO ₂ (g/l)	R _s (Ω.cm ²)	R _t (kΩ.cm ²)	C _d (μF/cm ²)	Q (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .S ⁿ)	n	χ ²
Cu	2	0,984	28,804	/	/	/
0	9.51	4,6305	10,031	/	/	/
10	2.258	18,687	2,77	6,47.10 ⁻⁶	0,8152	0,001242
20	8	20,635	1,929	3,489. 10 ⁻⁶	0,817	0,0007709
30	9	81,566	0,976	1,743.10 ⁻⁶	0,8408	0,002046
50	58	252,16	0,225	4,919. 10 ⁻⁶	0,8649	0,0006271

Le tableau IV.26 montre que la présence de la ZrO₂ augmente la résistance de transfert de charge R_t notamment pour la concentration 50g/l (252,162 kOhm.cm²) ce qui signifie une réduction du taux de corrosion.

Augmentation la résistance de transfert de charge en raison des propriétés isolantes du nano- ZrO₂ en bloquant les sites de transfert de charge et en améliorant probablement les propriétés passives de la couche d'oxyde de Nickel

- Les valeurs de la C_d diminuent en présence de ZrO₂ à différentes concentrations, la capacité de la double couche est dans la gamme de 2,77– 0,225μF.
- Cela signifie qu'un seul phénomène s'est passé à l'interface matériau/milieu qui est le phénomène de transfert de charge.
- L'augmentation du coefficient n avec la concentration de ZrO₂ reflète la diminution de l'hétérogénéité de la surface.
- Une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les courbes observées, mais également par le biais des valeurs du facteur d'erreur χ², incluses pour chaque ajustement entre 2,046.10⁻³ et 0,6271.10⁻³
- Ce résultat est en conformité avec la littérature [63].

IV.2.4.7. Examen de surface

IV.2.4.7.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de ces échantillons sont donnés figure IV.30 et le tableau IV.27.

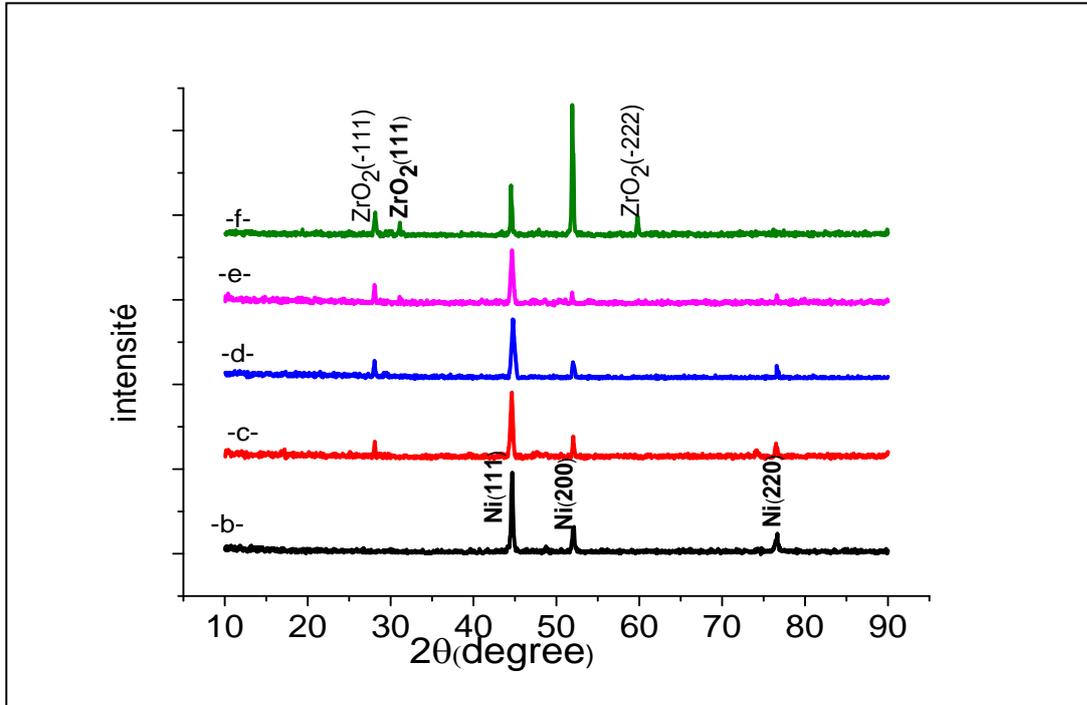


Fig. IV.30. Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni et Ni- ZrO₂ en fonction de la concentration. b) Ni pur (c)10g/l ZrO₂, (d) 20g/l ZrO₂ (e) 30g/l ZrO₂, (f) 50g/l.

Tableau IV.27. Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni pur et Ni- ZrO₂ en fonction de la concentration

	Position (2θ)	intensité	Distance(Å)	Int. Rel %
Ni pur	44,6506	96,56	2,02950	100,00
	52,0870	42	1,75591	33,14
	76,6398	20,15	1,24231	18,80
Ni+ 10g/l ZrO ₂	28,09	21,00	3,01952	26,5822
	44,6319	79,00	2,03031	100,00
	52,03	27,00	1,75723	34,177
	76,51	19	1,24231	24,0506
Ni+ 20g/l ZrO ₂	28,09	25,00	3,00854	35,71
	44,7403	70,00	2,07865	100
	52,03	19,00	1,80225	27,14
	76,3135	15,00	1,27533	21,4285
Ni+ 30g/l ZrO ₂	28,09	24,05	3,02009	36,923
	31,0925	10	2,48862	15,384
	44,6534	65,19	2,08580	100
	51,9170	15,65	1,80673	24,0769
	76,626	12,62	1,27785	19,4153
Ni+ 50g/l ZrO ₂	28,09	29,30	3,03631	18,589
	31,124	17	2,88670	10,897
	44, 528	61	2,74248	39,1025
	51,91	156	2,28766	100
	59,8	24,80	2,19224	15,8974

Dans tous les diffractogrammes, la structure est bien cristalline et elle est CFC. La cristallisation est parfaite : les pics sont très bien résolus.

Le dépôt de nickel pur montre les orientations préférentielles des pics (111), (200) et (220).

On peut aussi remarquer pour le dépôt avec 10g/l ZrO₂, une diminution des intensités des pics qui est due probablement à une structure compacte par rapport aux autres dépôts. Le taux d'incorporation de ZrO₂ est légèrement marqué par les pics (-111), (111) et (-222). Aucun changement observé dans le cas des dépôts avec 20 et 30 g/l ZrO₂. Ceci n'indique pas une saturation car le taux d'incorporation des particules solides dans la matrice métallique

augmente avec l'augmentation de la quantité des particules solides ajoutée comme montre la microanalyse [71,72]. (Voir page 126)

Pour ceux de la concentration 50g/l, figure IV.30.f, une orientation préférentielle selon la direction (200) est observée, mais les pics (111) et (200) sont également présents.

En ce qui concerne la taille des grains de Ni pour les dépôts composites obtenus, calculée de la largeur du pic de diffraction (111), on observe qu'elle est influencée par la concentration de particules. Avec l'augmentation de la concentration de ZrO₂ dans le bain de Ni on observe une diminution de la taille des grains de Ni (58,8 nm pour le Ni pur, 41,53 nm pour Ni-10g/l ZrO₂, 36,36 nm pour Ni-20g/l ZrO₂, 29,8 nm pour Ni-30g/l ZrO₂, 25,55 nm pour Ni-50g/l ZrO₂) tableau IV.28. Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, on observe une tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du ZrO₂. Ceci est en bon accord avec la littérature [51,52].

A l'aide des diffractogrammes, nous avons évalué le degré de texture pour chaque dépôt grâce à l'indice de texture T_c calculé suivant la méthode décrite dans le chapitre III. Les résultats obtenus avec ce type de méthode sont répertoriés dans le tableau IV .29 pour les différents dépôts.

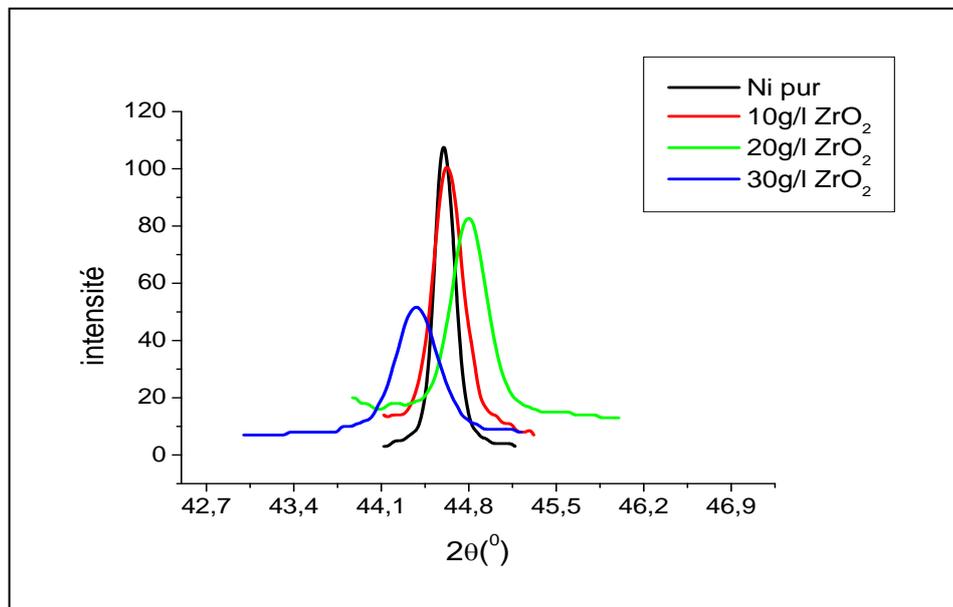


Fig. IV.31. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni -ZrO₂

Tableau IV.28. Tailles de grains déterminées avec la formule de Scherrer (à partir de la largeur à mi-hauteur) (Ni- ZrO₂)

Concentration (g/l)	Position (2θ)	FWHM	D (nm)
0	44,6728	0,1476	58,8
10	44,6319	0,2362	41,53
20	44,5403	0,2771	30,97
30	44,3834	0,3542	26,698
50	51,9129	0,4320	22,772

Tableau IV.29. Coefficients de texture (T_C) des depots Ni ZrO₂.

Concentration (g/l)	T _C (111)	T _C (200)	T _C (220)
0	1,0222	0,994	0,9830
10	1,04423554	0,94841304	1,00735142
20	1,30619656	0,70206886	0,99173459
30	1,35498758	0,66326706	0,98174536
50	0,44634877	2,55365123	-

Cette analyse nous a permis d’identifier trois familles de texture pour les dépôts élaborés en courant continu. Les alliages Ni- ZrO₂ élaborés à 10 g/l de ZrO₂ ne montrent pas de texture cristallographique marquée et seront classés dans la catégorie non texturée (NT), même si des analyses complémentaires sont nécessaires pour confirmer l’absence de texture.

- Pour des alliages avec une orientation préférentielle selon la direction <111>, (20 et 30 g/l de ZrO₂) l’indice de texture T_C {111} présentent des valeurs supérieures à 1 et les autres indices sont inférieurs à 1.

- Pour des alliages avec une orientation préférentielle selon la direction <200>, (50g/l de ZrO₂) l’indice de texture T_C {200} est supérieures à 2 et les autres indices sont inférieurs à 1.

IV.2.4.7.2. Morphologie des couches électrodéposées

Après électrodéposition, les échantillons sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure IV.32 montre des micrographies des dépôts Ni-10g/l ZrO₂, Ni-20g/l ZrO₂, Ni-30g/l ZrO₂ et Ni-50g/l ZrO₂. Le premier cliché montre une surface constituée de cristaux très fins, par contre le deuxième et le troisième cliché présentent des cristaux plus ou moins arrondis dont la taille moyenne varie de 22,77nm à 36,36 nm avec deux phases différentes. L’ajout de ZrO₂ à une concentration plus élevée entraine la formation de petits grains. Ces résultats ainsi obtenus sont en accord avec ceux déjà trouvés par DRX.

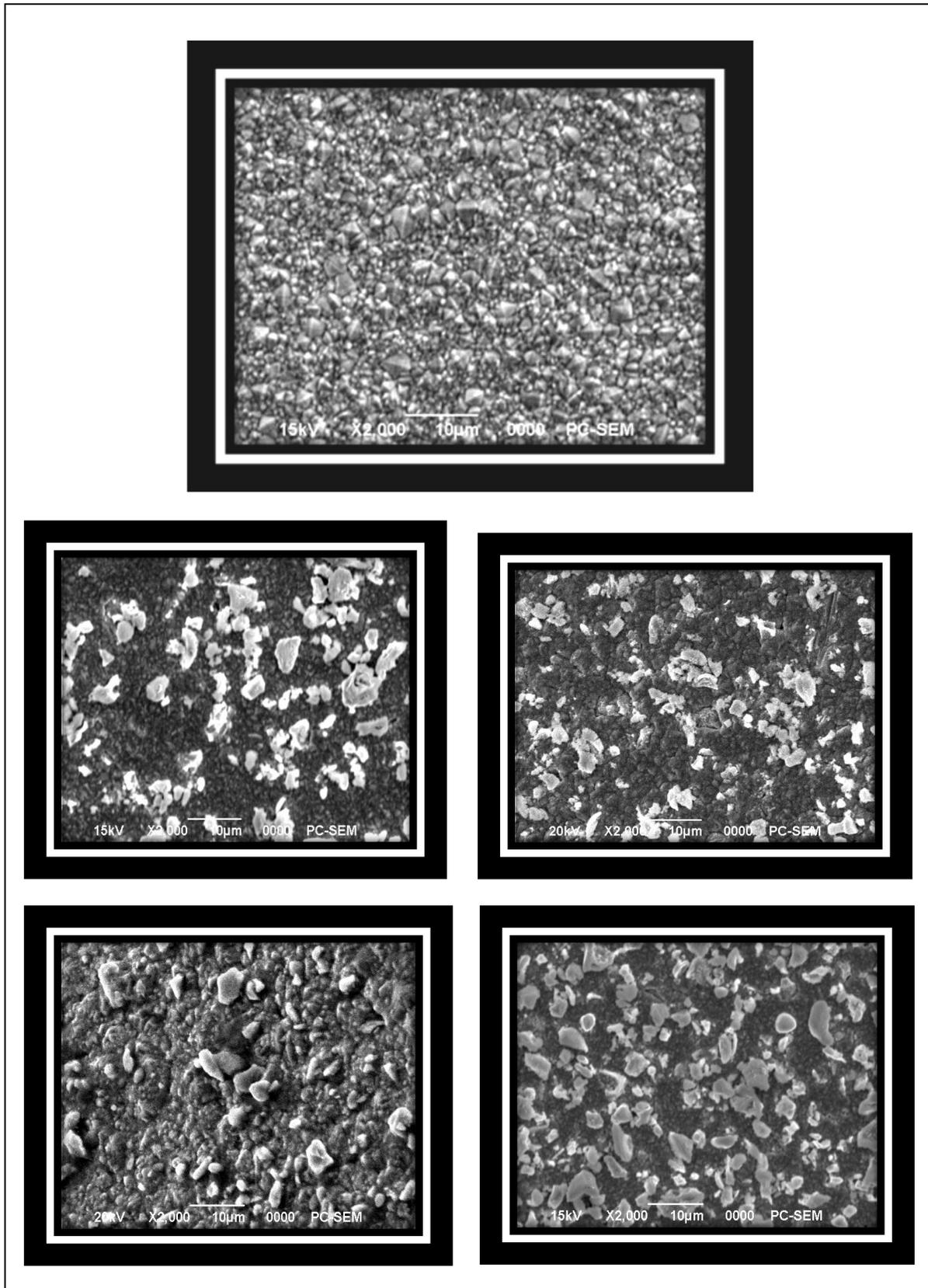


Fig. IV.32. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-ZrO₂ (a) Ni pur (b) 10g/l ZrO₂, (c) 20g/l ZrO₂, (d) 30g/l ZrO₂ et (e) 50g/l ZrO₂

IV.2.4.7.3. Analyses par l'EDS

La microanalyse élémentaire par EDS des éléments métalliques constituant les dépôts élaborés a été effectuée à l'aide d'un spectromètre couplé au microscope électronique à balayage.

La microanalyse est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt.

La figure IV.33 montre les spectres EDS obtenus des trois échantillons 100% Ni, 85,4% Ni –6,4% Zr et 68,7% Ni –6,12% Zr

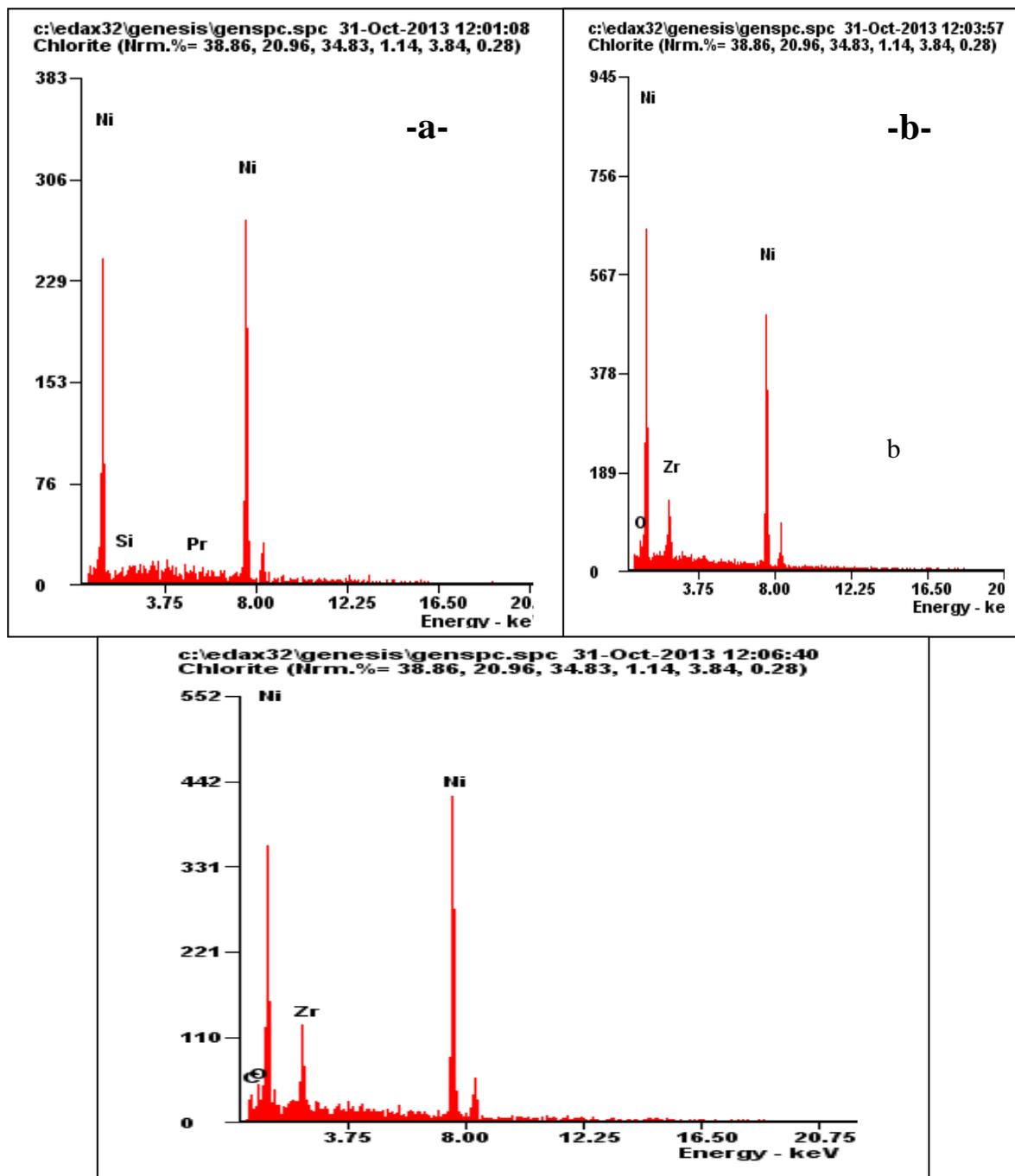


Fig. IV.33. Microanalyse des différents dépôts Ni (a) Ni pur (b) Ni+10g/l ZrO₂, (c) Ni+20g/l ZrO₂.

Le tableau IV.30 regroupe les pourcentages massiques des éléments Zr, Ni et l’oxygène dans les dépôts.

Tableau IV.30. Résultat de la microanalyse des différents dépôts Ni pur, Ni- ZrO₂

	% (Elément)	% (Elément)	% (Elément)	% (Atomique)	% (Atomique)	% (Atomique)
Dépôt	Ni	Zr	O	Ni	Zr	O
Ni pur	97,80	/	/	98,43	/	/
Ni +10 g/l ZrO ₂	87,52	10,20	02,29	85,40	6,4	08,19
Ni + 20 g/l ZrO ₂	82,12	11,37	1,42	68,70	06,12	4,36

L’examen des valeurs du tableau, relatives à l’échantillon 85,4% Ni –6,4% Zr montre que les résultats d’analyse du Ni et du Zr sont proches de la composition nominale de l’échantillon (85,4% Ni –6,4% Zr), alors que ceux de l’échantillon 82% Ni -11% Zr montrent une teneur en Ni 8 fois supérieure que celle du Zr et ce malgré la composition molaire de 240g/l en Ni⁺² et 20g/l Zr. Ce résultat peut s’expliquer par les résultats de polarisation (Figure IV .33.) où le pic anodique de dissolution de Zr augmente (quantité de dépôt importante) et celui de Ni diminue (quantité faible) lorsque la concentration de Zr augmente.

Il montre que la quantité de Zircone dans la surface revêtue augmente avec l’augmentation de la concentration de Zircone dans le bain.

La quantité d’oxygène analysée dans les trois échantillons peut provenir de l’oxygène de l’air absorbée ou de l’oxygène sous forme de ZrO₂ [73].

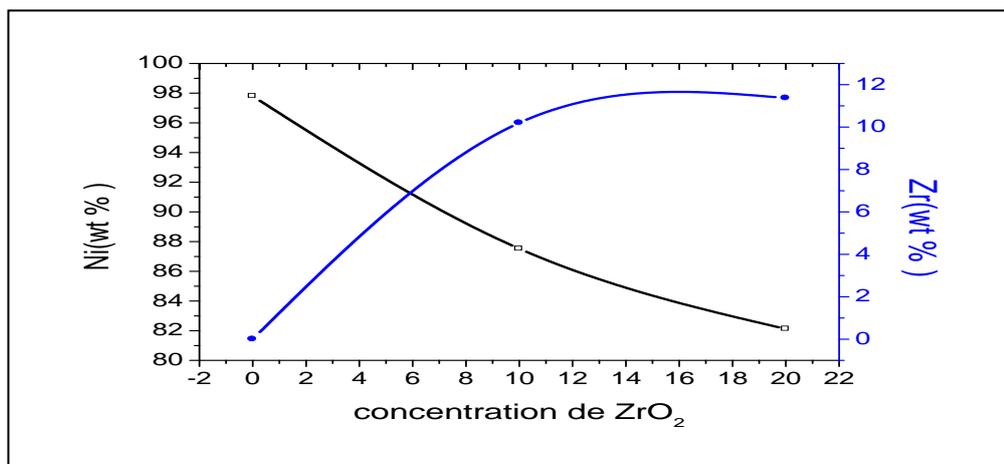


Fig. IV. 34. Effet de la concentration de ZrO₂ dans le bain wt.% de Zr et Ni en dépôt à une densité de courant de 4 A / dm² ; pH= 4,4 ; T=44 °C.

Conclusion

Les particules solides de ZrO_2 utilisées sont de faible granulométrie, la solution est soumise à l'agitation pendant (48-72) heures pour assurer une bonne dispersion des particules solides. L'optimisation des conditions d'élaboration nous a permis d'obtenir les meilleurs dépôts à une densité de courant $J = 4 \text{ A/dm}^2$, une durée de 60 min, un pH 4,4 et température allant de 44 C° .

Le test de qualité du dépôt (choc thermique) effectué pour tous les dépôts électrodéposés nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

Le test de la microdureté, sur les différents revêtements électrodéposés, a montré que ces derniers possèdent une bonne dureté, qui augmente avec l'addition de particules solides dispersées dans la matrice métallique, cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement et qui a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques des dépôts .

Les essais de corrosion réalisés pour les différents dépôts électrodéposés dans le milieu agressif (3,5% NaCl) et à la température ambiante pendant une durée de 30 jours, par la technique de la masse perdue ont montré que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de ZrO_2 , de plus, un autre test de corrosion accélérée dans le même milieu agressif montre que, le taux de corrosion de l'électrode de cuivre est élevée par rapport à celle des dépôts de Nickel électrodéposés .

L'incorporation des particules solides de ZrO_2 dans la matrice métallique diminue encore le taux de corrosion.

La diffraction des rayons X montre que, la structure est bien cristalline et elle est CFC pour le dépôt (Ni - ZrO_2) et que l'augmentation de la concentration de ZrO_2 diminue les intensités des pics de Nickel et fait apparaître les pics de ZrO_2 .

IV.2.5. Ni WATTS, Ni- Cr -Cr₂O₃

IV.2.5.1. Microdureté

Les mesures de la propriété de la microdureté des différentes couches de nickel pur et Ni-Cr - Cr₂O₃.

Tableau IV.31. Valeurs de la microdureté des différents revêtements électrodéposés

Echantillon	microdureté (HV) ₂₀
Substrat	80
Ni pur	164,4
Ni + Cr	491,25
Ni + Cr+5g/l Cr ₂ O ₃	486,75
Ni + Cr+10g/l Cr ₂ O ₃	603,2
Ni + Cr+15g/l Cr ₂ O ₃	638
Ni + Cr+20g/l Cr ₂ O ₃	751,65
Ni + Cr+30g/l Cr ₂ O ₃	834,45
Ni + Cr+50g/l Cr ₂ O ₃ .	936,30

Courbes de la microdureté en fonction de la concentration des particules solides.

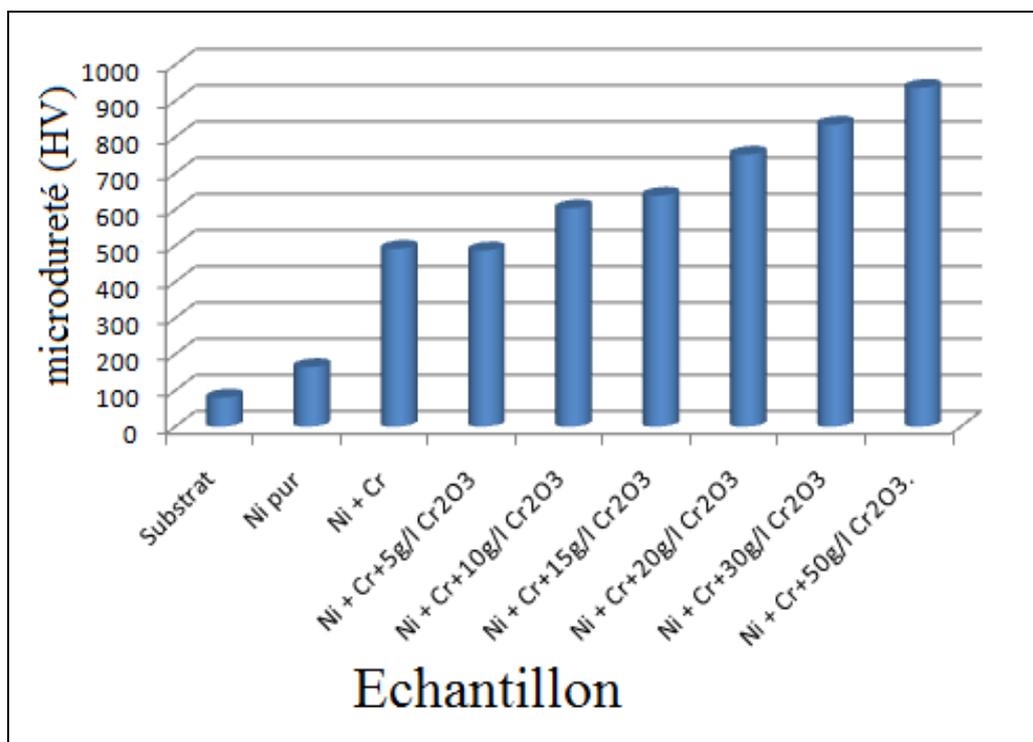


Fig. IV.35. Variation de la microdureté des dépôts composites électrodéposés en fonction de la concentration de Cr₂O₃

En augmentant la quantité de Cr₂O₃ les nanoparticules dans la couche, la microdureté à augmenté de 491,25 HV pour la couche(le revêtement) Ni -Cr à 936,30 HV pour Ni-Cr-50 g/l Cr₂O₃ (figure IV. 35). Les mécanismes d'un tel renforcement sont Le renforcement des particules, le renforcement de la dispersion et le rétablissement des grains.

Le complément (L'addition) des nanoparticules de Cr₂O₃ augmenteraient leur déposition et augmentent le nombre (numéro) de sites nucléation dans la matrice.

IV.2.5.2. Méthode de masse perde

Les taux de corrosion exprimés en (g/cm².j) en fonction des concentrations de Cr₂O₃ (g/l), sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.32. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques

Echantillon	S(cm ²)	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (g.cm ⁻² .j ⁻¹)
Substrat	1,3289	3,0114	3,0069	0,0035	8,7791.10 ⁻⁵
Ni + Cr	1,3289	1,6152	1,6148	0,0004	1,0.10 ⁻⁵
Ni + Cr+5g/l Cr ₂ O ₃	1,7455	2,0717	2,0710	0,0007	6,0. 10 ⁻⁶
Ni + Cr+10g/l Cr ₂ O ₃	1,7455	2,4145	2,4139	0,0006	5,4. 10 ⁻⁶
Ni + Cr+15g/l Cr ₂ O ₃	1,7455	0,7942	0,7937	0,0005	4,5. 10 ⁻⁶
Ni + Cr+20g/l Cr ₂ O ₃	1,7455	2,2236	2,2232	0,0004	3,6. 10 ⁻⁶
Ni + Cr+30g/l Cr ₂ O ₃	1,7455	1,7458	1,7455	0,0003	2,6. 10 ⁻⁶
Ni +Cr+50g/l Cr ₂ O ₃	1,7455	1,3299	1,3298	0,0001	0,9. 10 ⁻⁶

La figure IV.36 représente des taux de corrosion en fonction de la concentration de Cr₂O₃

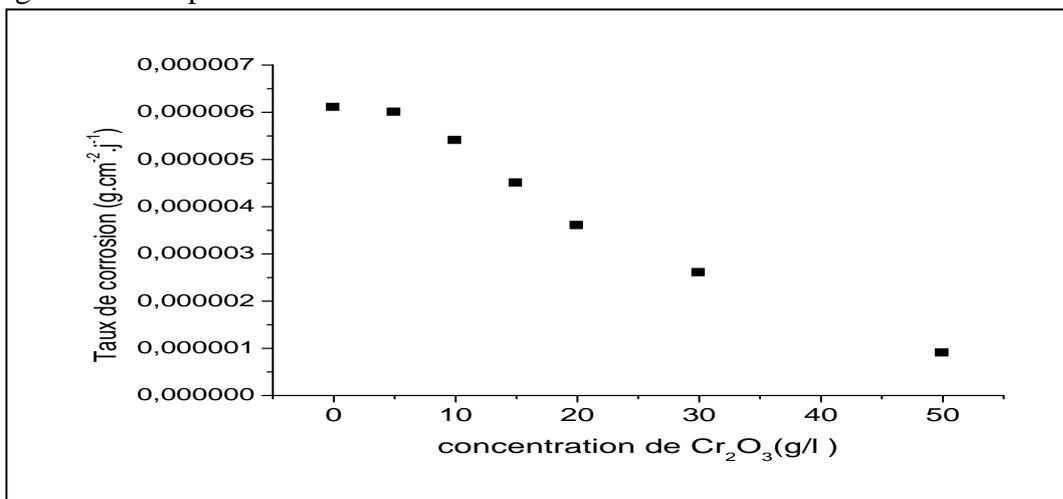


Fig. IV.36.Taux de corrosion en fonction de la concentration de Cr₂O₃.

Le test de corrosion par la méthode de la masse perdue examiné dans le milieu agressif (3,5% NaCl) et à température ambiante pour le dépôt électrolytique du nickel à partir du bain choisi, montre que la vitesse de corrosion est très faible et que ces dépôts possèdent une bonne tenue à la corrosion.

Quant aux cas des dépôts composites, il apparaît une diminution importante de la vitesse de corrosion, résultante de l'augmentation de la quantité des particules solides ajoutées et par conséquent de l'incorporation de ces dernières dans la matrice métallique, car ces particules solides agissent en effet comme barrière de diffusion entre le milieu corrosif et le substrat. Ces couches résistent donc très bien aux phénomènes de corrosion et possèdent une bonne tenue à la corrosion dans le milieu agressif considéré par rapport au dépôt de nickel pur.

IV.2.5.3. Polarisation

Les courbes de polarisation tracées dans l'intervalle de potentiel (- 500 mV,-100mV). (Fig. IV.37) ont permis d'obtenir, les paramètres cinétiques du processus de corrosion présentés dans le tableau IV.33

Tableau IV.33. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-Cr –Cr₂O₃

Paramètre Echantillon	E _{Corr} (mV)	i _{corr} (µA/Cm ²)	R _p (KΩ.Cm ²)	Taux de corrosion (µm/an)
Cu	-188	9,5402	1,19	111,5
Ni + Cr	-274,8	0,14568	168,35	1,704
Ni + Cr +5g/l Cr ₂ O ₃	-275,1	0,14037	119,28	1,641
Ni + Cr +10g/l Cr ₂ O ₃	-301,8	0,10546	177,12	1,233
Ni + Cr +15g/l Cr ₂ O ₃	-317,9	0,09582	229,82	1,12
Ni + Cr +20g/l Cr ₂ O ₃	-335,6	0,08929	270,74	1,044
Ni + Cr +30g/l Cr ₂ O ₃	-381,9	0,08216	285,63	0,961
Ni + Cr +50g/l Cr ₂ O ₃	-399, 3	0,07362	284,83	0,7362

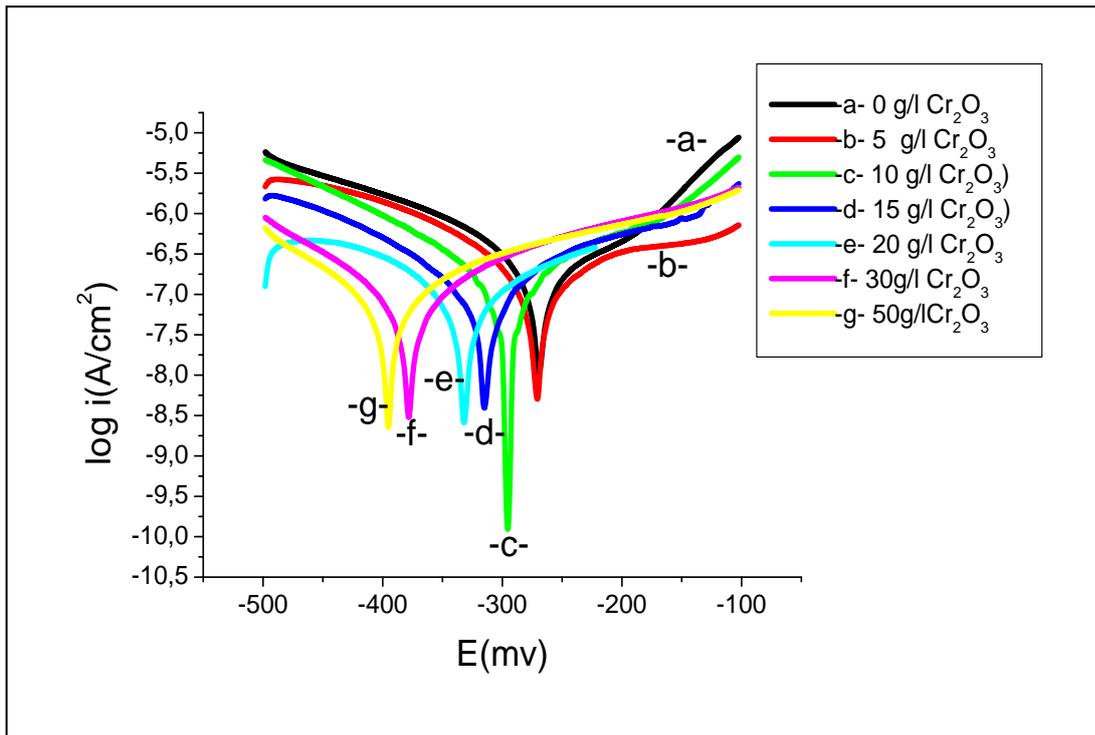


Fig. IV.37. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites dans une solution 3,5% NaCl en fonction de Cr₂O₃.

La figure IV.37 montre les courbes de polarisation potentiodynamique de Ni pur et Ni-Cr₂O₃ nanocomposite des couches (revêtements), avec le contenu différent de Cr₂O₃ des nanoparticules, à 3,5 % NaCl. Les caractéristiques de corrosion comme le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}) sont présentés dans le tableau IV.33.

On pourrait voir qu'en augmentant la quantité Cr₂O₃ les nanoparticules dans le bain de placage, le potentiel de corrosion des couches (revêtements) change à une valeur plus négative. Les couches (revêtements) avec le nombre plus haut de Cr₂O₃ des nanoparticules ont la meilleure résistance à la corrosion comparée avec les quantités inférieures.

Les données révèlent clairement l'amélioration de la protection contre la corrosion par l'incorporation des nanoparticules Cr₂O₃. La résistance de polarisation (R_p) accru avec l'augmentation de nanoparticules de Cr₂O₃.

Évidemment, les nanoparticules de Cr₂O₃ jouent un rôle majeur dans l'amélioration de la protection contre la corrosion par deux mécanismes.

Premièrement, ceux-ci des nanoparticules de Cr₂O₃ agissent comme des barrières physiques inertes à l'initiation (au commencement) et au développement de défauts, modifiant la microstructure de la couche de Ni- Cr₂O₃ et améliorant par conséquent la résistance à la corrosion de la couche (du revêtement).

Deuxièmement, la dispersion des nanoparticules de Cr_2O_3 dans la couche de Ni- Cr_2O_3 aboutissent à la formation de beaucoup de corrosion de micro cellules dans lesquelles les nanoparticules de Cr_2O_3 agissent comme la cathode et le Ni comme l'anode (le potentiel standard de Cr_2O_3 est plus positif que celui de Ni).

IV.2.5.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de mieux comprendre le comportement à l'interface des échantillons, l'étude de l'impédance électrochimique a été réalisée pour différents dépôts dans une solution de 3,5% NaCl. Les spectres d'impédance sont donnés par la figure IV.38 en représentation de Nyquist.

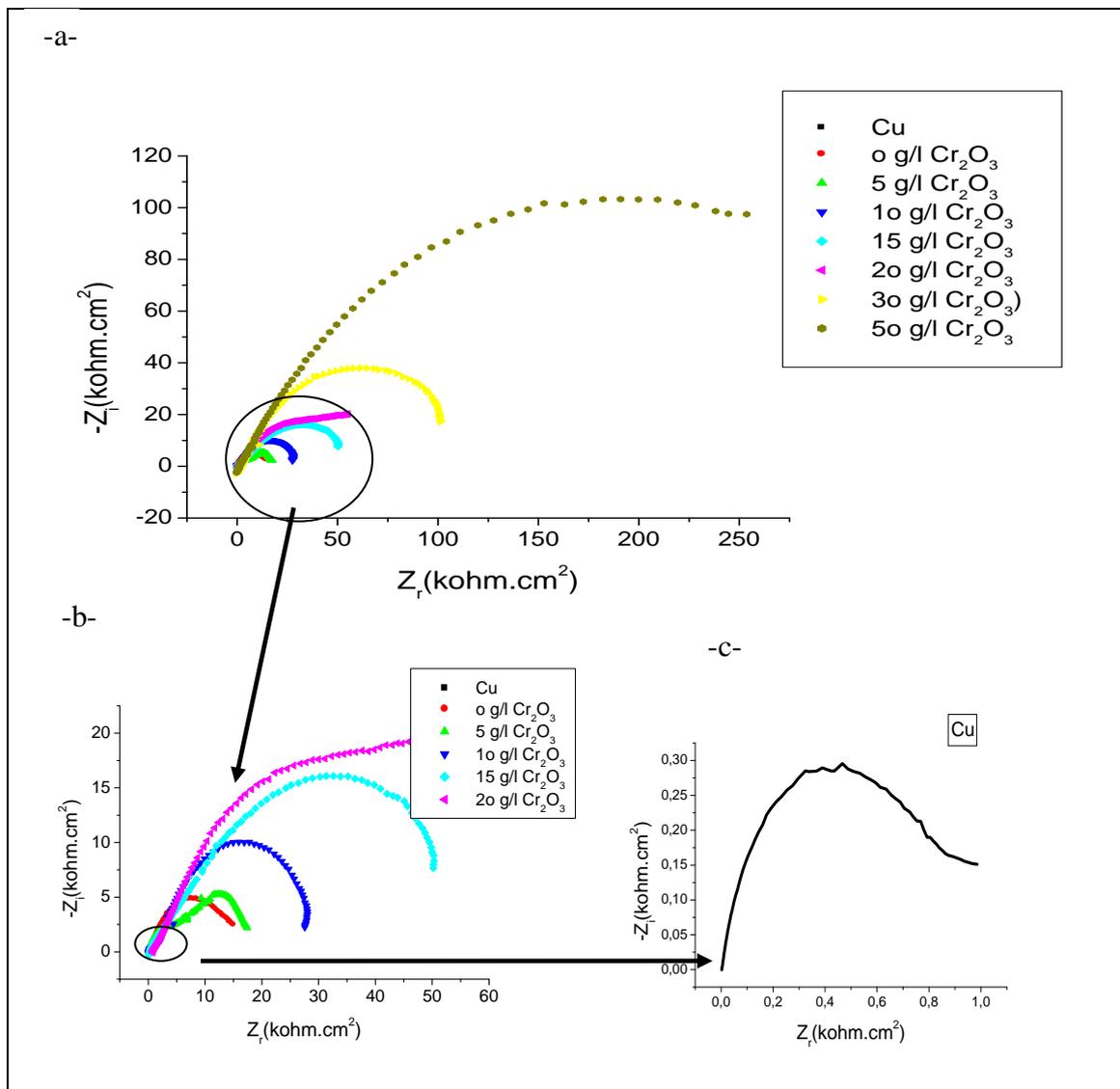


Fig. IV.38. Diagrammes d'impédance du Ni pur et Ni+Cr+Cr₂O₃ dans une solution de 3,5% NaCl en représentation de Nyquist (a -Ni+Cr+ Cr₂O₃) ; (b-(0-20g/l)) et (c-(Cu)).

Des études SIE ont été réalisées sur tous les revêtements passivés. SIE est une méthode polyvalente pour identifier les mécanismes de corrosion et la cinétique, qui ne sont pas habituellement observables par des mesures de potentiel de circuit ouvert et les études potentiodynamiques. Un tracé de Nyquist est un tracé semi-circulaire entre l'impédance électrochimique dans les axes réel et imaginaire et les données expérimentales peuvent être expliquées au moyen de circuits électriques simples comme le montre la Fig. IV.39. La résistance à la corrosion d'un revêtement peut être expliquée par deux circuits différents, c'est-à-dire un circuit de Randles simple tel que représenté sur la Fig. IV. 39 (b) où la résistance à la solution (R_e) est en série avec la capacité double couche (C_d ou Q_d), qui est à son tour parallèle à une résistance de transfert de charge (R_t).

Pour les revêtements présentant deux constantes de temps, le circuit de la Fig. IV. 39. (a) est utilisé, ici, une résistance parallèle ($R_2(R_f)$) et une capacité ($Q_2(Q_f)$) sont en série avec le circuit principal de Randles [66-68]. Pour des conditions électrochimiques complexes où la surface n'est pas homogène, la capacité double couche est remplacée par le terme Q qui est appelé l'élément à phase constante [68-70]. L'impédance est alors donnée par l'équation (IV.4).

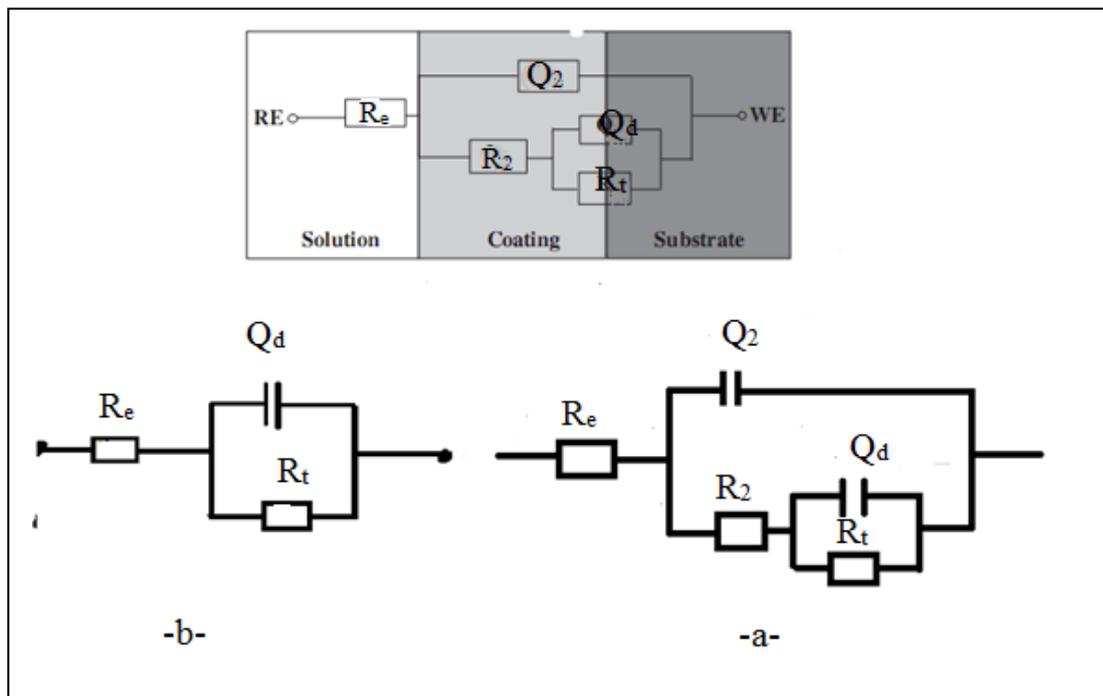


Fig. IV.39. Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interface métal/ solution

Le tableau IV.34 regroupe les valeurs des paramètres du circuit électrique équivalent électrode/électrolyte calculé à partir de la simulation du système.

Tableau IV. 34. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 0.6 M NaCl, pour le Ni pur et Ni- Cr₂O₃+ Cr

Concentration de Cr ₂ O ₃ (g/l)	R _s (Ω.cm ²)	R _t (kΩ.cm ²)	C _d (μF/cm ²)	Q(Ω ⁻¹ .cm ⁻² .S ⁿ)	n	χ ²
Cu	2	0,984	28,804	/	/	/
0	3	14,977	0,6155	4,02524.10 ⁻⁶	0,5993	2,658. 10 ⁻³
5	96	17,402	0,8199	5,77137.10 ⁻⁶	0,5408	1,53.10 ⁻³
10	36	27,524	0,2059	1,70463.10 ⁻⁶	0,5914	14,03.10 ⁻³
15	91	50,112	0,1779	1,06635.10 ⁻⁶	0,6206	13,33.10 ⁻³
20	756	54,86	0,1463	0,849509.10 ⁻⁶	0,6361	13,4.10 ⁻³
30	91,395	101,1636	0,09994	0,458522.10 ⁻⁶	0,6684	10,91.10 ⁻³
50	173	253,534	0,012813	0,372615.10 ⁻⁶	0,6885	9,299.10 ⁻³

Les résultats du système Ni-Cr₂O₃ (0-20g/l) peut être interprétés comme suit :

Les valeurs des différents paramètres du circuit électrique après modélisation, la résistance du film et celle du transfert de charges augmentent en fonction de la concentration de Cr₂O₃, et la capacité du film C_f calculé à partir du CPE, et celle de la double couche C_d diminue. Les valeurs de la C_d sont comprises entre 0,81199 et 0,1463μF cm⁻².

Dans les résultats du système Ni-Cr₂O₃ (30-50g/l), on observe une augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge R_t, pendant que la capacité de la double couche C_d diminue par rapport au dépôt de Ni – Cr₂O₃ ce qui peut être expliqué par la diminution de la surface active en contact direct avec le milieu corrosif, comme résultat de l'incorporation des particules.

Les variations des valeurs de la résistance R_t et capacité de la double couche C_d, suggèrent un développement de la couche de produits corrosion qui se forme pendant les temps longs de mesure et qui augmente la résistance à la corrosion.

Les résultats d'impédance sont en concordance avec les résultats extraits des courbes de polarisation, les meilleures valeurs étant observées dans le cas des dépôts composites Ni-Cr₂O₃, pour la concentration de 50g/l Cr₂O₃ et la plus faible capacité du double couche (0,012831 μF/cm²).

L'augmentation du coefficient n avec la concentration de Cr_2O_3 reflète la diminution de l'hétérogénéité de la surface.

Une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les spectres observés, mais également par le biais des valeurs du facteur d'erreur χ^2 , incluses pour chaque ajustement entre $14,03 \cdot 10^{-3}$ et $1,53 \cdot 10^{-3}$

L'incorporation des particules de Cr_2O_3 détermine la croissance de la résistance anticorrosive des dépôts de Ni.

IV.2.5.5. Examen de surface

IV.2.5.5.1. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de la poudre de nanoparticules confirme la structure cristalline de type fluorite de Cr_2O_3 où tous les pics de diffraction caractéristiques de Cr_2O_3 sont observés (figure IV.40 et tableaux IV.35).

Tableaux IV. 35. Liste des paramètres des pics du Cr_2O_3

Pos. [$^{\circ}$ Th.]	intensité [cts]	distance [Å]	Rel. Int. [%]
24,8683	122,00	3,58046	75,31
33,9632	162,00	2,63961	100,00
36,5451	141,00	2,45883	87,04
40,1641	10,00	2,24524	6,17
41,8393	44,00	2,15913	27,16
44,5550	9,00	2,03364	5,56
50,7118	36,00	1,80025	22,22
55,1597	107,00	1,66515	66,05
58,7755	14,00	1,57104	8,64
63,8327	30,00	1,45823	18,52
65,4209	52,00	1,42662	32,10
73,2484	24,00	1,29230	14,81
77,2060	9,00	1,23563	5,56
79,4653	4,00	1,20609	2,47
84,6470	4,00	1,14499	2,47
86,9348	6,00	1,11972	3,70

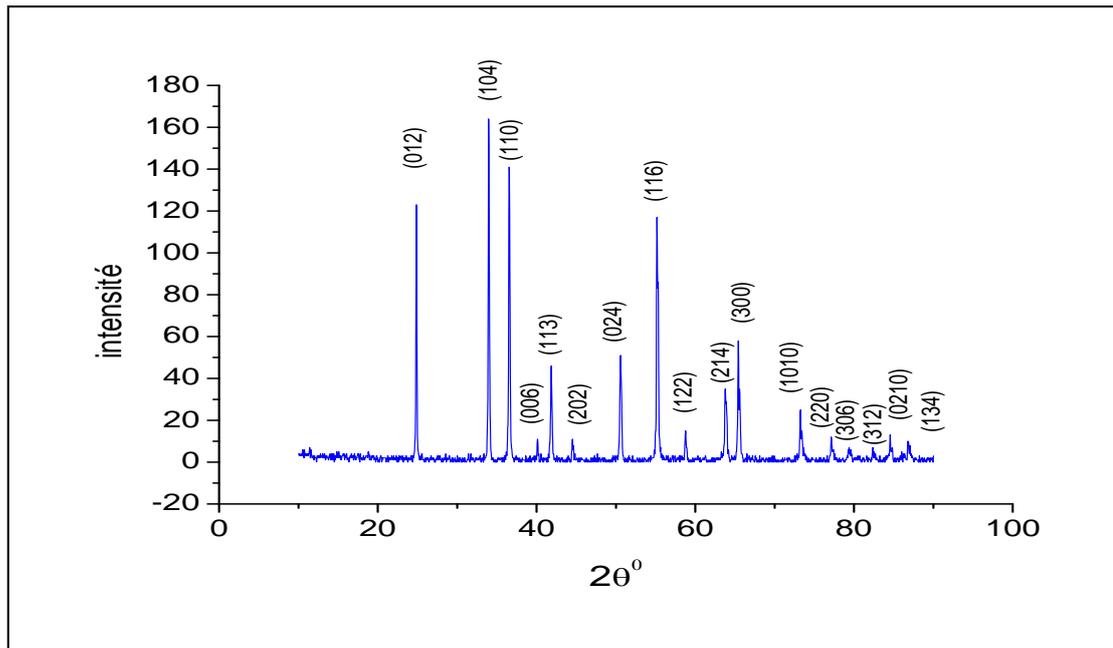


Fig. IV.40. Diffractogramme des rayons X de la nan poudre de Cr₂O₃.

Le pic principal associé au plan (104) et localisé a environ 33.9632° permet d’accéder au paramètre de la maille de Cr₂O₃ (a=b= 4,954Å et c=13,66Å) cohérent avec la fiche JCPDS (00-038-1479).

Ce pic sera ultérieurement utilisé comme preuve de la présence de Cr₂O₃ pour les revêtements fortement chargés.

Un calcul de la taille moyenne de grain D par la formule de Scherrer peut également être réalisé à partir du diffractogramme et de la largeur à mi-hauteur du pic principal (qui est de 0,1476°)

La mesure a été réalisée sur le pic (104) après correction de la largeur expérimentale

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (IV.7)$$

Avec D (dimension apparente du domaine de diffraction cohérent mesurée dans la direction perpendiculaire au plan considéré) ; β largeur à mi-hauteur (en rad) ; λ la longueur d’onde du faisceau incident (1,541Å) et θ l’angle de diffraction (en rad.).

La taille des particules estimée grâce à cette méthode est de 56,28346nm.

Afin de confirmer l’incorporation de Cr₂O₃ et étudier l’influence des nanoparticules sur la microstructure des dépôts, nous avons également mené une étude par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus pour des dépôts réalisés avec différentes concentrations en particules dans le bain sont présentés en Figure IV.41. Ils font apparaitre les principaux pics associés à la maille cubique du Ni – Cr₂O₃. Les inserts permettent de visualiser le pic associé

au plan (104) de la Cr_2O_3 , localisé à environ $\theta=33,9632$.Sa mise en évidence nécessite des temps de comptage plus longs.

Le pic de Cr_2O_3 observé pour les dépôts réalisés à 5, 10, 15, 20, 30 et 50 g/l confirme l'incorporation de Cr_2O_3 dans les revêtements. L'intensité du pic(104) augmente lorsque la concentration en nanoparticules augmente dans le bain d'électrodéposition.

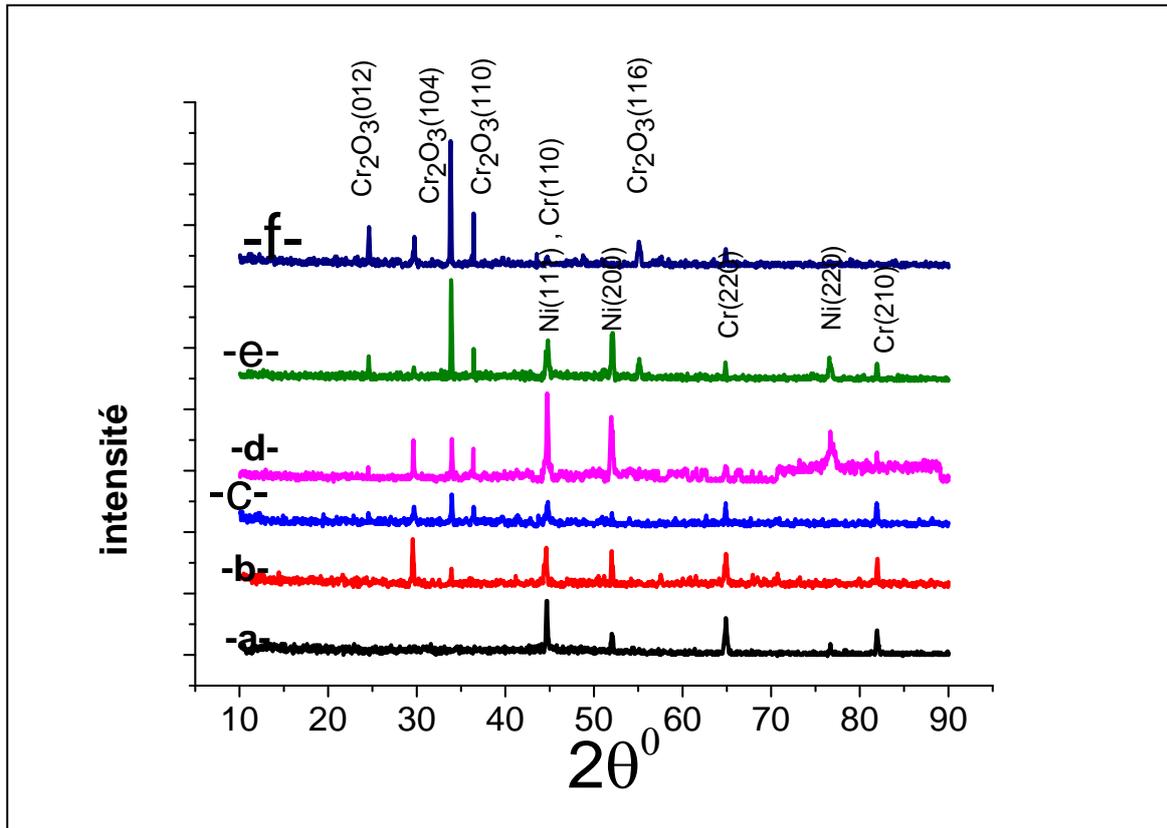


Fig. IV.41. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr- Cr_2O_3 (a)Ni+ 23,3ml/l de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (b)5g/l Cr_2O_3 , (c) 10g/l Cr_2O_3 (e) 20g/l Cr_2O_3 , (d) 30g/l Cr_2O_3 ,(g)50g/l Cr_2O_3

Tableau IV.36. Liste de paramètres des pics du dépôt Ni-Cr-Cr₂O₃

	Position (2θ)	Intensité (cts)	Distance(Å)	Int. Rel %
Ni+ 23.3ml/l Cr	44,6867	41,43	2,02950	100,00
	51,9418	17,00	1,75591	41,03
	64,8871	30,38	1,4372	73,33
	82,0300	22,67	1,1735	54,71
5g/l	29,74	39	3,02009	90,62
	44,62	32	2,02950	100,00
	52,00	29	1,75591	90,62
	64,9	27	1,4372	84,37
	82,03	23	1,1735	71,87
10g/l	29,74	16	3,02009	61,54
	33	26	2,639611	100,00
	36,43	16	2,45883	61,54
	44,62	20	2,02950	76,92
	52	11	1,75591	4,23
	64,9	19	1,4372	73,07
	82	19	1,1735	73,07
20	24,58	12	3,58046	17,58
	29,74	34	3,02009	47,23
	33	35	2,639611	49,03
	36,43	27	2,45883	38,30
	44,62	72	2,02950	100,00
	52	53	1,75591	73,83
	76,69	41	1,24231	57,95
	82,03	24	1,1735	34,04
30	24,58	20	3,58046	25,16
	29,74	11	3,02009	13,92
	33	82	2,639611	100,00
	36,43	26	2,45883	32,04
	44,62	33	2,02950	40,73
	52	39	1,75591	47,76
	55,06	18	1,6651	19,25
	64,9	15	1,43720	17,95

	76,69	19	1,24231	24,17
	82,03	14	1,1735	17,35
50	24,58	33	3,58046	32,04
	29,74	25	3,02009	24,27
	33	103	2,639611	100,00
	36,43	44	2,45883	42,71
	55,06	21	1,6651	20,24
	64,9	15	1,43720	15,24

La figure IV.41 présente l'effet de l'incorporation de Cr_2O_3 , engendré par une augmentation du rapport $[\text{Cr}/\text{Ni}]$ dans le bain d'électrodéposition, sur les diffractogrammes. Le premier diagramme présenté dans cette figure correspond au dépôt de nickel- Chrome élaboré avec un bain sans Cr_2O_3 , pour lequel le pic (111) est le plus intense. Ensuite, nous observons que l'intensité du pic (104) devient maximale pour les dépôts à 30 et 50g/l de Cr_2O_3 . Ceci peut suggérer une orientation préférentielle des cristallites dans la direction $\langle 104 \rangle$ pour ces dépôts.

A partir de 20g/l de Cr_2O_3 l'intensité du pic (111) devient de nouveau maximale, ce qui est accompagné par le déplacement et l'élargissement de ce pic jusqu'à 50g/l de Cr_2O_3 , en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [74].

En ce qui concerne la taille des grains de Ni pour les dépôts composites obtenus, calculée de la largeur du pic de diffraction (111), on observe qu'elle est influence par la concentration de particules (figIV.42). Avec l'augmentation de la concentration de Cr_2O_3 dans le bain de Ni on observe une diminution de la taille des grains de Ni +Cr 23,33ml/l (36,36nm pour le Ni pur, 49,91 nm pour Ni-5g/l Cr_2O_3 ; 46,91nm pour Ni-10g/l Cr_2O_3 ; 36,3 nm pour Ni-20g/l Cr_2O_3 , 31,2 nm pour Ni-30g/l Cr_2O_3 et 19,25 nm pour Ni-50g/l Cr_2O_3) (tableau IV.37). Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, on observe une tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du Cr_2O_3 .

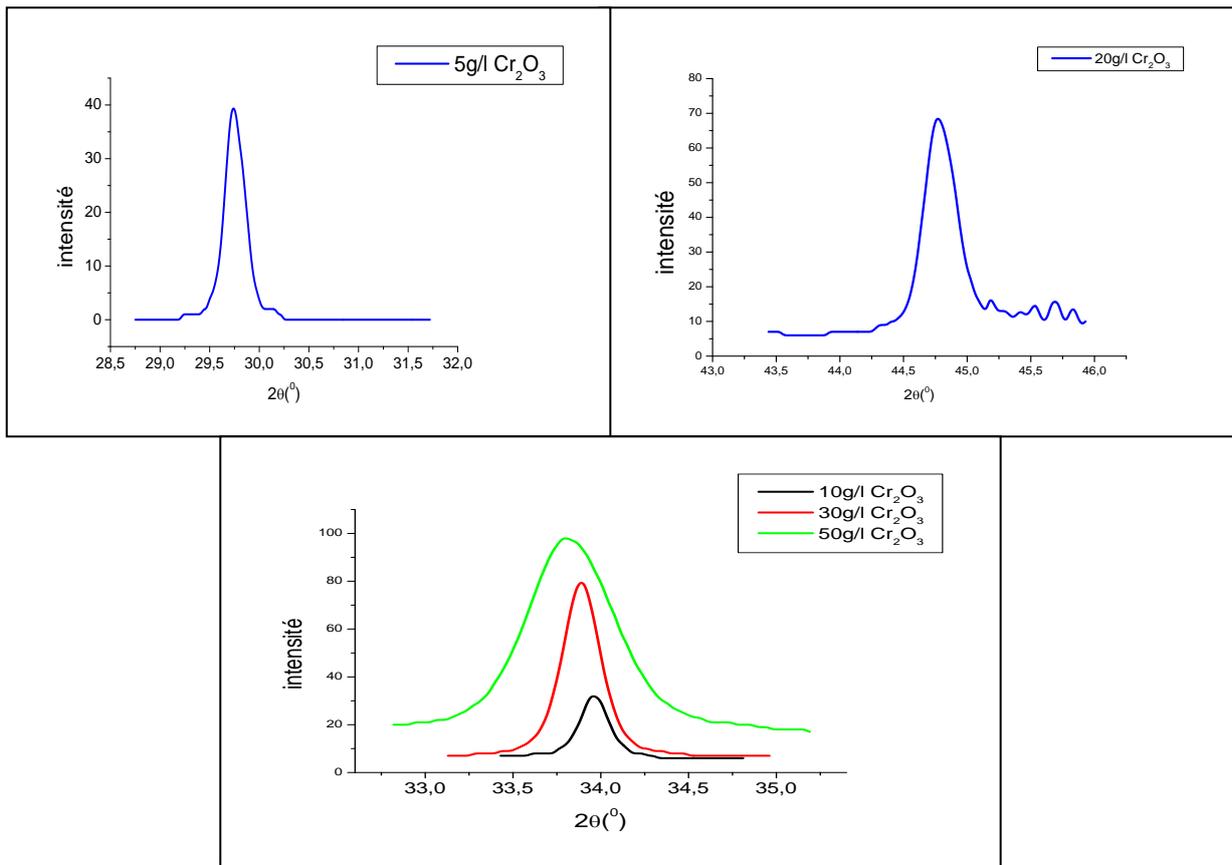


Fig.IV.42. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni –Cr-Cr₂O₃

Tableau IV.37 Taille des grains de (Ni- Cr-Cr₂O₃)

Concentration (g/l)	Position (2θ)	FWHM	D (nm)
0	44,6848	0,2362	36,36
5	29,79	0,1771	49,91
10	33,97	0,1771	46,91
20	44,71	0,2362	36,3
30	33,88	0,2657	31,2
50	33,81	0,4320	19,25

Cette analyse nous a permis d’identifier deux familles de texture pour les dépôts élaborés en courant continu :

- Pour des alliages avec une orientation préférentielle selon la direction <220>, (20 et 30 g/l de Cr₂O₃) l’indice de texture T_C {220} présentent des valeurs supérieures à 1 et les autres indices sont inférieurs à 1.
- Pour des alliages avec une orientation préférentielle selon la direction <200>, (5 g/l de Cr₂O₃) l’indice de texture T_C {200} est proche de 2.

Tableau IV.38 Coefficients de texture (T_c) des dépôts Ni-Cr- Cr_2O_3 .

Concentration (g/l)	$T_c(111)$	$T_c(200)$	$T_c(220)$
0	1,56415725	1,43584275	-
5	0,99094772	2,00905228	-
10	1,34503511	1,65496489	-
20	0,56915748	0,93727772	1,4935648
30	0,47640605	0,9595645	1,56402945

Conclusion

Les particules solides de Cr_2O_3 utilisées sont de faible granulométrie, la solution est soumise à l'agitation pendant (48-72) heures pour assurer une bonne dispersion des particules solides. L'optimisation des conditions d'élaboration nous a permis d'obtenir les meilleurs dépôts à une densité de courant $J = 4 \text{ A/dm}^2$, un pH 3,5 et température allant de 35 C° .

Le test de la qualité du dépôt (choc thermique) effectué pour tous les dépôts électrodéposés nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

Le test de la microdureté, sur les différents revêtements électrodéposés, a montré que ces derniers possèdent une bonne dureté, qui augmente avec l'addition de particules solides dispersées dans la matrice métallique, cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement et qui a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques des dépôts. La meilleure microdureté est de $702,23 \text{ Hv}_{20}$ pour une concentration de 50 g/l .

Les essais de corrosion réalisés pour les différents dépôts électrodéposés dans le milieu agressif (3,5% NaCl) et à la température ambiante pendant une durée de 30 jours, par la technique de la masse perdue ont montré que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de Cr_2O_3 . Les meilleures valeurs étant observées dans le cas des dépôts composites Ni- Cr_2O_3 , pour la concentration de 50 g/l Cr_2O_3 , de plus, un autre test de corrosion accélérée dans le même milieu agressif montre que, le taux de corrosion de l'électrode de cuivre est élevé par rapport à celle des dépôts de Nickel-Chrome électrodéposés.

L'incorporation des particules solides de Cr_2O_3 dans la matrice métallique diminue encore le taux de corrosion.

La diffraction des rayons X montre que, la structure est bien cristalline et elle est CFC pour le dépôt (Ni - Cr- Cr_2O_3) et que l'augmentation de la concentration de Cr_2O_3 diminue les intensités des pics de Nickel et fait apparaître les pics de Cr_2O_3 .

IV.2.6. Ni WATTS, Ni-Cr₂O₃

IV.2.6.1. la masse de revêtement

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

Tableau IV.39. Mesure de la masse de revêtement.

Echantillon	masse de revêtement de chaque échantillon				
	$\Delta m(g)$				
	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	Δm_5
Ni pur	0,0775	0,0773	0,0774	0,0773	0,0778
Ni + 5g/l Cr ₂ O ₃	0,0618	0,0613	0,0620	0,0609	0,0613
Ni + 10g/l Cr ₂ O ₃	0,0878	0,0632	0,0618	0,0633	0,0634
Ni + 15g/l Cr ₂ O ₃	0,0642	0,0647	0,0631	0,0637	0,0641
Ni + 20g/l Cr ₂ O ₃	0,0661	0,0696	0,0665	0,0658	0,0654
Ni + 30g/l Cr ₂ O ₃	0,0665	0,0666	0,0664	0,0659	0,0662
Ni + 50g/l Cr ₂ O ₃	0,0613	0,0668	0,0671	0,0669	0,0670

IV.2.6.2. Epaisseur

Les valeurs d'épaisseurs mesurées par microscopie optique des différentes couches électrodéposées sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.40. Epaisseurs des dépôts de Ni pur et Ni- Cr₂O₃

Echantillon	Épaisseur (μm)
Ni pur	24,44
Ni +5/l Cr ₂ O ₃	25,07
Ni + 10g/l Cr ₂ O ₃	35,61
Ni +15/l Cr ₂ O ₃	36,04
Ni + 20g/l Cr ₂ O ₃	40,81
Ni +30g/l Cr ₂ O ₃	56,97
Ni + 50g/l Cr ₂ O ₃	54,86

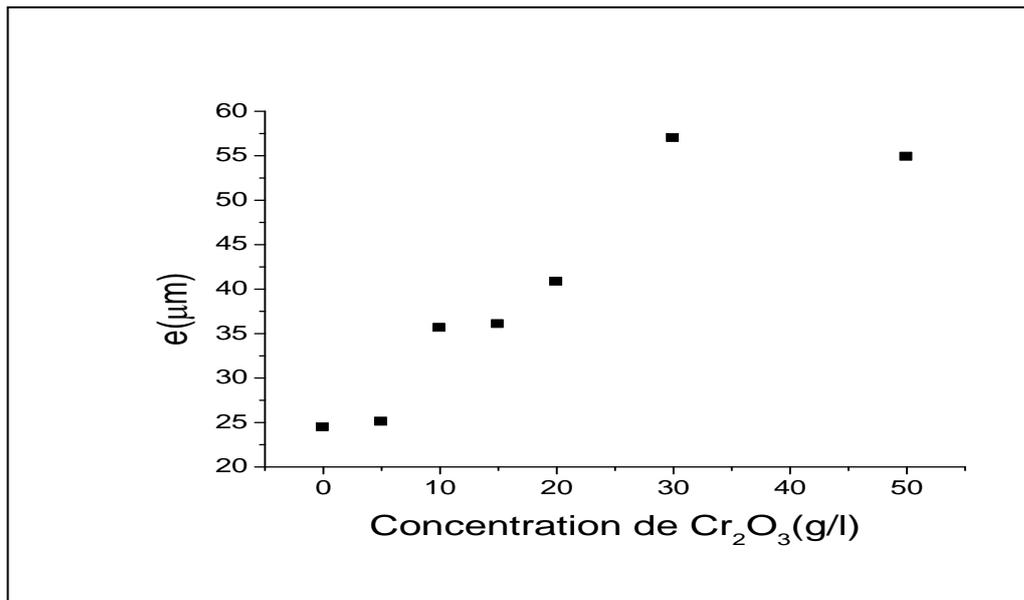


Fig. IV.43. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration de Cr₂O₃

La figure(IV.43) montre que, l'épaisseur du dépôt augmente avec l'augmentation de la concentration du Cr₂O₃. Cela est du essentiellement à l'augmentation de la concentration du Cr₂O₃ dans notre bain qui provoque une augmentation des particules incorporées dans la matrice métallique. Au delà de 30g/l, l'épaisseur a tendance à diminuer ce qui peut être expliqué par la saturation de la solution.

IV.2.6.3. Microdurete

Les valeurs de la microdureté des différents dépôts composites Ni- Cr₂O₃ sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.41. Valeurs de la microdureté des différents revêtements électrodéposés

Echantillon	microdureté (HV ₂₀)
Substrat	80
Ni pur	164,4
Ni + 5g/l Cr ₂ O ₃	264,25
Ni + 10g/l Cr ₂ O ₃	395
Ni + 15g/l Cr ₂ O ₃	421,4
Ni + 20g/l Cr ₂ O ₃	475,8
Ni + 30g/l Cr ₂ O ₃	502,0666
Ni + 50g/l Cr ₂ O ₃	674,066

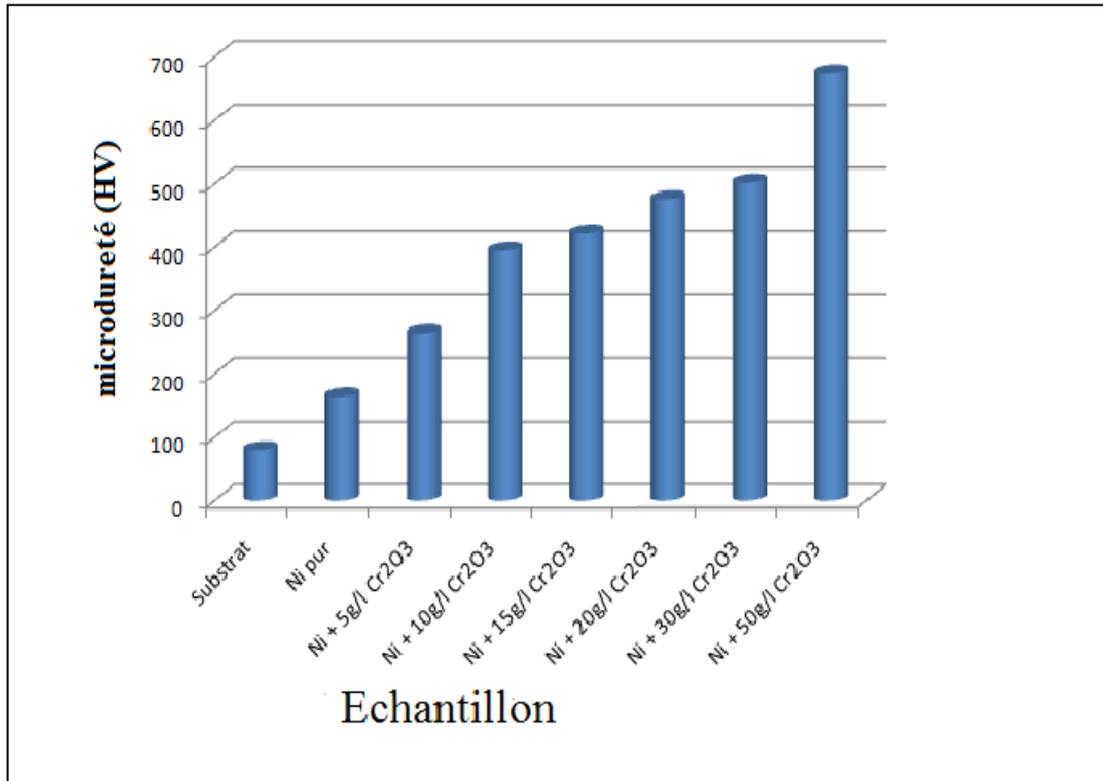


Fig. IV.44. Variation de la microdureté des dépôts composites électrodéposés en fonction de la concentration de Cr₂O₃

Les propriétés du revêtement composite sont généralement liées à la présence de particules solides dans les couches déposées. La relation entre l'incorporation de Cr₂O₃ dans la couche déposée et la dureté est démontrée dans le tableau VI.41. Les résultats révèlent que les valeurs de dureté typiques pour le cuivre et le nickel pur sont respectivement de 80 et 164,4 HV alors que l'incorporation de particules de Cr₂O₃ avec une matrice de nickel confère fortement valeurs accrues de microdureté. L'incorporation de nano- Cr₂O₃ dans le dépôt de nickel a conduit à augmenter encore les valeurs de dureté jusqu'à 674,066 HV avec 50 g/l de Cr₂O₃ dans la couche de revêtement.

Il y a trois raisons à l'augmentation de la dureté [75,76]:

Le renforcement des particules, le renforcement de la dispersion et le rétablissement des grains. Le renforcement des particules est lié à l'incorporation de particules dures et à une fraction volumique supérieure à 20%. Dans ce cas, la charge est portée à la fois par la matrice et par les particules et le renforcement est réalisé car les particules empêchent la déformation de la matrice. Le renforcement de la dispersion est associé à l'incorporation de particules fines (<1 µm) et à une fraction volumique inférieure à 15%. Dans ce cas, la matrice porte la charge et les petites particules entravent le mouvement de dislocation. Le troisième mécanisme est lié à la nucléation de petits grains à la surface des particules incorporées, ce qui se traduit par un

réfléchissement structurel général. Dans ce cas, la présence de grains plus petits entrave le mouvement de dislocation, ce qui entraîne une augmentation de la microdureté. Les résultats représentés sur la Fig. IV.44 peuvent être expliqués par les deuxième et troisième mécanismes. Cela signifie que les particules de Cr₂O₃ fines incorporées dans la matrice de nickel empêchent la croissance des cristaux de nickel (comme illustré précédemment) et empêchent le mouvement des dislocations, grâce à la revêtement des grains et à des effets de renforcement dispersifs. Les effets de renforcement et de renforcement dispersif du grain deviennent plus forts lorsqu'ils augmentent le contenu des particules de Cr₂O₃ et augmentent ainsi la dureté des revêtements de composite.

Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres chercheurs [77,65].

IV.2.6.4.Méthode de masse perdue

Les taux de corrosion exprimés en (g/cm².j) en fonction des concentrations de Cr₂O₃ (g/l), sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau IV.42. Taux de corrosion des dépôts électrolytiques

Echantillon	S (cm ²)	m ₀ (g)	m _f (g)	Δm (g)	Taux de corrosion (g.cm ⁻² .j ⁻¹)
Substrat	1,3289	3,0114	3,0069	0,0035	8,7791.10 ⁻⁵
Ni pur	1,3289	1,5748	1,5726	0,0022	5,5.10 ⁻⁵
Ni + 5g/l Cr ₂ O ₃	1,3289	1,6691	1,6668	0,0023	2,77.10 ⁻⁵
Ni + 10g/l Cr ₂ O ₃	1,4522	2,9988	2,9964	0,0024	2,38.10 ⁻⁵
Ni + 15g/l Cr ₂ O ₃	1,3289	1,0707	1,0690	0,0017	2,05.10 ⁻⁵
Ni + 20g/l Cr ₂ O ₃	1,4522	2,9436	2,9418	0,0018	1,79.10 ⁻⁵
Ni + 30g/l Cr ₂ O ₃	1,3289	0,8523	0,8511	0,0012	1,44.10 ⁻⁵
Ni + 50g/l Cr ₂ O ₃	1,3289	1,7452	1,7442	0,0010	9,1.10 ⁻⁶

La figure IV.16 représente des taux de corrosion en fonction de la concentration de Cr₂O₃

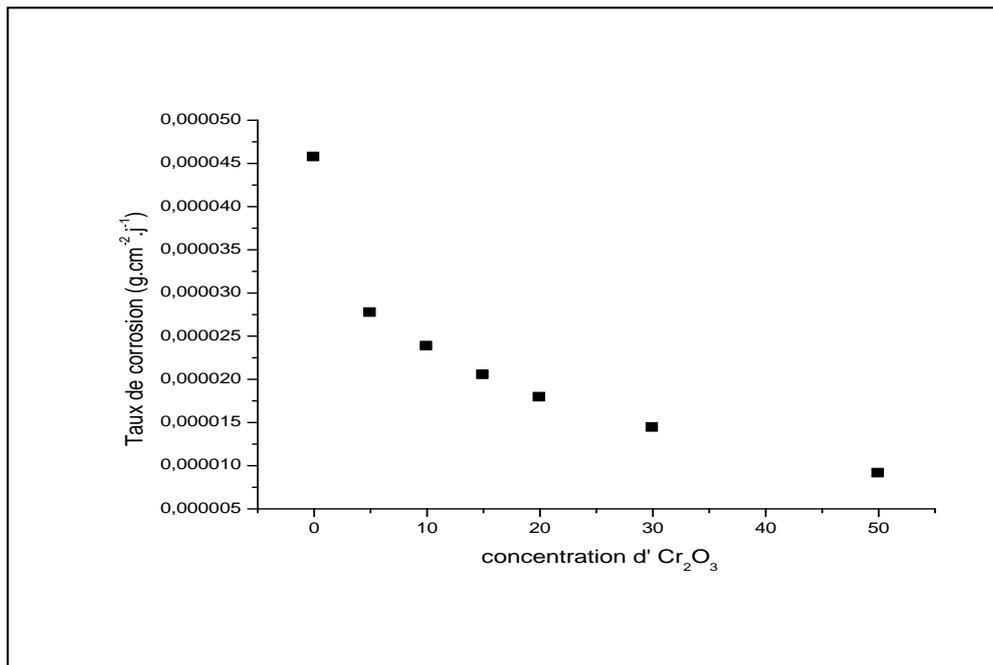


Fig. IV.45. Taux de corrosion en fonction de la concentration d' Cr₂O₃, des éprouvettes revêtues dans un bain de WATTS.

La technique de perte de masse par immersion a été appliquée pour étudier le comportement à la corrosion du cuivre avant et après revêtements. L'échantillon testé a été immergé dans 3,5% NaCl à température ambiante et la variation de la perte de masse avec la concentration de Cr₂O₃ est montrée sur la Fig. IV. 45.

Le tableau VI.42 montre également la comparaison de la vitesse de corrosion du cuivre non revêtu et du cuivre revêtu de Ni pur et Ni-Cr₂O₃, avec les concentrations différentes de Cr₂O₃ dans des solutions de 3,5% NaCl. Il ressort clairement des données obtenues que le revêtement composite présente une vitesse de corrosion plus faible que du cuivre non revêtu et revêtu avec du nickel pur. Ce comportement peut être expliqué selon Z. Abdel Hamid [78], où les particules de Cr₂O₃ agissent comme un inhibiteur de corrosion bloquant les propriétés de surface métalliques. La vitesse de corrosion la plus faible pour Ni-50 g/l Cr₂O₃ a été attribuée à une plus grande distribution et à une bonne liaison des particules de Cr₂O₃ avec la matrice de Ni. De plus, les taux de corrosion des revêtements composites Ni- Cr₂O₃ étaient beaucoup plus faibles que ceux des cuivre non revêtus et revêtus de Ni. Ce comportement peut être expliqué sur la base que les particules de Cr₂O₃ agissent comme des barrières physiques inertes à l'initiation et au développement de la corrosion par défauts, améliorant ainsi la résistance à la corrosion du revêtement. Ce qui est en accord avec la littérature [79,80].

IV.2.6.5. Polarisation

Les courbes de polarisation tracées dans l'intervalle de potentiel - 500 mV,-100mV. Potentiel de circuit ouvert (fig. IV.46) ont permis d'obtenir, les paramètres cinétiques du processus de corrosion présentés dans le tableau IV.43.

Tableau IV.43 Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni- Cr₂O₃

Paramètre Echantillon	E _{Corr} (mV)	i _{corr} (μA/Cm ²)	R _p (KΩ.Cm ²)	Taux de corrosion (μm/an)
Cu	-188	9,5402	1,19	111,5
0	-208,5	0,9313	12,18	10,89
Ni + 5g/l Cr ₂ O ₃	-236,2	0,4530	32,27	5,298
Ni + 10g/l Cr ₂ O ₃	-245,4	0,3107	62,31	3,634
Ni + 15g/l Cr ₂ O ₃	-272,2	0,287	86,21	3,357
Ni + 20g/l Cr ₂ O ₃	-302,6	0,21139	101,96	2,502
Ni + 30g/l Cr ₂ O ₃	-335,4	0,111915	110,74	2,240
Ni + 50g/l Cr ₂ O ₃	-396 ,9	0,09844	241,886	0,954
Ni + 60g/l Cr ₂ O ₃	-301,4	0,2054	100,214	2,9854

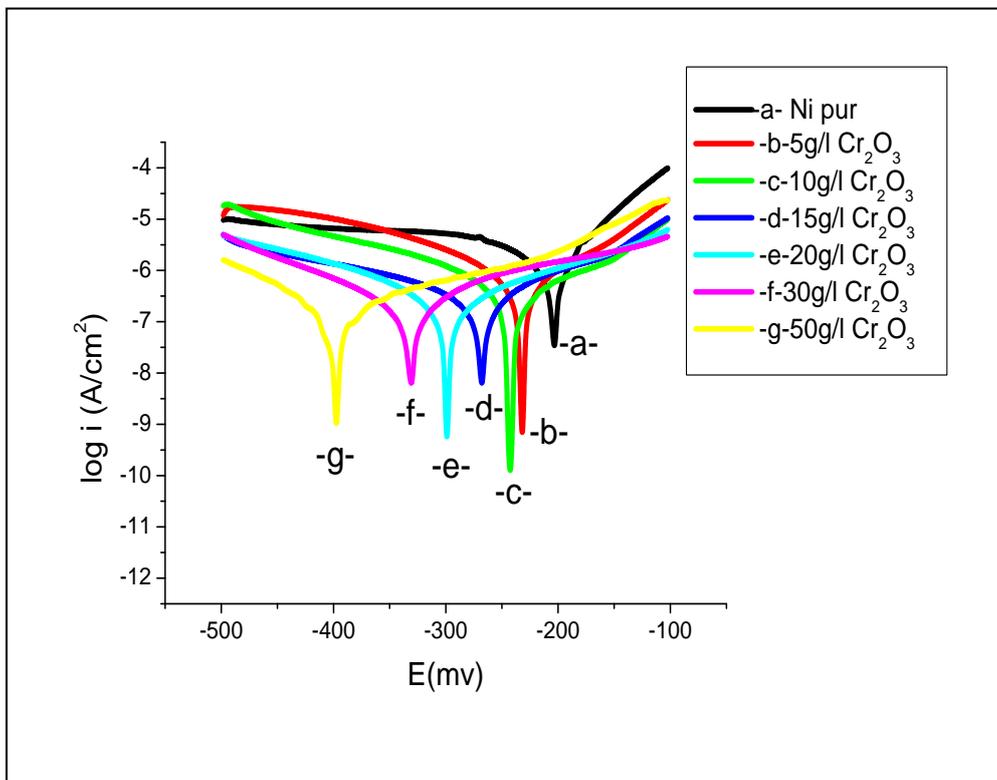


Fig. IV.46 courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites dans une solution 3 ,5% NaCl en fonction de Cr₂O₃.

L'analyse des résultats obtenus montre que la Cr_2O_3 à différentes concentrations a un effet positif vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans le milieu NaCl. Ceci se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion.

Les densités de courant cathodiques subissent une nette diminution pour la concentration de 50g/l en ce produit.

D'après le tableau suscité, nous remarquons que la densité de courant de corrosion i_{corr} diminue en fonction de la concentration de la Cr_2O_3 , notamment pour la concentration 50g/l ($0,09844\mu\text{A}/\text{cm}^2$), à laquelle correspond la vitesse minimale de corrosion de $0,954\mu\text{m}/\text{an}$, la résistance de polarisation maximale R_p ($241,886 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$).

La diminution de i_{corr} , et l'augmentation de R_p sont principalement dues à la diminution de l'attaque de Cl^- .

Il a été découvert que le processus de corrosion se déroule le long des frontières des grains [81, 82]. Les limites longues et droites des grains dans le revêtement de Ni pur sont des chemins appropriés pour la corrosion, mais dans le revêtement composite Ni- Cr_2O_3 , les limites des grains sont moins droites que le Ni pur. Ce changement des trajectoires de corrosion des longueurs de grains longues et droites vers des trajectoires moins droites contribue probablement à améliorer le comportement à la corrosion dans les revêtements composites Ni- Cr_2O_3 . Tant que la teneur en particules (Cr_2O_3) devient plus élevée dans le revêtement, les limites de grain (chemins de corrosion) deviennent moins droites et les densités de courant de corrosion deviennent plus faibles. L'augmentation de la teneur en poudre dans l'électrolyte jusqu'à 50 g l^{-1} entraîne une plus grande codéposition de Cr_2O_3 dans le revêtement et une diminution de i_{corr} . Au-delà de 50 g l^{-1} , l'augmentation de la teneur en poudre dans l'électrolyte conduit à une teneur en particules plus faible cod pos e dans le revêtement de sorte que les limites de grain deviennent plus droites et i_{corr} augmente.

Ce résultat est en conformité avec les littératures [83,84].

IV.2.6.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique en mode potentiostatique, ont été effectuées pour caractériser le comportement électrochimique du revêtement de Ni pur et Ni- Cr_2O_3 sur de cuivre en milieu chlorure de sodium 3,5%

La figure IV.47 représente les diagrammes d'impédance électrochimique des échantillons de Cu avec les dépôts Ni pur et Ni – Cr_2O_3 pour différentes concentrations de Cr_2O_3 .

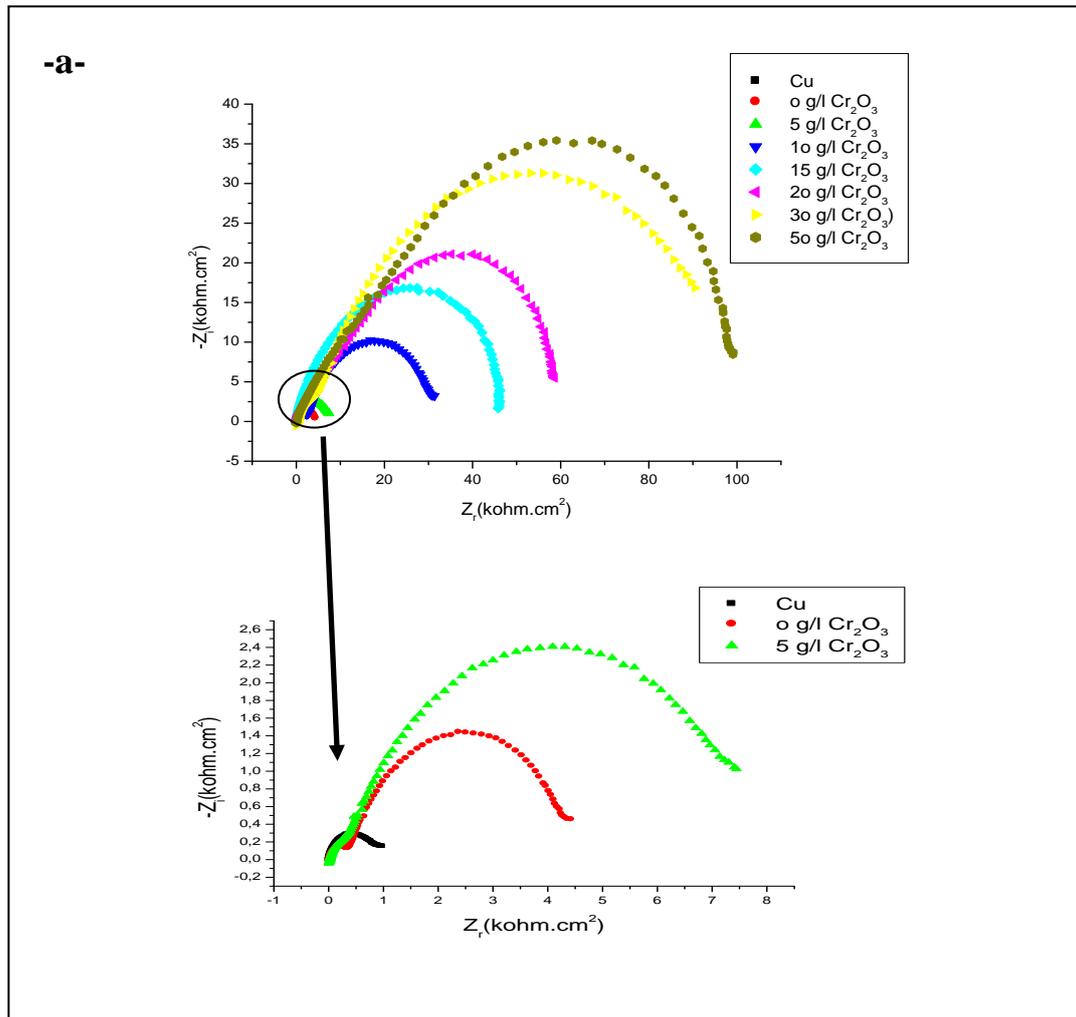


Fig. IV.47. Diagrammes d'impédance du Ni pur et Ni+Cr₂O₃ dans une solution de 3,5% NaCl en représentation de Nyquist (a –Ni+ Cr₂O₃) ; (b-(0-5g/l) et Cu).

Les diagrammes d'impédance obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter-faciale [6, 7], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, et de la formation des couches poreuses [8, 9]. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [10-12].

La résistance à la corrosion d'un revêtement peut être expliquée par deux circuits différents, c'est-à-dire un circuit de Randles simple tel qu'illustré à la Fig. IV.48 (a) où la résistance à la solution (R_e) est en série avec la capacité double couche (C_d ou Q_d), qui est à son tour parallèle à une résistance de transfert de charge.

Dans le cas d'un revêtement métallique poreux, la conduction de celui-ci masque plus ou moins les phénomènes de conduction à travers les porosités [69,70]. La capacité du revêtement ou du film n'est pas une capacité classique C_f , mais plutôt remplacée par un (CPE) Q_f [85, 86]. Dans telles conditions, l'électrolyte entre en contact avec le métal, conduisant à l'apparition d'une nouvelle interface. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit RC.

La figure IV.48.b présente le circuit équivalent d'un système métal/revêtement/électrolyte. La notation suivante est adoptée pour les différents paramètres du circuit électriques équivalents : Q_f le CPE du film, R_f la résistance du film, C_d la capacité de la double couche et R_t la résistance due aux échanges électroniques ayant lieu au niveau de cette interface. L'impédance est alors donnée par l'équation (IV.4).

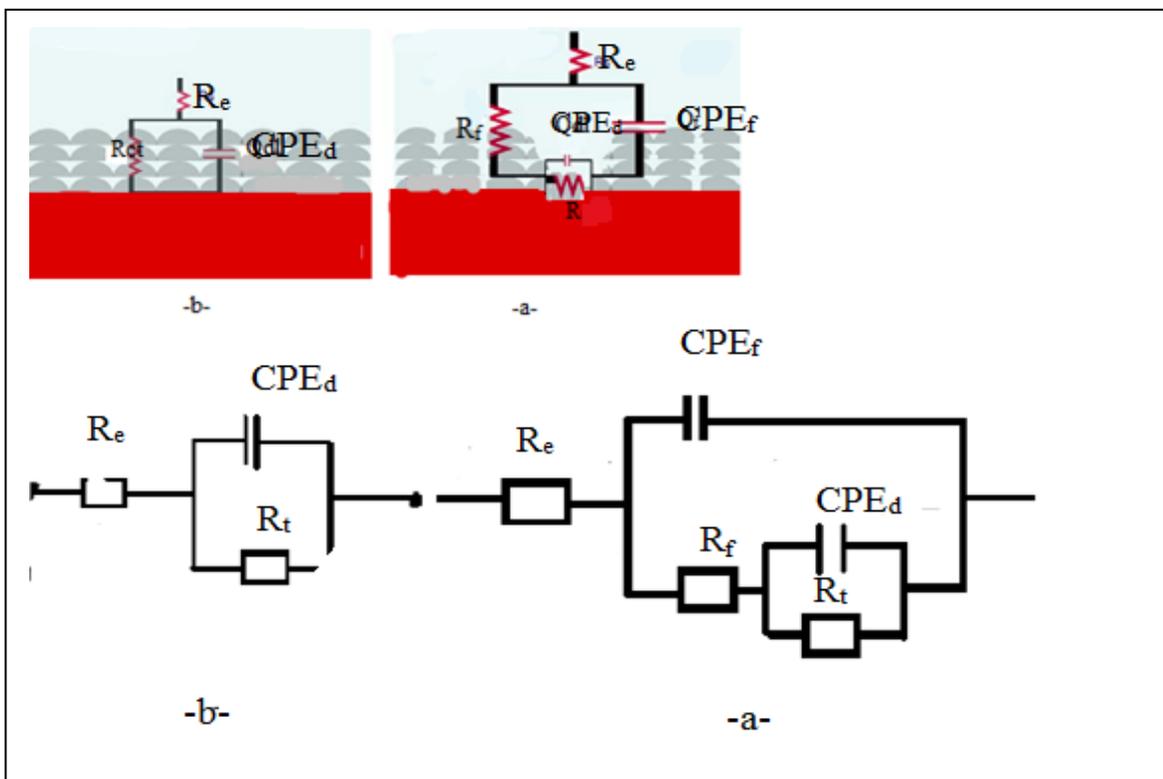


Figure IV.48. Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser l'interface métal/solution

Nyquist tracer la résistance de polarisation correspond approximativement à la taille du demi-cercle. De la Fig. IV.48 (a), Ni +Cr₂O₃ (50g/l) présente une seule constante de temps, c'est-à-dire qu'il présente un demi-cercle unique correspondant au circuit de Randles simple Fig. IV.48 (b). on peut observer que, à l'exception de Ni+ Cr₂O₃ (50g/l), tous les revêtements présentent une seconde constante de temps à des fréquences inférieures, ce qui donne un

circuit équivalent correspondant à la Fig. IV.48(b), où la résistance intrinsèque correspondait à la résistance à l'infiltration des pores. Ainsi, en utilisant les circuits équivalents et en modélisant les paramètres expérimentaux, les résultats obtenus pour divers composants de circuit sont présentés dans le Tableau IV .44.

Ce résultat est en conformité avec les littératures [87].

Tableau IV. 44. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl, pour le Ni et Ni-Cr₂O₃

Concentration de Cr ₂ O ₃ (g/l)	R _e (Ω.cm ²)	R _t (kΩ.cm ²)	C _d (μF/cm ²)	Q(Ω ⁻¹ .cm ⁻² .S ⁿ)	n	χ ²
Cu	2	0,984	28,804	0		
0	4	4,427	8,992	3,18486E-05	0,6077	0,00174
5	4	7 ,442	1,3522	7,3932E-06	0 ,6306	0,001333
10	26	31,360	1,269	3,66889E-06	0,6707	0,0013
15	9	41,947	0,675	1,83646E-06	0,7192	0,002205
20	12	58,596	0,543	1,32437E-06	0,7414	0,001403
30	50	96,7361	0,411	7,5898E-07	0,8098	0,000771
50	19	101 ,682	0,391	6,23908E-07	0,8551	0,0006599

Le tableau (IV.44) regroupe les paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance. Les résultats obtenus montrent qu'il y a une augmentation de la R_t avec l'augmentation de la concentration de Cr₂O₃, tandis que les valeurs de la C_d diminuent, ce qui indique la formation d'un film sur la surface métallique.

Nous observons que la taille de la boucle augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en Cr₂O₃, ainsi, La forme de la boucle est la même pour toutes les concentrations étudiées, ceci montre qu'il n'y a pas un changement dans le mécanisme de corrosion.

L'augmentation du coefficient n avec la concentration de Cr₂O₃ reflète la diminution de l'hétérogénéité de la surface.

Une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les spectres observés, mais également par le biais des valeurs du facteur d'erreur χ², incluses pour chaque ajustement entre 0,6599.10⁻³ et 2,205.10⁻³.

IV.2.6.7. Examen de surface

IV.2.6.7.1.Morphologie des couches électrodéposées

L'examen de la morphologie des dépôts électrodéposés, obtenus à partir du bain de nickel watts pour une densité de courant $J = 4 \text{ A/dm}^2$, une durée de 60 minutes, a été réalisé à l'aide d'un microscope optique. L'observation des différents échantillons a donné les résultats présentés ci-dessous :

La figure IV.49 a montre que la structure métallique est de type homogène et compacte, et ne présente pas de dendritiques.

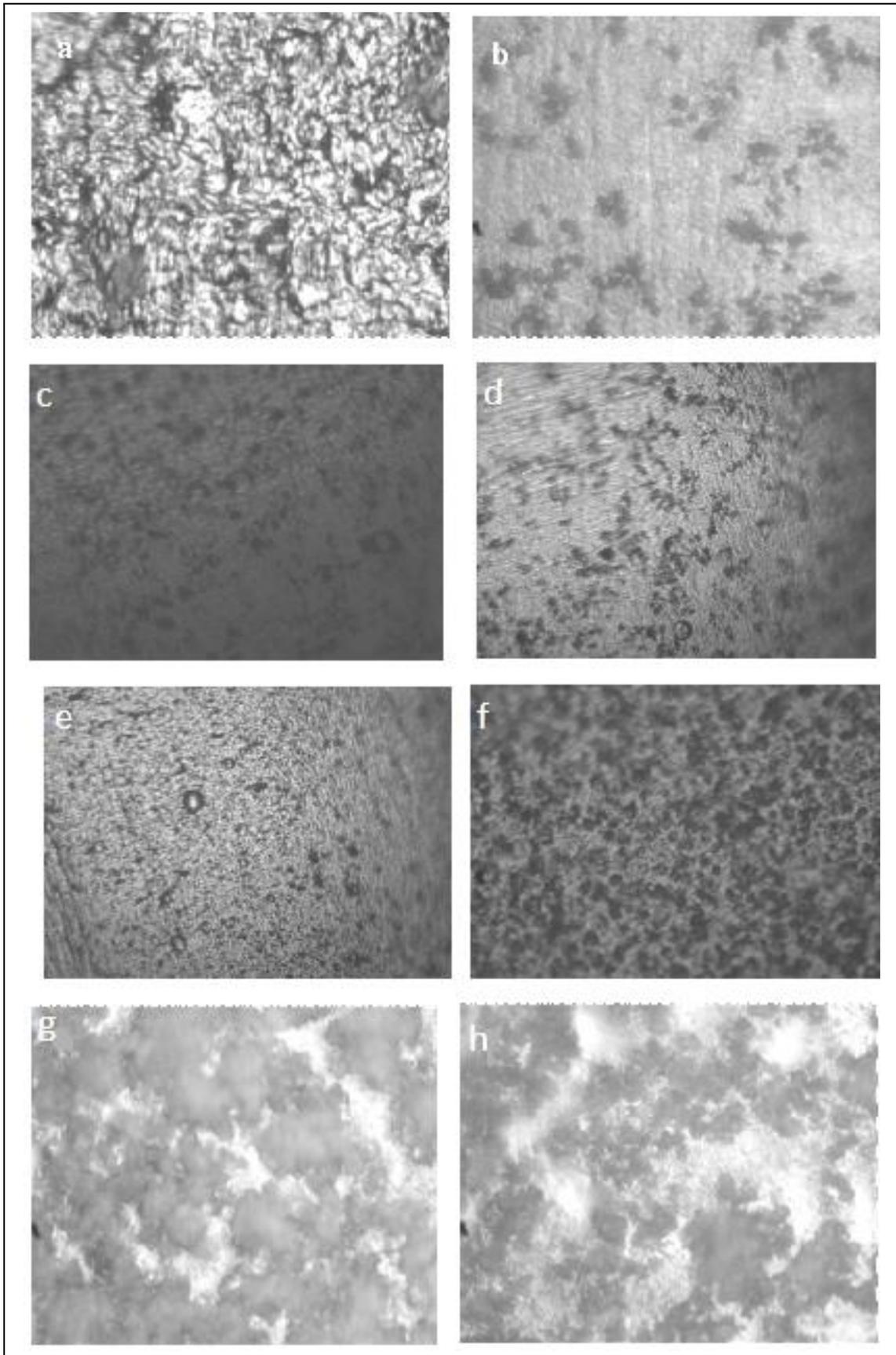


Fig. IV.49. Photos prises par microscope optique (X440) des revêtements élaborés à partir d'une solution de Ni-Cr₂O₃ ((a)Ni, (b)5g/l, (c)10g/l, (d)15g/l, (e)20g/l, (f)30g/l, (g)50g/l et (h)60g/l) de Cr₂O₃

La figure VI .49 montre la morphologie de la surface du Ni pur et Ni-Cr₂O₃ déposés à partir de bains contenant différentes concentrations de Cr₂O₃ et opérés à 4A.dm⁻², 35°C, et pH 3,5. Des particules de Nano-Cr₂O₃ sont distribuées dans le dépôt sous forme de Globules noirs sphériques. Il est clair que la forme des cristaux de Ni est des cristaux pyramidaux réguliers comme le montre la Fig. IV .49.a. La distribution des particules de Cr₂O₃ sur la surface de la cathode augmente avec la quantité croissante de Cr₂O₃ en suspension dans le bain. A 5 gl⁻¹ de particules de Cr₂O₃ dans la solution de revêtement, a été trouvé comme on le voit sur la fig. IV .49.b. Avec d'autres additions de Cr₂O₃, l'étalement de Cr₂O₃ a augmenté comme montré sur la Fig. IV. 49.c-g . La couverture maximale de la matrice de nickel avec Cr₂O₃ a été obtenue à 50 gl⁻¹ (figure IV .49.g).

Cela signifie que l'incorporation de nano-Cr₂O₃ a modifié la morphologie de surface de la matrice de nickel. Il a été démontré que les nanoparticules de Cr₂O₃ influent sur la formation compétitive des noyaux de nickel et la croissance des cristaux. Les particules de Cr₂O₃ montrent une tendance distincte à former des agglomérats uniformément répartis sur toute la surface du revêtement. Certaines d'entre elles font saillie au-dessus de la surface de la matrice de nickel tandis que d'autres, bien que profondément noyées, ne sont pas recouvertes par une couche du métal en raison de leurs propriétés diélectriques [88].

La relation entre la teneur en poudre dans l'électrolyte et la quantité de dépôt de particules dans le revêtement dépend de la compétition entre la probabilité de réception des particules à la surface de l'échantillon et la probabilité de contact entre les particules dans l'électrolyte. Une plus grande réception des particules à la surface de l'échantillon résulte en une plus grande codéposition, mais des contacts plus élevés entre les particules dans l'électrolyte conduisent à une plus grande agglomération des poudres et à des particules codéposées inférieures dans le revêtement. L'augmentation de la teneur en poudre dans l'électrolyte augmente à la fois les probabilités (réception et contact), mais inférieure à 50 g l⁻¹, la probabilité de réception surmonte la probabilité de contact et la quantité de particules déposées dans le revêtement augmente. Au-dessus de 50 gl⁻¹, la probabilité de contact est le facteur prédominant et la codéposition des particules diminue. D'autre part, plus de contacts entre les particules conduisent à un co-dépôt non uniforme des particules dans le revêtement. Ce résultat est en accord avec Benea [89].

IV.2.6.7.2. Diffraction des rayons X

De plus, pour confirmer la morphologie de surface modifiée de la matrice de nickel avec l'incorporation de nano-Cr₂O₃, des spectres de DRX ont été enregistrés pour la couche déposée contenant du Cr₂O₃. Les structures de phase du revêtement Ni-nano- Cr₂O₃ contenant diverses quantités de poudre d'oxyde de chrome sont représentées sur la Fig. IV 50.

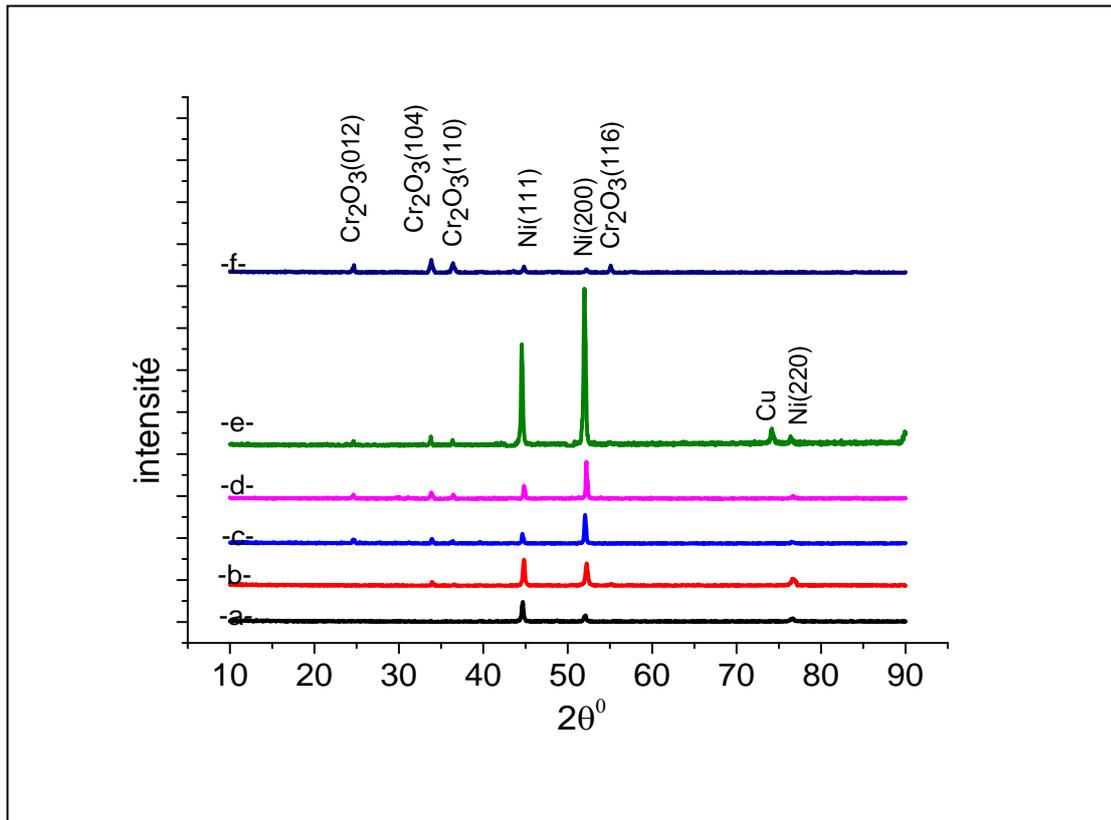


Figure IV.50. Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni et Ni- Cr₂O₃ en fonction de la concentration ((a)0g/l ;(b) 5g/l (c)10g/l, (d) 15g/l, (e)20g/l, (f) 50g/l)

Tableau IV .45. Liste de paramètres des pics du dépôt Ni-Cr₂O₃

	Position (2θ)	intensité	Distance(Å)	Int. Rel %
0	44,6506	96,56	2,02950	100,00
	52,0870	42	1,75591	33,14
	76,6398	20,15	1,24231	18,80
5g/l	33,91	19	2,63961	15,2
	44,83	125	2,02950	100,00
	52	107	1,75591	85,6
	76,76	34	1,24231	27,2
10g/l	24,64	21	3,58046	15,122
	33,91	24	2,639611	17,39
	36,43	14	2,45883	10,14
	44,83	48	2,02950	34,78
	52	138	1,75591	100,00
	76,76	11	1,24231	7,97
15g/l	24,64	22	3,58046	12,60
	33,91	32	2,639611	17,98
	36,43	22	2,45883	12,36
	44,83	64	2,02950	35,96
	52	178	1,75591	100,00
	76,76	16	1,24231	8,99
20g/l	24,64	24	3,58046	3,2
	33,91	46	2,639611	6,13
	36,43	30	2,45883	4,00
	44,83	485	2,02950	64,66
	52	750	1,75591	100,00
	54,88	20	1,6651	2,66
	76,76	31	1,24231	4,13
50g/l	24,64	37	3,58046	59,67
	33,91	62	2,639611	100,00
	36,43	47	2,45883	75,8
	44,83	31	2,02950	50,00
	52	17	1,75591	27,42
	54,88	35	1,6651	56,45

Le diagramme DRX de la couche Ni ≤ 50 g/l Cr₂O₃ (figure IV. 50. a-f) montre que la structure de ce type présente une matrice de nickel à différents angles 2θ correspondant à la matrice cristalline de la couche de Ni. Dans le même temps, le pic de Cr₂O₃ est observé aux angles de Bragg 33.9 (la structure cristalline cubique face centrée (CFC) du nickel ne change pas avec l'ajout de Cr₂O₃. Ceci confirme que l'alliage formé est une solution solide de Cr₂O₃ dans la matrice de nickel.

Le premier diagramme présenté dans cette figure correspond au dépôt de nickel élaboré avec un bain sans Cr₂O₃, pour lequel le pic (111) est le plus intense. Ensuite, nous observons que l'intensité du pic (200) devient maximale pour les dépôts à 10 ; 15 et 20 g/l. de Cr₂O₃. Ceci peut suggérer une orientation préférentielle des cristallites dans la direction $\langle 200 \rangle$ pour ces trois dépôts.

En ce qui concerne la taille des grains de Ni pour les dépôts composites obtenus, calculée de la largeur du pic de diffraction (111), on observe qu'elle est influencée par la concentration de particules. Avec l'augmentation de la concentration de Cr₂O₃ dans le bain de Ni on observe une diminution de la taille des grains de Ni (58,8nm pour le Ni pur, 58,347nm pour Ni-5g/l Cr₂O₃, 37,436nm pour Ni-10g/l Cr₂O₃, 30,654nm pour Ni-15g/l Cr₂O₃, 28,82576 nm pour Ni-20g/l Cr₂O₃ et 28,133nm pour Ni-50g/l Cr₂O₃). Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, on observe une tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du Cr₂O₃ [51].

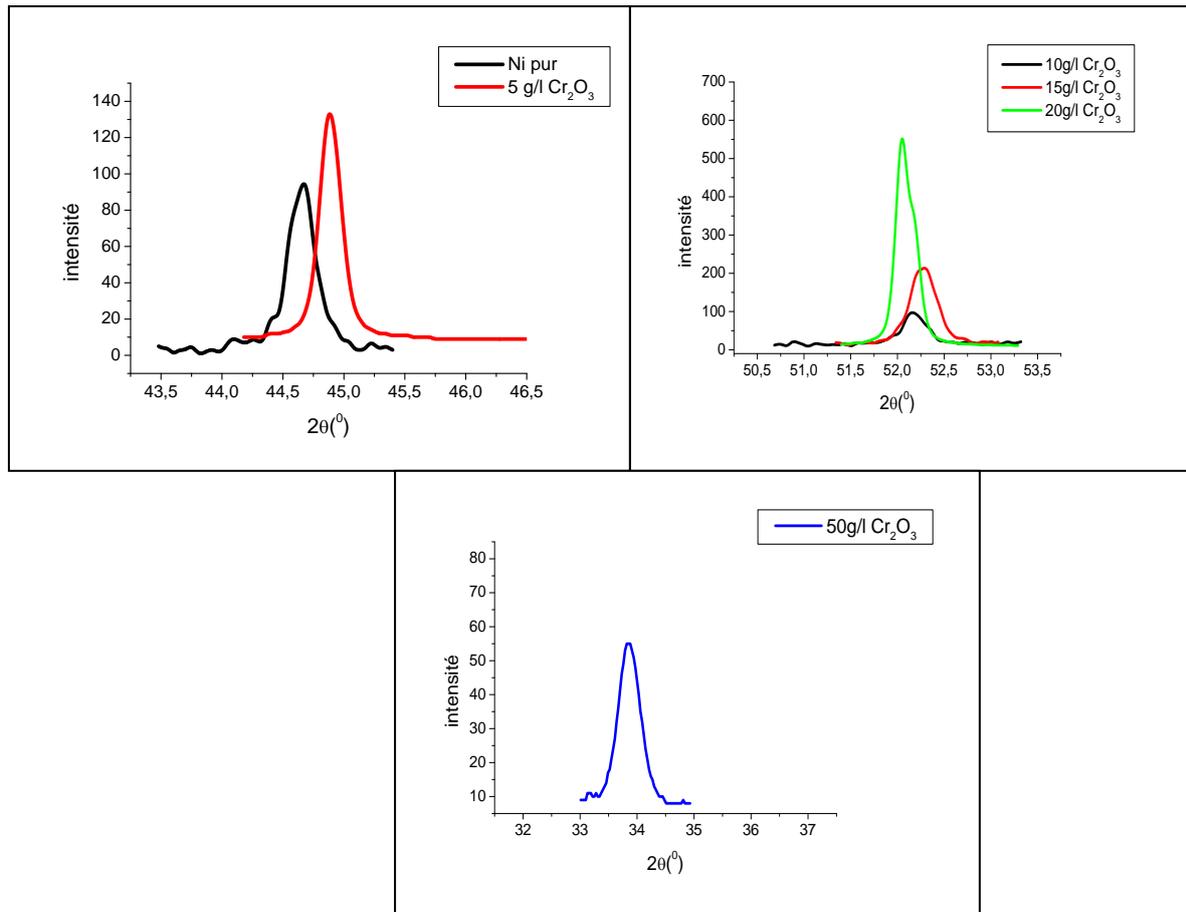


Fig. IV.51. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni –Cr-Cr₂O₃

Tableau IV.46. Taille des grains de (Ni- Cr₂O₃)

Concentration (g/l)	Position (2θ)	FWHM	D (nm)
0	44,6728	0,1476	58,8
5	44,8756	0,1476	58,347
10	52,0496	0,2362	37,436
15	52,1888	0,2886	30,654
20	51,9497	0,3066	28,82576
50	33,85	0,2952	28,133

Afin de confirmer les tendances observées au niveau de la texture cristallographique, l'intensité relative et l'indice de texture ont été déterminés pour chaque pic du diffractogramme,

conformément à la méthode décrite dans le chapitre III. Cette analyse nous a permis d’identifier une seule famille de texture pour les dépôts élaborés en courant continu :

- Pour des alliages avec une orientation préférentielle selon la direction $\langle 200 \rangle$, (5-50 g/l de Cr_2O_3) l’indice de texture $T_C\{200\}$ présentent des valeurs supérieures à 1 et les autres indices sont inférieurs à 1.

Il en ressort que la texture des dépôts de $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$ élaborés par électrodéposition en courant continu, est formée par des cristaux dont l’orientation préférentielle cristallographique est selon le plan (200). Il est à noter que lorsque la concentration de Cr augmente l’orientation selon (200) diminue et celle selon (111) augmente (10-50g/l).

Tableau IV.47. Coefficients de texture (T_C) des depots $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$

Concentration (g/l)	$T_C(111)$	$T_C(200)$	$T_C(220)$
0	1,0222	0,99471	0,9830
5	0,71969283	1,37820372	0,90210345
10	0,35344702	2,27328903	0,37326395
15	0,35824705	2,22902594	0,41272701
20	0,6310422	2,1830838	0,18587399
50	0,94721457	2,05278543	-

CONCLUSIONS

Des particules de Cr_2O_3 de taille nanométrique ont été codéposés avec Ni en utilisant la technique électrodéposition du bain de Watts. On a étudié les effets de la concentration de Cr_2O_3 dans le bain sur les comportements de dépôt des couches de revêtement composite $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$. Les conclusions suivantes sont tirées de la présente étude.

La dureté du revêtement nanocomposite dépend directement de la concentration de nano- Cr_2O_3 .

Le revêtement composite nano- Cr_2O_3 a une vitesse de corrosion inférieure à celle du cuivre non revêtu et revêtu de nickel pur.

La morphologie des revêtements composites a montré que l’incorporation de particules de nano- Cr_2O_3 modifie la morphologie de surface de la matrice de nickel.

- [1] Y. Bade, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [2] Y. Bade, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, Cuivrage M 1605 Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [3] A. Mihi, N. Bouzeghaia et R. Benbouda, 18^{ème} Congrès Français de Mécanique Grenoble, 27-31 août 2007.
- [4] F. Su, C. Liu, P. Huang, Wear, 300 (2013) 114-125.
- [5] S. Tao, D.Y. Li, Nanotechnology, 17 (2006) 65.
- [6] Z. Zhen, L. Ning, W. Chun-Qing, L. De-Yu, Z.Yong-Ming , W. Gang, international journal of hydrogenenergy, 37(2012)13921 -13932.
- [7] S. H. YEH, C C. WAN, J Appl Electrochem, 24 (1994) 993-1000.
- [8] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, Corros. Sci. 85 (2014) 352–363.
- [9] K. Benchekroun, F. Dalard, J. Rameau, New J. Chem. 26 (2002) 946-952.
- [10] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Corros. Sci. 69 (2013) 338–345.
- [11] E. Cafferty, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 146–154.
- [12] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, Electrochim. Acta 52 (2007) 6386–6394.
- [13] F. Nada, A. Atta, M. Fekry, M. Hamdi, M. Hassaneen, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 6462-6471.
- [14] A. Fekry, M. Ameer, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 7641 -7651.
- [15] S. Abd El-Meksoud, A. El-Desoky, A. El-Sonbati, A. Belal, R. El-Boz, Int. J. Sci. Eng. Res. 4 (2013) 1986–1994.
- [16] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, Werkst Korros. 39 (1988) 487.
- [17] S. Manov, A.M. Lamazouère, L. Ariès, Corros. Sci. 42 (2000) 1235.
- [18] M.C. Li, M. Royer, D. Stien, Corros. Sci. 50 (2008) 1975.
- [19] S. Ben Aoun, This journalis ©The Royal Society of Chemistry ,7 (2017) 36688–36696.
- [20] G.Yılmaz, G.Hapci, G. Orhan, Journal of Materials Engineering and Performance, 24 (2015) 709–720.

Références bibliographique du chapitre IV

- [21] Y. Messaoudi, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas setif, 2014.
- [22] E.M. Sherif, Su-Moon Park, *Corr. Sci.* 48 (2006) 4065.
- [23] N.A. Al-Mobarak, K.F. Khaled, Mohamed N.H. Hamed, K.M. Abdel-Azim *Arab. J. of Chem.* 4 (2011) 185.
- [24] N.A. Al-Mobarak, K.F. Khaled, Mohamed N.H. Hamed, K.M. Abdel-Azim, N.S. Abdelshafi, *Arab. J. of Chem.* 3 (2010) 233.
- [25] M. A. A. Valsa, thèse de doctorat, Université Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie et Université de Franche-Comté, Besançon, France, 2011.
- [26] W. Shao, D. Nabb, N. Renevier, I. Sherrington, J. k. Luo, *International Conf. on Structural, nanocomposites, NANOSTRUC 2012*, Cranfield University, UK.
- [27] Y. Yu-Fang, G. Zhu –ging, D. Li –yuan, L. Bei –ping , M. Yu-tian, Y. Zhen –hui , *J.Cent .South univ .Techol* , 13(3) (2006) 219-224.
- [28]L. Muresan, L. Oniciu , M. Froment ,G. Mauurin ,*Electrochimca ;Acta* 37,1992.
- [29] P. Fricoteaux, J. Douglad ,*J . Mater, Sci lett* 21,2002.
- [30] S .Ben Hassen, thèse de doctorat, Université du Tunis el Manar et Université de Franche-Comté, Tunis, 2009.
- [31] C. Bergenstof Nielsen, A. Horsewell, *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 839-845
- [32] A. K. N. Reddy, *J. Electroanal. Chem.*, 6(1963) 141.
- [33] V. B. Singh and R. S. Sarabi, *Mater. Chem. Phys.*, 39 (1994) 124.
- [34] V. B. Singh and R. S. Sarabi, *Mater. Chem. Phys.*, 34(1993) 238.
- [35] C. Siad, S. Lardjani, A. Mekkaoui, *Courrier du Savoir – N°17*, Décembre (2013)163-166
- [36] J.R. Crum, ‘Development of a Galvanic Series in Various Acid and Water Environments’. *Int. Conf. Corros.*, 1984.
- [37] T. Brokar, These Bachelor of engineering in mechanical engineering, Mumbai University, Maharashtra, India, 2007.

- [38] L. Exbrayat, thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2014.
- [39] M.Srivastava, A. Srinivasan, V. K. William Grips, American Journal of Materials Science, 1(2) (2011) 113-122.
- [40] R. A. Shakoor, R. Kahraman, U.S. Waware, Y. Wang, W.Gao, Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 2110 – 2119.
- [41] C.Zhao, Y. Yao, L. He, Bull Mater Sci. , 37 (2014) 1053–1058.
- [42] S.Wan-chang, G. Jia-wei, Z. Pei, T. Miao-miao, W.Ying, C.Hui, H. Shui feng, Materials Research. 19(3) ,2016 ,562-571.
- [43] M. Masoudi, M. Hashim, H. M. Kamari , Mohd Sapuan Salit Appl Nanosci. ,3 (2013) 357–362.
- [44] A.A. Atiyah, Metallurgical and Materials Engineering Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES Metall. Mater. Eng. Vol 22 (3) (2016) 165-178.
- [45] P. Campestrini, E. P. M. Van Westing, J. H. W.de Wit, J. Electrochim. Acta, 46(2001) 2631-2647.
- [46] S.M.A. Shibli, V.S. Dilimon, S.P. Antony, R. Manu, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 4791.
- [47] L. Shi, C. Sun, P. Gao, P. Zhou, W. Liu, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 3591.
- [48] X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, F.Q. Cheng, G. Zhang, G.J. Yi, Surf. Coat. Technol., 191 (2005) 351.
- [49] B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, Surface and coatings Technology, 92 (1991) 221.
- [50] J. Creus, H. Mazille, H. Idriss, Surface and coatings Technology, 130 (2000) 224.
- [51] D. Balzar, Profile fitting of X-ray diffraction lines and Fourier analysis of broadening. Journal of Applied Crystallography, 25(1992) 559.
- [52] Th. Kehagias, Ph. Komninou, G. Nouet, P. Ruterana, Th. Karakostas , Phys. Rev. B 64 (2001) 195329-1 – 195329-6.

- [53] H. Gül, F.Kılıc, S. Aslan, A. Alp, H. Science Direct. *Wear*, 267(2009) 976-990.
- [54] A. Jung, H.N., R. Hempelmann, *J Mater Sci* 44 (2009) 2725–2735.
- [55] G. C. Gheorghies, *Journal of optoelectronics and advanced matériels*, 8 (3) (2006)1234 - 1237.
- [56] I.M.A. Baker, *J. Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 6105.
- [57] M. Surender, B. Basu, R. Balasubramaniam, *J. Tribol. Int.* 37 (2004) 743.
- [58] F. Hou, W. Wang, H. Guo, *J. Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 3812.
- [59] G.E.Dieter, *Mechanical Metallurgy*, Mc Graw-Hill Book Co. (Third edition), London, 1988.
- [60] W.Wang, F. Hou, H. Wang, H. Guo, *Scripta Materialia* 53(2005)613–618.
- [61] B. Alexandra, C.Geta, Octavian RADOVICI, Maria MARCU, *Nonconventional Technologies Review* – no.4/ 2008.
- [62] R. Arghavanian et Naghi Parvini-Ahmadi, *J Solid State Electrochem* 15 (2011) 2204.
- [63] K. Arunsunai Kumar, P. Mohan, G. Paruthimal Kalaignan, and V. S. Muralidharan, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(2012)8364–8371.
- [64]C. Saied, A. Mekkaoui, O.Belahssen, A. Chala, *Acta Metallurgica Slovaca*, 23(2017) 37-44.
- [65] S. Rahemi Ardakani, A. Afshar, S. Sadreddini, A. A. Ghanbari, *Materials Chemistry and Physics*, 189(2017)207-214.
- [66] N. Eliaz, K .Venkatakrishna, A.C .Hegde. , *Surface and Coatings Technology*, 205(2010) 1969-1978.
- [67] A.C .Hegde, K. Venkatakrishna, N .Eliaz, *Surface and Coatings Technology*, 205(2010) 2031-2041.
- [68] F. Mansfeld, H. Shih, H .Greene, C.H.R. Tsai, *Am Soc Test Mater*, 1188(1993)37-53.
- [69] M .Azzi, M .Paquette, J.A .Szpunar, J.E .Klemberg-Sapieha, L .Martinu, *Wear*. 267(2009) 860.

Références bibliographique du chapitre IV

- [70] S. Hassani, K. Raeissi, M. Azzi, D. Li, M.A. Golozar, J.A. Szpunar, *Corrosion Science*, 51(2009) 2371.
- [71] L. Perez, K. Attenborough, J. De Boeck, J.P. Celis, C. Aroca, P. Sanchez, E. Lopez, M. C. Sanchez, *J. Magnetism and Magnetic Materials* 242-245 (2000) 163-165.
- [72] A. Bai, C. C. Hu, T. C. Wen, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2425-2434.
- [73] M.M. Dardavila, S. Hamilakis, Z. Loizos, C. Kollia *J Appl Electrochem*, 45 (2015) 503–514.
- [74] K. Mohanapandian, A. Krishnan, *Adv. Studies Theor. Phys.*, 8 (6)(2014)267 – 276.
- [75] G.R. Bapu, *Plat. Surf. Finish.* 82 (1995) 70.
- [76] A. Robin, and R.Q. Fratari, *J. Appl. Electrochem.*, 37 (2007) 805.
- [77] M. Eslami, H. Saghafian, F. Golestani-fard, A. Robin, *Applied Surface Science* 300 (2014) 129–140.
- [78] Z. Abdel Hamid and M.T. Abou Elkhair, *Mater. Lett.* 57 (2002) 720.
- [79] Q. Zhao, and Y. Liu, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2807.
- [80] M. Srivastava, J.N. Balaraju, B. Ravishankar, K.S. Rajam, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 66–75.
- [81] I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer, J.P. Celis, *Corros Sci* 45(2003) ,1173–1189.
- [82] T. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage, *Surf Coat Technol* 201 (2006) 3510–3517.
- [83] N. Malatji, A.P.I. Popoola, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 3988 – 4003.
- [84] H. B. Hassan, Z. A. Hamid, *international journal of hydrogen energy* 36(2011)5117 - 5127.
- [85] M. Gavrilu, J.P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, J.M. Cuntz, 123 (2000) 164-172.
- [86] W. Tian, F.Q. Xie, X.Q. Wu, Z.Z. Yang, *Surface and Interface Analysis.* 41 (2009)251.

Références bibliographique du chapitre IV

[87] P .Ponthiaux, F .Wenger, D. Drees, J.P.Celis, *Wear*. 256 (2004) 459-68.

[88] Z. Abdel Hamid1 and S.M. El-Sheikh, *Journal of Metallurgical Engineering*, Volume 2 Issue 2 (2013) 70-79.

[89] L. Benea, P. L. Bonora, A.Borello, and S. Martelli, *Wear*, 249 (2001) 995.

CHAPITRE V : DEPOTS COMPOSITES NICKEL SULFATE

V. Dépôts Compostés Nickel Sulfate

V.1.Le bain d'électrodéposition

Pour ce dépôt (NiCr) métallique sur le cuivre, nous avons utilisé, en général, une solution contenant les ions métalliques de l'alliage NiCr avec les concentrations suivantes : 140g/l NiSO₄.6H₂O+12 g/l NaCl+ 30 g/l H₃BO₃. Notons que nous avons utilisé plusieurs concentrations pour le chrome.

Les espèces électroactives dans la solution sont : Cr²⁺, Ni²⁺.

Les réactions électrochimiques correspondant au dépôt de chaque métal sont :

– Le Nickel se dépose à partir de la réaction :



– Le chrome se dépose suivant la réaction



Il y a plusieurs avantages d'utiliser ce dernier, par exemple, l'action de nivellement, permet d'obtenir des dépôts lisses, C'est un additif utilisé avec les solutions métalliques afin d'établir des conditions d'électrodéposition menant aux dépôts homogènes.

V.2.Ni+Cr

V.2.1. Détermination de la masse de revêtement

L'électrodéposition du nickel et les couches déposées Ni-Cr sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau V.1. Mesure de la masse de revêtement par la méthode pondérale

Echantillon	masse de revêtement de chaque échantillon				
	$\Delta m(\text{g})$				
	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	Δm_5
Ni pur	0,0493	0,0422	0,0284	0,0348	0,0364
Ni + 10g/l Cr	0,0328	0,0278	0,0389	0,0389	0,0391
Ni + 20g/l Cr	0,0323	0,0414	0,0508	0,0466	0,0305
Ni + 30g/l Cr	0,0256	0,0365	0,0419	0,0293	0,0210
Ni + 50g/l Cr	0,0345	0,0470	0,0279	0,0374	0,0355
Ni + 100g/l Cr	0,0252	0,0372	0,0381	0,0236	0,0256

V.2.2. L'épaisseur

L'évolution de l'épaisseur des films de CrNi en fonction de la concentration de Cr de dépôt a été mesurée par MO et est représentée sur la figure (V. 1) et tableau (V. 2)

Tableau V.2. Epaisseurs des dépôts de Ni pur et Ni- Cr

Echantillon	Épaisseur (μm)
Ni pur	11,52
Ni + 10g/l Cr	15,78
Ni + 20g/l Cr	20,60
Ni + 30g/l Cr	36,99
Ni + 50g/l Cr	31,32
Ni + 100g/l Cr	28,922

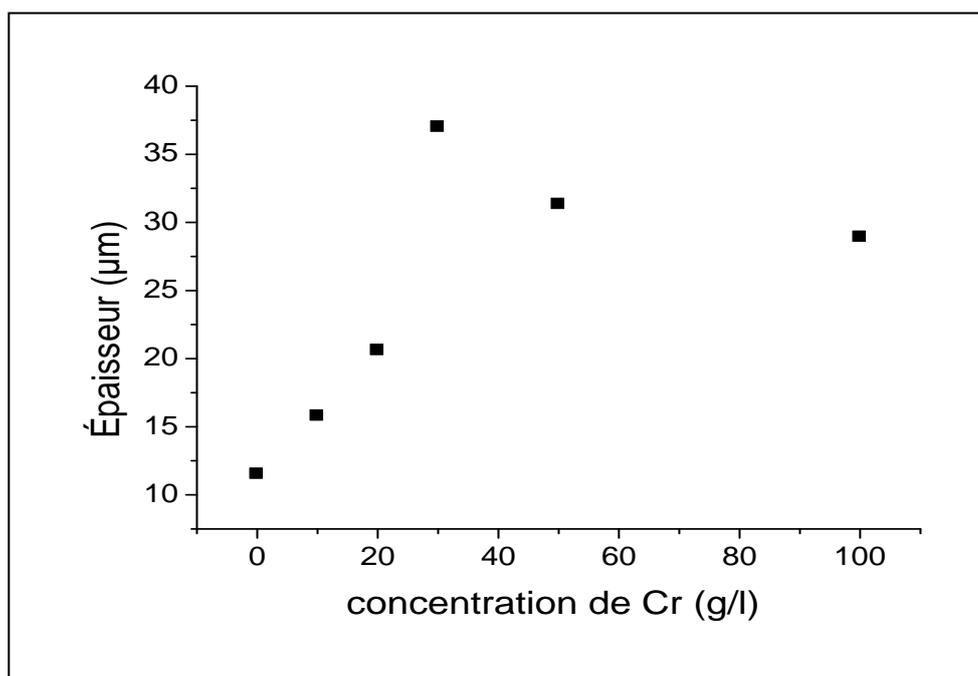


Fig. V.1. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration Cr.

D'après la figure (V.1), on observe que le revêtement du substrat par le nickel - 10g/l Cr induit une augmentation de l'épaisseur correspondant à la valeur de 15,78µm, comparativement à celle de Ni pur (11,52µm).

L'ajout d'une concentration de 30 g/l Cr au revêtement de nickel conduit à une augmentation importante de l'épaisseur de 36 ,99 µm. Au-delà de cette concentration, on constate une diminution de l'épaisseur, jusqu'a une concentration de 50 g/l Cr.

Ceci indique que la cinétique de dépôt du CrNi (30g/l) est plus rapide que celle du CrNi (50g/l)

V.2.3 .Test de corrosion

V.2.3.1. Polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence de Cr à différentes concentrations (0-50g/l) en milieu 3,5% NaCl sont présentées sur la figure V.2, les paramètres cinétiques du processus de corrosion sont présentés dans le tableau V.3.

Tableau V.3. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-Cr

Concentration de Cr (g/l)	$E_{Corr}(mV)$	$i_{corr}(\mu A/Cm^2)$	$R_p(K\Omega.Cm^2)$	Taux de corrosion (µm/an)
Cu	-188	9,5402	1,19	111,5
0	-291,6	0,6785	35,26	7,936
10	-309,8	0,4261	42,59	4,983
20	-321,1	0,3839	62,04	4,49
30	-353,3	0,3656	76,09	4,276
50	-400,2	0,1385	158,64	1,619
100	-408	0,181497	107,92	2,304

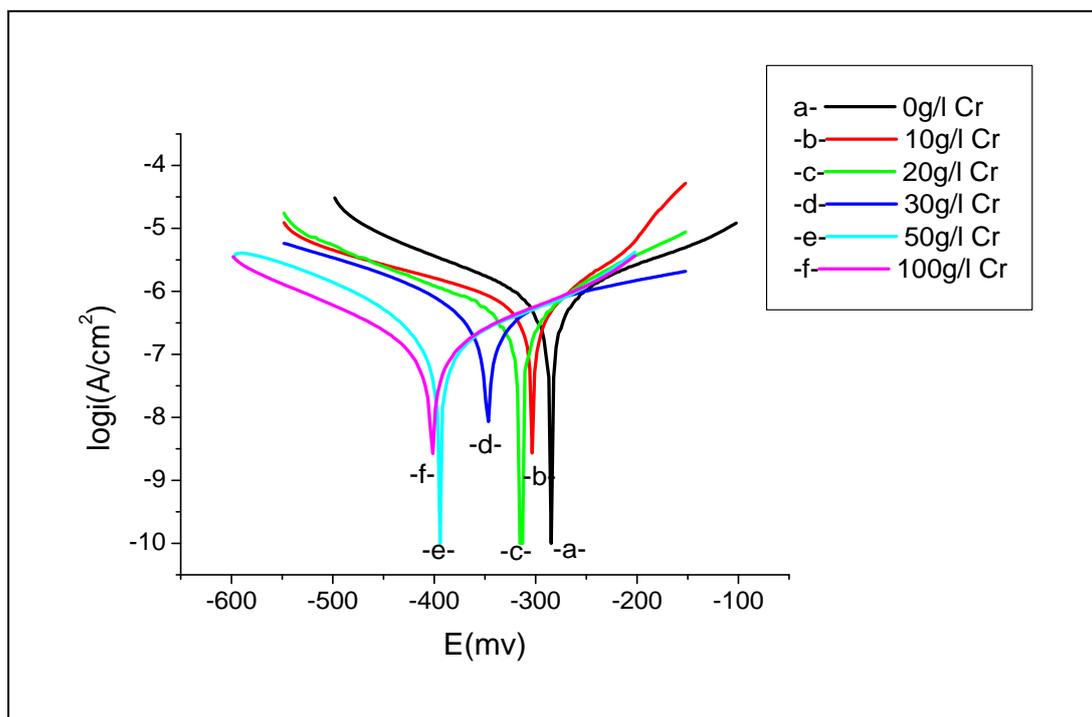


Fig. V.2. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 3,5% NaCl en fonction de Cr.

La figure V.2 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques en absence et en présence de différentes concentrations de l'ion Cr. Déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs électro-négatives pour toutes les concentrations. Ainsi la densité de courant, dans la branche cathodique a fortement diminué pour cette concentration par rapport à la densité de courant obtenue en absence de Cr.

La résistance de polarisation augmente en fonction de la concentration de Cr et atteint une valeur maximale pour la concentration 50g/l (158,64 kOhm.cm²). Ceci s'explique par la présence de Cr dans la matrice de nickel, qui remplissent les pores existant dans celle-ci et ce dans l'intervalle [0- 50g /l]. Au-delà de 50g /l, il y a une augmentation du taux de corrosion qui, on pense, est due à la présence excessive de Cr, dans la structure de nickel électro-déposé, la rendant, peut être, grossière, ce qui favorise l'intrusion des ions chlorurés dont la taille est assez petite, conduisant ainsi à la corrosion du système. Il est démontré qu'il est plus facile de former un film de passivation et que la capacité de résister à la destruction du film de passivation augmente avec la teneur croissante en Cr du revêtement. Par conséquent, la résistance à la corrosion du revêtement augmente avec la teneur croissante en Cr du revêtement [1,2].

V.2.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure V.3 présente les diagrammes de Nyquist de l'interface dépôt / solution, obtenus au potentiel d'abandon avec une amplitude de 10 mV dans une solution de 3,5% NaCl. Ce graphe est constitué d'une boucle capacitive sous forme de demi-cercle dans la région de haute fréquence (HF) et une droite dans la partie basse fréquence (BF).

Les diagrammes obtenus en représentation de Nyquist font apparaître deux boucles capacitives bien éparées.

Le premier se manifeste par l'apparition de la boucle capacitive qui traduit la présence du phénomène de transfert de charge et sa localisation dans les hautes fréquences indique que c'est un processus rapide [3,4].

Le diamètre de la boucle capacitive aux hautes fréquences représente la résistance de transfert de charge. A basse fréquence, la deuxième boucle semble démarrer avec une allure caractéristique d'une impédance de Warburg.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels [5]. Ces résultats sont validés par la modélisation du processus de corrosion à l'aide d'un circuit électrique équivalent. On note aussi que la déviation par rapport au demi-cercle idéal est généralement liée à la dispersion de la fréquence] ainsi que l'inhomogénéité de la surface et de la résistance de transfert de masse [6-8].

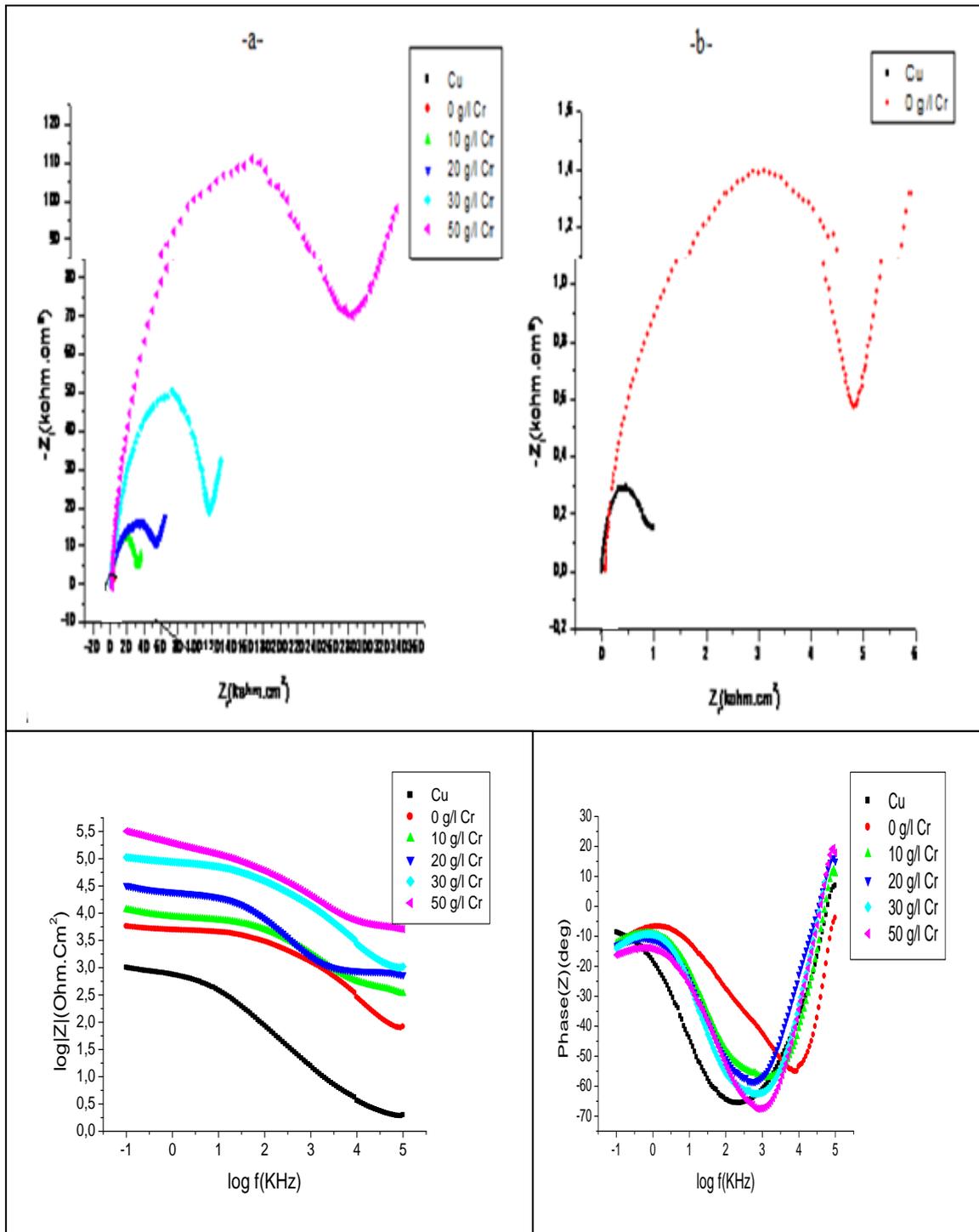


Fig. V.3. Diagrammes d'impédance du Ni et Ni-Cr dans une solution de 3,5% NaCl. (a et b) en représentation de Nyquist (c et d) en représentation de Bode.

Un circuit équivalent, comme celui de la figure V.4, a été utilisé pour représenter tous les processus impliqués dans la réponse électrique du système.

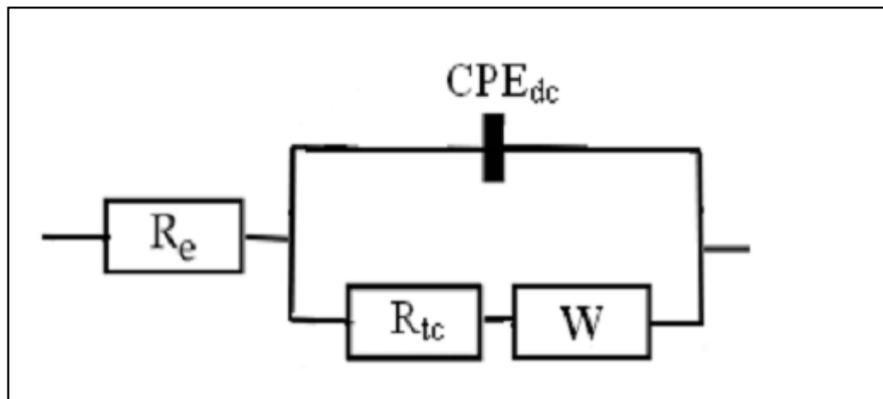


Fig. V.4. Circuit équivalent utilisé pour modéliser les données d'impédance pour les dépôts de Ni-Cr, dans une solution de 3,5% NaCl.

Dans ce schéma R_e représente la résistance de la solution, R_{tc} est la résistance de transfert de charge, CPE sont les éléments de phase constante et W est l'impédance de Warburg. Les différents éléments du circuit ont été évalués par une procédure de fitting à l'aide de logiciel EC-Lab 10.02. Dans le CEE présenté dans la figure V.4, le CPE est utilisé à la place d'un élément capacitif équivalant de la double couche électrochimique pour obtenir un fitting précis des ensembles des données expérimentales[9,10].

L'impédance Z de CPE est donnée par la relation (V.3 et V.4) [11,12] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \dots\dots\dots(V.3)$$

$$C_{dl} = (QR^{1-n})^{1/n} \dots\dots\dots(V.4)$$

La capacité de la double couche C_d est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z'$ max) à partir de l'équation:

$$f(-Z'_{\max}) = \frac{1}{2\pi C_d R_t} \dots\dots\dots(V.5)$$

Avec Q est la constante de CPE, $j^2 = -1$ est le nombre imaginaire, ω est la fréquence angulaire et n est un exposant de CPE qui peut être utilisé comme une mesure de l'inhomogénéité ou de la rugosité de la surface de l'électrode. Dépendant de la valeur de n , le

CPE peut représenter : une résistance ($n = 0$, $Q = 1/R$), un condensateur ($n = 1$, $Q = C$), ou une impédance de Warburg ($n = 0,5$, $Q = W$) [13].

Les paramètres obtenus par le fitting des données expérimentales en utilisant le CEE sont listés dans le tableau V.4. L'exploitation des diagrammes permet la mesure, aux hautes fréquences, de la résistance de l'électrolyte R_e , en série avec l'impédance de l'électrode. La connaissance de R_e permet de corriger du terme de la chute ohmique la valeur de transfert de charge.

Le tableau V.4 regroupe les valeurs des paramètres du circuit électrique équivalent électrode/électrolyte calculé à partir de la simulation du système.

Tableau V.4. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl pour le Ni pur et Ni-Cr.

Concentration de Cr (g/l)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_d ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	Q ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$)	χ^2
Cu	2	0,984	28,804	/	/	
0	91	4,808	0,366	0,7420	1,87999E-06	4,524.10 ⁻³
10	344	35,5854	0,139	0,7747	4,59719E-07	1,91.10 ⁻³
20	664,424	62,475	0,088	0,8046	2,43248E-07	2,015. 10 ⁻³
30	105,4	117,07	0,068	0,8046	1,74849E-07	9,785. 10 ⁻³
50	235,4	309,8	0,026	0,8648	4,9897E-08	8,88.10 ⁻⁴

Les résultats du système Ni-Cr peut être interprétés comme suit :

Les valeurs de la R_t sont nettement plus élevées en présence des différentes concentrations de Cr, elles atteignent une valeur minimale pour la concentration 10 g/l (35,5854 kOhm.cm²) (Par conséquent, les valeurs de R_t dépendent fortement des caractéristiques du film passif et indiquent la résistance de la polarisation).

Les valeurs de la C diminuent en présence du Cr à différentes concentrations, la capacité de la double couche est dans la gamme de 0,026 – 0,366 μF .

L'augmentation du coefficient n avec la concentration de Cr reflète la diminution de l'hétérogénéité de la surface.

Une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les spectres observés, mais également par le biais des valeurs du facteur d'erreur χ^2 incluses pour chaque ajustement entre 9,785.10⁻³ et 8,88.10⁻⁴.

V.2.4. Examen de surface

V.2.4.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X des différents dépôts a conduit aux résultats suivants:

Comme attendu, le diffractogramme de la poudre de nanoparticules confirme la structure cristalline de type fluorite de la Cr où tous les pics de diffraction caractéristiques de la Cr sont observés (figure V.5 et tableaux V.5).

Tableau V.5. Spectres de diffraction des rayons X de Cr

Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	intensité [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	distance [\AA]	Rel. Int. [%]
44,7081	70,93	0,1771	2,02703	100,00
64,8800	13,27	0,2362	1,43720	18,70
82,0506	30,57	0,2880	1,17354	43,10

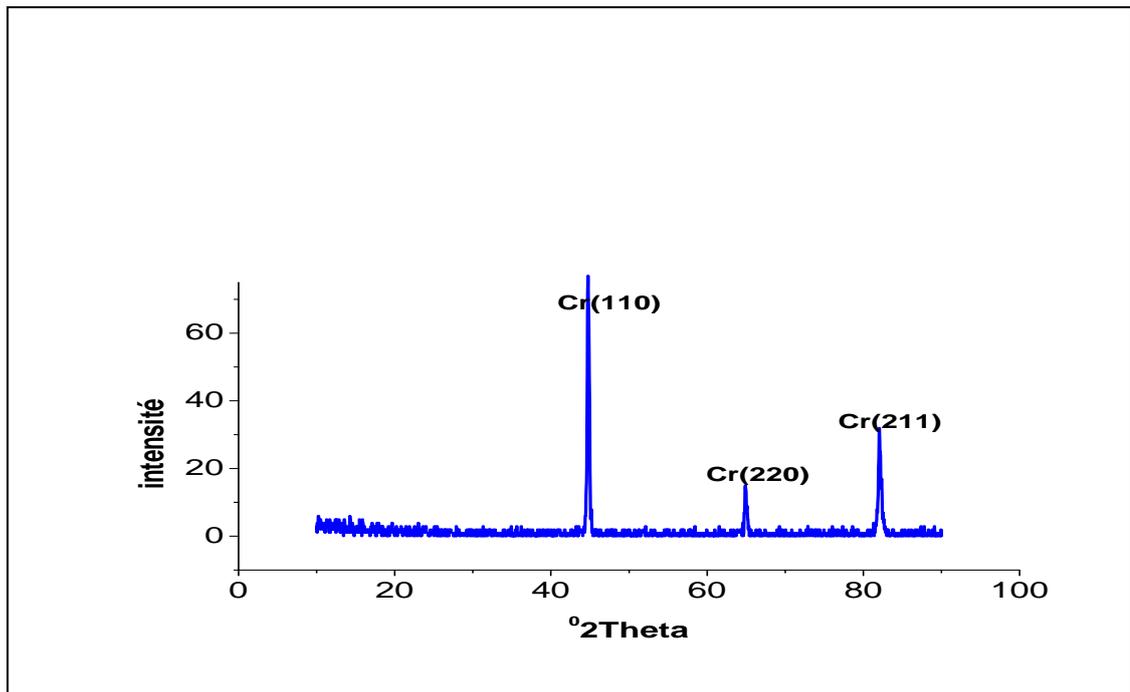


Fig. V. 5. Spectres de diffraction des rayons X de Cr

Le pic principal associé au plan (110) et localisé à environ 44,7081 permet d'accéder au paramètre de maille de Cr de (a=b =c= 2,8839) cohérent avec la fiche JCPDS (00-006-0694).

Ce pic sera ultérieurement utilisé comme de la présence de Cr pour les revêtements fortement chargés.

Un calcul de la taille moyenne de grain D par la formule de Scherrer peut également être réalisé à partir du diffractogramme et de la largeur à mi-hauteur du pic principal (qui est de 0,1771°)

La mesure a été réalisée sur le pic (110) après correction de la largeur expérimentale

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \dots\dots\dots(V.6)$$

Avec D (dimension apparente du domaine de diffraction cohérent mesurée dans la direction perpendiculaire au plan considéré) ; β largeur à mi-hauteur (en rad) ; λ la longueur d'onde du faisceau incident (1,541Å) et θ l'angle de diffraction (en rad.).

Position (2θ)	FWHM	D (nm)
44.7081	0.1771	48.5082

La taille des particules estimée grâce à cette méthode est de 48.5082nm.

Afin de confirmer l'incorporation de Cr et étudier l'influence des nanoparticules sur la microstructure des dépôts, nous avons également mené une étude par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes obtenus pour des dépôts réalisés avec différentes concentrations en particules dans le bain sont présentés en Figure V.6. Ils font apparaître les principaux pics associés à la maille cubique du Ni. Les inserts permettent de visualiser le pic associé au plan (110) de la Cr, localisé à environ θ=44,7081.

La figure (V.6) rassemble les spectres réalisés à quatre concentration appliqués 10g/l ; 20g/l ,30g/l et 50g/l

L'angle de diffraction (2θ) varie de 10 à 90 degré. Un changement visible entre les cinq spectres dans la Figure (V.6), des dépôts de NiCr obtenus à concentration 0g /l, 10g/l... et 50g/l, un changement d'intensité aux positions 2θ=44° et 2θ=52°, dû au changement de taux de Ni et Cr et probablement à la taille des grains.

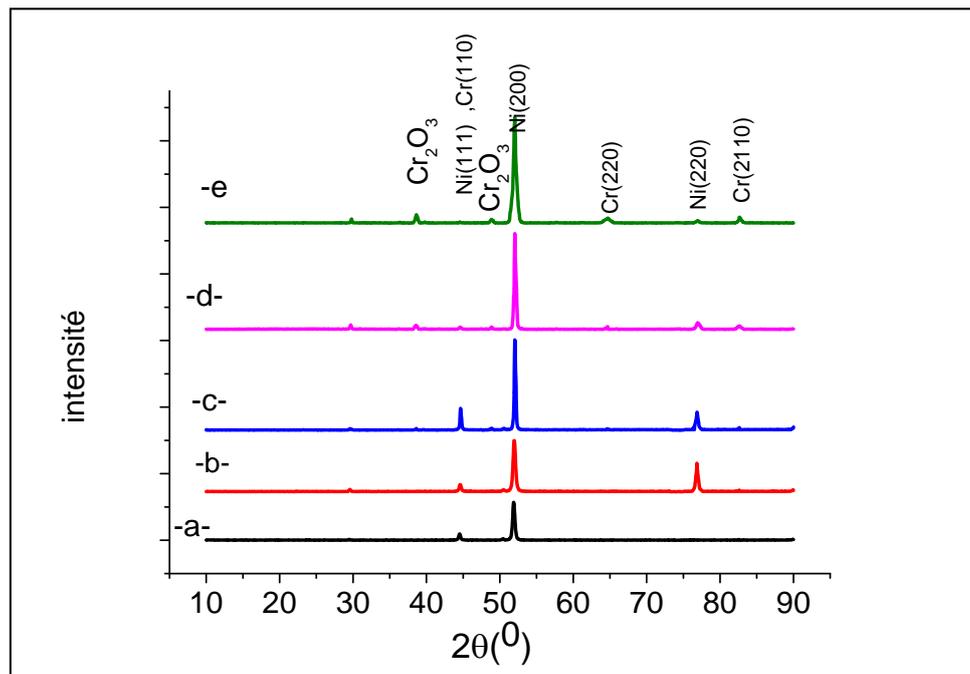


Fig. V. 6. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr (a)10 g/lCr (b) 20g/l de Cr ; (c) 30 g/l de Cr ; (d) 50 g/l de Cr, (e)100 g/l.

La cristallinité et la caractérisation de phase de Ni pur et Ni-Cr nanocomposite la couche revêtement) ont été portés de l'utilisation DRX. Pendant le traitement de la couche (du revêtement) Ni pur, Il y a un pic fort aigu dans chaque motif DRX au 2θ d'environ 52,1 ; indiquant une structure cristallographique et leur texture principale de (200).

Avec l'augmentation de la teneur en Cr, l'intensité du pic principal diminue, et la largeur de demi-crête augmente.

Cependant, une direction de croissance si préférée est supprimée par l'incorporation de nanoparticules Cr dans la matrice Ni, qui mène à une croissance homogène de dépôts de Ni sur (111), (200) et Cr, (110), (220) et (211) comme vu dans la figure V.6 et les Cr_2O_3 (420) et (520).

L'augmentation de Cr est en faveur de la formation de film de passivation Cr_2O_3 compacte sur la surface de dépôt [14].

Dans le cas des dépôts nanocristallisés de nickel et de Ni-Cr, la formule de Scherrer a largement été utilisée à partir de la mesure de la largeur du pic (200) pour déterminer la taille de grains (fig. V.7) [15].

Tableau V. 6. Spectres de diffraction des rayons X de Ni- Cr

	Position	Intensité	distance(Å)
10	29,68	29	3,02009
	44,76	190	2,02950
	50,44	49	1,8028
	51,88	1140	1,75591
	82,54	29	1,17354
20	29,68	73	3,02009
	38,62	14	2,27634
	44,76	215	2,02950
	48,94	17	1,86927
	50,44	62	1,80280
	51,88	1534	1,75591
	64	14	1.43720
	76,66	857	1,24231
	82,54	50	1,17354
30	29,68	47	3,02009
	38,62	50	2,27634
	44,76	653	2,02950
	48,94	58	1,86927
	50,44	54	1,80280
	51,88	2711	1,75591
	64	45	1,43720
	76,66	542	1,24231
	82,54	78	1,17354
50	29,68	137	3,02009
	38,62	120	2,27634
	44,76	71	2,02950
	48,94	74	1,86927
	51,88	2886	1,75591
	64	85	1,43720
	76,66	204	1,24231
	82,54	108	1,17354

Le tableau V.7 récapitule les tailles de grains obtenues par cette méthode pour nos dépôts élaborés en courant continu. Une comparaison effectuée avec les données dans la littérature montre que pour les faibles tailles de grains les valeurs obtenues sont en bon accord avec celle de la littérature.

On peut conclure que la granulométrie moyenne des alliages Ni-Cr diminue avec l'augmentation de la teneur en Cr selon la formule de Scherrer

La taille de grain de dépôts de Ni devient quelque peu petite. Par exemple, il est autour de 58 nm dans la moyenne pour le film Ni pur ; 29,92 nm pour le Ni-10g/1Cr ; 24,949 nm pour le Ni-20g/1Cr ; 23,265 nm pour le Ni-30g/1Cr et 25,4354 nm pour le Ni-50g/1Cr nanocomposite la couche(le revêtement). La raison est pendant l'électrodéposition, ils promouvraient le nucléation de dépôts de Ni frais plutôt que la croissance des dépôts de Ni existants. La promotion des dépôts nucléation favorise le raffinage (raffinement) de grain.

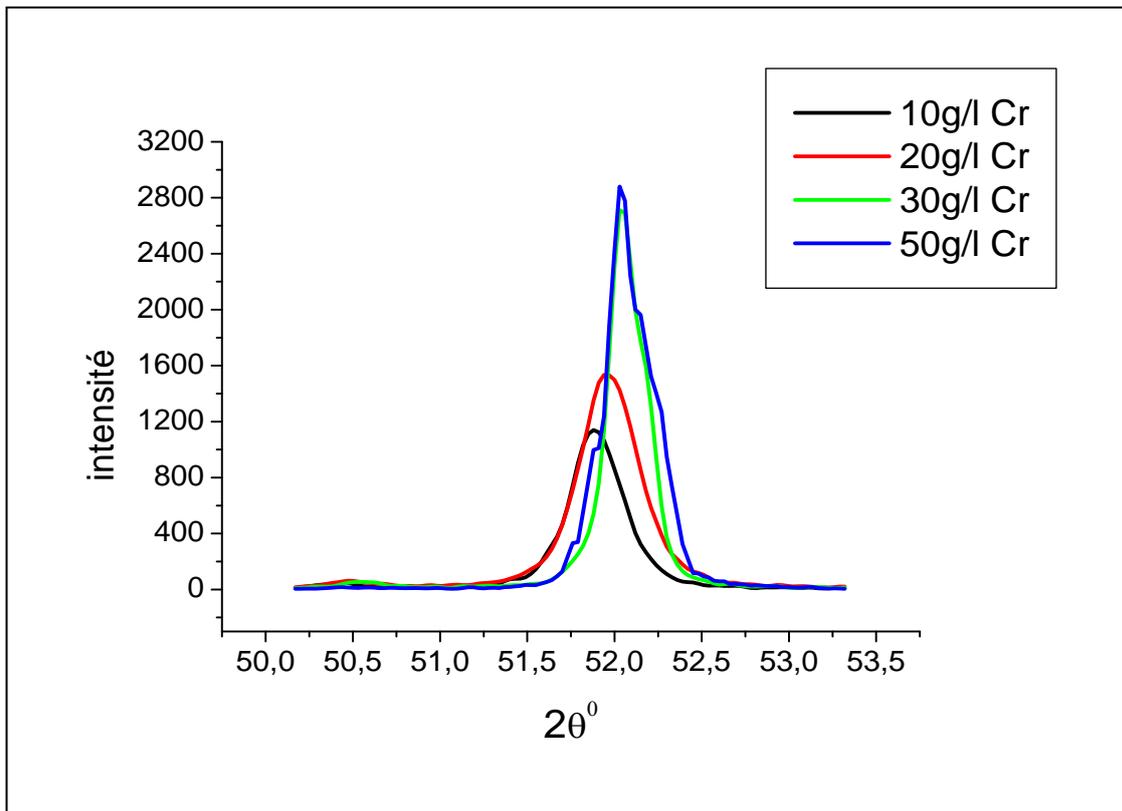


Fig. IV.7. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni –Cr.

Tableau IV.7. Taille des grains de (Ni- Cr).

Concentration (g/l)	Position (2θ)	FWHM	D(nm)
10	51,8663	0,2952	29,92
20	51,9266	0,3542	24,949
30	52,0295	0,3800	23,265
50	52,0392	0,3476	25,4354
100	52,0348	0,5976	14,099

Le dépôt peut être identifié sous la forme d'une solution solide de Ni-Cr avec une structure CFC.

Le calcul de T_c (hkl) (tableau V.8) révèle que l'orientation des plans est selon (200). En effet, il est à noter qu'à $C = 10\text{g/l}$; 2,79199 des cristaux de Ni- Cr sont orientés parallèlement au plan (200) et que 0,208 sont orientés parallèlement au plan (111). Pour le dépôt de Ni-Cr obtenu pour 20g/l ; 1,5597 des cristaux sont orientés parallèlement au plan (220) et seulement 1,3553 d'entre eux sont orientés parallèlement au plan (200). On peut remarquer que lorsque la concentration de Cr augmente les plans orientés parallèlement au plan (220) diminuent et ceux orientés parallèlement au plan (200) augmentent (20-50g/l).

Tableau V. 8. Coefficients de texture (T_c)

Concentration (g/l)	$T_c(111)$	$T_c(200)$	$T_c(220)$
10	0,20800372	2,79199628	-
20	0,08491226	1,35534477	1,55974297
30	0,21257496	1,97433532	0,81308972
50	0,02852372	2,59380121	0,37767507
100	0,01205248	2,8490941	0,13885342

V.2.4.2.Morphologie des couches électrodéposées

L'examen de la morphologie des dépôts électrodéposés, obtenus à partir du bain de sulfate de nickel pour une densité de courant $J= 4 \text{ A/dm}^2$, une durée de 30 minutes, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. L'observation des différents échantillons a donné les résultats présentés ci-dessous :

La figure V.8 a montre que la structure métallique est de type homogène et compacte, et ne présente pas de dendritiques.

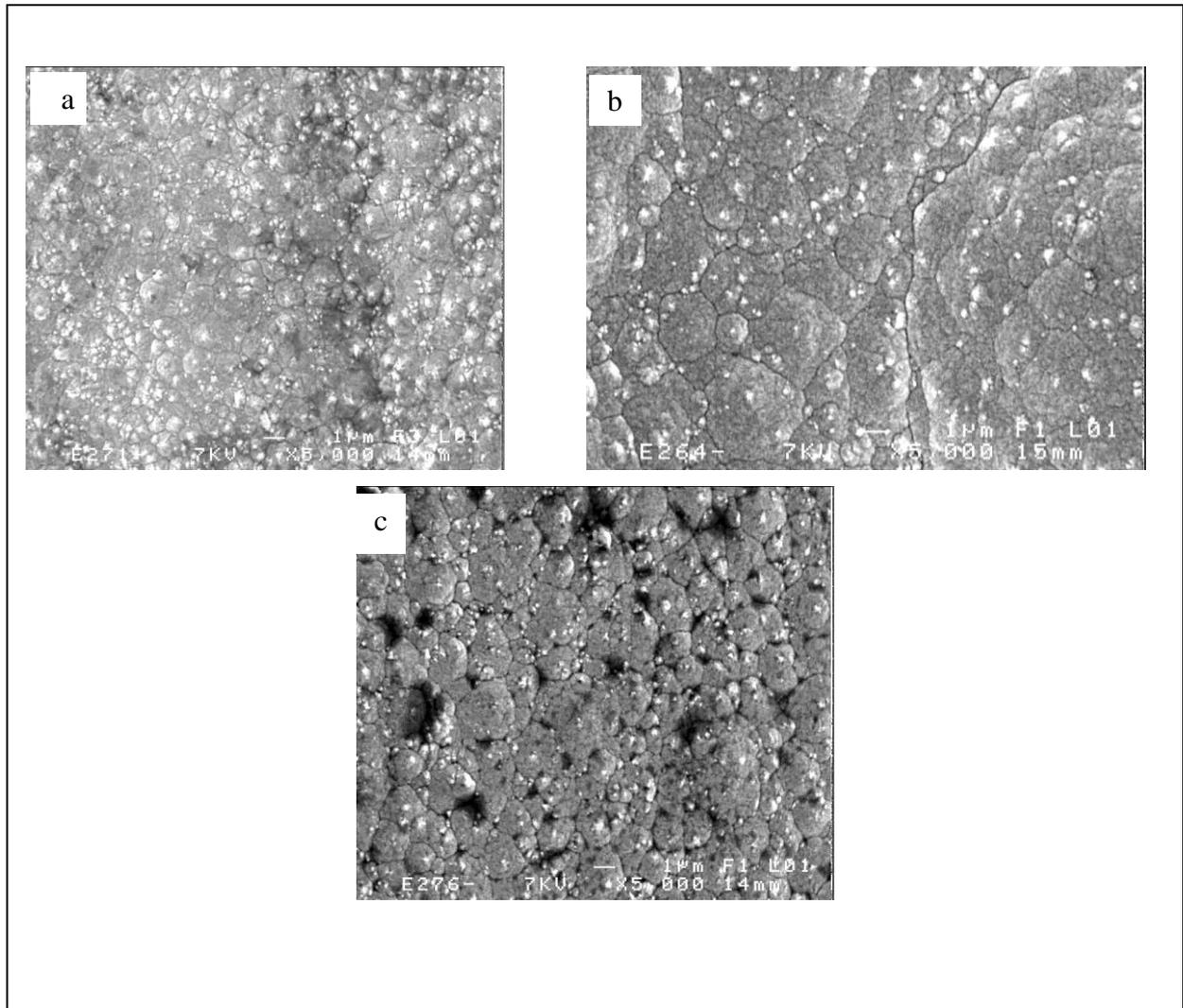


Fig. V.8. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-Cr (a) Ni pur (b) Ni-30g/l Cr, (c)Ni-50g/l Cr

La fig.V.8.b, c affiche des images de microscopie électronique à balayage (MEB) de dépôts de Ni-Cr avec la composition de Ni-Cr (30g/l) et Ni- Cr (50g/l), respectivement. On peut voir sur la figure V.8, b et c qu'il existe de nombreuses particules fines sphériques symétriques et compactes sur les surfaces de dépôt qui sont des caractéristiques de dépôts d'alliage de chrome [13]. Les limites distinctes entre la particule sont clairement observées, il n'y a pas de microfissures dans les couches déposées, la surface des dépôts reste lisse comme un miroir et brillante. On peut également constater que la taille des particules diminue avec l'augmentation de la teneur en Cr [16].

V.2.4.3.Analyses par l'EDS

La microanalyse est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt.

Dans le cas du dépôt Ni-10g/l Cr, à cause du faible degré d'incorporation et à la sensibilité de l'appareil, les analyses EDX n'ont pas mis en évidence la présence du Cr dans le dépôt. Au contraire, dans le cas du dépôt Ni-30g/l Cr les spectres EDX ont mis en évidence la présence du Cr (fig. V.9), ce qui indique la présence des particules de Cr dans la matrice de Ni. Le contenu du Cr dans le dépôt est relativement faible (3,37 % masse Cr qui correspond à 30g/l Cr) (Tableau V.9).

Tableau V. 9. Résultat de la microanalyse des différents dépôts Ni, Ni- Cr

	Élément	% Masse	% atomique
Ni pur	Ni	100,00	100,00
	Total	100,00	100,00
Ni+30g/lCr	Cr	03,73	09,19
	Ni	96,27	90,81
	Total	100,00	100,00

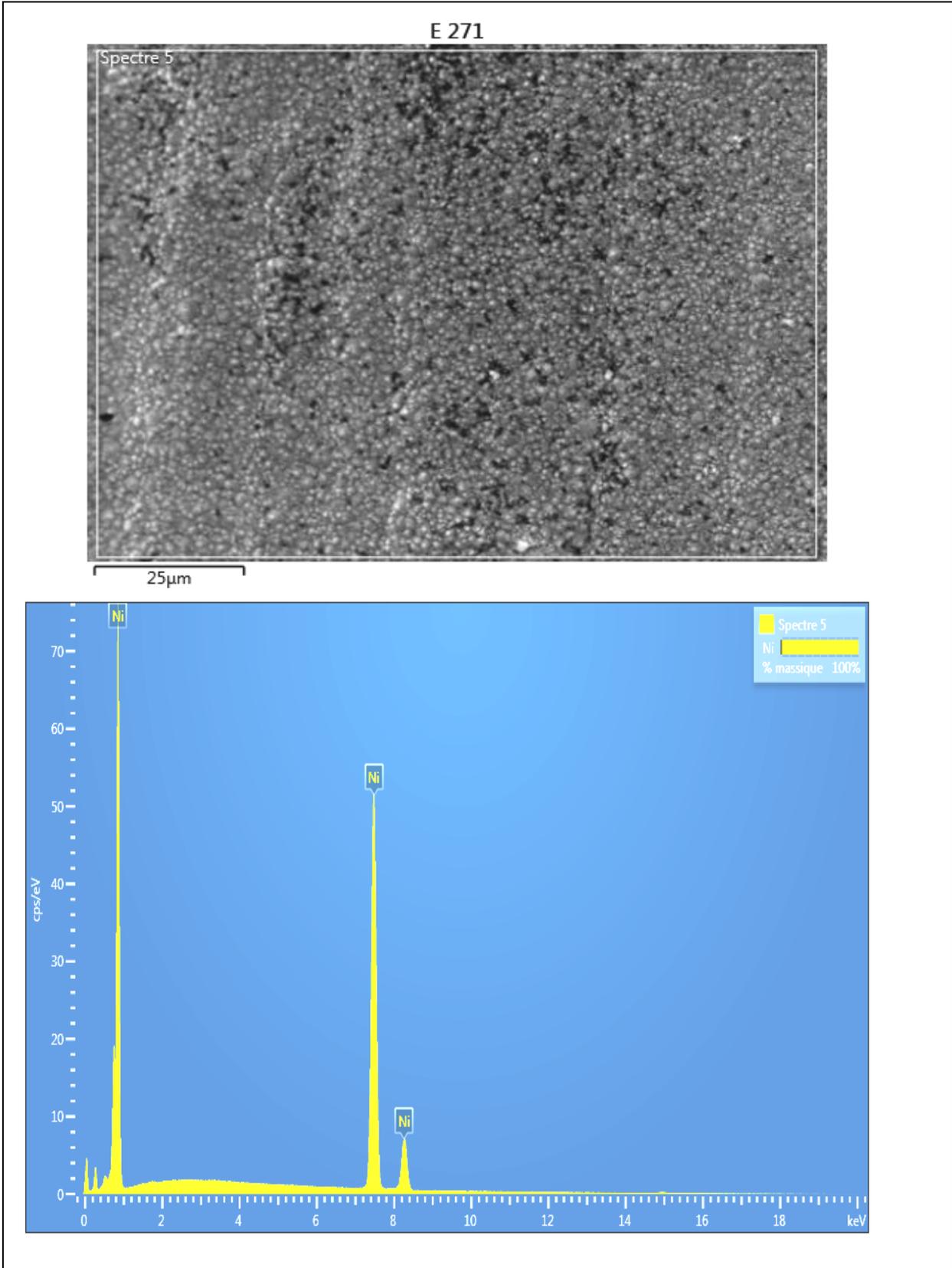


Fig. V. 9. a. Microanalyse de dépôt Ni pur.

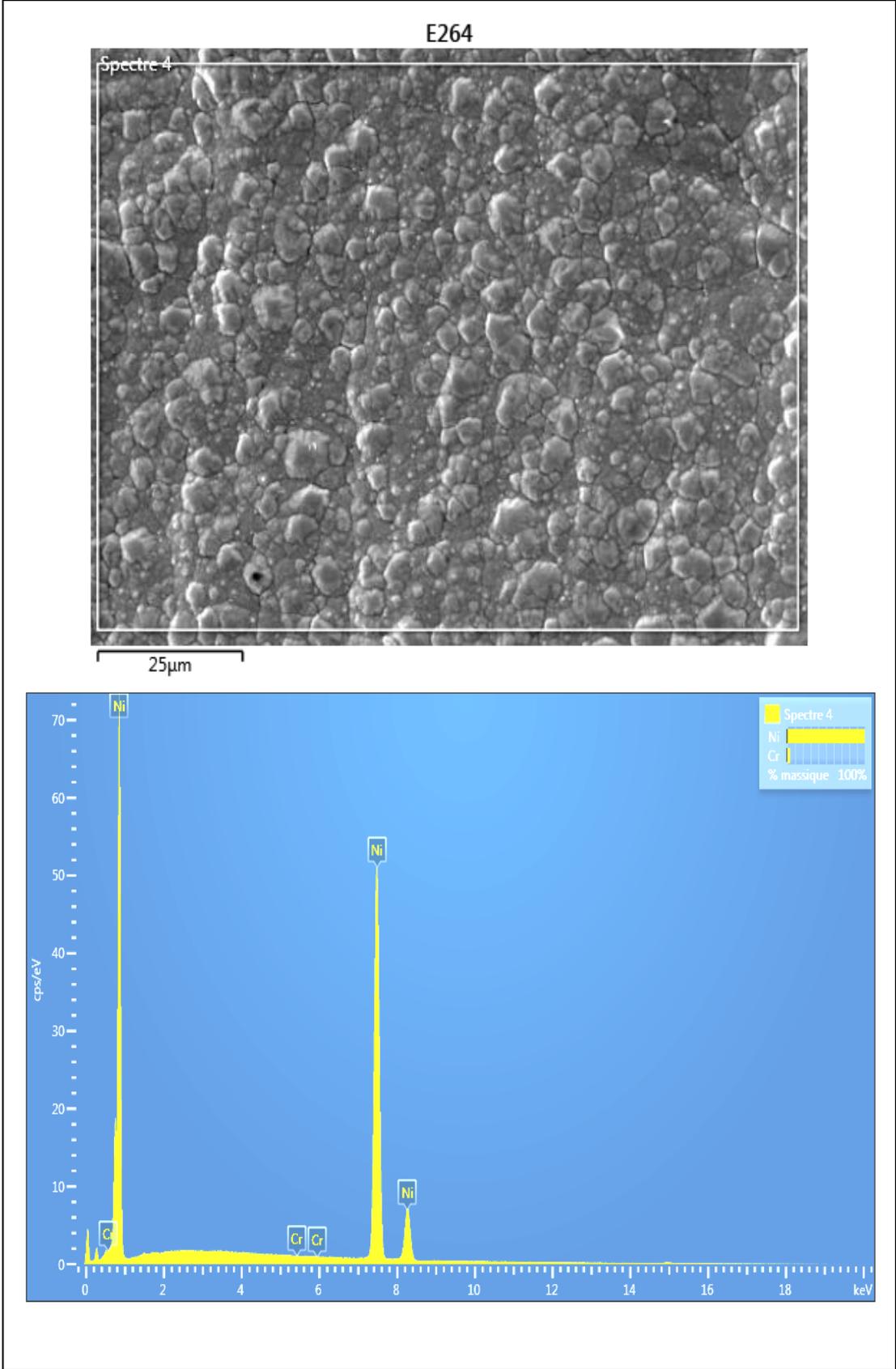


Fig. V. 9. b. Microanalyse de dépôt Ni+30g/l Cr.

Conclusions

On a étudié les composants chimiques de la solution de revêtement de l'électrodéposition d'alliage Ni-Cr sur le substrat de Cu et les impacts des principaux paramètres de traitement sur la composition du revêtement. Les conditions optimales d'électrodéposition d'alliage Ni-Cr sont que la densité de courant cathodique est de 4 A / dm², la température de la solution de revêtement est de 30 et la valeur du pH est de 3,5. Le brillant et le revêtement compact obtenus dans les conditions optimales ont une bonne cohésion et 50g/l de teneur en Cr.

Le processus d'électrodéposition de l'alliage Ni-Cr est gêné par la formation des oxydes de chrome; pour cela l'utilisation de Ni²⁺ en excès dans les bains de déposition est recommandée car la déposition de Ni-Cr est du type induite et l'utilisation des bains de déposition contenant des concentrations de Cr similaires ou supérieurs à celles de Ni²⁺ inhibe l'électrodéposition de dépôts de Ni-Cr par la formation des oxydes de Cr qui bloquent ainsi les sites de nucléation.

On a décrit les courbes de polarisation anodique d'une solution de 3,5 % NaCl contenant un alliage Ni-Cr avec différentes compositions. Les résultats montrent que plus la teneur en Cr du revêtement, meilleure n'est la résistance à la corrosion.

La microstructure de revêtement a été étudiée par DRX, et les résultats montrent que le composant de revêtement est Ni et Cr. Sa structure est composée de cristaux et la taille moyenne des grains de cristal est de 23 nm.

V.3. Ni-Cr- ZrO₂

V.3.1 .Masse de revêtement

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

Tableau V. 10. Mesure de la masse du revêtement

Echantillon	masse de revêtement de chaque échantillon				
	Δm (g)				
	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	Δm_5
Ni + Cr	0,0256	0,0365	0,0419	0,0293	0,0210
Ni + Cr +10g/l ZrO ₂	0,0371	0,0200	0,0388	0,0310	0,0354
Ni + Cr +20g/l ZrO ₂	0,0451	0,0403	0,0390	0,0282	0,0442
Ni + Cr +30g/l ZrO ₂	0,0312	0,0372	0,0372	0,0305	0,0332
Ni + Cr +50g/l ZrO ₂	0,0431	0,0391	0,0316	0,0424	0,0412

V. 3.2.Epaisseur

L'évolution de l'épaisseur des films de CrNi+ZrO₂ en fonction de la concentration de ZrO₂ de dépôt a été mesurée par MO et est représentée sur la figure (V. 10). Nous remarquons qu'il y a une variation linéaire entre l'épaisseur du film métallique et la concentration de dépôt (0-20g/l ZrO₂). Ainsi, nous pouvons remarquer qu'après 30min de dépôt l'épaisseur de la couche de CrNi+ZrO₂ est comprise entre 36 et 48 μ m, alors que pendant le même temps de dépôt l'épaisseur la couche de NiCr n'a pu dépasser les 37 μ m. Ceci indique que la cinétique de dépôt du CrNi+ZrO₂ est plus rapide que celle du CrNi.

Tableau V.11. Epaisseurs des dépôts de Ni-Cr et Ni-Cr -ZrO₂

Echantillon	Épaisseur (µm)
Ni + Cr	36,99
Ni + Cr +10g/l ZrO ₂	41,37
Ni + Cr +20g/l ZrO ₂	48,13
Ni + Cr +30g/l ZrO ₂	36,38
Ni + Cr +50g/l ZrO ₂	46,44

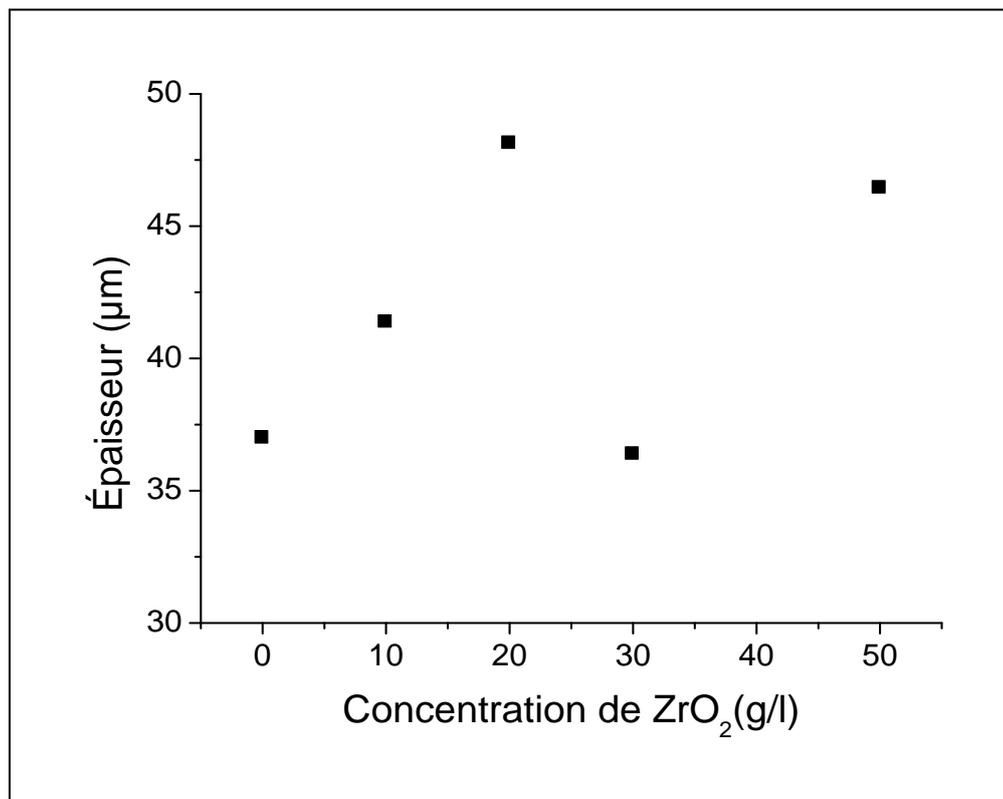


Fig. V.10. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration de ZrO₂.

D'après la figure (V.10), on observe que le revêtement du substrat par le nickel-chrome - 10g/l ZrO₂ induit une augmentation de l'épaisseur correspondant à la valeur de 41,37µm, comparativement à celle de Ni +Cr (36,99µm). L'ajout d'une concentration de 20 g/l ZrO₂ au revêtement de nickel conduit à une augmentation importante de l'épaisseur de 48,13µm. Au-delà de cette concentration, on constate une diminution de l'épaisseur, jusqu'à une concentration de 30 g/l ZrO₂. Au delà de cette valeur, on observe une augmentation importante de l'épaisseur de dépôt et ce jusqu'à la valeur de concentration de 50g/l ZrO₂.

Ceci indique que la cinétique de dépôt du CrNi-ZrO₂ (20g/l) est plus rapide que celle du CrNi-ZrO₂ (50g/l)

V. 3.3. Test de corrosion

V. 3.3.1. Polarisation

Les courbes de polarisation tracées dans l'intervalle de potentiel (- 500 mV,-100mV) (fig. V.11) ont permis d'obtenir, les paramètres cinétiques du processus de corrosion présentés dans le tableau V.12.

Tableau V.12. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni- Cr -ZrO₂

Paramètre Echantillon	E _{Corr} (mv)	i _{corr} (μA/Cm ²)	R _p (KΩ.Cm ²)	Taux de corrosion (μm/an)
Ni + Cr	-353,3	0,3656	76,09	4,276
Ni + Cr +10g/l ZrO ₂	-340,1	0,2311	99,15	2,703
Ni + Cr +20g/l ZrO ₂	-329,4	0,1730	123,21	2,023
Ni + Cr +30g/l ZrO ₂	-312,1	0,124511	244,08	1,456
Ni + Cr +50g/l ZrO ₂	-280	0,0666019	374,24	0,7789

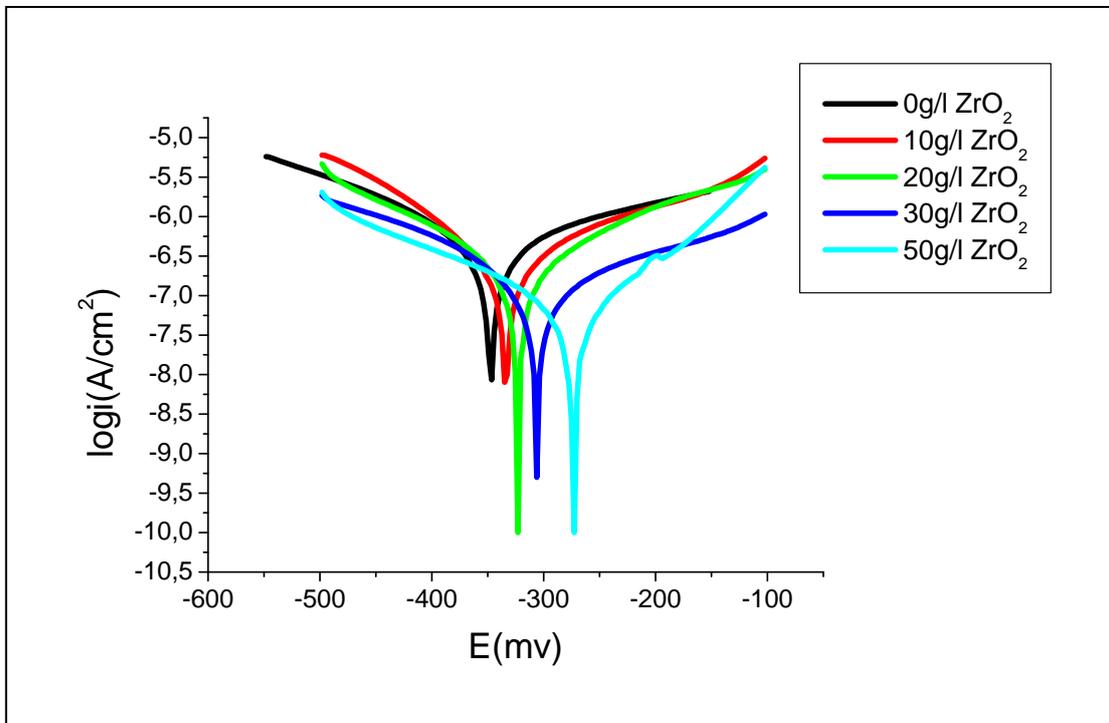


Fig. V. 11. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composites en solution 3,5% NaCl en fonction de ZrO₂

La figure ci-dessus montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électropositives lors de l'ajout de l'addition.

Ainsi la densité de courant, dans la branche anodique a diminué pour cette concentration par rapport à la densité de courant obtenue en absence de ZrO_2 .

Nous observons aussi que l'allure de la courbe dans les domaines cathodiques et anodiques en présence addition à différentes concentrations n'a pas été modifiée par rapport à celle tracée en absence addition, donc, le ZrO_2 n'influence pas les réactions de réduction cathodique et d'oxydation anodique, mais il agit par la formation d'une barrière par ses molécules entre le métal et le milieu agressif.

Les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau V.12.

Nous remarquons que la résistance de polarisation R_p augmente avec l'augmentation de la concentration ZrO_2 et atteint une valeur maximale de 374,24 kOhm.cm² à 50g/l. A la concentration 50g/l de ZrO_2 les valeurs minimales de la densité de courant (0,066019μA/cm²) et du taux de corrosion (0,7789 μm/an).

V. 3.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures l'impédance électrochimique en mode potentiostatique, ont été effectuées pour caractériser le comportement électrochimique du revêtement de Ni- Cr - ZrO_2 sur du cuivre en milieu chlorure de sodium 3,5%.

La spectroscopie d'impédance a été appliquée au potentiel d'abandon, selon le modèle de Nyquist, en balayant de 100 KHz à 100 mHz avec une amplitude de 10 mV, les courbes de Nyquist pour les alliages Ni-Cr - ZrO_2 sont présentées dans la figure V.12.

La figure V.12.a représente les diagrammes Pour toutes les concentrations de ZrO_2 , nous avons obtenu une première boucle capacitive avec l'initiation d'une deuxième boucle.

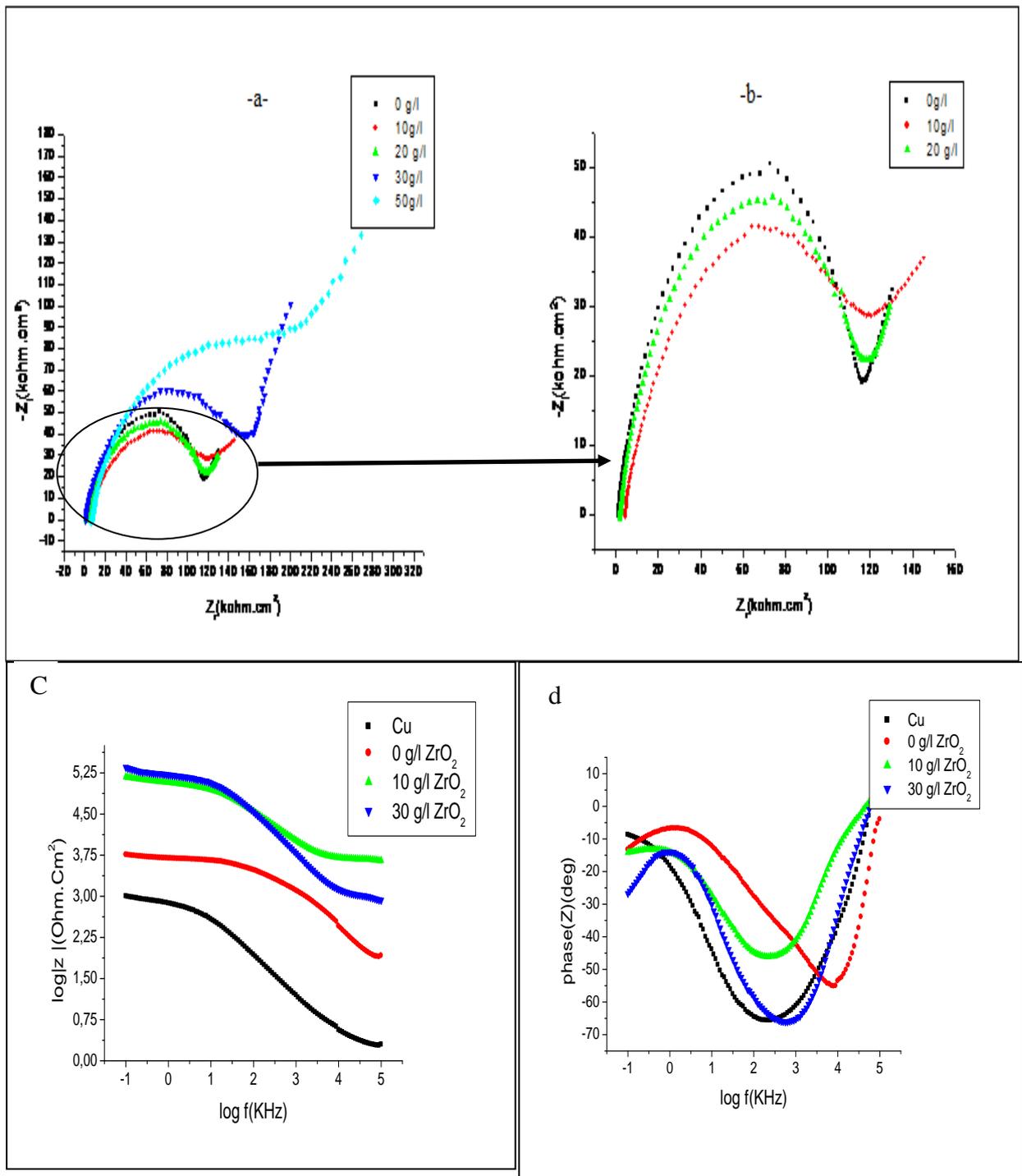


Fig. V. 12. Diagrammes d'impédance du Ni pur et Ni-Cr –ZrO₂ dans une solution de 3,5% NaCl (a et b) en représentation de Nyquist (c et d) en représentation de Bode.

Les tracés de Nyquist présentent une boucle capacitive aux fréquences supérieures suivies d'un transfert de charge contrôlé par diffusion aux fréquences basses [17]. Les diagrammes indiquent que le mécanisme de corrosion a été contrôlé non seulement par un transfert de charge mais également par un procédé de diffusion. Le modèle de circuit équivalent pour le comportement électrochimique est montré à la Fig. V.13. Les données expérimentales présentent un bon ajustement avec ce modèle avec une erreur moyenne d'environ 1,5% [18]. C_d et w représentent un condensateur double couche et une impédance Warburg. La vitesse de corrosion est affectée par l'inter-diffusion de Ni-Cr l'effet de diffusion des ions [19]. Les résistances de transfert de charge dans la solution de NaCl sont listées dans le Tableau V.13. Le R_t augmente avec l'augmentation de la teneur en nanoparticules de ZrO_2 dans le revêtement.

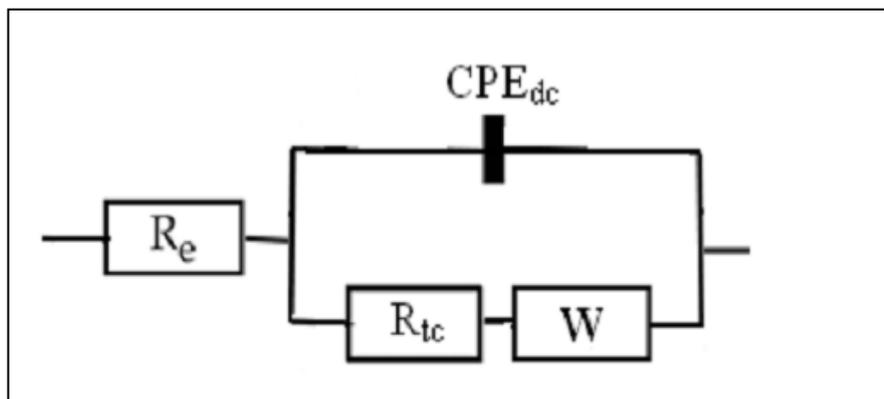


Fig. V.13. Circuit équivalent utilisé pour modéliser les données d'impédance pour les dépôts de Ni-Cr - ZrO_2 , dans une solution de 3,5% NaCl .

Le tableau V.13 donne les valeurs des différents paramètres du circuit électrique après modélisation.

Tableau V .13. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de 3,5% NaCl pour le Ni pur et Ni-Cr-ZrO₂.

Concentration de ZrO ₂ (g/l)	R _s (Ω. cm ²)	R _{ct} (kΩ. cm ²)	C _d (μF/cm ²)	n	Q (Ω ⁻¹ .cm ⁻² .S ⁿ)
Cu	2	0,984	28,804	/	/
0	105,4	117,07	0,068	0,8046	1,74849E-07
10	447,9	123,358	0,05572	0,8252	1,33068E-07
20	394,9	120,952	0,1146	0,71	3,96336E-07
30	84,9	155,804	0,07965	0,8413	1,59847E-07
50	166,3	193,534	0,04035	0,8954	6,70313E-08

Le tableau (V.13) regroupe les paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance. Les résultats obtenus montrent qu'il y a une augmentation de la R_t avec l'augmentation de la concentration de ZrO₂, tandis que les valeurs de la C_d diminuent, ce qui indique la formation d'un film sur la surface métallique.

Nous observons que la taille de la boucle augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en ZrO₂, ainsi, La forme de la boucle est la même pour toutes les concentrations étudiées, ceci montre qu'il n'y a pas un changement dans le mécanisme de corrosion.

V.3.4. Examen de surface

V.3.4.1. Morphologie des couches électrodéposées

L'examen de la morphologie des dépôts composites Ni-Cr-ZrO₂ électrodéposés, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique (MEB).

L'observation des différents échantillons a donné les résultats suivants :

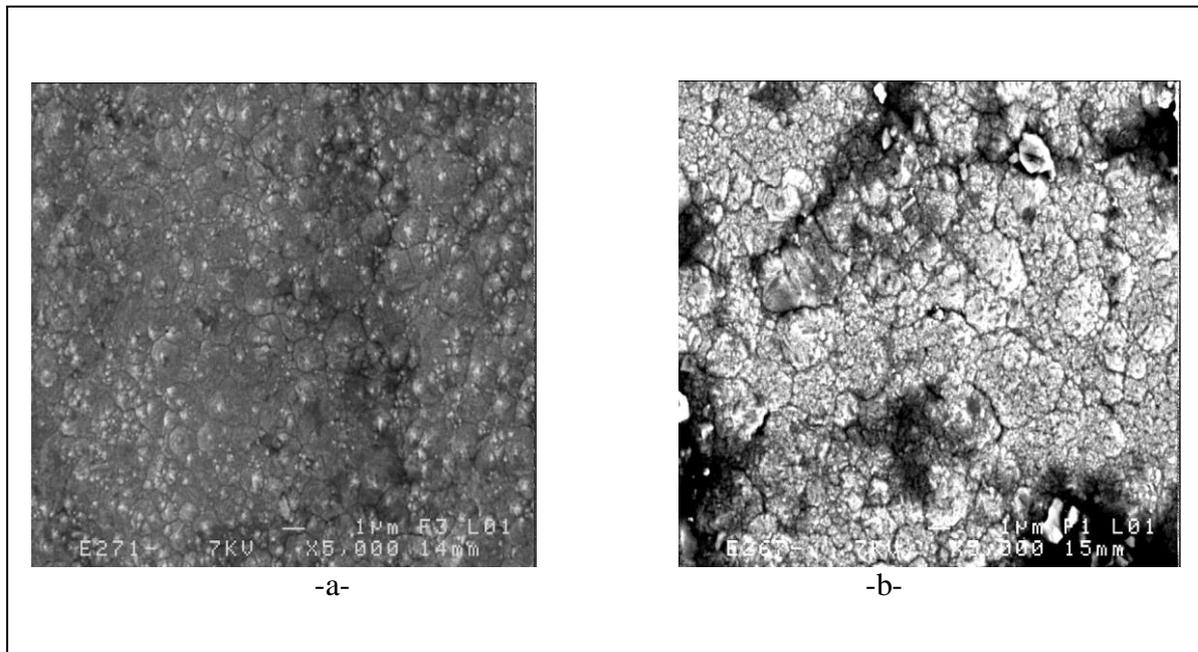


Fig. V. 14. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-Cr-ZrO₂ (a) Ni pur (b) Ni-30g/l Cr -30g/l ZrO₂

Les micrographies MEB de la figure V.14 montrent que les particules de ZrO₂ déposées agglomèrent dans la couche composite sous la forme de globes de ZrO₂ blanche avec une taille moyenne supérieure à 40 nm. L'énergie de surface élevée des particules de ZrO₂ et leur tendance à créer des globes agglomérés ont également été rapportées par d'autres chercheurs [20].

V. 3.4.2. Analyse l'EDS

La microanalyse est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt.

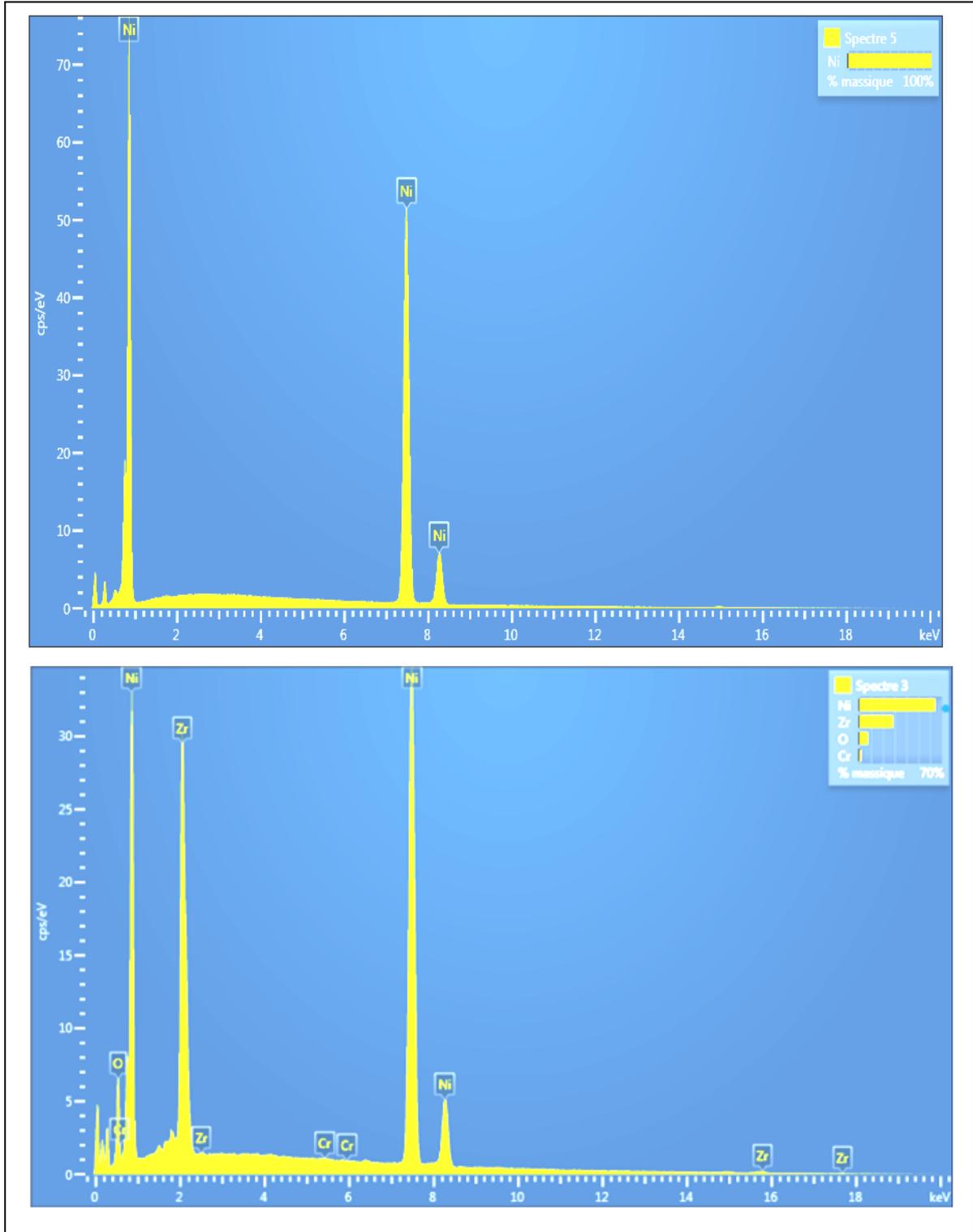


Fig. V.15. Microanalyse des différents dépôts Ni (a) Ni pur (b) Ni-30g/l Cr -30g/l ZrO₂.

Tableau V.14. Résultat de la microanalyse des différents dépôts Ni, Ni- Cr-ZrO₂.

	Élément	% Masse	% atomique
Ni pur	Ni	100	100
	Total	100	100
Ni+30g/lCr +30g/l ZrO ₂	O	6,18	20,18
	Cr	3,11	6,08
	Ni	63,21	57,92
	Zr	27,50	15,82
	Total	100,00	100,00

L'analyse EDX en conjonction avec la microscopie à haute résolution MEB confirme la présence d'environ 3,11 wt % de chrome et 27,5 wt % de particules de ZrO₂ nano dans la couche composite (tableau V.14). Le taux de dépôt plus faible de chrome par rapport à celui des particules de ZrO₂ peut être expliqué en termes de l'énergie de surface des particules. L'adsorption des ions sur la surface des particules neutres en suspension crée une force motrice pour déplacer les particules vers la cathode et on s'attend à ce que l'adsorption des ions sur les particules de ZrO₂ avec une énergie superficielle élevée provoque un taux de dépôt plus rapide pendant la galvanoplastie. D'autres études sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes de dépôt et l'interaction entre les différentes particules en suspension dans l'électrolyte [21].

Conclusions

Dans cette étude, on a étudié l'électrocodeposition du nano composite Ni- ZrO₂-Cr et une couche composite déposée avec succès sur des échantillons de cuivre dans un bain de sulfate. L'effet des additifs sur les propriétés anticorrosion des dépôts est très important car les dépôts de Ni -Cr préparés en présence de ZrO₂ ont montré une grande résistance à la corrosion par rapport au dépôt préparé en absence d'additifs.

Les tests de spectroscopie DRX et EDS ont confirmé la codéposition de particules de chrome et de ZrO₂ nano dans une matrice de nickel nano structuré avec une fraction volumique de 3,11 wt % de chrome et 27,5 wt % respectivement. Les micrographies MEB ont montré que les particules de nano ZrO₂ et de Cr étaient dispersées uniformément dans le substrat de Ni et que les nanoparticules de ZrO₂ aggloméraient sous la forme de globes

sphériques de taille moyenne supérieure à 46 nm. L'incorporation de nano particules a modifié la direction préférée de croissance cristalline du plan (220) au plan (200).

V. 4. Ni- ZrO₂

V.4.1. Masse de revêtement

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

Tableau V.15. Mesure de la masse de revêtement par la méthode pondérale

Echantillon	masse de revêtement de chaque échantillon				
	$\Delta m(g)$				
	Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	Δm_5
Ni pur	0,0493	0,0422	0,0284	0,0348	0,0415
Ni + 10g/l ZrO ₂	0,0239	0,0394	0,0392	0,0384	0,0265
Ni + 20g/l ZrO ₂	0,0307	0,0342	0,0390	0,0354	0,0385
Ni + 30g/l ZrO ₂	0,0418	0,0269	0,0289	0,0243	0,0268
Ni + 50g/l ZrO ₂	0,0360	0,0365	0,0242	0,0300	0,0368

V. 4.2. Epaisseur

L'évolution de l'épaisseur des films de Ni-ZrO₂ en fonction de la concentration de ZrO₂ de dépôt a été mesurée par MO et est représentée sur la figure (V.16) et tableau (V.16)

Tableau V.16. Epaisseurs des dépôts de Ni et Ni-ZrO₂

Echantillon	Épaisseur (μm)
Ni pur	11,52
Ni + 10g/l ZrO ₂	22,23
Ni + 20g/l ZrO ₂	24, 54
Ni + 30g/l ZrO ₂	26,00
Ni + 50g/l ZrO ₂	24,23

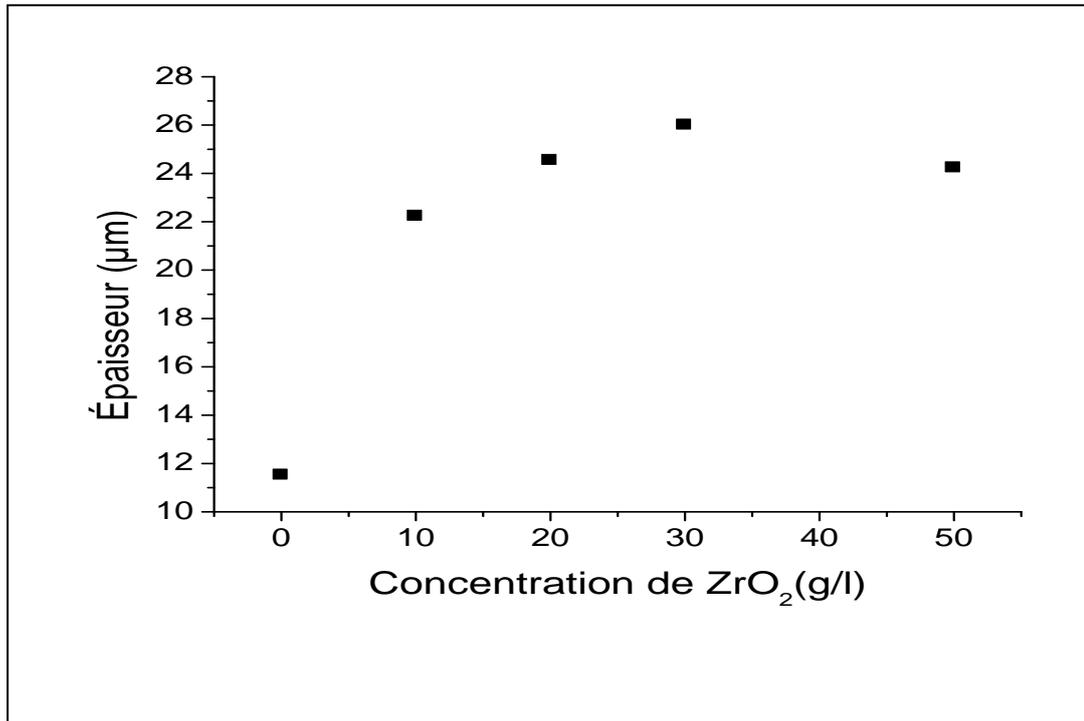


Fig. V.16. Variation de l'épaisseur des dépôts composites en fonction de la concentration de ZrO₂.

Nous remarquons qu'il y a une variation linéaire dans l'intervalle [0 ; 30]. Jusqu'à une valeur maximale correspondant à la concentration de 30 g/l, on constate une nouvelle diminution. Ainsi, nous pouvons remarquer qu'après 30 min de dépôt l'épaisseur de la couche de Ni- ZrO₂ est comprise entre 22,23 et 26 μm, alors que pendant le même temps de dépôt l'épaisseur de la couche de Ni n'a pu dépasser les 17,72 μm. Ceci indique que la cinétique de dépôt du Ni- ZrO₂ est plus rapide que celle du Ni.

V. 4.3. Test de corrosion

V. 4.3.1. Polarisation

Les courbes de polarisation tracées dans l'intervalle de potentiel (- 500 mV,-100mV) (Fig. V.17) ont permis d'obtenir, les paramètres cinétiques du processus de corrosion présentés dans le tableau V.17.

Tableau V.17. Résultats des essais de polarisation des dépôts Ni-ZrO₂

Paramètre Echantillon	E _{Corr} (mv)	I _{Corr} (μA/Cm ²)	R _p (KΩ. Cm ²)	Taux de corrosion (μm/an)
Ni pur	-291,6	0,6785	35,26	7,936
Ni + 10g/l ZrO ₂	-282,1	0,5165	48,86	6,041
Ni + 20g/l ZrO ₂	-268 ,1	0,3808	68,86	4,454
Ni + 30g/l ZrO ₂	-254,9	0,2139	101,48	2,502
Ni + 50g/l ZrO ₂	-239,8	0,139	152,87	1,625

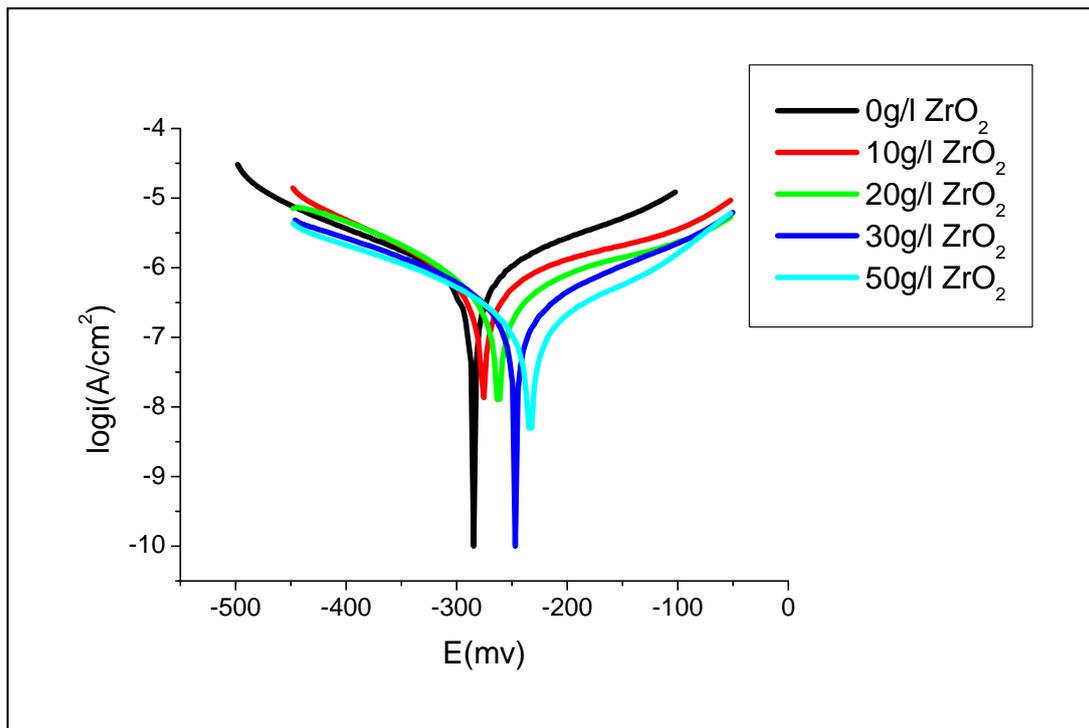


Fig. V.17. Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composite en solution 3,5% NaCl en fonction de ZrO₂.

L'analyse des paramètres obtenus par l'interprétation des courbes de polarisation (fig. V.17) a mis en évidence des valeurs E_{Corr} plus positifs.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} ont été déterminées à partir de l'intersection de la droite anodique avec la droite perpendiculaire issue du potentiel E_{corr} . Il est important de noter que lorsque la teneur en ZrO_2 augmente dans le dépôt, le potentiel E_{corr} se déplace vers des valeurs plus positives et la densité i_{corr} diminue, ce qui indique que la résistance de la polarisation dans le milieu étudié augmente significativement avec la teneur en ZrO_2 . Le dépôt Ni-50g/l ZrO_2 présente donc la meilleure résistance de la polarisation. On remarque aussi que les valeurs de R_p (Tableau V.17) augmentent au fur et à mesure que les valeurs de i_{corr} diminuent. Ces résultats sont en bon accord car la résistance R_p est inversement proportionnelle à i_{corr} et peut être obtenue par l'intermédiaire de la relation de Stern-Geary [22,23].

V. 4.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique en mode potentiostatique, ont été effectuées pour caractériser le comportement électrochimique du revêtement de Ni- ZrO_2 sur du cuivre en milieu chlorure de sodium 3,5%.

La figure V.18 représente les diagrammes d'impédance électrochimique des échantillons de cuivre avec les dépôts Ni- ZrO_2 , pour différentes concentrations de ZrO_2 .

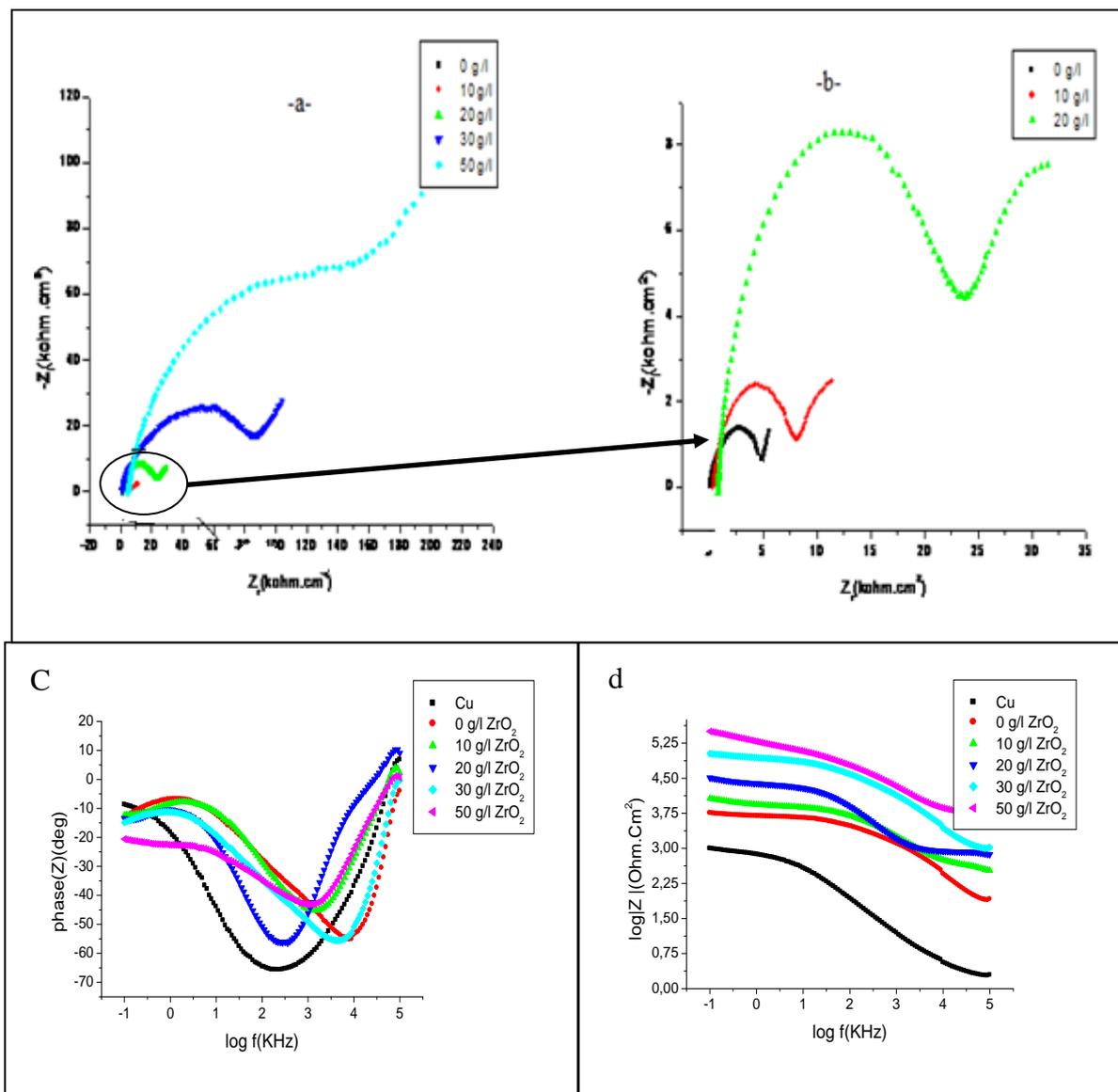


Fig. V. 18. Diagrammes d'impédance du Ni pur et Ni-ZrO₂ dans une solution de 3,5% NaCl (a et b) en représentation de Nyquist (c et d) en représentation de Bode

Ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface dans tout le domaine des le diagramme d'impédance se compose d'une boucle capacitive pour les hautes fréquences suivie d'une droite à 45° des axes dans le plan complexe pour les basses fréquences. Ce phénomène est du à la diffusion des espèces dans d'électrolyte, il se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse R_t et une impédance de diffusion W . Cette dernière appelée aussi impédance de Warburg, demeure minimale. Fréquences utilisées. Dans chaque cas, on observe la présence deux boucles traduisant la capacité C_d de la double couche en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_t . Notons que les diamètres de ces boucles capacitives qui représentent la résistance de transfert de charge

augmentent avec l'augmentation du pourcentage de le ZrO_2 . La résistance de l'électrolyte, obtenue par l'intersection aux hautes fréquences de la boucle avec l'axe des réels, est estimée à quelques ohms.

Le diagramme de Bode est généralement utile aux physiciens, alors que le diagramme de Nyquist est préféré par les chimistes. Les mesures d'impédance sur différentes fréquences peuvent fournir des informations complètes sur le système électrochimique, ce qui donne une valeur particulière à cette technique [24,25].

Le circuit équivalent correspondant aux diagrammes de Nyquist est présenté sur la figure (V.18.a) dont les valeurs de simulation sont présentées sur le tableau V.18.

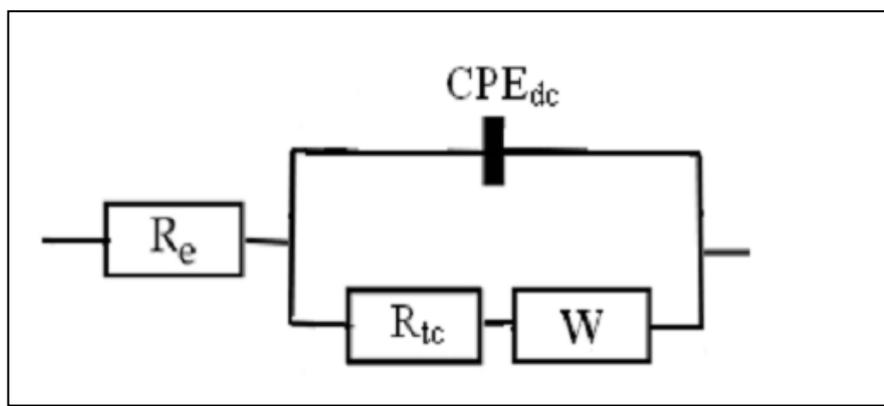


Fig. V.19. Circuit équivalent utilisé pour modéliser les données d'impédance pour les dépôts de Ni-ZrO₂, dans une solution de 3,5% NaCl.

Le tableau V.18 donne les valeurs des différents paramètres du circuit électrique après modélisation.

Tableau V .18. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance dans une solution de 3,5% NaCl pour le Ni et Ni- ZrO₂.

Concentration de ZrO (g/l)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{ct} ($k\Omega \cdot cm^2$)	C_d ($\mu F/cm^2$)	n	Q ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^n$)
Cu	2	0,984	28,804	/	/
0	91	4,808	0,366	0,7420	1,87999E-06
10	37	8,1874	1,44	0,7334	4,70434E-06
20	31	23,51	0,163	0,8534	3,68515E-07
30	64	85,281	0,086	0,8278	2,00486E-07
50	44	162,659	0,06738	0,8505	1,32306E-07

- Nos expériences ont montré que les revêtements composites Ni / ZrO₂ résistent mieux à la corrosion, comparativement aux dépôts métallurgiques de nickel. La meilleure protection contre la corrosion est obtenue lorsque les couches ont une faible capacité. La couche est moins active, donc plus résistante à la corrosion [26 ,27].

V. 4.4. Examen de surface

V. 4.4.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X des différents dépôts a conduit aux résultats suivants:

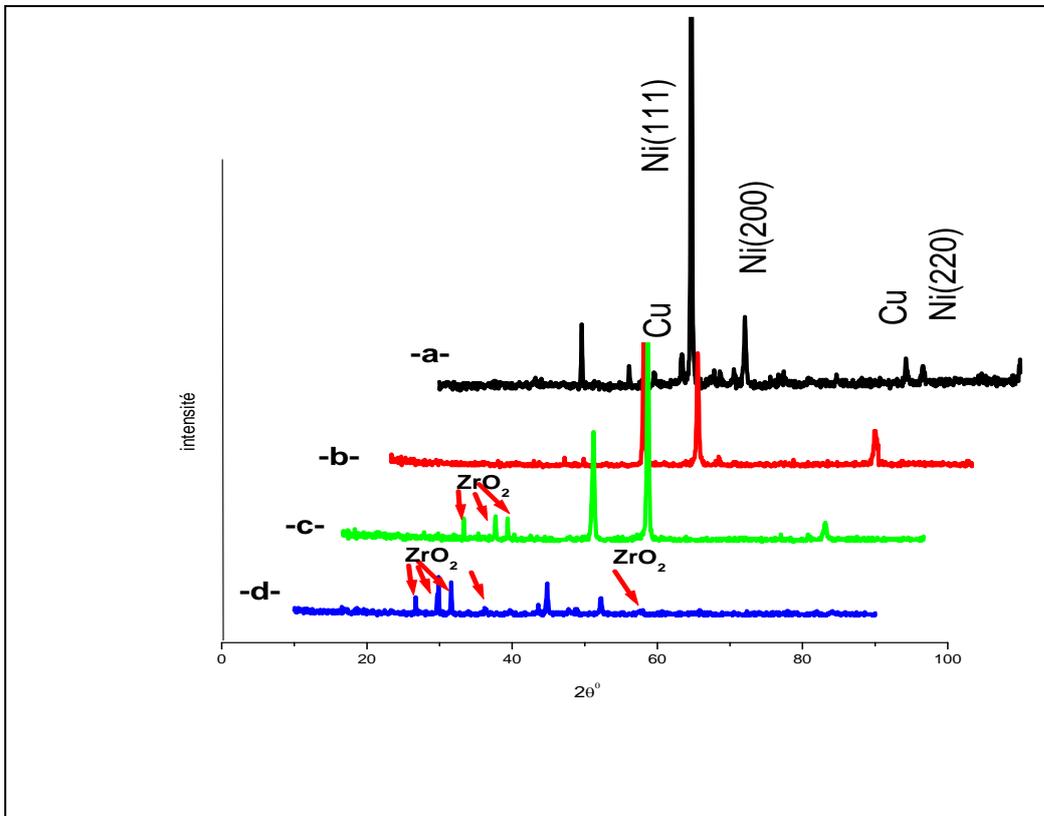


Fig. V. 20. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr-ZrO₂ (a)10 g/l ZrO₂ (b) 20g/l de ZrO₂ ; (c) 30 g/l de ZrO₂ ; (d) 50 g/l de ZrO₂.

Tableau V.19. Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni pur et Ni- ZrO₂ en fonction de la concentration

	Position (2θ)	Intensité	Distance(Å)	Int. Rel %
Ni+ 10g/l ZrO ₂	29,5945	59,03	3,01855	10,38
	36,1356	17,67	2,48576	3,11
	39,6046	10,99	2,27566	1,93
	43,3711	27,36	2,08636	4,81
	44,6650	568,77	2,02888	100,00
	52,0743	61,56	1,75630	10,82
	74,2905	19,51	1,27673	3,43
	76,6101	16,43	1,24272	2,89
Ni+ 20g/l ZrO ₂	33,9360	6,00	2,64166	5,94
	44,8756	101,00	2,01985	100,00
	52,2631	101,00	1,75041	100,00
	52,275	18	1,24067	29,70
Ni+ 30g/l ZrO ₂	26,6714	18,93	3,34236	8,70
	31,0588	20,76	2,87950	9,54
	32,7267	17,17	2,73646	7,89
	44,5834	100,55	2,03241	46,19
	52,0079	217,66	1,75839	100,00
	76,4495	14,71	1,23976	100
Ni+ 50g/l ZrO ₂	26,71	18	3,34236	8,70
	28,8638	32,03	2,99195	100,00
	31,6	32	2,87950	99,54
	36,2756	2,00	2,47648	6,25
	44,8307	26,32	2,02177	82,17
	52,2023	15,41	1,75085	48,11
	57,6790	1,00	1,59827	3,12

Pour voir l'effet de la concentration du ZrO₂ sur les pics du spectre DRX d'un dépôt de Ni+ZrO₂, nous avons réalisé des dépôts à partir de 4 solutions contenant des concentrations différentes en ZrO₂ (10g/l ,20g/l ,30g/l et 50g/l). Sur la figure (V. 20) nous représentons ces spectres DRX qui montrent que plus on augmente la concentration du ZrO₂ dans le bain de dépôt plus apparaissent les pics d'oxyde de Zirconium et moins est l'apparition des pics de Ni. Remarquons aussi la hauteur du pic du ZrO₂ qui augmente en augmente la concentration du ZrO₂. Les spectres DRX montre clairement que l'oxyde ne favorise pas la formation du Ni (10 et 20g/l).

Les pics caractéristiques de particules de ZrO₂ codéposées ont également été détectés dans le modèle composite pour lequel les pics avaient une faible intensité due à une faible concentration de particules incorporées dans la couche composite (fig. V.20.a.b). Les dépôts

Ni-ZrO₂ (10-20 g/l) se développent de manière préférentielle sur les plans orientés Ni {111}. Cependant, une telle direction de croissance préférée est supprimée par l'incorporation de nanoparticules de ZrO₂ (50g / l) dans la matrice de Ni, ce qui conduit à une croissance homogène des dépôts de Ni sur les avions {111}, {200} et {220}, comme vu à la fig.V.20.d.

De toute évidence, le revêtement composite avait une granulométrie moyenne bien inférieure à celle du revêtement de nickel pur déposé électrolytiquement dans les mêmes conditions. En ce qui concerne la taille des grains de Ni pour les dépôts composites obtenus, calculée de la largeur du pic de diffraction (111), on observe qu'elle est influencée par la concentration de particules. Avec l'augmentation de la concentration de ZrO₂ dans le bain de Ni on observe une diminution de la taille des grains (58,375 nm pour Ni-10g/l ZrO₂, 29,1924 nm pour Ni-20g/l ZrO₂, 20.563 nm pour Ni-30g/l ZrO₂) tableau (V.20).

La raison est compréhensible que les nanoparticules ont une forte énergie de surface. Une fois incorporés dans la surface de la cathode pendant l'électrodéposition, ils favoriseraient la nucléation des dépôts de Ni frais plutôt que la croissance des dépôts de Ni existants. La promotion de la nucléation des dépôts favorise le raffinement du grain. Des résultats similaires ont été rapportés ailleurs [28-31].

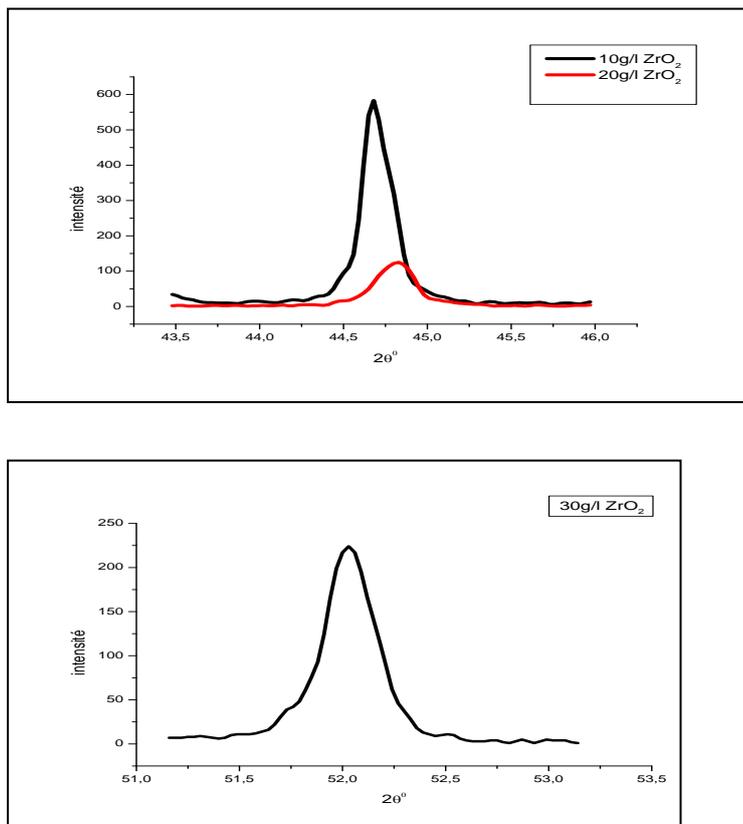


Fig. V.21. Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni -ZrO₂.

Tableau V.20. Taille des grains de (Ni- ZrO₂)

	Position (2θ)	FWHM	D (nm)
10	44,6785	0,1476	58,375
20	44,9173	0,2952	29,1924
30	76,8268	0,5040	20,163
50	44,7752	0,2952	36,265

V. 4.4.2.Morphologie des couches électrodéposées

La microscopie électronique à balayage, nous a permis d’observer la morphologie de dépôt de nickel sur le substrat de cuivre qui couvre toute la surface, compacte non poreuse, uniforme ,homogène et des grains en forme . La morphologie de la surface du revêtement Ni pur et du revêtement composite de Ni-ZrO₂ contenant différentes concentrations de particules de ZrO₂ est représenté sur la Fig. (V.22).

Le revêtement Ni pur électrodéposé montre une surface lisse (Fig. V.22. a). Pour les images de Ni- ZrO₂, on voit clairement que la distribution des particules de ZrO₂ sur la surface augmente avec l'augmentation de la quantité de suspension ZrO₂ dans la solution de placage. La distribution uniforme homogène de particules de ZrO₂ a été obtenue par addition de 30 g / l et 50g/l de poudre dans la solution de suspension (Fig. V.22.b).

Par conséquent, il est important de bien disperser les particules de ZrO₂ dans l'électrolyte pour obtenir des revêtements composites contenant des particules de ZrO₂ distribuées homogènes. Une telle distribution uniforme de ZrO₂ dans le dépôt assuré à des propriétés mécaniques supérieures des revêtements composites Ni- ZrO₂.

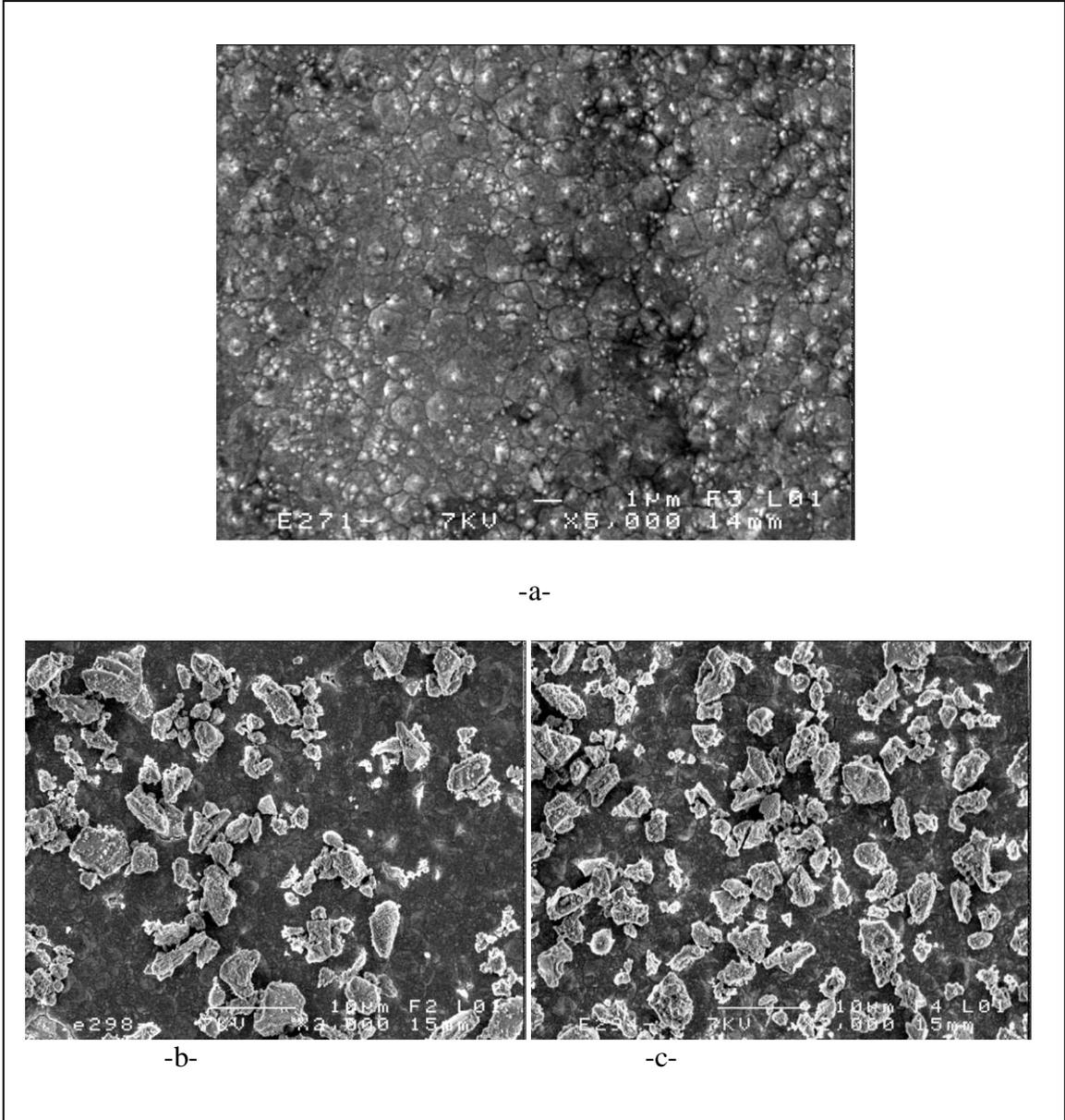


Fig. V. 22. Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-ZrO₂ (a) Ni pur (b) Ni-30g/l ZrO₂ (c) Ni-50g/l ZrO₂

V. 4.4. 3 Analyses par l'EDS

L'analyse élémentaire par EDS des éléments métalliques constituant les dépôts élaborés a été effectuée à l'aide d'un spectromètre couplé au microscope électronique à balayage. Ainsi la figure V.23 montre les spectres EDS obtenus des deux échantillons 100% Ni, 30g/l ZrO₂ et 50g/l ZrO₂.

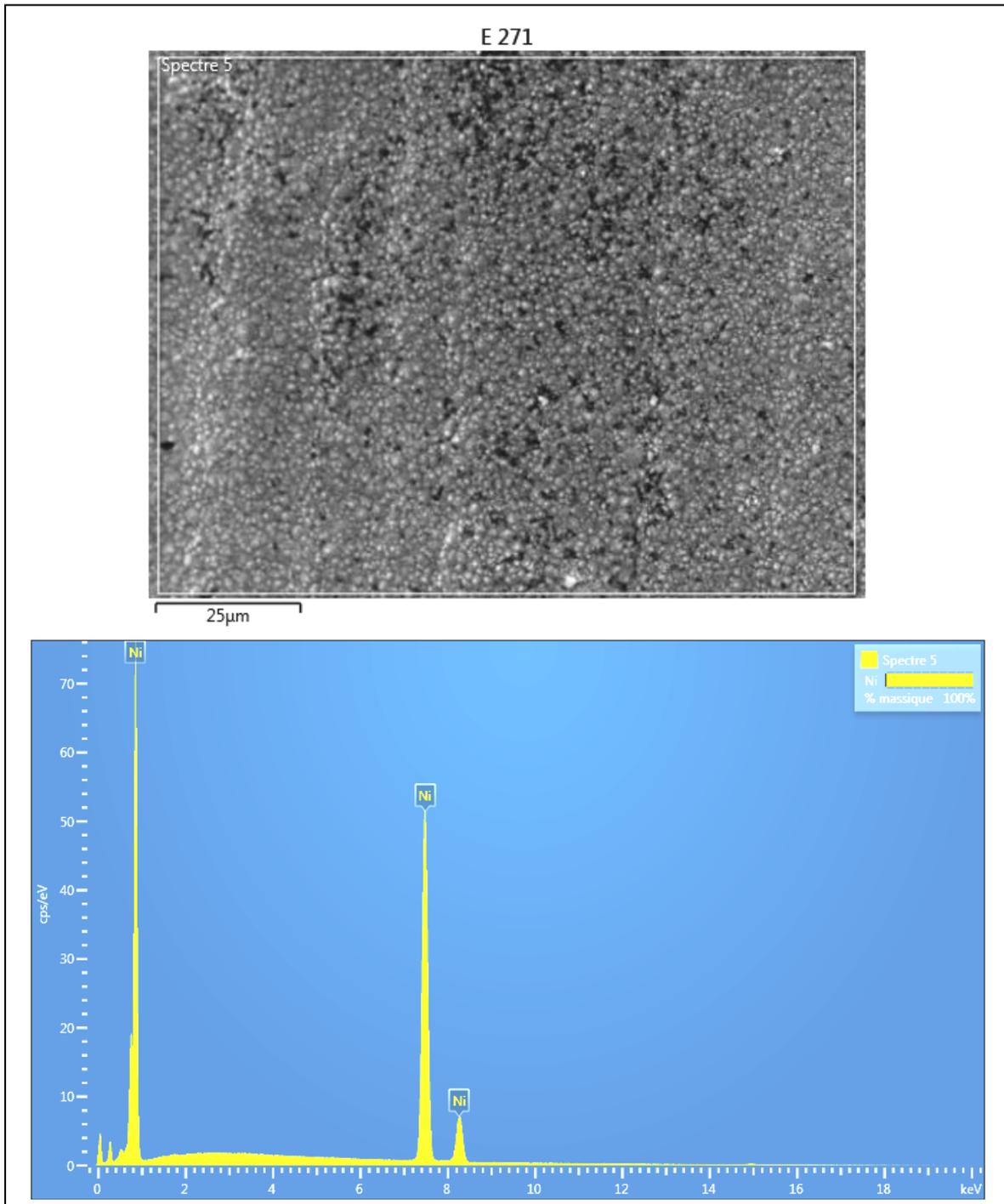


Fig. V. 23. a. Spectres EDS de Ni pur

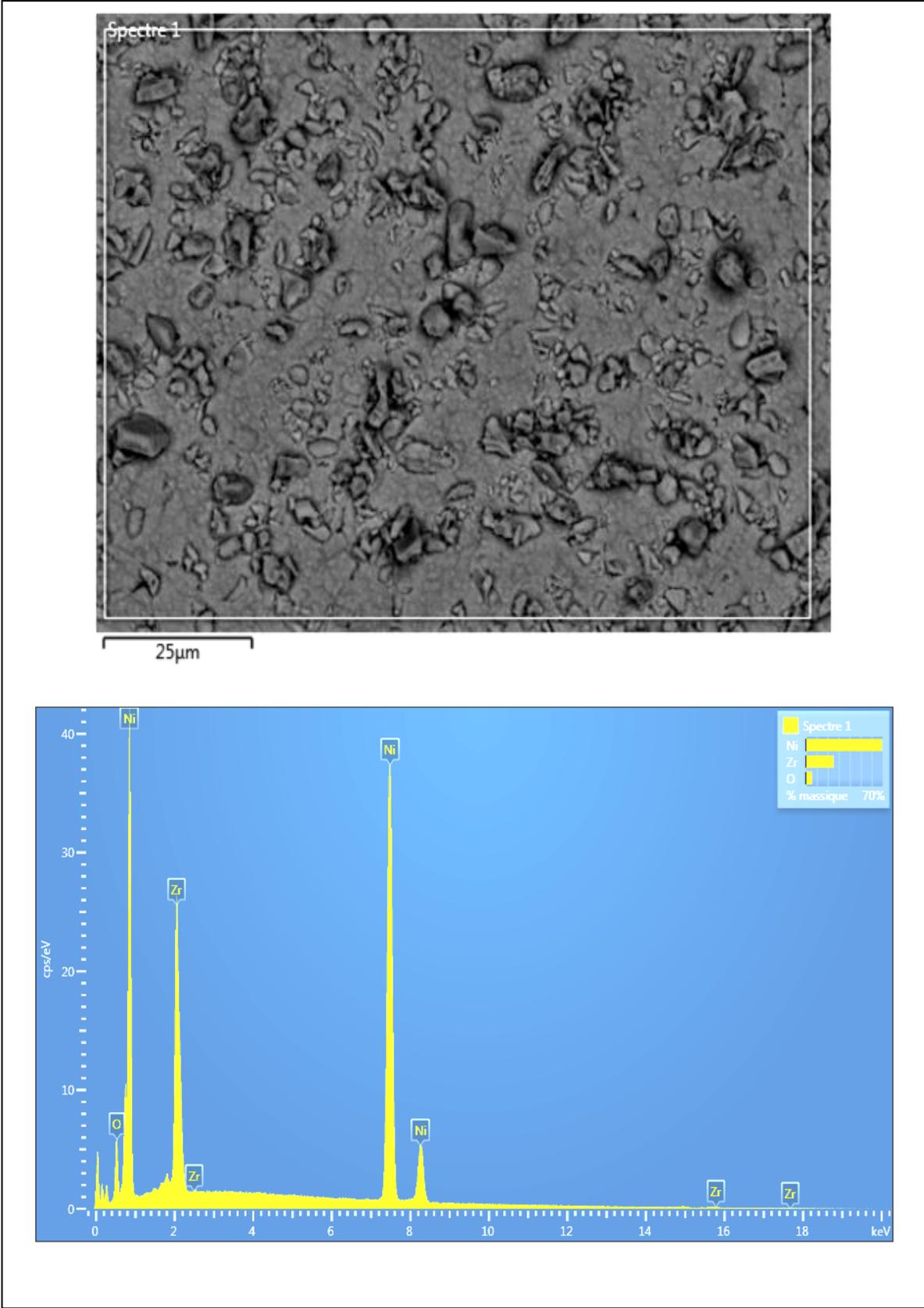


Fig. V. 23. b. Spectres EDS de Ni-30g/l ZrO₂

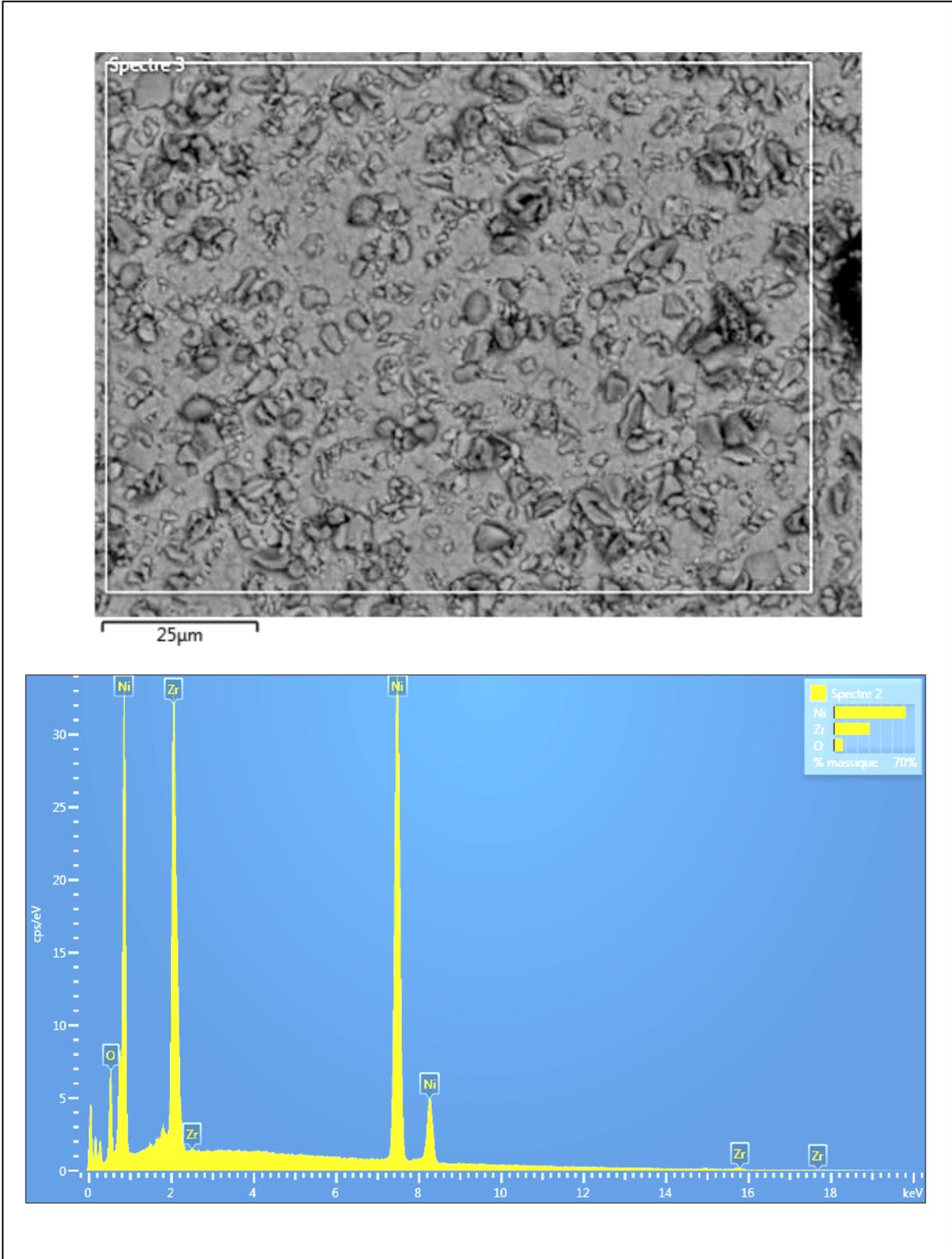


Fig. V. 23. c. Spectres EDS de Ni-50g/l ZrO₂

Le tableau (V. 21) regroupe les pourcentages massiques et atomiques des éléments Ni , Zr et l'oxygène dans les dépôts.

Tableau V.21. Résultat de la microanalyse des différents dépôts Ni pur, Ni- ZrO₂

	Élément	% Masse	% atomique
Ni pur	Ni	100,00	100,00
	Total	100,00	100,00
Ni+30g/lZrO ₂	O	5,70	19,70
	Ni	69,14	65,07
	Zr	25,15	15,23
	Total	100,00	100,00
Ni+50g/lZrO ₂	O	7,47	25,14
	Ni	61,97	56,82
	Zr	30,56	18,04
	Total	100,00	100,00

La figure V.24 représente la relation entre la concentration de la poudre de ZrO₂ dans le bain de placage et le pourcentage en poids (wt %) du Ni et du codéposé ZrO₂ dans les revêtements composites à des densités de courant 4 A / dm², pH 3,5 ; température 35 ° C.

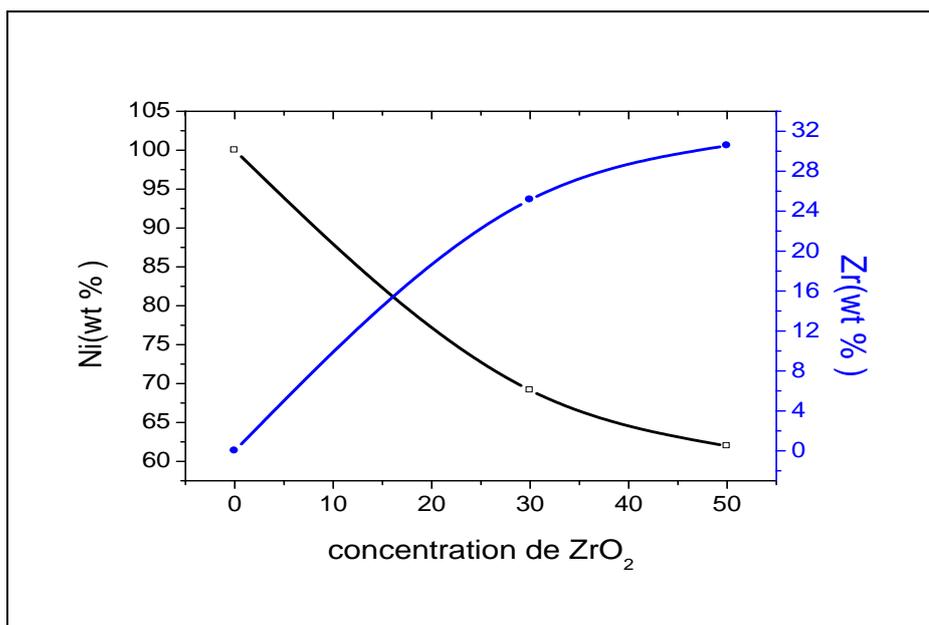


Fig. V. 24. Effet de la concentration de ZrO₂ dans le bain wt.% de Zr et Ni en dépôt à une densité de courant de 4 A / dm², pH 3,5 et T=35 ° C.

Il est à noter que la teneur en particules de Zr dans les revêtements composites augmente avec l'augmentation de la poudre de ZrO_2 dans le bain de placage (Fig.V.24). Le mécanisme de codéposition a été suggéré précédemment par Guglielmi [32].

Par conséquent, les ions Ni^{+2} sont adsorbés électrostatiquement sur les particules ZrO_2 en développant une charge positive nette sur la surface des particules. Ces particules chargées positivement peuvent être attirées vers la cathode, que l'on pense être assistée par le champ électrique, où les ions Ni sont des particules ZrO_2 encapsulées réduites. Par conséquent, une concentration plus élevée de particules de ZrO_2 dans le bain de placage augmente la quantité d'ions Ni^{+2} adsorbés sur la surface des particules de ZrO_2 améliorant la fraction déposée de particules [33, 34].

Cependant, d'autres modèles ont été proposés pour expliquer le codépôt dans le mécanisme, d'adsorption. Les deux particules et des ions métalliques adsorbés sur la surface de la cathode par la force de Van der Waals où les particules seront imbriquées dans un revêtement composite avec une réduction des ions métalliques. Par ailleurs, le mécanisme mécanique dépend de la transmission des particules à la surface de la cathode par la force d'agitation où elles seront capturées par le métal déposé [35].

- [01] M.A. Zheng-qing, L.I. Wen-xian, T.A.N .Dun-qiang, et al. [J]. Corrosion and Protection, 22(10) (2001) 417–423.
- [02] XU Li-jian, GONG Zhu-qing, TANG Jian-xin, HE Quan-guo, HE Nong-yue, DU Jing-jing, J. Cent. South Univ. Technol., 14(2) (2007) 181-185.
- [03] O.E.Barcia,O.R.Mattos,electrochem.Acta, 35 (1990) 1601-1608.
- [04] H.Saifi, M.Bernard, S.Joiret, K.Rahmouni, H.Takenouti, B.Talhi, Materials Chem and Physics, 120 (2010) 661-669.
- [05] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, J. Japan Soc. Corros. Engng., 27 (1978) 573.
- [06] A. S. Fouda, G. Y.Elawady and W.T.Elbehairy, Journal of Applicable Chemistry, 6 (1) (2017) 69-83.
- [07] K.F. Khaled, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 104-111.
- [08] K.F.Khaled, MaterialsChemistryandPhysics, 125 (2011) 427–433.
- [09] Pereira et al, Materials Research, DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0025>.
- [10] Y.Messaoudi, thèse Doctorat, Université FERHAT ABBAS-SETIF, Algérie (2014).
- [11] S. Ben Aoun, This journalis ©The Royal Society of Chemistry ,7 (2017) 36688–36696.
- [12] G.Yilmaz, G.Hapci, G. Orhan, Journal of Materials Engineering and Performance, 24 (2015) 709–720.
- [13] K.F. Khaled, N. Hackerman, Electrochem. Acta, 49 (2004) 485-495.
- [14] Y. Yu-Fang, G. Zhu –ging, Deng Li –yuan, Luo Bei –ping , Ma Yu-tian, Yang Zhen – hui , J.Cent .South univ .Techol , 13(3) (2006) 219.
- [15] A.J. Detor, C.A. Schuh , Acta Materialia 55(1) (2007). 371-379
- [16] A. G. Dolati, M. Ghorbani, A. Afshar, J. Surface and Coating Technology, 166 (2003)105–110.
- [17] L. Wang, J. Zhang, Y. Gao, Q. Xue, L .Hu, T. Xu, J. Scripta Materialia, 55 (2006)657–660.
- [18] M. Arab JUNEGHANI, M. Farzam, H. Zohdirad, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23 (2013), 1993-2001.
- [19] A. Bai, P.Y .Chuan, C. C. Hu, J. Materials Chemistry and Physics, 82(2003) 93–100.

- [20] M. Masoudi, M. Hashim, H. M. Kamari and M. S. Salit, *Elixir Appl. Chem.* 44 (2012) 7386-7390.
- [21] F. Hou, W. Wang, H. Guo, *J. Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 3812.
- [22] M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, vol 104, (1957). 56.
- [23] A. Ciubotariu, L. Benea, M. Varsanyi, V. Dragan, *J. Electrochim. Acta* 53 (2008) 4557.
- [24] C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, vol.1, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
- [25] D. E. Rusu, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghies & G. J. Carac, *Optoelectron. Adv. Mater.* 12(6), (2010) 1372 – 1377.
- [26] G. Constantin, S. Iuliana-Valentina and L. Cornel-Constantin, *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, (2011) 966.
- [27] P. H. Rieger, *Electrochemistry*, 2nd ed. (Chapman and Hall, New York, 1994).
- [28] L. Benea, *J Appl Electrochem* 39 (2009) 1671.
- [29] R. Arghavanian et Naghi Parvini-Ahmadi, *J Solid State Electrochem* 15 (2011) 2204.
- [30] Y. Zhang, X. Peng, F. Wang, *J. Materials Letters*, 58(2004) 1134-1138.
- [31] X. Peng, Y. Zhang, J. Zhao, F. Wang, *J. Electrochimica Acta*, 51(2006) 4922-4927.
- [32] N. Guglielmi, *J. Electrochem. Soc.* 119(1972)1009–1012.
- [33] A. Abdel Aal, M. Bahgat, M. Radwan *Surface & Coatings Technology* 201(2006)2910.
- [34] A. Abdel Aal, H.A. Gobran, F. Muecklich, *Journal of Alloys and Compounds* 473 (2009) 250–254.
- [35] R. Xu, J. Wang, I. He, Z. Guo, *Surf. Coat. Technol.* 202(2008) 1574.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'électrodéposition des matériaux composites exige des bains permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques voulues. Le choix du bain a été dicté par le fait qu'il répond aux exigences suivantes : un bon rendement et un coût relativement faible.

Le but de notre travail était d'obtenir un matériau de haute performance et multifonctionnel, plus exactement, l'obtention d'un film de surface composite métal – nanoparticules formé par voie électrochimique ayant une bonne résistance à la corrosion comparé à la couche métallique classique.

L'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait, nous avons retenu une voie électrochimique pour l'élaboration des couches minces de nickel/Chrome.

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

Par exemple, de nombreux produits sont placage tels que des pièces d'automobiles, les robinets de salle de bains, Cuisinières et gaz, veau jantes et bien d'autres. Nous pouvons également utiliser galvanoplastie pour les structures de peinture automobile

Les particules de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (solution) et Les particules solides ZrO_2 , Cr_2O_3 et Cr utilisées sont de faible granulométrie, la solution est soumise à l'agitation pendant 48 à 72 heures pour assurer une bonne dispersion des particules solides. L'optimisation des conditions d'élaboration nous a conduit à élaborer les différents dépôts à une densité de courant de l'ordre de $J=4 \text{ A/dm}^2$, une durée de 10 à 60 min, un pH acide et à une température allant de 35 à 44 C°.

Dans une première partie, nous avons examiné l'influence des conditions du bain sur la stabilité de la suspension colloïdale. Nous nous sommes interrogés sur l'influence des paramètres du milieu sur la dispersion des particules, susceptible de favoriser leur incorporation dans une matrice métallique en cours de croissance. Une étude préliminaire nous a permis de sélectionner le bain électrolytique suivant : NiSO_4 , $6\text{H}_2\text{O}$ 240 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l et H_3BO_3 30 g/l.

Dans une deuxième partie, les revêtements composites ($\text{Ni-Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ni-ZrO_2 , $\text{Ni-Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O-ZrO}_2$, $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni-Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3$) sont obtenus par voie

électrolytique sur des substrats de cuivre à partir d'un bain de Watts à base de nickel et les couches composites (Ni-Cr, Ni-ZrO₂, Ni-Cr-ZrO₂) à partir d'un bain à base de Sulfates de nickel.

Le test du choc thermique effectué sur tous les dépôts électrodéposés nous a amené à conclure que ces revêtements sont de bonne qualité et ont une très bonne adhérence.

Les mesures de la microdureté sur les différents revêtements électrodéposés, ont montré que ces derniers possèdent une bonne dureté, qui augmente avec l'addition de particules solides dispersées dans la matrice métallique. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement qui a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques des dépôts.

Les tests de corrosion réalisés pour les différents dépôts électrodéposés dans le milieu (0,6M NaCl), à la température ambiante pendant une durée de 30 jours, par la technique de la masse perdue ont montré que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de Cr₂(SO₄)₃·6H₂O dans le bain électrolytique et par conséquent de l'incorporation de ces dernières dans la matrice métallique, car ces particules solides agissent en effet comme barrière de diffusion entre le milieu corrosif et le substrat.

La meilleure efficacité trouvée est de 97,1523 % pour une concentration de 53,3 ml/l. Au-delà de cette concentration, nous avons remarqué une diminution de l'efficacité pour la concentration Cr₂(SO₄)₃·6H₂O.

De plus, un autre test de corrosion accélérée dans le même milieu agressif a montré que le taux de corrosion de l'électrode de cuivre est élevé par rapport à celle des dépôts de Nickel électrodéposés.

L'incorporation des particules de Cr₂(SO₄)₃·6H₂O dans la matrice métallique diminue encore le taux de corrosion. La meilleure valeur trouvée du taux de corrosion était de 0,5685 μm/cm² pour une concentration de 53,3 ml/l. Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont montré un léger déplacement du potentiel de corrosion E_{Corr} vers des valeurs négatives. Les diagrammes d'impédance ont indiqué une augmentation significative de la résistance de transfert R_t. Ces couches résistent donc très bien aux phénomènes de corrosion et possèdent une bonne tenue à la corrosion dans les milieux agressifs par rapport au dépôt de nickel pur.

La diffraction des rayons X a montré que la structure est bien cristalline et elle est CFC pour le dépôt (Ni-Cr₂ (SO₄)₃·6H₂O). Le dépôt de nickel pur a montré des orientations préférentielles des pics (111), (200) et (220). On a pu aussi remarquer que pour le dépôt avec 6,6

ml/l $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3,6\text{H}_2\text{O}$, une diminution importante des intensités des pics due probablement à une structure compacte par rapport aux autres dépôts. Le taux d'incorporation de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3,6\text{H}_2\text{O}$ est légèrement marqué par les pics Cr (220) et Cr (210). Aucun changement n'a été observé dans le cas des dépôts avec 23,3 ; 33,3 et 53,3 ml/l Cr.

On a aussi remarqué que pour le dépôt avec 10 g/l ZrO_2 d'une part, 5 g/l Cr_2O_3 d'autre part, une diminution importante des intensités des pics. Cette diminution est probablement due à une structure compacte par rapport aux autres dépôts. Le taux d'incorporation de ZrO_2 est légèrement marqué par les pics ZrO_2 (-111) et ZrO_2 (111). Aucun changement observé dans le cas des dépôts avec 30 et 50 g/l ZrO_2 . Alors que, les pics relatifs au Cr_2O_3 sont difficilement détectés même pour une concentration de 50 g/l. Ceci n'indique pas une saturation car le taux d'incorporation des particules solides dans la matrice métallique a augmenté avec l'augmentation de la quantité des particules solides ajoutée. Résultat confirmé par la microanalyse X.

La microstructure des dépôts du nickel, examinée par microscopie optique, possède une structure homogène et compacte. De plus, pour les revêtements codéposés, il apparaît qu'aux conditions d'élaboration choisies, un haut degré de codéposition est obtenu. Tout le substrat était recouvert de façon homogène par des particules solides.

Finalement, dans le cas de l'élaboration des alliages Ni-Cr dans un bain électrolytique en présence d'additifs ZrO_2 et Cr_2O_3 , on a remarqué une influence énorme sur la morphologie des dépôts (forme et taille des grains). La microanalyse X effectuée pour les différents types de dépôts élaborés a confirmé d'une part que la matrice métallique est constituée essentiellement du nickel, et d'autre part, le taux d'incorporation des particules dispersées dans la matrice ont augmenté au fur et à mesure que la concentration en particules solides dans le bain électrolytique augmente.

Perspectives

Les perspectives que l'on peut envisager pour des travaux futurs sont :

- 1 - Utiliser d'autres méthodes de dépôt comme le sol gel ou le spray.
- 2 - Refaire la même étude en considérant d'autres conditions opératoires.
- 3 – Etude de l'effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Ni-Cr obtenues par déposition électrochimique.
- 4- Etude de l'effet du cycle thermique sur la résistance adhésive des revêtements Ni-Cr.
- 5- Etude des propriétés des revêtements en alliage Fe-Ni-Cr en utilisant l'électrodéposition à courant direct et à impulsions.
- 6- Elaboration d'un revêtement nitruré sur un nouveau nanocomposite Ni-Cr.
- 7- Etude de la résistance à l'oxydation des revêtements nanocomposites codéposés

ملخص

قمنا في هذا العمل باجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليفات المعدنية المركبة من النيكل و الكروم. تم ترسيب هذه التغليفات باستعمال الطريقة الكهروكيميائية على قطع اسطوانية من النحاس. اخذت بعين الاعتبار في هذه الدراسة عدة متغيرات مثل تركيز و نوع الحمام المستعمل (سولفات النيكل او حمام Watts) وهذا في وجود او غياب اوكسيد الزركونيوم او اوكسيد الكروم. من أجل دراسة خصائص هذه الأغشية، قمنا بالإختبارات التالية: نوعية الالتصاق، التآكل في ماء البحر، الصلادة، الدراسة البنوية باستعمال الأشعة السينية، الدراسة المرفولوجية باستعمال المجهر الضوئي و المجهر المساح الإلكتروني متبوعة بتحليل (EDS).

بينت هذه الاختبارات أن هذه الأغشية المدعمة بالحبيبات الصلبة تلتصق جيدا بالمساند، لها مقاومة كبيرة ضد التآكل، ذات صلادة متينة و مرفولوجيا متجانسة.

الكلمات المفتاحية: ترسيب كهروكيميائي، تغليفات مركبة، التآكل، الصلادة، المرفولوجيا

Résumé :

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale des revêtements composites nickel Chrome. Ces revêtements ont été réalisés par électrodéposition sur des pièces cylindriques en Cuivre. L'influence des différentes conditions expérimentales a été considérée en faisant varier de la concentration ainsi que le type du bain électrolytique (sulfaté ou Watts) et ceci en présence ou non de ZrO_2 ou de Cr_2O_3 . Les différentes couches électrodéposés ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse à savoir: la qualité d'adhérence, la tenue à la corrosion dans l'eau de mer, la microdureté Vickers, la diffraction des rayons X, la morphologie par microscopie électronique à balayage suivie d'une microanalyse (EDS). Les revêtements préparés ont une très bonne adhérence, résistent mieux à la corrosion, une bonne dureté, une morphologie homogène, compacte et présente un haut degré de codéposition de particules incorporées dans la matrice de Nickel-Chrome

Mots clés : Electrodeposition, Composite, Corrosion, Microdureté, Morphologie.

Abstract:

In this work, an experimental study of the nickel- chromium composite coatings has been carried out. The coatings have been electrodeposited on cylindrical parts made of copper. The influence of the various experimental conditions has been considered by varying the concentration as well as the electrolytic bath (sulphate or Watts) and this, in the presence or absence of ZrO_2 or Cr_2O_3 . The different electrodeposited layers are characterized by various analytical techniques: adhesion quality, corrosion resistance in sea water, Vickers microhardness, X-ray diffraction, morphology by scanning electron microscopy Followed by a microanalysis (EDS). The coatings prepared have a very good adhesion, are more resistant to corrosion, have a good hardness, an homogeneous and compact morphology and exhibit a high degree of co-deposition of particles incorporated in the nickel-chromium matrix.

Keywords: Electrodeposition, Composite, corrosion, Microhardness, morphology.