



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider Biskra

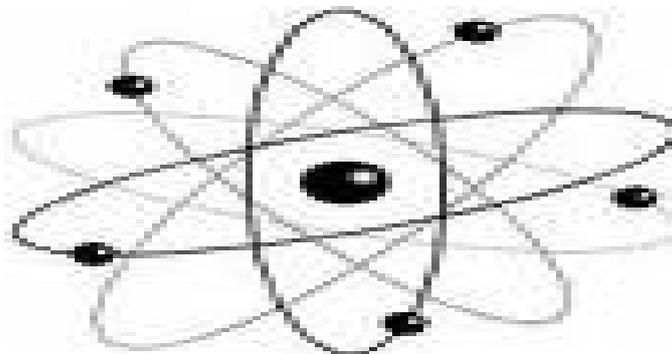
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



Département des Sciences de la Matière      Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

*Étude structurale des couches de Nickel  
électrodéposées et renforcée par les  
nanoparticules de  $TiO_2$*

*Présentée par : Sabrina Sobti*

*Devant le jury Composé par :*

<i>SAAD RAHMANE</i>	<i>M.C. «A»</i>	<i>Université Mohamed Khider-Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>SIAD CHAHINEZ</i>	<i>M.C. «B»</i>	<i>Université Mohamed Khider-Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>LAHRAKI NADIA</i>	<i>M.A. «A»</i>	<i>Université Mohamed Khider -Biskra</i>	<i>Examineur</i>

Année Universitaire  
2013-2014

# Remerciements

*Nos remerciements vont premièrement à **ALLAH** tout puissant pour la volonté, la santé, et la patience, qu'il nous a données durant toutes ces années d'étude.*

*Le grand merci à notre encadreur **DR, CH. SAIED** enseignante à l'université de Biskra département des Sciences de la Matière, pour le suivi sérieux, l'encouragement et ses conseils fructueux, sa disponibilité et surtout de nous avant toujours accordé m'estimé et ma confiance.*

*J'exprime ma gratitude profonde à **DR, S. RAHMANE** enseignant à l'université de Mohamed Khider pour l'honneur qui me fait en acceptant de présider le jury.*

*Je souhaite également remercier Mme **N. LAHRAKI** d'avoir accepté d'être examinateur de ce modeste travail.*

*Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement **Mr, A. CHALA, Mr, N. OUHBAB, Mlle, S. Marmi, Mme, H. Ben Mechiche,***

***Mlle, S. Seghirou, L'ingénieur Gassmi Ibrahim,** au labo de chimie et ainsi à tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce travail surtout: **Mr, A. Mekkaoui, Mr, A. Abd Karim.***

*A mes collègues **Melle, A. Noussaiba, Mme, M. Mouzdalifa.***

*Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants de la Filière de **PHYSIQUE** qui ont attribués à ma formation.*

*Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues, surtout: **Melle. M. Asma, Melle. M. Khansa, Mr. S. Abd hakim,** pour le soutien moral et matériel, qu'ils ont attribués à notre formation.*

# Dédicaces

Je dédie ce mémoire à:  
Mes chers parents  
Ma mère et Mon père  
Pour l'encouragement et le soutien  
morale et matériel.  
A mes fleurs de mon cœur chères  
sœurs Lina, Hanine.  
Toute ma chère famille  
L'encadreur: Ch. Saied  
Tous mes chers amis  
Tous les étudiants de Masters  
physiques



Sabrina

# Sommaire

**Remerciement**

**Dédicace**

**Sommaire**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction générale..... 1**

## ***CHAPITRE I : Etude bibliographique sur les traitements de surfaces et revêtements.***

I.1. INTRODUCTION.....	3
I.2.Etude bibliographique sur les traitements de surfaces.....	3
I.2.1. Généralités.....	3
I.2.2. But du traitement de surface.....	3
I.2.3. Description des principaux traitements .....	4
I.2.3.1. Traitement mécanique et thermique de surface.....	4
I.2.3.2. Traitement électrolytiques et chimiques.....	4
I.2.3.3. Traitement par diffusion (ou thermochimiques) .....	5
I.2.4. Protection par traitement de surface.....	5
I.2.4.1.Protection électrochimique.....	5
I.2.4.1.1.La Passivité.....	5
I.2.4.2.Protection anodique.....	6
I.2.4.3.Protection cathodique.....	6
I.2.4.3.1. Protection par anode sacrificielle.....	6
I.2.4.3.2. Protection cathodique par courant impose.....	7
I.3.Généralités sur les revêtements.....	7
I.3.1. Revêtements composites et multifonctionnels.....	7
I.3.2. Les Facteurs susceptibles d'influencer les performances d'un revêtement.....	8
I.3.3. Les différentes familles des revêtements.....	9
I.3.4.Mécanisme de protection des métaux .....	9
I.3.4.1. Les revêtements métalliques .....	9
I.3.4.1.1.Classification des revêtements.....	9

A- Les revêtements anodiques .....	10
B- Les revêtements cathodiques.....	10
I.3.4.2. Techniques de revêtement métallique .....	11
I.3.4.2.1. Revêtement métallique par voie sèche.....	11
A- Les dépôts en phase vapeur.....	11
B - Les dépôts par projection à chaud (shoopage) .....	12
C - Dépôt en phase vapeur chimique (CVD) .....	12
D - Dépôt en phase vapeur physique (PVD) .....	12
I.3.4.2.2. Revêtement métallique par voie humide.....	13
A - Les dépôts électrolytiques.....	13
B - Les dépôts chimiques.....	13
C - Les dépôts par déplacement.....	14
D - Les dépôts par immersion.....	14
I.3.4.3. Revêtement non métallique.....	14
A- Les bitumes.....	14
B- Les revêtements polymériques.....	14
C- Les peintures.....	15
C-1- Peintures primaires.....	15
C-2- Peintures de finition.....	15
<b><i>CHAPITRE II : Matériaux étudiés.</i></b>	
II.1.INTRODUCTION.....	16
II.2.Etude bibliographique sur le dioxyde de titane.....	16
II.2.1. Le titane et ses alliages.....	16
II.2.1.1. Généralités.....	16
II.2.1.2. Le titane.....	16
II.2.1.3.Propriétés du titane.....	17
II.2.1.3.a.Propriétés physiques du titane.....	17
II.2.1.3.b.Propriétés cristallographiques du titane.....	17
II.2.1.4.Alliages de titane.....	18
II.2.1.5.Corrosion de titane.....	18
II.2.2. Le dioxyde de titane.....	19
II.2.2.1. Généralités.....	19
II.2.2.2.Les structures cristallographiques de TiO <sub>2</sub> .....	20
II.2.2.2.a.La structure rutile.....	21

II.2.2.2.b.La structure anatase.....	21
II.2.2.2.c.La structure brookite.....	21
II.2.3.Caractéristiques de TiO <sub>2</sub> .....	21
II.2.4. Les applications du dioxyde de titane.....	22
II.2.4.1.Photocatalyse hétérogène.....	22
II.2.4.2.Photochimie.....	22
II.2.4.3.L'optique.....	23
II.2.4.4.Aautres applications.....	23
II.3. Généralités sur le Nickel.....	23
II.3.1.Introduction.....	23
II.3.2. Caractéristiques du nickel.....	23
II.3.2.1. Propriétés physiques.....	23
II.3.2.2. Propriétés chimiques et électrochimiques.....	25
II.3.3. Utilisations du nickel.....	27

***CHAPITRE III : Généralités sur les dépôts électrolytiques et préparation des échantillons.***

III.1. INTRODUCTION.....	28
III.2. Principe de l'électrodéposition.....	28
III.3.Relation de Nernst.....	28
III.4.Theories de codéposition.....	29
III.5.Dépôts composites Métal-Particules.....	30
III.6.Dépôts composites en présence d'additifs organiques.....	30
III.7.Mécanisme de formation de dépôts composites.....	30
III.8.Electrocristallisation.....	31
III.8.1. Transfert de masse.....	31
III.8.1.1. La migration.....	31
III.8.1.2. La convection.....	31
III.8.1.3. La diffusion.....	31
III.8.2. Transfert de charge et cristallisation.....	31
III.9.Tension d'électrolyse.....	32
III.10.Vitesse d'élaboration du revêtement.....	33
III.11.Nature du revêtement.....	34
III.12.Propriétés et structure des dépôts.....	34
III.13.Paramètres influençant l'électrodéposition.....	34

III.13.1. Température.....	34
III.13.2. Agitation de l'électrolyse.....	35
III.13.3. pH du bain.....	35
III.13.4. La densité de courant.....	35
III.13.5. Conductibilité de l'électrolyte.....	35
III.13.6. Nature de l'électrolyte.....	35
III.13.7. Concentration de l'électrolyte.....	36
III.13.8. Métal de base.....	36
III.14.Nicklage électrochimique.....	36
III.14.1. Réactions aux électrodes lors du nicklage.....	36
III.14.2. Réaction électrochimique.....	38
III.14.3. L'incorporation de nanoparticules inerties dans une matrice de nickel.....	38
III.15.Electrolyte de nickel.....	39
III.15.1.Electrolyte au sulfate de nickel.....	39
III.15.2.Electrolyte au chlorure.....	40
III.15.3.Electrolyte au sulfamate.....	41
III.15.4.Autres électrolytes de nicklages.....	42
III.15.4.1. Nickelage au tonneau.....	42
III.15.4.2. Nickelage noir.....	43
III.15.4.3. Nickelage dur.....	43
III.16.Préparation de surface.....	43
III.16.1.Polissage.....	44
III.16.1.1.Polissage mécanique.....	44
III.16.1.2.Polissage chimique.....	44
III.16.1.3.Polissage électrochimique.....	44
III.16.2. Dégraissage.....	44
III.16.2.1. Dégraissage chimique.....	45
III.16.2.2. Dégraissage électrolytique.....	45
III.16.2.3. Dégraissage U. V- Ozone.....	46
III.16.3. Réactions aux électrodes.....	46
III.16.3.1. Rappels élémentaires d'électrochimies.....	46
III.16.3.1.1. Rappels cathodiques.....	46
III.16.3.1.2. Rappels anodiques.....	47
III.16.4. Décapage.....	47

III.16.4.1. Décapage mécanique.....	47
III.16.4.2. Décapage chimique.....	47
III.16.4.3. Décapage électrochimique .....	48
III.16.5. Dégazage.....	48
III.16.6. Lavage, rinçage, séchage.....	48

**CHAPITRE IV : Réalisation et étude les caractérisations des revêtements  
composites Ni-TiO<sub>2</sub>.**

IV.1.INTRODUCTION.....	49
IV.2.Elaboration des dépôts .....	49
IV.2.1.Technique d'électrodéposition.....	49
IV.2.1.1.Montage expérimental.....	49
IV.2.1.1.1.Matériels utilisés.....	50
IV.2.1.2. Les matériaux chimiques.....	50
IV.2.1.2.1. Substrat (Cathode) .....	50
IV.2.1.2.2.Plaque de nickel (Anode) .....	51
IV.2.1.2.3.Nanoparticules solides utilisées.....	52
IV.2.1.2.4.Les produits chimiques.....	52
IV.2.2.Procédures expérimentales.....	53
IV.2.2.1.Préparation de la surface du substrat avant dépôt.....	53
IV.2.2.1.1.Polissage mécanique.....	53
IV.2.2.1.2. Dégraissage électrolytique.....	53
IV.2.2.1.3. Décapage chimique.....	53
IV.2.2.1.4. Rinçage.....	53
IV.2.2.2.Préparation du Bain électrolytique.....	54
IV.2.2.2.1. Choix du bain.....	54
IV.2.2.2.2. Bain de nickel pur.....	54
IV.2.2.2.3. Bain de codéposition de Ni-TiO <sub>2</sub> .....	55
IV.2.3.Electrodéposition du revêtement.....	55
IV.3. Généralités sur caractérisation des dépôts.....	57
IV.3.1. Mesure de l'adhérence au substrat.....	57
IV.3.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	57
IV.3.2.1. Principe d'analyse.....	57
IV.3.2.2. Détermination des propriétés structurales.....	60
IV.3.2.3. Détermination de la taille des cristallites.....	60

IV.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	60
IV.3.3.1. Principe.....	61
IV.3.4. Spectroscopie de rayons X à selection en énergie (EDS) .....	63
IV.3.4.1. Principe.....	63
IV.3.5. micro-duromètre.....	63
IV.3.5.1.Essai Vickers.....	64
IV.4. Résultats et discussions.....	65
IV.4.1. Adhérence.....	66
IV.4.2.Étude morfo-structurale des dépôts composites Ni-TiO <sub>2</sub> .....	66
IV.4.2.1. La diffraction des rayons X (DRX) .....	66
IV.4.2.2. Morphologie des couches électro-déposées.....	68
IV.4.2.3. Analyses par L'EDS.....	72
IV.4.3. Etude mécaniques de propriétés.....	74
IV.4.3.1. Epaisseurs des dépôts.....	74
IV.4.3.2. Méthode de la micro-dureté.....	77
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>79</b>
<b>Références bibliographiques .</b>	

# Liste des figures

<b>Figure.(I.1):</b> Importance respective des revêtements et traitements de surface dans le marché national .....	3
<b>Figure.(I.2):</b> Les différents types de traitements de surface.....	5
<b>Figure.(I.3):</b> Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.....	6
<b>Figure.(I.4):</b> Principe de la protection cathodique à courant imposé.....	7
<b>Figure.(I.5):</b> Couche de revêtement sur le substrat.....	8
<b>Figure.(I.6):</b> Les différentes familles des revêtements .....	9
<b>Figure.(I.7):</b> présentation des revêtements métalliques.....	10
<b>Figure.(I.8):</b> Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation Cathodique.....	11
<b>Figure.(II.1):</b> Représentation de la structure cristallographique des mailles $\alpha$ (a) et $\beta$ (b) respectivement.....	18
<b>Figure.(II.2):</b> échantillon dioxyde de titane,cliché MEB INRS,grandissement X 100000.....	20
<b>Figure.(II.3):</b> Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres $TiO_6$ de chacune des trois variétés cristallines courantes de $TiO_2$ : rutil (a) ; anatase (b) ; brookite (c) .....	20
<b>Figure.(II.4):</b> Morphologie de nickel pur.....	24
<b>Figure.(II.5) :</b> – Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 C°.....	26
<b>Figure.(II.6) :</b> Proportions d'utilisation du nickel.....	27
<b>Figure.(III.1):</b> Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse .....	28
<b>Figure.(III.2):</b> Courbe de polarisation.....	29
<b>Figure.(III.3):</b> Mécanisme de formation de dépôts composites.....	30
<b>Figure.(III.4):</b> Illustration des différentes étapes du transfert de charge.....	32
<b>Figure.(III.5):</b> Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel) .....	37
<b>Figure.(III.6):</b> Mécanisme de formation des dépôts composites Nickel- $TiO_2$ .....	38
<b>Figure.(IV.1):</b> Le dispositif de technique d'électrodéposition .....	50
<b>Figure.(IV.2):</b> Substrat rectangulaire de type acier doux.....	51
<b>Figure.(IV.3):</b> Plaque de nickel.....	51
<b>Figure.(IV.4):</b> Poudre de $TiO_2$ .....	52
<b>Figure.(IV.5):</b> Spectre de diffraction de rayon X de particules ( $TiO_2$ ).....	52

<b>Figure.(IV.6):</b> Les dispositifs de préparation de surface de substrat.....	<b>53</b>
<b>Figure.(IV.7):</b> Produit de NiCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O.....	<b>55</b>
<b>Figure.(IV.8):</b> Les étapes d'obtention d'un revêtement de nickel.....	<b>56</b>
<b>Figure.(IV.9):</b> Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance.....	<b>58</b>
<b>Figure.(IV.10):</b> diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8.....	<b>59</b>
<b>Figure.(IV.11):</b> Principe d'une diffraction à deux cercles.....	<b>59</b>
<b>Figure.(IV.12):</b> Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	<b>60</b>
<b>Figure.(IV.13):</b> Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....	<b>61</b>
<b>Figure.(IV.14):</b> Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.....	<b>62</b>
<b>Figure.(IV.15):</b> Microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV..	<b>62</b>
<b>Figure.(IV.16) :</b> Spectre EDS d'un alliage de Ni et Al .....	<b>63</b>
<b>Figure.(IV.17) :</b> Micro-duromètre de type Wolpert Wilson Instruments model 402UD.....	<b>64</b>
<b>Figure.(IV.18) :</b> Schéma du principe de la mesure de la micro-dureté par la méthode Vickers.....	<b>65</b>
<b>Figure.(IV.19) :</b> Empreinte réalisée sur une éprouvette.....	<b>65</b>
<b>Figure.(IV.20) :</b> Spectres de diffraction des rayons X des revêtements de nickel en différentes concentrations de TiO <sub>2</sub> .....	<b>66</b>
<b>Figure.(IV.21) :</b> Fiche de Nickel: signature caractéristique.....	<b>67</b>
<b>Figure.(IV.22) :</b> Diffractogramme des rayons X des dépôts Ni-TiO <sub>2</sub> en fonction de la concentration de dioxyde de titane.....	<b>68</b>
<b>Figure. (IV.23) :</b> Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel pur. <b>a</b> : X500 fois ; <b>b</b> : X2000 fois.....	<b>69</b>
<b>Figure.(IV.24) :</b> Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 15 g/l TiO <sub>2</sub> . <b>c</b> : X500 fois ; <b>d</b> : X2000 fois.....	<b>69</b>
<b>Figure.(IV.25) :</b> Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 20 g/l TiO <sub>2</sub> . <b>e</b> : X500 fois ; <b>f</b> : X2000 fois.....	<b>70</b>
<b>Figure.(IV.26) :</b> Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 25 g/l TiO <sub>2</sub> . <b>g</b> : X500 fois ; <b>h</b> : X2000 fois.....	<b>70</b>

<b>Figure.(IV.27)</b> :Morphologie d'un dépôt électrolytique à un grandissement 500 fois de <b>a</b> : Nickel pur ; <b>b</b> :Ni-15g/l TiO <sub>2</sub> ; <b>c</b> : Ni-20g/l TiO <sub>2</sub> ; <b>d</b> :Ni-25g/l TiO <sub>2</sub> .....	<b>71</b>
<b>Figure.(IV.28)</b> :Morphologie d'un dépôt électrolytique à un grandissement 2000 fois de <b>a</b> : Nickel pur ; <b>b</b> :Ni-15g/l TiO <sub>2</sub> ; <b>c</b> : Ni-20g/l TiO <sub>2</sub> ; <b>d</b> :Ni-25g/l TiO <sub>2</sub> .....	<b>71</b>
<b>Figure.(IV.29)</b> : Dépôt de Nickel contenant <b>15</b> g/l TiO <sub>2</sub> .....	<b>72</b>
<b>Figure.(IV.30)</b> : Dépôt de Nickel contenant <b>20</b> g/l TiO <sub>2</sub> .....	<b>73</b>
<b>Figure.(IV.31)</b> : Dépôt de Nickel contenant <b>25</b> g/l TiO <sub>2</sub> .....	<b>73</b>
<b>Figure.(IV.32)</b> : Variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de TiO <sub>2</sub> .....	<b>74</b>
<b>Figure.(IV.33)</b> : Variation de la masse de dépôt en fonction de la concentration de TiO <sub>2</sub> .....	<b>76</b>
<b>Figure.(IV.34)</b> : Variation de la masse de TiO <sub>2</sub> dans le dépôt en fonction de la concentration de TiO <sub>2</sub> .....	<b>77</b>
<b>Figure.(IV.35)</b> : Variation de la micro-dureté des dépôts composites électro-déposés en fonction de la concentration de particules solides.....	<b>78</b>

# *Liste des tableaux*

<b>Tableau (I.1) :</b> matériaux métalliques et diélectriques obtenus par CVD.....	<b>12</b>
<b>Tableau (II.1):</b> Propriétés physiques du titane.....	<b>17</b>
<b>Tableau (II.2):</b> Propriétés du TiO <sub>2</sub> .....	<b>22</b>
<b>Tableau (II.3):</b> Constantes physiques du nickel.....	<b>25</b>
<b>Tableau (III.1) :</b> Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfate.....	<b>40</b>
<b>Tableau (III.2) :</b> Les compositions chimiques de bains de nickelage au chlorur.....	<b>41</b>
<b>Tableau (III.3) :</b> Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfamate ..	<b>41</b>
<b>Tableau (III.4) :</b> Les compositions chimiques de bains de nickelage au tonneau....	<b>42</b>
<b>Tableau (III.5) :</b> Les compositions chimiques de bains de nickelage noir.....	<b>43</b>
<b>Tableau (IV.1):</b> La composition chimique du l'acier doux.....	<b>51</b>
<b>Tableau (IV.2):</b> Composition et concentration de Bain du nickel pur.....	<b>54</b>
<b>Tableau(IV.3):</b> Les orientations en différentes concentrations de TiO <sub>2</sub> .....	<b>67</b>
<b>Tableau(IV.4):</b> Epaisseur en différentes concentrations de TiO <sub>2</sub> .....	<b>74</b>
<b>Tableau(IV.5):</b> La masse de dépôt en différentes concentrations de TiO <sub>2</sub> .....	<b>75</b>
<b>Tableau(IV.6):</b> La masse de TiO <sub>2</sub> dans le dépôt en différentes concentrations de TiO <sub>2</sub> ....	<b>76</b>
<b>Tableau(IV.7):</b> La dureté en différentes concentrations de TiO <sub>2</sub> .....	<b>77</b>

*Introduction  
générale*



# *Introduction générale*

Les traitements de surface réalisés par voie humide représentent aujourd'hui, et pendant longtemps encore sans doute, l'essentiel du marché des traitements et revêtements de surfaces des matériaux métalliques.

La notion de traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée. Elle consiste à améliorer les propriétés à la surface par dépôt d'un film. Cette couche appelée revêtement, peut être utilisée afin d'augmenter la dureté, d'assurer la protection contre la corrosion ou d'améliorer les propriétés physiques particulières ou, en fin à usage décoratif.

Les procédés de dépôts par voie humide sont tous des procédés nécessitant le trempage de la pièce à traiter dans un bain contenant le matériau à déposer. Ils peuvent requérir le passage d'un courant électrique pour entraîner une réaction d'oxydoréduction : ce sont les traitements électrolytiques, ou sont le fruit de réactions chimiques : ce sont les traitements chimiques.

Le besoin d'améliorer ces revêtements pour des propriétés bien meilleur a permis le développement des dépôts électrolytiques composites, par l'incorporation de particules solides dans ces dépôts.

Plusieurs auteurs ont codéposé une grande variété d'oxydes comme ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_3$ ), de carbures ( $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ) et des nitrures ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) avec la matrice du Nickel, cuivre, Zinc...

Les composites électrodéposés sont utilisés dans des domaines très variés de la haute technologie industrielle aux composants électroniques à l'industrie traditionnelle comme la mécanique générale, textiles et l'alimentation et encore l'industrie pétrolière.

L'étude de l'électrodéposition des dépôts métalliques, ayant incorporées des particules inertes, est un sujet de grand intérêt pour beaucoup de chercheurs et relatif nouveau [1,2,3,4]. Pour cela, l'intérêt pour les dépôts composites Ni-TiO<sub>2</sub> a beaucoup augmenté en comparaison avec les dépôts du nickel pur.

L'utilisation des particules de TiO<sub>2</sub> est une variante peu chère à cause de leur accessibilité et du fait qu'ils améliorent la résistance à la corrosion, la dureté, mais aussi les propriétés photo-catalytiques des dépôts [5]. Pourtant, dans la littérature il n'y a pas beaucoup d'informations concernant le système Ni-TiO<sub>2</sub> du point de vue mécanisme d'électrodéposition et de corrosion.

Dans ce contexte, l'étude présente a eu comme objectif, la préparation et la caractérisation des dépôts composites Ni-TiO<sub>2</sub> sur un support d'acier doux, en utilisant un bain de nickelage acide dans lequel ont été introduites en suspension les particules de TiO<sub>2</sub> avec différentes concentrations.

Le procédé électrolytique utilisé dans ce travail présente plusieurs avantages :

(i) contrôle précis de l'épaisseur du dépôt, (ii) contrôle de 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 la concentration de nanoparticules dans l'électrolyte [5].

Notre travail comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire a été consacré à l'étude bibliographique sur les traitements de surfaces et revêtements avec les moyens de protection .

Pour le deuxième chapitre une synthèse des caractérisations des matériaux étudiés dans notre travail .

Un descriptif de la technique d'électrodéposition et la codéposition des particules solide inclus dans la matrice ainsi que le mécanisme de formation de dépôt sont présentés dans le troisième chapitre .

Dans le quatrième chapitre une étude expérimentale a été menée pour la réalisation et la caractérisation des dépôts électrolytiques avec interprétation des résultats obtenus .

*CHAPITRE I :*  
*Etude bibliographique sur les*  
*Traitements de surfaces et*  
*revêtements*



## I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on va présenter les différents types de traitements de surface employés comme moyens de protection contre la corrosion. Pour cela différents types et de techniques de revêtements métalliques seront exposés en détails .

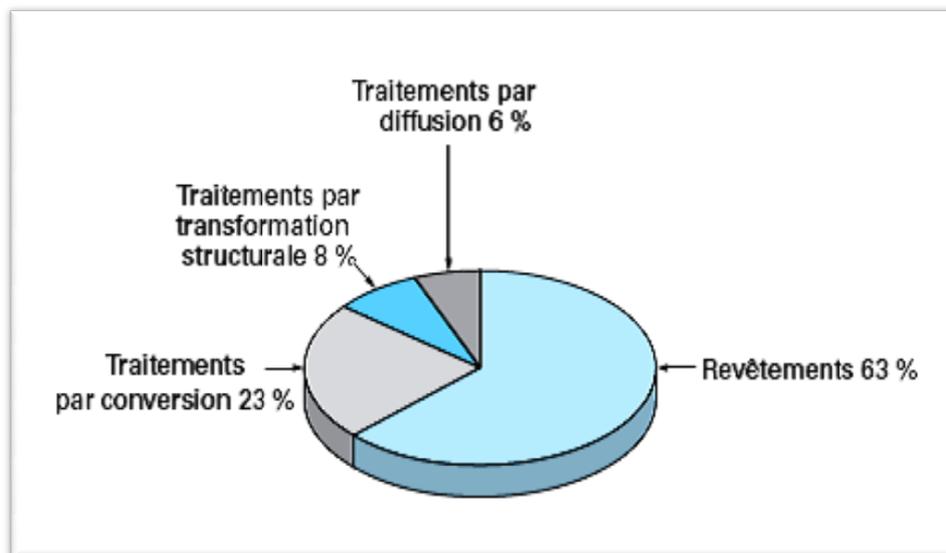
## I.2. Etude bibliographique sur les traitements de surfaces

### I.2.1. Généralités

La notion de traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée. Elle consiste à augmenter les propriétés à la surface par dépôt d'un film très mince (de quelque  $\text{\AA}$  à quelques microns). Cette couche mince appelée revêtement, peut être utilisée afin d'augmenter la dureté, d'assurer la protection contre la corrosion ou d'améliorer les propriétés physiques particulières ou, en fin dans un cadre décoratif.

Les qualités recherchées peuvent être très différentes selon l'application considérée et la destination de l'utilisation de la pièce.

Actuellement L'industrie présente de différents procédés et techniques de dépôt de revêtement [6].



**Figure (I.1):** Importance respective des revêtements et traitements de surface dans le marché national [7].

### I.2.2. But du traitement de surface

Le but d'un traitement de surface pourra donc être très particulier et concerne en toute généralité la résistance à la corrosion (sèche ou électrolytique), la conductibilité, les propriétés optiques, la résistance au frottement ou à l'usure par frottement.

La synthèse des filières de traitement de surface contre l'usure.

### **I.2.3. Description des principaux traitements**

La connaissance des paramètres de base de traitement de surface, permet d'aborder leur description de vue logique et de regrouper en une même famille des mises en oeuvre mettant en jeu des mécanismes fondamentaux identiques. La classification adoptée est principalement basée sur ces mécanismes.

D'autres classifications sont possibles si l'on adopte comme paramètres de similitude, par exemple, le but recherché, la nature du traitement, ou encore le procédé.

#### **I.2.3.1. Traitement mécanique et thermique de surface**

Ces traitements ont pour objet, soit de préparer la surface pour un traitement postérieur, soit de lui conférer des propriétés mécaniques mieux adaptées que le volume du matériau.

L'écrouissage crée dans les zones les plus superficielles une consolidation du matériau, don't la surface est portée en général dans un état de compression : celle-ci présente en principe une plus grande dureté et une plus grande résistance à la fissuration. Dans d'autres cas, l'écrouissage superficiel peut induire des transformations structurales. La formation de martensite de déformation à la surface des aciers austénitiques métastables, est un procédé efficace de durcissement.

Dans un grand nombre d'applications ( pièces d'usure et de frottement , outils de mise en forme ) , il est indispensable de réaliser un matériau très ductile dans sa masse et de haute dureté en surface, un simple traitement thermique peut obtenir à un durcissement superficiel suffisant : le chauffage par induction est fréquemment utilisé pour ce type d'utilisation par suite d'un effet pelliculaire que l'on peut parfaitement maîtriser en jouant sur divers paramètres électriques , géométriques ou métallurgiques.

#### **I.2.3.2. Traitement électrolytiques et chimiques**

Ces traitements concernent non seulement des applications pour résister aux frottements et à l'usure, mais également le domaine de résistance à la corrosion et de la protection contre la corrosion.

Les dépôts par électrolyse sont utilisés en raison de leur grande souplesse car on dispose d'une grande variété de paramètres pour modifier la structure et l'épaisseur des revêtements (composition des bains, densités de courant, tension, temps de dépôts).

En, dehors des métaux précieux, de nombreux revêtements métalliques sont effectués par voie électrolytique : Cu , Ni, Zn, Cr, Sn,... .

Vue la variété des procédés, Une énumération des bains électrolytiques et des conditions de dépôts serait fastidieuse et nécessairement incomplète.

### I.2.3.3. Traitement par diffusion (ou thermochimiques)

Ces traitements font appel à des réactions du type gaz- métal, liquide- métal ou encore solide-solide [6].

Le matériau d'apport (métal ou métalloïde) diffuse dans le substrat, modifie sa composition et forme éventuellement des composés. L'objectif principal de ce type de traitement concerne l'amélioration des propriétés de contact (usure, frottement) et de résistance à la fatigue ou à la corrosion [8].

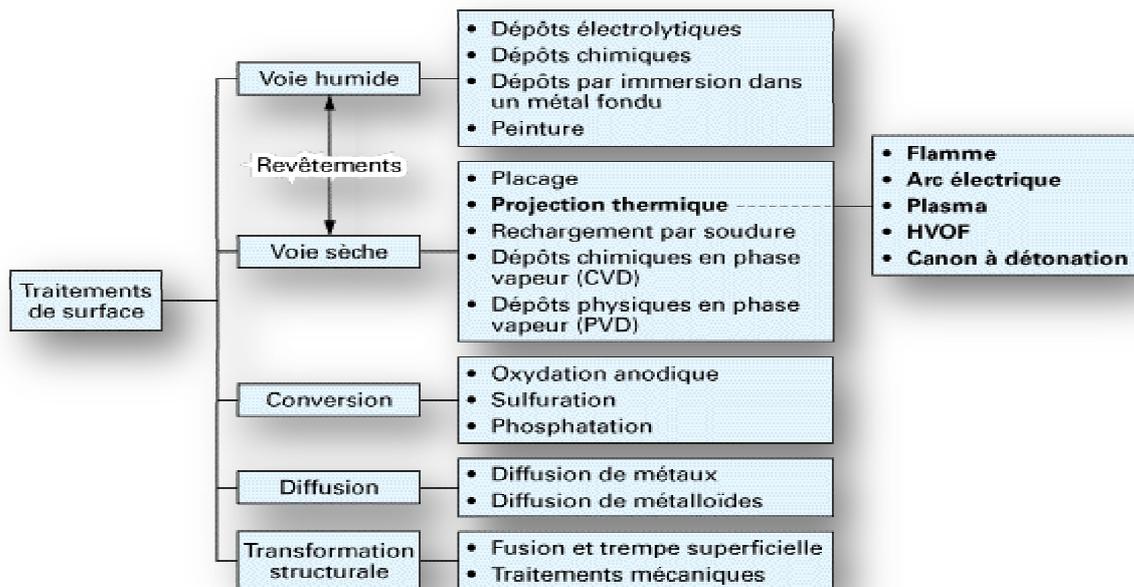


Figure (I.2): Les différents types de traitements de surface[9].

## I.2.4. Protection par traitement de surface

### I.2.4.1. Protection électrochimique

Elle peut être cathodique ou anodique, selon la nature du métal et les conditions de corrosion.

- La protection cathodique consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité.
- La protection anodique est réservée aux métaux passivables que l'on porte alors dans leur domaine de passivité [10].

#### I.2.4.1.1. La Passivité

Les métaux et alliages susceptibles de se passiver ont maintenant un très grand nombre d'applications aussi bien dans l'industrie que pour les usages domestiques.

Il est donc raisonnable de considérer que la passivation constitue une méthode de protection contre la corrosion [11].

### I.2.4.2. Protection anodique

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [12,13].

### I.2.4.3. Protection cathodique

La protection cathodique était utilisée au **hasard** par **Romains** sur leurs bateaux. En **1854**, en **Angleterre Humphrey Devy** utilisait pour la première fois la protection cathodique sur des bateaux britanniques, avec des anodes de Zinc et de fonte [14].

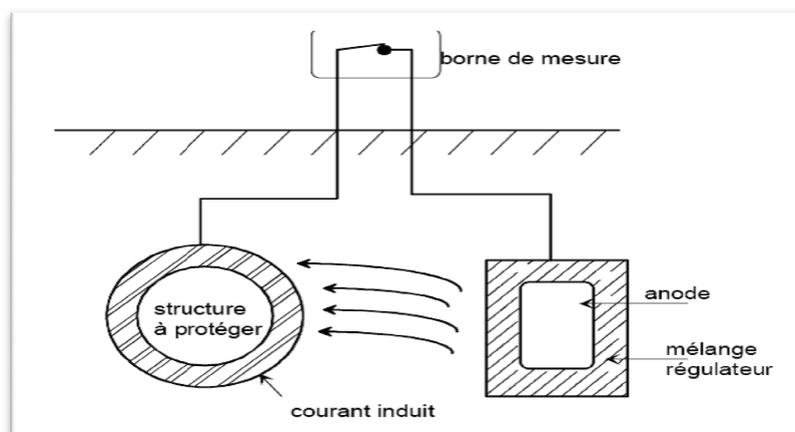
La protection cathodique se définit comme une méthode de protection où le métal est déplacé dans sa zone d'immunité [15].

#### I.2.4.3.1. Protection par anode sacrificielle

On couple électriquement le métal à protéger de potentiel d'équilibre  $E_1$ , à un métal plus facilement oxydable de potentiel d'équilibre  $E_2$  de sorte que  $E_2 < E_1$ .

Le système par anode sacrificielle utilise en fait les propriétés électrochimiques intrinsèques des métaux. Il fonctionne en utilisant une anode connectée à la structure.

L'anode est faite d'un métal moins noble que celui de la structure à protéger. Ceci se traduit par le fait que le métal le moins noble se consomme en déchargeant du courant assurant ainsi la protection cathodique de la structure [10].



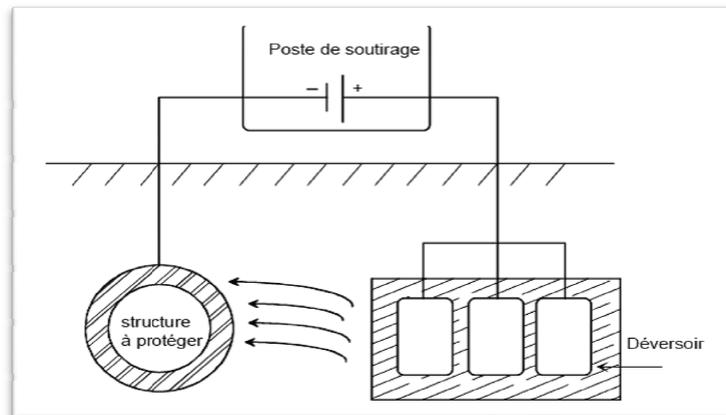
**Figure (I.3):** Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles [16].

### I.2.4.3.2. Protection cathodique par courant imposé

Le système à courant imposé fonctionne en utilisant des anodes constituées d'alliages de métaux nobles, assurant ainsi une longévité du système et d'un redresseur de courant, alimenté par une source CA de courant alternatif. Par l'intermédiaire de ce dernier, un voltage est appliqué à la structure à protéger, ce qui génère une différence de potentiel entre l'anode et la structure à protéger. On ajuste la tension générée de telle sorte que l'intensité de l'énergie de protection soit supérieure à celle de la corrosion.

La structure à protéger se trouve portée à un potentiel électrochimique qui inverse le processus de corrosion. Dans ces conditions, l'oxydation anodique du métal ne peut se faire et le métal se voit ainsi protégé contre la corrosion.

La tension est fixée à une valeur telle que le potentiel du métal à protéger correspond au domaine d'immunité du métal [10].



**Figure (I.4):** Principe de la protection cathodique à courant imposé [16].

## **I.3. Généralités sur les revêtements**

### I.3.1. Revêtements composites et multifonctionnels

Compte tenu des exigences croissantes sur la fiabilité et la durée de vie du matériel, l'un des problèmes majeurs au cours des prochaines années dans le domaine de la protection des matériaux, va concerner leur aptitude à répondre à plusieurs types de sollicitations simultanées, par exemple :

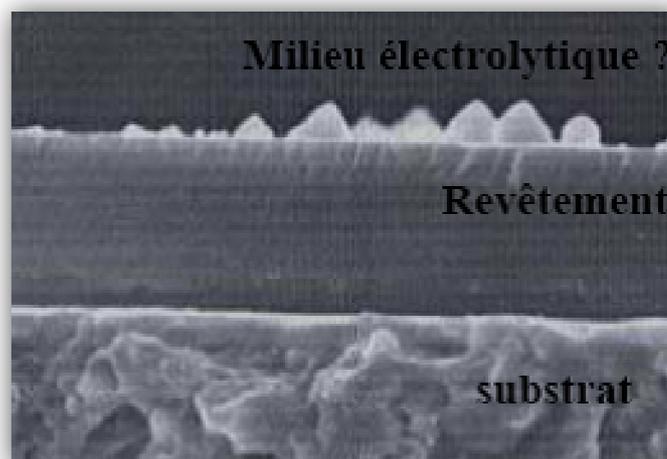
- mécaniques : applications tribologiques (frottement, usure), abrasion, fatigue, tenue aux chocs, adhérence, dureté... ;
- physiques : conductibilité, amagnétisme, réflectivité... ;
- chimiques : dégradation, corrosion, oxydation...

Nous avons déjà souligné pour les applications tribologiques, l'intérêt des dépôts composites consistant à enfermer dans un matériau métallique, des dispersoïdes à base de particules dures (carbures, nitrures, céramiques) ou des particules lubrifiantes (polymères, solides minéraux, capsules de liquide).

Les dépôts multicouches « **sandwich** », voire « **nanocouches** », constituent d'autres voies de recherche prometteuses :

- l'alternance de couches dures (résistance mécanique de contact) et de couches tendres (accommodation des déformations et des contraintes) peut permettre de résoudre des problèmes de frottement ;

- l'alternance de fines couches de métaux nobles (titane par exemple, avec une bonne résistance chimique intrinsèque) et de métaux anodiques (aluminium par exemple, pour permettre la protection sacrificielle du substrat) est parfois une solution élégante pour conférer une bonne résistance à la corrosion humide [17].



**Figure (I.5):** Couche de revêtement sur le substrat [17].

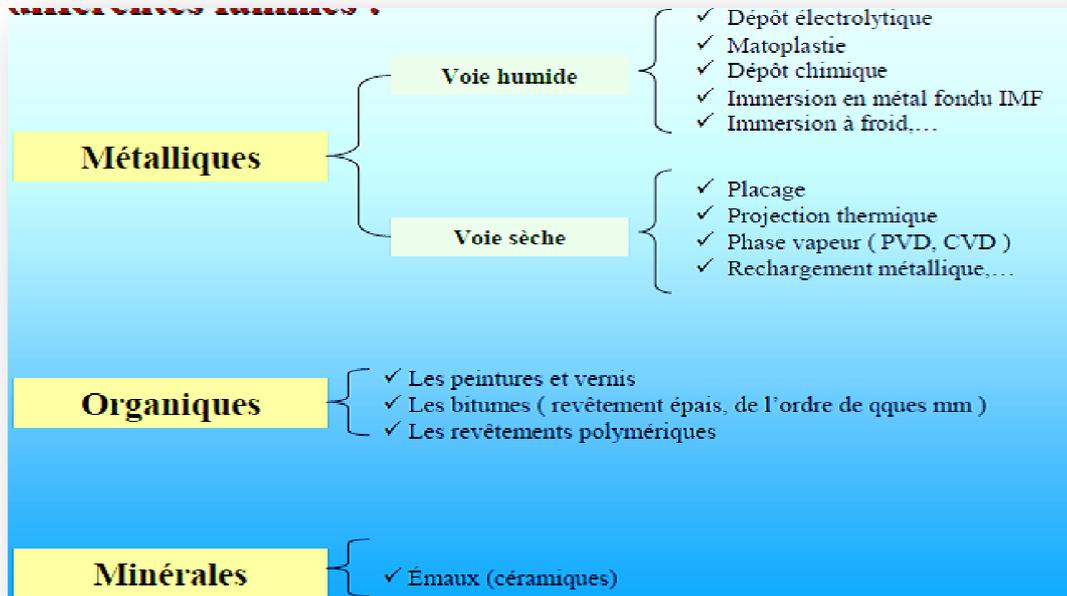
### **I.3.2. Les Facteurs susceptibles d'influencer les performances d'un revêtement**

- Ils sont:

- 1- Préparation du métal de base.
- 2- Porosités inhérentes au procédés d'application.
- 3- Perméabilité.
- 4- Tensions internes.
- 5- L'uniformité de l'épaisseur.
- 6- Condition d'élaboration.
- 7- Répartition ou défautuosité du depot.
- 8- Blessures accidentelles du revêtement en cours d'utilisation [18].

### I.3.3. Les différentes familles des revêtements

- Ils sont:



**Figure (I.6):** Les différentes familles des revêtements [18].

### I.3.4.Mécanisme de protection des métaux

Les peintures protègent un substrat métallique par différents mécanismes:

- effet barrière.
- inhibition des réactions électrochimiques.
- suppression des piles de corrosion.
- effet électrochimique.

#### I.3.4.1. Les revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques [19].

##### I.3.4.1.1. Classification des revêtements

Tous les revêtements métalliques préparés sont poreux à un certain degré. En outre, les revêtements ont tendance à être détruits au cours du transport ou de l'utilisation. L'action galvanique à la base d'un pore ou d'une rayure devient donc un facteur important pour

déterminer la valeur du revêtement. Selon la nature du couple substrat- revêtement, les revêtements métalliques se divisent en deux groupes [19].

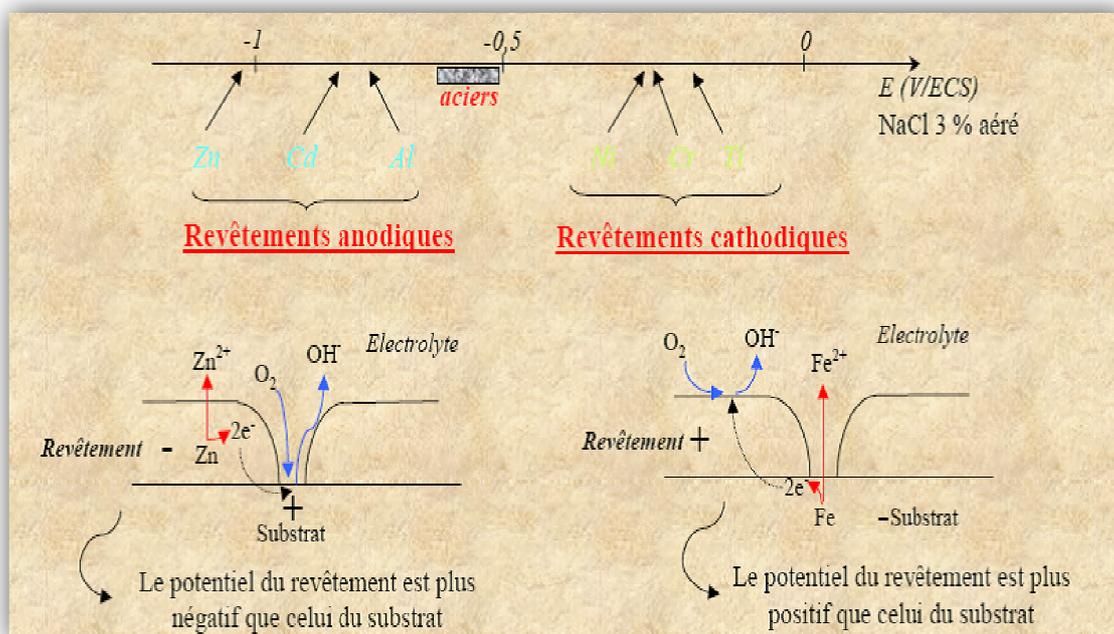
**A- Les revêtements anodiques**

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre **100** et **200 µm**.

**B- Les revêtements cathodiques**

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier.

En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique «sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.



**Figure (I.7):**présentation des revêtements métalliques [20].

### I.3.4.2. Techniques de revêtement métallique

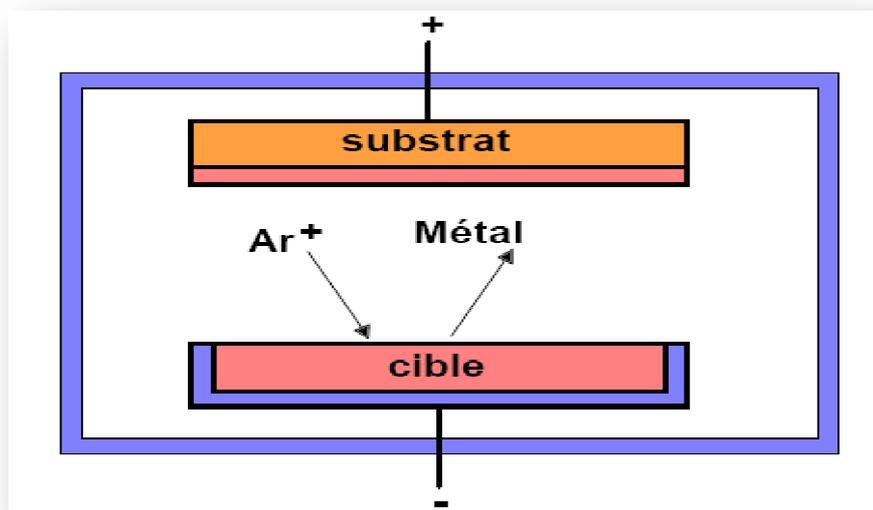
Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe nous décrirons brièvement les méthodes les plus couramment employées [21].

#### I.3.4.2.1. Revêtement métallique par voie sèche

##### **A- Les dépôts en phase vapeur**

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt **PVD** pour Physical Vapour Deposit), soit par voie chimique (dépôt **CVD** pour Chemical Vapour Deposit). Parmi les dépôts **PVD**, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente (**3 à 30 nm.min<sup>-1</sup>**) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement. Le principe de ce mode de dépôt est représenté à la **Figure (II.8)** Dans une enceinte à vide, contenant une faible pression d'un gaz (argon), on applique une tension de l'ordre de **2000 V** entre la cible (cathode) et le substrat à revêtir (anode). Il en résulte un plasma et le champ électrique accélère les ions **Ar<sup>+</sup>** du plasma vers la cible qu'ils vont heurter .

Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat [22].



**Figure (I.8):** Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique[22].

**B - Les dépôts par projection à chaud** (shoopage)

La matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, est fondue au chalumeau ou à l'arc et projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet. Les épaisseurs déposées vont de quelques dizaines de micromètres à quelque millimètres avec une porosité résiduelle de **1 à 10%** [22].

**C - Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)**

Le dépôt en phase vapeur chimique est une méthode dans la quelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé.

Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le procédé **CVD** est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [23].

Matériaux à déposer	Méthode CVD	Température C°
Ti	TiCl <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	1100-1400

**Tableau (I.1) :** matériaux métalliques et diélectriques obtenus par **CVD** [24] .

**D - Dépôt en phase vapeur physique (PVD)**

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer.

Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir.

Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau. Le processus thermique, lors de l'élaboration de la couche de revêtement, se base sur les différents procédés d'évaporation du matériau.

Le dépôt en phase vapeur physique **PVD** présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt **CVD**, par exemple les couches sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution des couches déposées. Dans ce procédé de dépôt, on distingue les processus thermiques et la pulvérisation cathodique [25].

**I.3.4.2.2. Revêtement métallique par voie humide****A - Les dépôts électrolytiques**

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé.

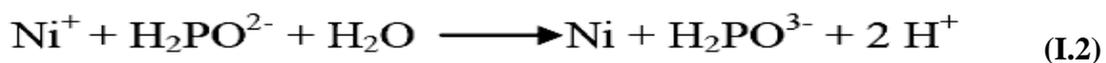
La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau de métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution. C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de  $1 \text{ } \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches [26].

**B - Les dépôts chimiques**

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. Dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction:



Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur selon la réaction:



Dans le cas d'un argenture, on utilise comme agent réducteur le glucose ou le formol. L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères [22].

### C - Les dépôts par déplacement

l'échange se fait à l'interface métal-solution entre les ions du métal à déposer et ceux du substrat qui s'attaque. La thermodynamique impose que seuls les métaux plus « nobles » que ceux du substrat puissent se déposer. Les épaisseurs sont faibles. Citons deux possibilités couramment utilisées :

zingage ou étamage des alliages d'aluminium pour permettre un dépôt électrolytique ultérieur plus épais et nickelage de l'acier avant émaillage [27].

### D - Les dépôts par immersion

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tel que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'inter diffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence [26].

#### I.3.4.3. Revêtement non métallique

Il s'agit principalement des peintures et des matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités, imperméabilité à l'eau et aux gaz, grande adhérence, stabilité chimique [28].

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles:

- les bitumes.
- les revêtements polymériques.
- les peintures et les vernis.

#### A- Les bitumes

Ils sont utilisés pour protéger des structures enterrées en acier. Le bitume contient différents hydrocarbures appartenant aux résidus de la distillation du pétrole, en raison de leur épaisseur de **5mm**. Leur plasticité réduit considérablement les risques d'endommagement mécanique.

#### B- Les revêtements polymériques

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre la corrosion: les thermoplastiques, les caoutchoucs et les thermodurcissables. L'épaisseur des revêtements polymériques est en général de l'ordre de **100 à 500 µm** mais elle varie selon

les cas. L'efficacité de la protection des revêtements polymériques dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et l'absence de défauts [29].

### C- Les peintures

Les peintures sont appliqués sur un large éventail de surfaces dans le monde entier et assurent la protection des substrats car elles sont efficaces et peu coûteuses. La gamme des produits est extrêmement large et permet de répondre à des cas de corrosion très particuliers.

Sur l'ensemble des peintures, celles en solvants sont les plus utilisées. Près de la moitié des peintures employées en milieu industriel fait partie de cette catégorie [30].

Ils sont nécessaire d'appliquer successivement deux types de peinture :

#### C-1- Peintures primaires

Elles sont le plus souvent à base de minium  $Pb_3O_4$ , l'huile de lin servant de liant. Ce procédé est utilisé depuis très longtemps mais on connaît encore assez mal le mode d'action du minium. On emploie également les peintures glycéro-Phtaliques au chromate de zinc.

Elles assurent une très bonne protection d'une part à cause de leur adhérence et de leur imperméabilité, d'autre part grâce à l'action électrochimique du zinc qui exerce une protection cathodique.

#### C-2- Peintures de finition

La peinture de finition sert à protéger la peinture primaire, destinée plus particulièrement à éviter la corrosion, et à donner aux structures métalliques un aspect agréable [28].

*CHAPITRE II :*  
*Matériaux étudiés*



## II.1.INTRODUCTION

Dans ce chapitre on exposera des généralités sur les métaux: titane,nickel.

Aussi, le dioxyde de titane .A cause de leur relations avec l'objet de notre travail.

## II.2.Etude bibliographique sur le dioxyde de titane

### II.2.1. Le titane et ses alliages

#### II.2.1.1. Généralités

Le titane a été découvert par le révérend **William Gregor** en **1790**, minéralogiste et chimiste britannique. Suite à plusieurs manipulations physico-chimiques (extraction du fer par des procédés magnétiques et traitement du résidu par de l'acide chlorhydrique), il produisit un oxyde impur d'un métal inconnu. Il a fallu attendre plus d'un siècle après la découverte de **Gregor** pour que l'américain **Matthew Albert Hunter**, chercheur au Rensselaer Polytechnique Institute à Troy (**New York**), soit capable, en **1910**, de produire du titane pur à **99 %**.

Les premières obtentions de titane par Hunter ne furent pas suivies du moindre développement industriel. En **1939**, le procédé industriel de production fut finalement mis au point par **Wilhelm Justin Kroll**, métallurgiste et chimiste luxembourgeois, par réduction du **TiCl<sub>4</sub>** avec du magnésium [31].

#### II.2.1.2. Le titane

La généralisation du procédé d'extraction du **Ti** pur par la méthode **Kroll** a permis un démarrage de l'industrie du titane vers **1950**.

Le titane dans la classification des métaux, se présente sous deux formes de structure cristalline, avec une transformation réversible à **882°C**.

\* Titane alpha ( $\alpha$ ) : le titane  $\alpha$ , est stable jusqu'à **882°C**, et cristallise dans le système du réseau hexagonal compact.

\* Titane bêta ( $\beta$ ) : il est stable à partir de **882°C** jusqu'au point de fusion, et il cristallise dans le système cubique centré (**CC**). Il est moins dense que le titane alpha.

On peut classer les propriétés du titane et de ses alliages en deux catégories :

- celle conditionnée par la nature de sa surface : la résistance à la corrosion est en effet excellente et, associée à une bonne souplesse de mise en oeuvre, elle permet une utilisation croissante dans l'industrie chimique notamment ;
- celle des propriétés mécaniques: qui sont élevées et d'un niveau comparable aux aciers , comme la densité est en revanche plus faible[32].

### II.2.1.3. Propriétés du titane

#### II.2.1.3.a. Propriétés physiques du titane

Caractéristiques physiques remarquables du titane :

- Sa masse volumique est environ **60 %** de celle de l'acier.
- Sa tenue à la corrosion est exceptionnelle dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer ou l'organisme humain [33, 34].
- Ses caractéristiques mécaniques restent élevées jusqu'à une température d'environ **600°C** et restent excellentes jusqu'aux températures cryogéniques [35].
- Il est disponible sous des formes et des types de produits très variés : lingots, billettes, barres, fils, tubes, brames, tôles, feuillards.
- Son module de **Young** est très proche de celui des structures osseuses [36].

Propriété	Valeur	Unité
Numéro atomique	22	-
Masse atomique	47,9	g
Masse volumique	4,507	g · cm <sup>-3</sup>
Température de transformation allotropique	882	°C
Température de fusion	1 670	°C
Température d'ébullition	3 535	°C
Capacité thermique massique	522,5	J · kg · K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	16,7	W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
Résistivité électrique à 20 °C	47,8 × 10 <sup>-8</sup>	Ω · m
Coefficient de dilatation linéaire à 25 °C	8,5 × 10 <sup>-5</sup>	K <sup>-1</sup>
Susceptibilité magnétique	3,2 × 10 <sup>-6</sup>	cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup>
Module d'élasticité	110 000	MPa
Coefficient de Poisson	0,33	-

Tableau (II.1): Propriétés physiques du titane [37].

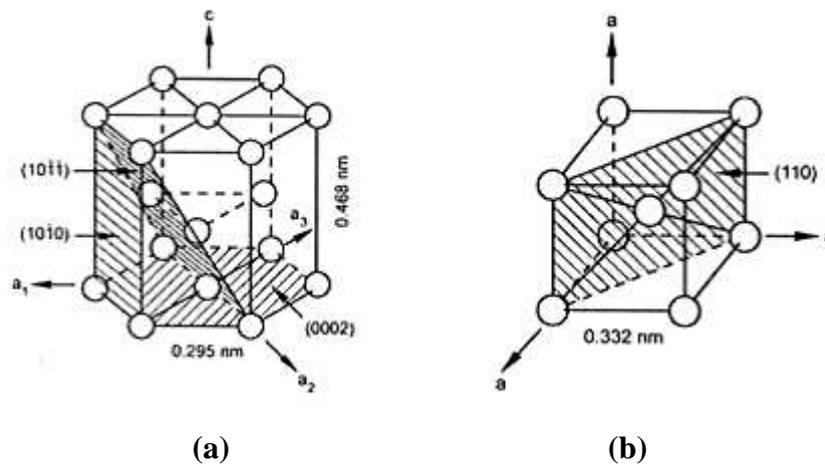
#### II.2.1.3.b. Propriétés Cristallographiques du titane

Le titane pur est le siège d'une transformation allotropique de type martensitique au voisinage de **882 °C**. En-dessous de cette température, la structure est hexagonale pseudocompacte ( $a=0,295\text{nm}$  ;  $c = 0,468 \text{ nm}$  :  $c/a = 1,633$ )

et est appelée **Ti α** (groupe d'espace 194 / P63/mmc). Au-dessus de cette température, la structure est cubique centrée ( $a=0,332 \text{ nm}$ )

et est appelée **Ti β**. La température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$  est appelée transus **β**. La température exacte de transformation est largement influencée par les éléments substitutifs et interstitiels.

Elle dépend donc fortement de la pureté du métal [38, 39].



**Figure (II.1):** Représentation de la structure cristallographique des mailles  $\alpha$  (a) et  $\beta$  (b) respectivement [36].

#### II.2.1.4. Alliages de titane

Les alliages de titanes sont principalement utilisés dans les industries aéronautiques et automobiles, mais ils sont de plus en plus utilisés pour des applications biomédicales, notamment pour la réalisation de prothèses de la hanche. En effet, ces alliages sont de très bons candidats par leur faible masse volumique  $4.6 \text{ g/cm}^3$  comparées à celles des autres alliages déjà utilisés mais aussi pour leurs propriétés mécaniques (élasticité, résistance mécanique...) très favorables. Actuellement, l'alliage **Ti6Al4V** (Ti allié à 6% d'aluminium et 4% de vanadium en masse) est utilisé, mais celui-ci contient l'élément vanadium, et dans une moindre mesure l'aluminium, connus pour être toxiques pour l'organisme humain. Pour l'instant cet alliage est toléré, mais l'évolution des normes de toxicité ne peut que condamner son utilisation en médecine [39,13].

#### II.2.1.5. Corrosion de titane

Le titane est un métal extrêmement oxydable. Dans la série des potentiels électrochimiques standards, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc.

Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement au-dessous de ce dernier. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane est le développement d'une couche protectrice passivante de quelques fractions de micromètre, constituée majoritairement d'oxyde **TiO<sub>2</sub>**, mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reforme spontanément en présence d'air ou d'eau. Il y a donc inaltérabilité

du titane dans l'air, l'eau et l'eau de mer. De plus, cette couche est très stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température [40,41].

## II.2.2. Le dioxyde de titane

### II.2.2.1. Généralités

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par **William Gregor** aussi dans du sable noir désigné ultérieurement par l'appellation minéral ilménite. Il a été séparé du sable de rivière à l'aide d'aimants. Après élimination du fer par traitement avec de l'acide chlorhydrique, un oxyde subsiste, qui n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré. Avec le procédé mis au point par ses soins pour obtenir l'oxyde à l'état pur, **Gregor** a jeté la base de la production du dioxyde de titane via le procédé faisant appel à un sulfate. En 1795, la présence de dioxyde de titane, indépendamment de **Gregor** a été confirmée dans le rutilé par **M.H. Klaproth**.

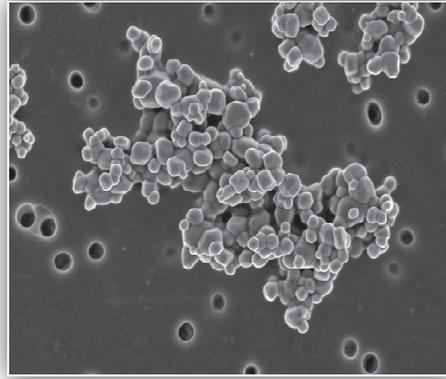
L'exploitation commerciale du ( $\text{TiO}_2$ ) débuta en 1919 et à la fin des années 30, 60000 tonnes de cet oxyde étaient produites dans le monde.

Actuellement, la production mondiale est estimée à près de 4 millions de tonnes.

Le nombre de travaux consacrés à la synthèse et à la caractérisation du  $\text{TiO}_2$  en couches minces est considérable et montre donc que c'est un matériau d'actualité à très larges applications technologiques.  $\text{TiO}_2$  doit cet intérêt de plus en plus croissant au fait qu'il soit bon marché, non toxique et biodégradable. Dans la nature on rencontre  $\text{TiO}_2$  essentiellement sous forme de minerai de rutilé. Or comme les propriétés du  $\text{TiO}_2$  dépendent de sa structure cristallographique, de sa microstructure, de sa stoechiométrie ainsi que d'autres paramètres, il paraît évident que l'importance de  $\text{TiO}_2$  ne peut provenir que d'autres paramètres, il paraît évident que l'importance de  $\text{TiO}_2$  ne peut provenir que des matériaux de synthèse.

En fait, 95% de la production mondiale de  $\text{TiO}_2$  est de synthèse.

Ayant une faible conductivité, il est utilisé comme isolant électrique à température ambiante. La résistance électrique du  $\text{TiO}_2$  est sensible à l'environnement gazeux, sa bien qu'il peut être utilisé comme détecteur d'oxygène [42].



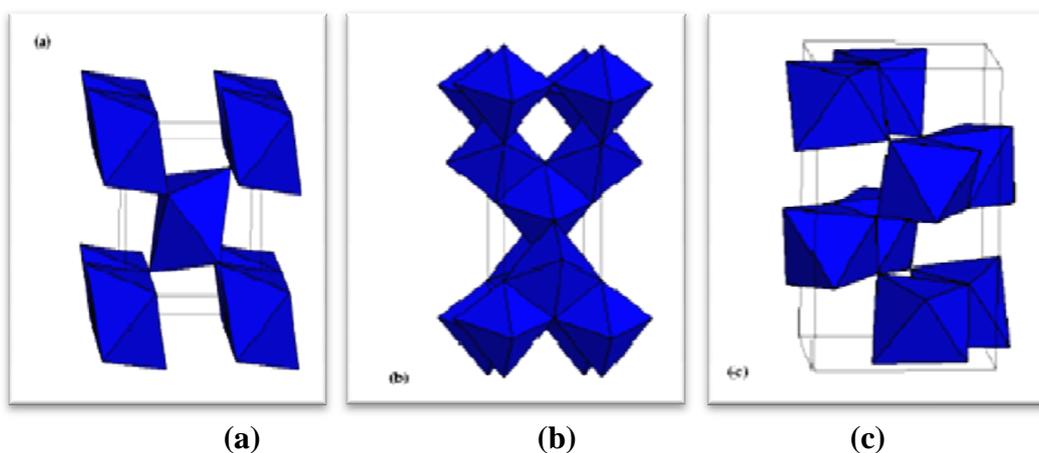
**Figure (II.2):**échantillon dioxyde de titane,cliché MEB INRS,grandissement X 100000 [43].

### II.2.2.2.Les structures cristallographiques de TiO<sub>2</sub>

L'oxyde de titane sous des conditions de pression et de température,peut se présenter sous différentes formes allotropiques[43,44]. L'oxyde le plus faible est **TiO**, il appartient à la grande famille des oxides **Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>** qui sont caractérisés par une structure cristalline déformée de type **CS**. Le plus grand oxide est **TiO<sub>2</sub>** et il existe sous différentes forms cristallines:

Le rutile;l'anatase;la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions. **TiO<sub>2</sub>** peut se présenter sous les formes non stoechiométrique **TiO<sub>2-x</sub>** ou **TiO<sub>2+x</sub>** dont les plus importantes sont les phases de **MAGNELI Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>**.

Pour les structures rutile d'une part,anatase et brookite d'autre part,le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact et Cubique à faces centrées compact d'ions **O<sup>2-</sup>**, les octaédres **TiO<sub>6</sub>** forment des files liées par arêtes qui se raccordent entre elles par des sommets [45].



**Figure (II.3):** Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaédres **TiO<sub>6</sub>** de chacune des trois variétés cristallines courantes de **TiO<sub>2</sub>** : rutile (a) ; anatase (b) ; brookite (c)

[46].

### II.2.2.2.a. La structure rutile

Le rutile trouve son nom du latin rutilis, rouge, en référence à sa couleur rouge.

La structure cristallographique du rutile. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaédres d'oxygène entourent les cations. Chaque atome de titane est coordonné à six atomes d'oxygène et est entouré par trois atomes de titane coplanaires aux sommets d'un triangle presque équilatéral, avec un arrangement de contact cation-anion-cation [45].

### II.2.2.2.b. La structure anatase

L'anatase a une structure tétraédrique allongée [47], avec des octaédres d'oxygène irréguliers, mais les distances **Ti-O** (1.917 Å de moyenne) sont sensiblement égales à celles du rutile.

L'anatase est un autre polymorphe de l'oxyde de titane. A 915 °C, cette forme subit une transformation automatique vers la forme rutile [48].

Elle partage plusieurs propriétés avec le rutile, notamment la dureté et la densité.

La structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700 °C suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700 °C suivant le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du **TiO<sub>2</sub>**.

### II.2.2.2.c. La structure brookite

La troisième forme cristalline du **TiO<sub>2</sub>** est la brookite qui est métastable et a une structure orthorhombique. Ses paramètres de maille sont: **a**=0.546 nm, **b**=0.918 nm, **c**=0.514 nm.

Cette phase apparaît à plus basse température que le rutile. À haute température elle se transforme en rutile. Bien qu'elle partage avec le rutile certaines propriétés (entre autres couleur, dureté, densité, distance de la liaison **Ti-O**), cette phase a été peu étudiée [49].

## II.2.3. Caractéristiques de TiO<sub>2</sub>

Ils sont propriétés atomiques et physiques de dioxyde de titane.

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	79,890		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe	P4 <sub>2</sub> /mm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
a(Å)	4,5845	3,7842	9,184
b(Å)	-	-	5,447
c(Å)	2,9533	9,5146	5,145
Densité	4,27	3,89	4,12
Volume d'espace par unité TiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> )	31,0	34,1	32,2
Propriétés du TiO <sub>2</sub> massif	[6]		

Tableau (II.2): Propriétés du TiO<sub>2</sub> [46].

#### II.2.4. Les applications du dioxyde de titane

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications.

##### II.2.4.1. Photocatalyse hétérogène

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO<sub>2</sub>, notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972 [50]. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, des lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO<sub>2</sub>, son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie.

##### II.2.4.2. Photochimie

Le TiO<sub>2</sub> est très utilisé en photocatalyse hétérogène car il est très stable, non toxique, efficace, et ne libère pas de métaux lourds. Ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est de plus, un excellent support pour les métaux de groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO<sub>2</sub> sont employés respectivement pour

l'hydrogénation du monoxyde de carbone et la synthèse de l'ammoniac [51]. Dans le domaine de la photochimie, le  $\text{TiO}_2$  permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photoréduction de l'azote [52] et la purification d'effets liquides et gazeux. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  générant ainsi un système oxydo-réduction.

#### II.2.4.3. L'optique

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans les films dopés avec des ions de terre rare [53] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [54]. Les applications de  $\text{TiO}_2$  concernent également la micro-électronique, la conversion de l'énergie solaire [55] et les capteurs de gaz [56].

#### II.2.4.4. Autres applications

Le  $\text{TiO}_2$  est également utilisé comme revêtement pour la protection contre la corrosion [57], en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type **Grazel** [58] et en matériaux photochromiques.

Certaines variétés de  $\text{TiO}_2$  sont susceptibles de stocker des ions lithium au sein de leur structure. Cette propriété est notamment intéressante pour la réalisation d'accumulateurs [59].

### **II.3. Généralités sur le Nickel**

#### II.3.1. Introduction

Comme de nombreux autres métaux, les applications du nickel à l'état pur sont beaucoup moins importantes que celles sous forme d'alliage avec d'autres composants. Par exemple, 8% du nickel produit dans le monde est destiné à la protection de métaux peu résistants à la corrosion. Cette proportion contient aussi bien l'utilisation du nickel dans les procédés par plaquage, par dépôt électrolytique ou encore par nicklage chimique [60].

L'application la plus fréquente (95%) du nickelage reste le revêtement mince pour sa résistance à la corrosion et son aspect décoratif associé au chromage décor, d'où les nombreux procédés de nickelage brillant ou nivelant en usage industriel [61].

#### II.3.2. Caractéristiques du nickel

Ils sont deux types physiques et chimiques.

##### II.3.2.1. Propriétés physiques

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

considérablement plus restreints : cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain. Le nickel présente un léger ferromagnétisme (27% par rapport au fer) [61].



**Figure (II.4):** Morphologie de nickel pur [62] .

Les principales constantes physiques utiles sont reprises dans le tableau suivant.

Symbol	Ni
Masse volumique	<b>8,9 g/cm<sup>3</sup></b> (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Temperature de fusion	1455 C°
Coefficient de dilatation	13,6 10 <sup>-6</sup> (C°) <sup>-1</sup> à 20 C°
Conductivité thermique	74 à 95 W /(mol. K)
Résistivité électrique	6,85 μΩ· cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture Rm	> 350 MPa
Limite d'élasticité Re	150 MPa
Cristallisation	cubique faces centrées (a <sub>0</sub> = 0,3524 nm)

Température de Curie	359 C°
Champ coercitif	280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)
Aimantation à saturation	0,61 T (Fer : 2,16 T)
Isotopes stables	58Ni : 68,3 % 60Ni : 26,1 % 62Ni : 3,6 % 64Ni : 0,9 %
Masse atomique	58,71 u
Allongement A	30 à 40 %

Tableau (II.3): Constantes physiques du nickel [61].

**II.3.2.2. Propriétés chimiques et électrochimiques**

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

Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Le potentiel standard du couple  $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$  correspondant à la réaction ( $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$  (II.1)) est égal à (-0,25/ESH).

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 [61].

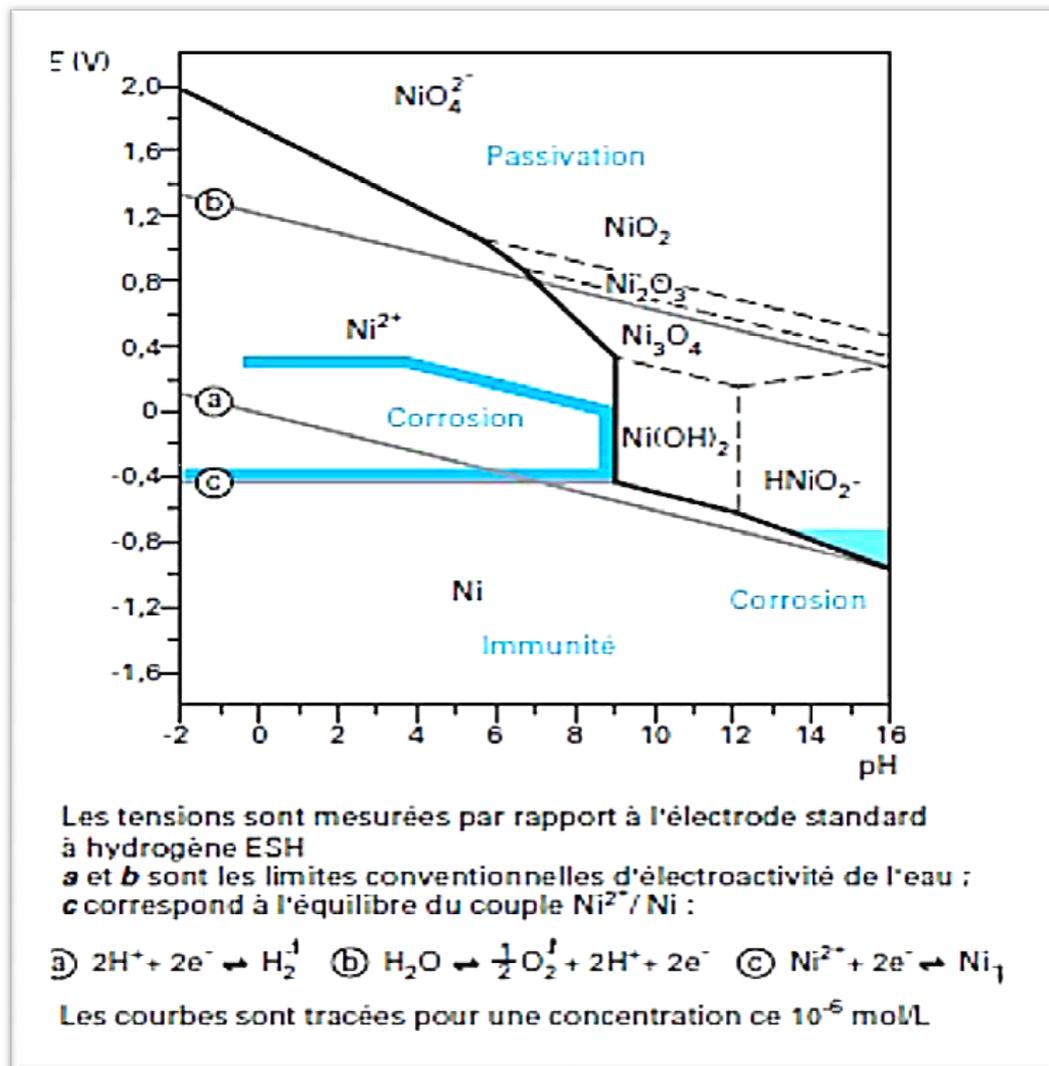
Les acides sulfurique et chlorhydrique dilués ne corrodent que lentement le nickel. au contraire des acides phosphorique et nitrique ou l'attaque est accentuée. Toutefois, la passivation est aisée en phase anodique (solution non chlorurée) ou en présence de certains oxydants. Le nickel peut former de nombreux complexes, par ordre de stabilité croissante:

Chlorés, amines, oxaliques, thiocyanurés, pyrophosphoriques, cyanurés.

Le sulfure, bien qu'insoluble, est à craindre en raison de son pouvoir dépassivant [63].

Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à  $700\text{ C}^\circ$ , à l'ammoniaque (jusqu'à  $400\text{ C}^\circ$ ) [61].

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

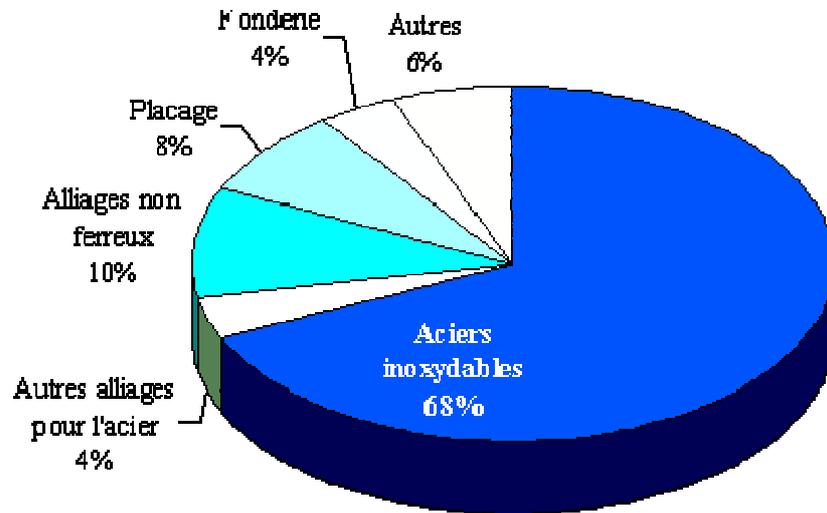


**Figure(II.5) :** – Diagramme tension – pH du système nickel/eau à  $25\text{ C}^\circ$  [61].

Ce diagramme d'équilibre tension-pH (fig. (II.5)), pour le nickel montre les différents comportements suivant la polarisation des électrodes en l'absence de composés oxydant ou réducteur.

### II.3.3. Utilisations du nickel

Comme de nombreux autres métaux, les applications du nickel à l'état pur sont beaucoup moins importantes que celles sous forme d'alliage avec d'autres composants.



Figure(II.6) : Proportions d'utilisation du nickel [64].

*CHAPITRE III :*  
*Généralités sur les dépôts*  
*électrolytiques et préparation des*  
*échantillons*



### III.1. INTRODUCTION

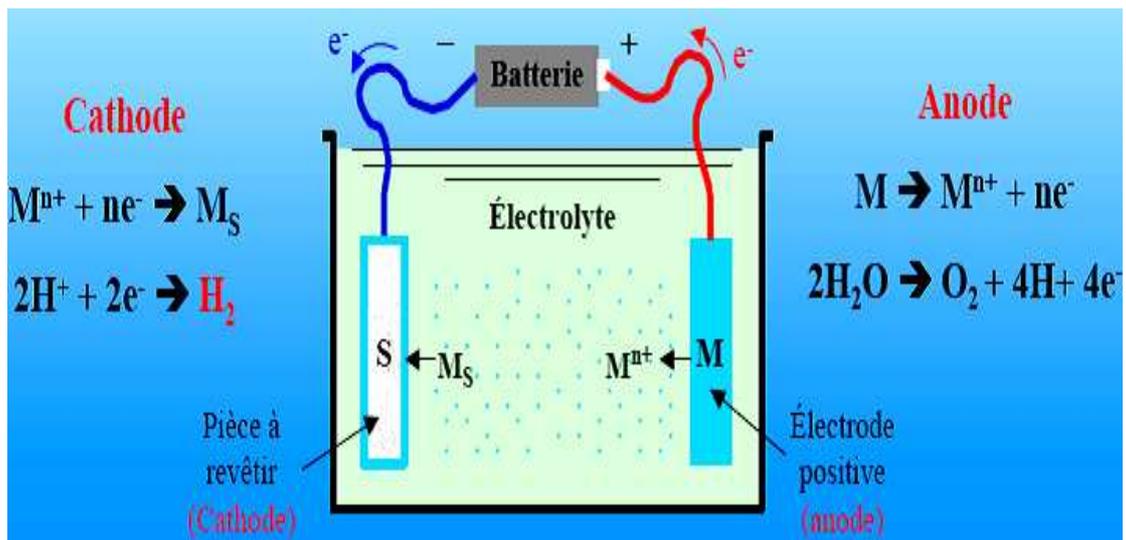
Dans ce chapitre on exposera premièrement la technique d'électrodéposition et le phénomène de codéposition, et dans la deuxième partie on parlera plus spécifiquement sur l'électrodéposition du nickel, et puis quelques notions des techniques de préparation de substrat utilisées (acier doux) lors de ce travail .

Enfin, nous présenterons l'électrodéposition des revêtements composite **Ni-TiO<sub>2</sub>**.

### III.2. Principe de l'électrodéposition

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface métallique [65]. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ...ect.

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [66].



**Figure (III.1):** Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [18].

Cette opération a pour but d'apporter une propriété superficielle particulière qui peut être un aspect une protection contre la corrosion, ou d'une façon générale, des propriétés physiques ou mécaniques différentes de celles du substrat (dureté, frottement, conductivité, adhérence de produits organiques, couches barrière...) [67].

### III.3. Relation de Nernst

L'échelle des potentiels représentés dans la **fig.(III.2)** reporte les potentiels d'équilibre dans les conditions standard (**1 atm, 25 °C, activité 1M/l**). Mais en réalité,

dans une expérience d'électrodéposition, les conditions de travail sont différentes des conditions standard. On définit alors un autre potentiel à l'aide de l'équation de Nernst et s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle permet de relier la potentielle thermodynamique (ou d'équilibre)  $E$  d'un couple redox en solution à son potentiel standard  $E_0$  en fonction des concentrations de ses espèces en solution et de leur température [68]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)} \quad (\text{III.1})$$

$E_0$ : potentiel standard pris dans la condition standard (donné par les tables).

$F$ : Constante de Faraday (96500 C/mol).

$n$ : nombre d'électron mis en jeu.

$R$ : Constante des gaz parfaits (8,314 J/(mol. K)).

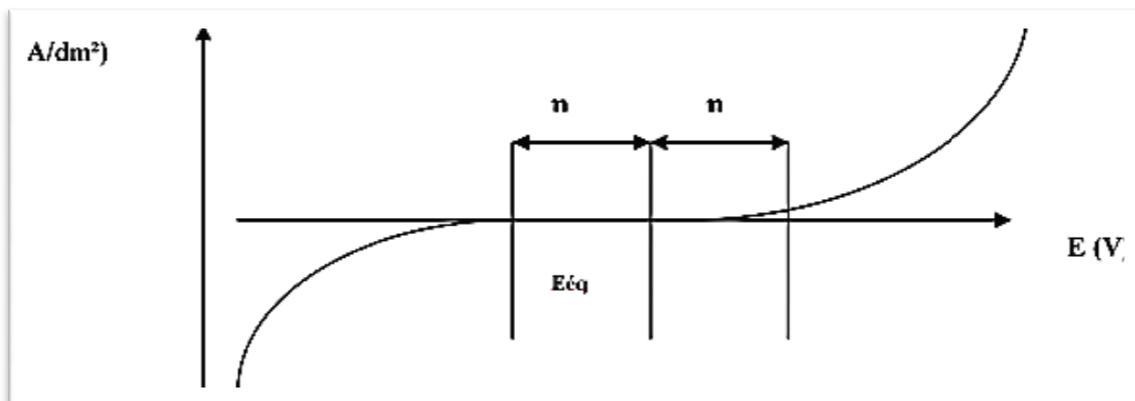
$T$ : température (K).

$a$ : (ox ou red activité de l'espèce).

Lorsqu'on appliqué à une électrode un potentiel inférieur à son potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction de réduction et la polarisation est dite cathodique.

Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction d'oxydation et la polarisation est anodique. La courbe donnant le courant ( $I$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ) est appelée courbe de polarisation **fig. (II.2)**.

Le supplément de tension  $\eta$  s'appelle surtension .



**Figure (III.2):** Courbe de polarisation [68].

### III.4.Theories de codéposition

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

Le degré de cette incorporation est entre autre fonction de l'intensité de courant, la concentration en particules dans le bain et de transport de masse le long de la cathode. La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de nanoparticules solides dans le dépôt cathodique. A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine et la silice et titane, des carbures tels que le carbure de chrome et la carbure de silicium et ainsi que des polymères. Ces particules solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par agitation mécanique [69].

### III.5. Dépôts composites Métal-Particules

Des dépôts réalisés en régime électrodéposés en présence de particules minérales (oxydes, carbures...) ou organiques (téflon, PFTE...) en suspension dans l'électrolyte, confirment l'amélioration structurale des couches obtenues [69].

### III.6. Dépôts composites en présence d'additifs organiques

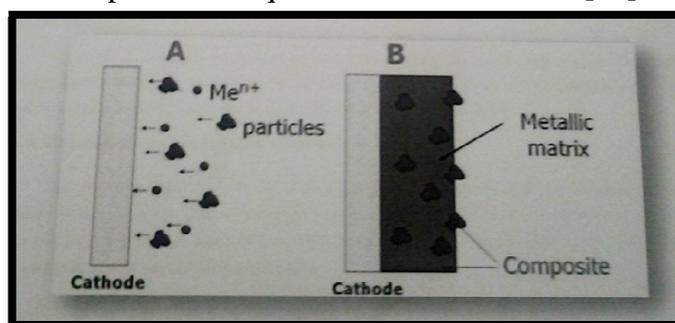
Les dépôts électrolytiques de nickel obtenus avec les bains décrits ci-avant sont normalement mats et, pour obtenir une finition brillante, doivent être polis mécaniquement.

Les additifs incorporés aux solutions de nickelage pour produire des dépôts brillants se distinguent selon leur fonction: relation de contraintes (additifs I), brillance ou affineur de cristallisation (additifs II), nivelant, mouillabilité [61].

### III.7. Mécanisme de formation de dépôts composites

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

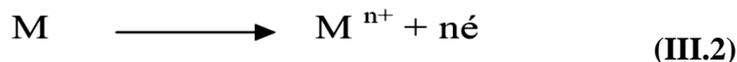
Ces particules sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont et sont maintenues en suspension par agitation. Au cours de l'électrolyte, ces particules sont incorporées dans le dépôts métallique obtenus à la cathode [69]. **Fig (III.3).**



**Figure (III.3):** Mécanisme de formation de dépôts composites .

### III.8. Electrocrystallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [70].



Dans la réaction oxydation (1), soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métallique sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électrocrystallisation, se déroule en trois étapes: transfert de masse, transfert de charge et cristallisation [69].

#### III.8.1. Transfert de masse

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent:

##### III.8.1.1. La migration

les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

##### III.8.1.2. La convection

elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique.

##### III.8.1.3. La diffusion

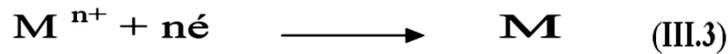
les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution.

Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro-active, à la cathode [70].

#### III.8.2. Transfert de charge et cristallisation

Les théories actuelles sur la formation des dépôts confirment le processus dit de neutralisation. En effet, il a été remarqué que le centre de l'ion positif se trouve lors de cette réaction situé à plusieurs angstroms du réseau cristallin. Au cours du transfert de charge, il ne se formerait pas d'atomes proprement dits.

En fait, on schématise le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution comme suit:



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

Après sa formation sur un site plan, l'adion diffuse vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer; l'imperfection peut-être une dislocation du metal ou une maille incomplete du cristal. L'anion migre pour chercher sa position la plus stable[18].

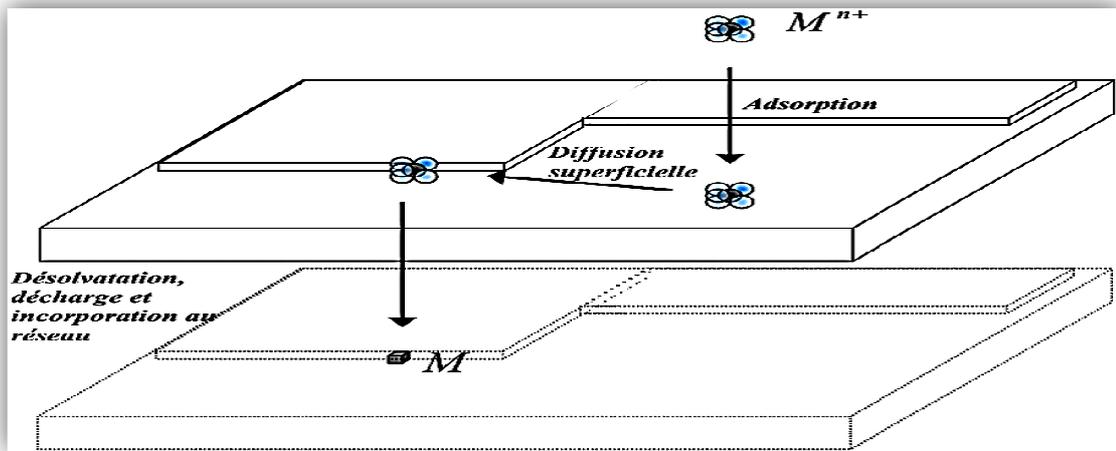


Figure (III.4): Illustration des différentes étapes du transfert de charge [70].

### III.9. Tension d'électrolyse

Lorsqu'on applique aux bornes d'une cellule d'électrolyse une tension croissante, un courant appréciable est observé lorsque la tension est supérieure à une certaine valeur minimale appelée tension de décomposition de l'électrolyte. c'est à partir de cette valeur que la décomposition de l'électrolyte devient notable et que la décharge commence sur la cathode.

Si l'intensité qui traverse la cellule est  $I$  et la résistance comprise entre les électrodes est  $R_{sol}$  la tension correspondante  $\Delta U$  est égal à:

$$\Delta U = E_A - E_C + IR_{sol} \quad (\text{III.4})$$

Ou:

$E_A$ : tension de l'anode correspondant au courant  $I$ .

$E_C$ : tension de la cathode correspondant au courant  $I$ .

De plus:

$$E_c = (E_{c0} + \eta_c) \quad \text{et} \quad E_A = (E_{A0} + \eta_A) \quad (\text{III.5})$$

$E_{A0}$ : tension de l'anode pour une intensité égale ou voisine de zéro.

$E_{c0}$ : tension de la cathode pour une intensité égale ou voisine de zéro.

$\eta_A$ : surtension de l'anode correspondant au courant  $I$ .

$\eta_c$ : surtension de la cathode correspondant au courant  $I$ .

On peut donc écrire

$$\Delta U = \Delta U_0 + (\eta_A + \eta_c) + IR_{sol} \quad (\text{III.6})$$

$$\text{On, en appelant : } \Delta U_0 = (E_{A0} - E_{c0}) \quad (\text{III.7})$$

La tension de décomposition, D'une manière général, la vitesse d'une réaction électrochimique ou l'intensité du courant qui traverse l'électrode est d'autre plus grande que le déséquilibre ou l'écart provoque par rapport à la valeur d'équilibre, c'est-à-dire la surtension, sont plus grands [28].

### III.10. Vitesse d'élaboration du revêtement

Cette méthode consiste en une dissolution électrolytique, localisée, du revêtement métallique avec mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la dissolution . La masse du revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday [67] :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Avec } m = \rho \cdot s \cdot e \quad (\text{III.9})$$

$\rho$  ( $\text{g/cm}^3$ ) masse volumique

$s$  ( $\text{cm}^2$ ) surface du substrat,

$e$  ( $\text{cm}$ ) épaisseur du revêtement,

$F$  : constante de Faraday ( $96500 \text{ C/mol}$ )

$n$ : valence du métal.

$I$  ( $\text{A}$ ) : courant d'électrolyse.

$t$  ( $\text{s}$ ) : temps d'électrolyse.

$M$  : masse molaire .

Alors, l'épaisseur ( $e$ ) du dépôt donnée par la formule suivante [71] :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{s} \cdot t \quad (\text{III.10})$$

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

Il est possible de déterminer la vitesse de formation du dépôts. Cette vitesse **V** s'exprime en um/min; pour une densité de courant **I/S** égale A/cm ,elle est donnée par la relation suivant [69]:

$$V=6,2*10^{-2} \cdot (M/n \cdot \rho) \quad (III.11)$$

### III.11.Nature du revêtement

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Par exemple, à partir de sels simples (sulfetes, chlorures, nitrates, etc.), certains métaux ont une tendance très marquée à donner des dépôts de grains fins. Cette catégorie comporte :

Le cuivre, le bismuth, l'antimoine, le zinc, le chrome, le cobalt, le fer et le nickel.

Ces trois derniers conduisent même à l'obtention de dépôts très fins. Au contraire, l'argent, le plomb, le thallium et l'étain donnent des dépôts à gros grains, constitués d'arborescences cristallines ou de longues aiguilles [72].

### III.12.Propriétés et structure des dépôts

Ces caractéristiques dépendent de très nombreux paramètres, composition d'électrolyte, présence d'additifs spécifiques ou d'impuretés, conditions d'électrolyte (agitation, et parfois post traitement : Thermiques, usinages, autres dépôts.).

La qualité et la stabilité d'un bain de dépôt chimique ne peuvent être obtenues que par un ajustage précis d'un certain nombre de paramètres [61].

### III.13.Paramètres influençant l'électrodéposition

Le processus de électrocodeposition est affectée par les paramètres d'électrodéposition tels que les conditions d'électrolyse (composition et d'agitation du bain électrolytique, de la présence d'additifs, de la température, du pH), le profil électrique et les propriétés des particules (type, taille, la forme, la charge de surface, concentration) [73].

#### III.13.1. Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de microcristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente

la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [74].

### **III.13.2. Agitation de l'électrolyse**

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [75].

### **III.13.3. pH du bain**

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [76,77].

### **III.13.4. La densité de courant**

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [78].

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.

### **III.13.5. 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 [72].

### **III.13.6. Nature de l'électrolyte**

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [79].

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent

réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ ) 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.

### III.13.7. Concentration de l'électrolyte

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

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [72].

### III.13.8. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [72].

## III.14. Nickelage électrochimique

Les dépôts de nickel s'effectuent par électrolyse de solutions des sels de nickel (sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate) à pH acide (compris entre 2 et 5), à des températures de l'ordre de 50 à 75 C°, et à des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm<sup>2</sup>. Les anodes sont en nickel: leur dissolution assure un apport constant en cations [61].

### III.14.1. Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations  $\text{Ni}^{++}$  puisque entièrement dissociés.

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

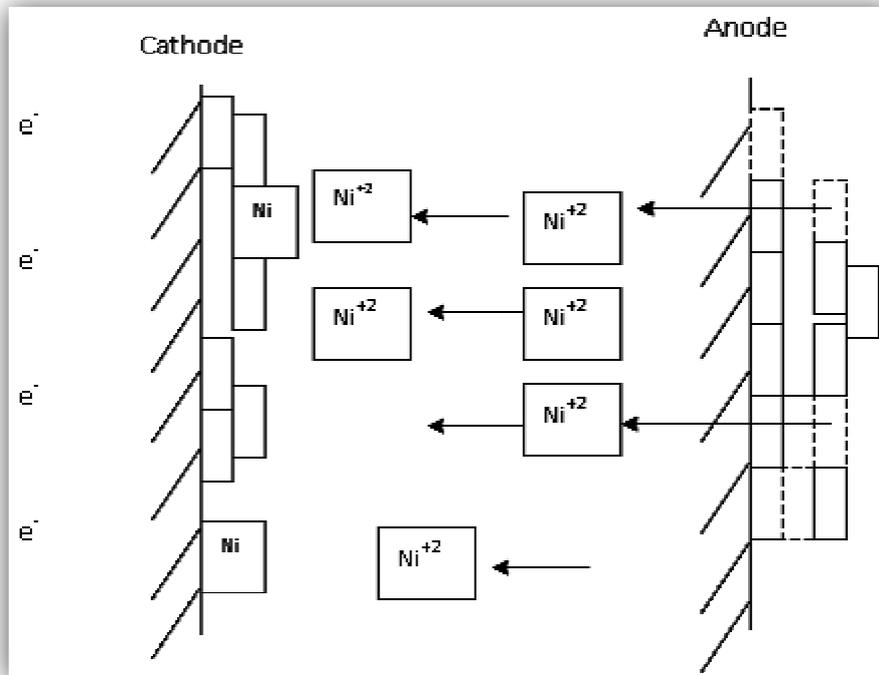


et:



Réactions liées quantitatives par la loi de **Faraday** qui donne une équivalence de **1,095g** de nickel par **0,205  $\mu\text{m}$  /min** par **A/  $\text{dm}^2$**  et pour **100%** de rendement.

La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de **95 à 97 %** entre pH **2 et 6** [13].



**Figure (III.5):** Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel) [80].

La décharge d'ions nickel n'est pas la seule réaction qui peut se produire à la cathode, une petite pourcentage du courant est consommé dans la décharge d'ions d'hydrogène dans l'eau. Les atomes d'hydrogène libérés forment des bulles de l'hydrogène gazeux à la surface de la cathode [69].

L'inclusion d'hydrogène provoque la formation dans le revêtement de nickel de petites piqûres. Pour supprimer ces défauts on ajoute d'un agent d'addition dit agent mouillant qui diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode. Donc facilite l'évacuation du gaz hydrogène en diminuant la taille des bulles et par suite diminue le risque de pique [81].

**- Les additifs les plus courants sont:**

- le laurylsulfate de sodium.
- l'acide polyfluorosulfonique stable en milieu acide.
- l'acide polyfluoroalkylphosphorique stable en milieu alcalin concentré.

**III.14.2. Réaction électrochimique**

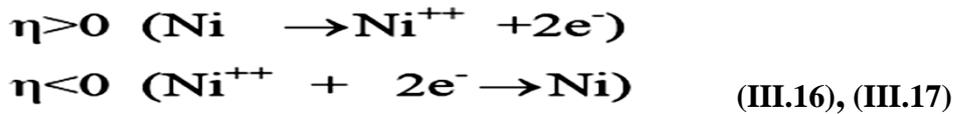
Pour réaliser une réaction électrochimique, il faut placer le couple  $Mn+/M$  en dehors de sa situation d'équilibre. Ainsi, le polariser, afin de modifier la valeur d' $E_{eq}$ .

La polarisation consiste à appliquer une nouvelle tension  $E$  au couple  $Mn+/M$ . On définit la différence  $E-E_{eq}$  comme étant la surtension d'électrode, cette grandeur s'exprime en volts et notée :  $\eta = E-E_{eq}$  (III.15)

Le système réagit vers un nouvel état d'équilibre.

Ceci induit une réaction électrochimique qui implique une fonction à l'électrode.

La fonction anodique ou cathodique dépend donc du signe de la surtension [82].



**III.14.3. L'incorporation de nanoparticules inertes dans une matrice de nickel**

Des revêtements électrolytiques de nickel sont appliqués dans des applications d'ingénierie pour modifier ou améliorer les propriétés de surface telles que résistance à la corrosion, la dureté, l'usure et les propriétés magnétiques. L'incorporation de particules inertes dans une matrice de nickel est possible et des revêtements qui comprennent du carbure ou d'oxydes tel que  $TiO_2$  [69].

Les particules solides d'oxydes titane sont ajoutées délabrement aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par agitation. au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le depot ghmétallique de nickel obtenus à la cathode [28]. Fig (III.6).

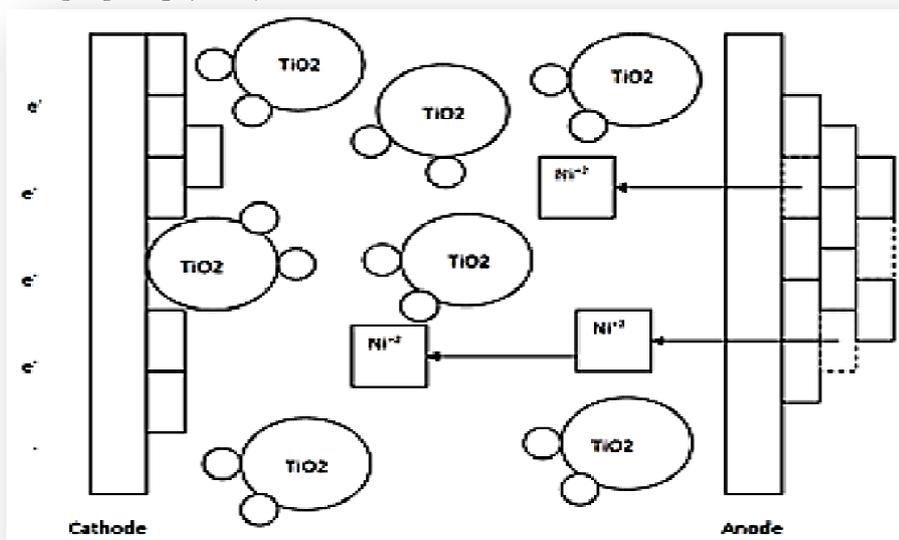


Figure (III.6): Mécanisme de formation des dépôts composites Nickel-TiO2 [83].

### III.15. Electrolyte de nickel

Le nickel est déposé sur les métaux en toute épaisseur. Il existe, pour cela un grand nombre de bain de composition différentes. La plupart d'entre eux dérivent du bain de **Watts** qui contient du sulfate de nickel, du chlorure de nickel et l'acide borique [81].

#### III.15.1. Electrolyte au sulfate de nickel

L'apport en ions nickel :  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dont la solubilité dans l'eau est élevée (**570 g/L à 50°C**). Concentration dans les bains est comprise entre **150** et **400 g/L**.

L'augmentation de la concentration en sel métallique permet d'accroître la densité de courant limite  $\implies$  de travailler à des vitesses de déposition plus élevées.

En présence de sulfates, les anodes en nickel tendent à se passiver en formant un oxyde de nickel noirâtre qui a tendance à gêner la dissolution du nickel  $\implies$

Il est donc nécessaire d'ajouter au bain des ions chlorures qui favorisent l'attaque anodique.

$\implies$  Ajout  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ .

$\implies$  Cette introduction de chlorure a aussi pour effet d'augmenter la conductibilité des bains et le pouvoir de répartition. Le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  si on ne maintient pas le pH au-dessous de **5**.

Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts  $\implies$  contrôle le pH par addition de produits  $\implies$  l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon quand on veut maintenir le pH entre **3** et **5**.

Il a également un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du nickel.

Bains de nickelage au sulfate			
Paramètre	Watts	Watts semi-brillant	Chlorure-sulfate
Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	220 à 280 g/L	200 à 300 g/L	150 à 225 g/L
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	35 à 65 g/L	30 à 50 g/L	150 à 225 g/L
Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$	35 à 45 g/L	30 à 40 g/L	30 à 45 g/L
Coumarine		0,4 à 0,6 g/L	
Sel de sodium du sulfate d'alcool laurique		0,2 à 0,5 g/L	
Température	45 à 55 C	50 à 60 C	40 à 55 C
Densité de courant cathodique	2 à 10 A/dm <sup>2</sup>	3 à 5 A/dm <sup>2</sup>	2,5 à 15 A/dm <sup>2</sup>
pH	3 à 5		1,5 à 2,5

**Tableau (III.1) :** Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfate.

Si l'on souhaite accroître la densité de courant maximale limite du bain (et donc les vitesses de déposition)  $\implies$  augmente la teneur en chlorure de nickel, Ce type de bain chlorure-sulfate permet d'obtenir des dépôts dont les duretés varient de **150 à 280 HV**, l'ajout de ces chlorures provoquant une augmentation des contraintes internes et parfois des risques de piqûres [61].

### III.15.2. Electrolyte au chlorure

\*La conductibilité de ces bains étant plus élevée .

\*La répartition du dépôt est meilleure .

\*La tension entre les électrodes est plus faible.

\*Les ions chlorure dépassivent le nickel lors d'interruptions de courant  $\implies$  une bonne adhérence du dépôt lors de la reprise.

\*Les dépôts obtenus ont des contraintes internes élevées et sont fragiles.

Un bain de pré-nickelage, le bain de **Wood**, peut être utilisé pour déposer une sous-couche sur les aciers inoxydables (épaisseur de l'ordre de **1 à 3  $\mu\text{m}$** ), la dépassivation de la surface des aciers inoxydables par les ions chlorures pouvant être améliorée en faisant précéder la phase cathodique d'un traitement anodique de **2 min** à **1 ou 2 A/dm<sup>2</sup>** [61].

Bains de nickelage au chlorure		
Paramètre	Tout chlorure	Prénickelage au chlorure (bain de Wood)
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	280 à 300 g/L	100 à 250 g/L
Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$	28 à 30 g/L	
Acide chlorhydrique $\text{HCl}$		85 à 125 cm <sup>3</sup> /L
Température	60 à 65 C	20 à 30 C
Densité de courant cathodique	3 à 8 A/dm <sup>2</sup>	3 à 10 A/dm <sup>2</sup>
pH	2 à 2,3	1 à 1,5

**Tableau (III.2) :** Les compositions chimiques de bains de nickelage au chlorure.

### III.15.3. Electrolyte au sulfamate

Le constituant principal de ce bain est le sulfamate de nickel  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui permet d'obtenir des concentrations élevées en nickel.

Il existe une formulation particulière dite Ni-speed pour laquelle la solubilité du sulfamate est de **650 g/L** contre **450 g/L** pour un bain normal.

En utilisant ce type de bain, on peut travailler avec des densités de courant cathodique allant jusqu'à **50 A/dm<sup>2</sup>** en utilisant une agitation adaptée.

Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) et de carbonate de nickel ( $\text{NiCO}_3$ ).

Bains de nickelage au sulfamate		
Paramètre	Sulfamate	Ni-speed
Sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	250 à 450 g/L	550 à 650 g/L
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5 à 30 g/L	5 à 15 g/L
Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$	30 à 40 g/L	30 à 40 g/L
Température	40 à 60 C	jusqu'à 60 C
Densité de courant cathodique	5 à 20 A/dm <sup>2</sup>	1 à 20 A/dm <sup>2</sup>
pH	3,5 à 4,5	3,5 à 4,5

**Tableau (III.3) :** Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfamate.

La principale utilisation de ces bains découle :

De son bon pouvoir couvrant .

Des vitesses de dépôt nettement supérieures à celles des bains au sulfate.

Des contraintes internes résiduelles réduites, ce qui autorise et favorise son utilisation pour réaliser des dépôts de nickel épais (en évitant la formation de nodules).

Un autre atout : pouvoir contrôler, sans ajout d'additifs, l'intensité des contraintes résiduelles grâce aux paramètres de nickelage température et densité de courant cathodique [61].

#### III.15.4. Autres électrolytes de nicklages

Certaines formulations ont été développées pour répondre à des applications particulières, mais les fonctions des constituants de base (sulfate de nickel et acide borique) restent les mêmes [28].

##### III.15.4.1. Nickelage au tonneau

Cette technique est employée pour pièces de faible taille en une seule charge  
 ⇒ réduit ainsi le coût d'exploitation.

Ce processus engendre des interruptions de courant en cours de déposition.  
 ⇒ Employer des bains qui ne provoquent pas la passivation du nickel.

Bains de nickelage au tonneau		
Paramètre	Bain 1	Bain 2
Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 g/L	250 g/L
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		50 g/L
Sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4$	150 g/L	50 g/L (ou $\text{MgSO}_4$ )
Sulfate de magnésium $\text{MgSO}_4$	20 g/L	180 g/L (ou $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
Chlorure de sodium $\text{NaCl}$	30 g/L	
Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$	30 g/L	40 g/L
pH	5 à 5,5	5,2 à 5,8
Température	30 à 40 C	40 à 50 C
Densité de courant cathodique	0,5 A/dm <sup>2</sup>	0,3 A/dm <sup>2</sup>

**Tableau (III.4) :** Les compositions chimiques de bains de nickelage au tonneau.

La conductivité doit être élevée afin d'augmenter la pénétration du bain Electrolyte ⇒ tout chlorure est recommandée dans le cas du nickelage en tonneau immergé [61].

**III.15.4.2. Nickelage noir**

En ajoutant des sels de zinc au sel de nickel  $\rightleftharpoons$  Co-déposition de sulfures de zinc (**ZnS**) et de nickel (**NiS**) qui confère une couleur noire au dépôt.

Ces revêtements sont utilisés à des fins décoratives et optiques.

Le nickel noir a une mauvaise résistance à la corrosion et à l'abrasion : c'est un traitement de finition que l'on applique sur une sous-couche de nickel mat ou brillant.

Bains de nickelage noir		
Paramètre	Tout sulfate	Tout chlorure
Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 g/L	
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		75 g/L
Sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15 g/L	
Chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}$		30 g/L
Sulfate de zinc $\text{ZnSO}_4$	22 g/L	
Chlorure de zinc $\text{ZnCl}_2$		30 g/L
Thiocyanate de sodium $\text{NaCNS}$	15 g/L	15 g/L
pH	5,5 à 6	3,5 à 5,5
Température	26 à 32 C	ambiante
Densité de courant cathodique	0,2 A/dm <sup>2</sup>	0,15 A/dm <sup>2</sup>

**Tableau (III.5) :** Les compositions chimiques de bains de nickelage noir.

Délicat d'emploi : à cause de la sensibilité des bains au sulfate aux variations de densité de courant et au PH  $\rightleftharpoons$  faut bien contrôler les paramètres de nickelage si on veut maîtriser l'uniformité de la coloration [61].

**III.15.4.3. Nickelage dur**

Ce type de nickelage fait le plus souvent l'usage d'un électrolyte au sulfate ou au sulfamate, auquel est ajouté un agent d'addition organique (paratoluène sulfamide, par exemple) qui permet la dureté du dépôt mais donne un co-dépôt de soufre limitant sa tenue à une température inférieure à 200 °C [61].

**III.16. Préparation de surface**

Le but des différentes opérations que l'on englobe sous le terme préparation de surface est d'obtenir une surface apte à subir un dépôts. Il est indispensable d'adapter cette préparation en fonction de la nature métallurgique de substrat, de sa propreté, de sa forme et de sa rugosité car ces éléments dépendent l'état physique-chimique de la surface à traiter et par suite du dépôt électrolytique [73].

### III.16.1. Polissage

#### III.16.1.1. Polissage mécanique

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « **prétraitement** », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « **brillant** » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...). Il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, surfeutres ou sur tissus.

Le polissage « **en vrac** », au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces .

#### III.16.1.2. Polissage chimique

Le polissage chimique correspond à une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir ( par exemple pour l'acier peu allié : solution aqueuse d'acide oxalique et d'eau oxygénée).

#### III.16.1.3. Polissage électrochimique

Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation.

Il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique, « perturbent » la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales. Une restauration physico-chimique, par un traitement thermique, est parfois nécessaire pour diminuer par exemple le niveau de contraintes en surface. Dans le cas du polissage électrochimique et surtout chimique, un post-traitement de **dégazage** thermique est souvent recommandé [84].

### III.16.2. Dégraissage

Cette technique est évidemment utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non gras qui souillent la surface. Très et « trop » souvent, c'est la seule méthode de traitement de la surface avant tout revêtement. Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique.

### III.16.2.1. Dégraissage chimique

Il est très souvent utilisé, mais pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur.

Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories. D'une part, les dégraissant à base de solvants organiques (trichloréthylène, perchloréthylène, benzène,...) qui assurent un prédégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude ...) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe. Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. Après un dégraissage, il faut éliminer tous les produits et ceux formés lors des réactions. Cette étape est très importante, car il n'est pas toujours facile d'éliminer ces produits comme par exemple les composés colloïdaux hydrophiles. Aussi, les conséquences d'un mauvais dégraissage peuvent être plus catastrophiques que celles de la pollution initiale [69].

### III.16.2.2. Dégraissage électrolytique

La différence principale avec le dégraissage chimique réside dans le fait que la solution aqueuse de dégraissage est utilisée comme électrolyte dans une cellule où les pièces à dégraisser sont placées soit en position d'anode, soit en position de cathode. Au niveau de ces électrodes, il se produit un dégagement gazeux, oxygène à l'anode, hydrogène à la cathode. Ces dégagement, générateurs d'une agitation locale, associés aux propriétés dégraissantes du bain, assure un excellent nettoyage de la surface et des microfissures sous-jacentes.

Cette technique donne de très bons résultats, cependant certains effets secondaires sont parfois néfastes (formation d'oxydes à l'anode, attaque du métal par la solution basique à la cathode, fragilisation du substrat par hydrogène, rédéposition d'impuretés à partir de bain pollué) [28].

Pour pallier ces inconvénients, il existe des systèmes qui permettent d'alterner périodiquement les polarités des pièces à dégraisser. Les principaux produits alcalins utilisés sont là encore, la soude caustique, les carbonates, les phosphates et divers silicates, etc. Le choix du bain, comme pour le décapage chimique, est lié à la nature du substrat à nettoyer .

**III.16.2.3. Dégraissage U. V- Ozone**

Il est aussi possible de supprimer certains contaminants organiques par l'action combinée du rayonnement ultraviolet et de l'ozone. Cette action combinée permet la rupture des liaisons organiques et contribue à leur oxydation sous forme d'eau et de dioxyde de carbone. Ces produits formés sont plus facilement éliminés par la suite.

**III.16.3. Réactions aux électrodes****III.16.3.1. Rappels élémentaires d'électrochimies**

En solution, les ions soumis à un champ électrique se déplacent sous l'effet de l'attraction du celui-ci entre les électrodes. Les anions se déplacent vers le pôle positif (anode) et les cations à l'inverse des anions se déplacent vers le pôle négatif (cathode). La solution est alors conductrice, ce sont les ions donc équivalent à un courant d'intensité  $i$  donné par la relation suivante:

$$I = \frac{\chi \cdot S \cdot E}{L} \quad (\text{III.19})$$

Où :  $I$  : intensité du courant en (A).

$E$  : différence de potentiel entre deux électrodes en(V).

$L$  : longueur de la cellule d'électrolyse(cm).

$S$  : surface des électrodes(cm<sup>2</sup>).

$\chi$  : conductivité de la solution ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>.

La conductivité de la solution dépend de l'aptitude des ions de migrer. Cette dernière varie avec plusieurs paramètres et plus particulièrement de la concentration saline et de la température.

On considère que le domaine de résistivité usuelle des bains de dégraissage électrolytique se situe entre **5** et **10** ( $\Omega \cdot \text{Cm}$ ).

**III.16.3.1.1. Rappels cathodiques**

Les cations attirés au pôle négatif (cathode) provoquent le dégagement d'hydrogène et quelque fois le dépôt des métaux dissous présent au sein de l'électrolyte [85].

- Dégagement d'hydrogène : en présence des cations  $\text{Na}^+$ , l'électrolyte de la solution de soude se traduit par la réduction de l'eau.



### III.16.3.1.2. Rappels anodiques

Les anions migrent vers le pôle positif et se déchargent. Parmi les principales espèces réactives, seules les hydroxydes donnent naissance au dégagement d'oxygène selon la réaction suivante [28].



Les radicaux hydroxydes proviennent principalement de l'alcalinité de la solution puisque l'eau est faiblement dissociée. L'oxygène naissant facilite la détergence en oxydant, puissamment, les impuretés organiques de surface, à savoir corps gras, savons et inhibitrices. Ces produits agissent en milieu acide. Ils protègent les parties cathodiques du métal. L'action de l'acide s'exerce alors sur les parties anodiques oxydées.

Le dégraissage électrolytique doit alors s'adapter aux conditions particulières de ce traitement selon le métal à dégraisser.

### III.16.4. Décapage

#### III.16.4.1. Décapage mécanique

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Les vocables spécifiques de décalaminage, dérochage, dépassivation, désoxydation, dérouillage, avivage, activation, sont souvent utilisés en pratique industrielle. Le décapage mécanique, réalisé par brossage, grattage, sablage, grenailage, microbillage... s'effectue soit à sec, soit en phase humide (sablage humide). Dans ce dernier cas, un agent passivant est ajouté à l'eau afin de « freiner » la réactivité de l'atmosphère environnante avec la surface fraîchement mise à nu.

#### III.16.4.2. Décapage chimique

Par dissolution des couches adhérentes sur la surface et/ou du substrat sous-jacent, le décapage chimique conduit au même résultat que le décapage mécanique. On utilise un bain acide pour les pièces en acier ou en titane et un bain alcalin pour les pièces en alliages d'aluminium. Les bains acides contiennent souvent des adjuvants tensioactifs et des inhibiteurs, dits bloquants, qui évitent l'attaque excessive du substrat lorsque la surface est partiellement et localement décapée.

### III.16.4.3. Décapage électrochimique

Dans le bain, généralement acide, la pièce est placée en situation d'anode. En plus de l'effet mécanique favorable du dégagement gazeux, ce procédé permet un meilleur contrôle des conditions de décapage et un gain de productivité [86].

### III.16.5. Dégazage

Tout traitement en bain alcalin et surtout acide est susceptible d'entraîner l'adsorption d'atomes d'hydrogène sur la surface et leur absorption, puis leur diffusion rapide (sous forme protonique) dans la structure, pouvant conduire alors à divers modes de fragilisation par l'hydrogène, dont la sévérité dépend de la «susceptibilité» du matériau traité et des conditions de chargement. Un dégazage par étuvage, de préférence sous vide, immédiatement après le traitement, permet d'éviter cette détérioration d'ordre mécanique. Cette opération est nécessaire aussi, lors de la réalisation d'un dépôt sous vide, mais cette fois avant traitement, pour supprimer tout risque de dégazage non contrôlé : la désorption trop brutale des divers gaz adsorbés sur la surface pouvant entraîner le décollement du revêtement [84].

### III.16.6. Lavage, rinçage, séchage

Les opérations de **lavage et de rinçage** permettent d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elles sont particulièrement nécessaires dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, ces derniers comportant généralement plusieurs étapes successives d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le lavage et le rinçage devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain, les quantités de sels ou molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et ainsi à la qualité du traitement [84].

*CHAPITRE IV :  
Réalisation et étude les  
caractérisations des revêtements  
composites Ni-TiO<sub>2</sub>*



## IV.1.INTRODUCTION

L'électrodéposition est une technique pour produire un revêtement sur un métal pour le protéger de l'oxydation à haute température ou à la corrosion dans des milieux agressifs, un tel revêtement composite est constitué d'une matrice métallique dans laquelle des particules solides sont incorporées. Ces dures particules peuvent être de nature oxydes ou carbures tel que: **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiC ...**[87].

Pour cela, dans ce chapitre on va décrire la technique des dépôts et de réalisation des revêtements de nickel renforcés par des nano-particules solides de **TiO<sub>2</sub>** (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) . Aussi les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés. Puis, on va présenter les résultats obtenus dans notre étude expérimentale.

Alors notre étude a pour but de caractériser les revêtements réalisés par électrodéposition et ce en fonction des différentes concentrations des particules solides de **TiO<sub>2</sub>** .

## IV.2.Elaboration des dépôts

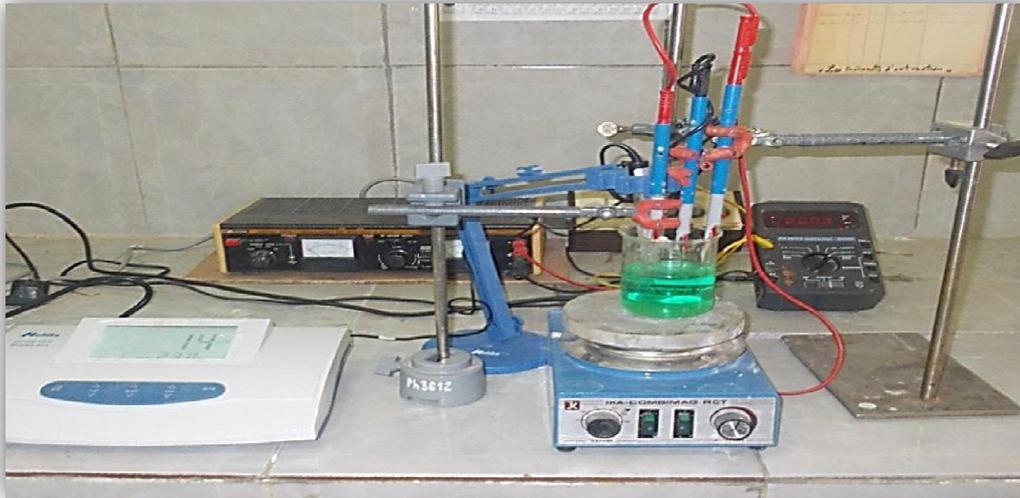
### IV.2.1.Technique d'électrodéposition

Les méthode d'électrodéposition ont reçu beaucoup d'attention pour améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des revêtements.

L'électrodéposition est l'une des technique les plus technologiquement réalisables et économiquement supérieure pour la production de composites à matrice métallique [88].

#### IV.2.1.1.Montage expérimental

Le schéma de principe du système est montré sur la figure (IV.1).



**Figure (IV.1):** Le dispositif de technique d'électrodéposition .

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, **fig. (IV.1)**. La plaquette rectangulaire d'acier (substrat) est prise comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre à un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodéposition.

L'électrodéposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre de **4 A/dm<sup>2</sup>**, un pH qui égale environ **4** et une température d'environ de **50 °C**.

#### **IV.2.1.1.1. Matériels utilisés**

- Générateur de courant continu.....Model 1601.
- Multimètre.....PM 2517 E
- pH – mètre.....METROHM.632.
- Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté.....IKA-COMBIMAG.RCT
- Balance électronique.....Sartorius 1219 MP.
- Thermomètre .

#### **IV.2.1.2. Les matériaux chimiques**

##### **IV.2.1.2.1. Substrat (Cathode)**

Comme substrat, nous avons utilisé les plaques rectangulaires de type d'acier doux. Le **figure (IV.2)** pour les dépôts Ni, **Ni-TiO<sub>2</sub>** .

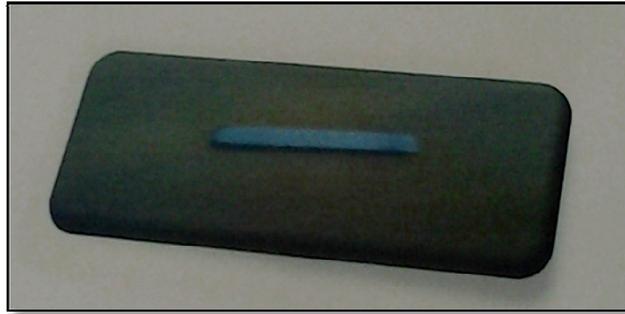


Figure (IV.2): Substrat rectangulaire de type acier doux .

- Composition chimique en pourcentage massique de l'acier utilisé: (Substrat) .

Nuance d'acier		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	Ti
Désignation symbolique	Désignation numérique	Max	Max	Min	Max	Max	total	Min	Max	Max
P265NB	1,0423	0,19	0,25	0,40	0,025	0,015	0,02	0,009	0,050	0,03

Tableau (IV.1): La composition chimique du l'acier doux.

IV.2.1.2.2. Plaque de nickel (Anode)

Comme anodes, nous avons utilisé deux plaques de nickel rectangulaire d'une part et d'autre de la cathode on utilise de l'acier doux .



Figure (IV.3): Plaque de nickel.

#### IV.2.1.2.3.Nanoparticules solides utilisées

Les nanoparticules solides utilisées sont des particules de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) .



Figure (IV.4): Poudre de TiO<sub>2</sub>.

- Propriétés de TiO<sub>2</sub>.

A partir du spectre du rayon X on a calculé la taille de grain (D) de TiO<sub>2</sub>

$$(D = 53,013 \text{ nm}) \quad (\text{IV.1}) : [ (D=(0.9. \lambda)/(\beta.\cos \theta) ), (\lambda=1.541838 \text{ \AA}^\circ) ].$$

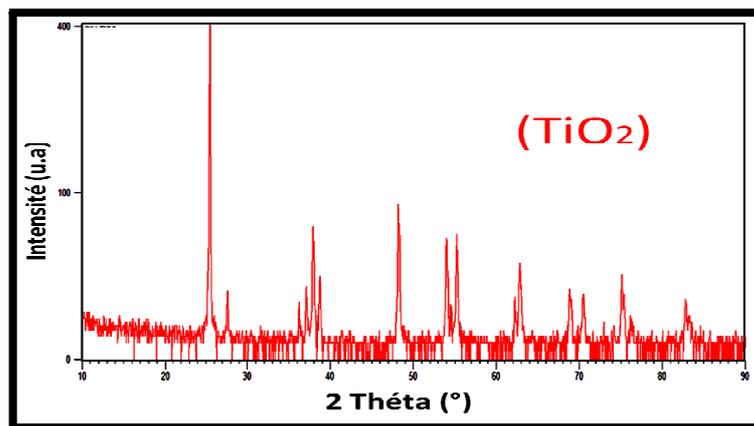


Figure (IV.5): Spectre de diffraction de rayon X de particules (TiO<sub>2</sub>).

#### IV.2.1.2.4.Les produits chimiques

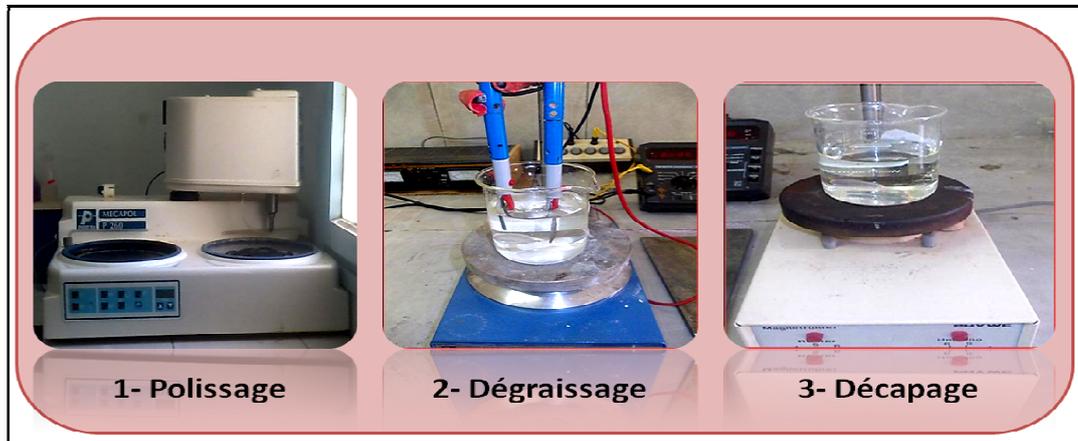
Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits chimiques suivants :

- Chlorure de Nickel hydraté (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O).
- Chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl) .
- Chlorure de sodium (NaCl) .
- Acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) .
- Hydroxyde de sodium (NaOH) .
- Carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) .
- Acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) .
- Acide chlorhydrique (HCl) .

## IV.2.2.Procédures expérimentales

### IV.2.2.1.Préparation de la surface du substrat avant dépôt

Avant toute déposition, les substrats ont subi une série de traitements, **figure (IV.6)**. La preparation des surfaces à revêtir est une étape décisive qui gouverne l'adhérence et par conséquent la longévité d'un revêtement anti-corrosif [89].



**Figure (IV.6):**Les dispositifs de préparation de surface de substrat .

#### **IV.2.2.1.1.Polissage mécanique**

Le polissage mécanique des substrats est réalisé par un papier abrasif. Un polissage rotatif, menu d'un disque abrasive de différentes granulométries a été utilisé .

#### **IV.2.2.1.2. Dégraissage électrolytique**

Pour les opérations de dégraissage, on pose l'électrode à nettoyer (l'acier) prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (**NaOH**)(30g/l) et du carbonate de sodium (**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**)(10g/l) .

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

#### **IV.2.2.1.3. Décapage chimique**

Le décapage chimique des échantillons a été réalisé dans l'acide chlorhydrique bouillant en **10 %** (en volume). Les substrats ont été totalement immergés dans la solution acide pendant **2** minutes .

#### **IV.2.2.1.4. Rinçage**

Une fois, les échantillons sont décapés, on les a rincé immédiatement avec l'eau distillée, l'acétone puis avec la solution de notre bain.

**IV.2.2.2. Préparation du Bain électrolytique**

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

**IV.2.2.2.1. Choix du bain**

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

- Coût faible.
- Bon rendement.

Composition	Concentration (g/l)	Concentration (mol/l)
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	23,771	0,1
NH <sub>4</sub> Cl	21,4	0,4
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	18,5433	0,3
NaCl	5,85	0,1

Tableau (IV.2): Composition et concentration de Bain du nickel pur.

**IV.2.2.2.2. Bain de nickel pur**

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées pour les différents dépôts électrolytiques . Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant **24 à 48** heures pour obtenir une bonne dispersion.

**1.** La source principale d'ions Ni<sup>+2</sup> 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.



**Figure (IV.7):** Produit de NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O .

2. Acide Borique ( H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ) faiblement ionisé :



- 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 [Ni(OH)<sub>2</sub>]. 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.

3. Chlorure d'ammonium évite la précipitation d'hydroxyde de nickel.

4. On ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium, le sulfate de sodium ou chlorure de sodium pour améliorer la conductivité du bain [61].

#### IV.2.2.2.3. Bain de codéposition de Ni-TiO<sub>2</sub>

Nous avons ajouté 15, 20 et 25 g/l de TiO<sub>2</sub> respectivement au bain précédent .

#### IV.2.3. Electrodeposition du revêtement

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

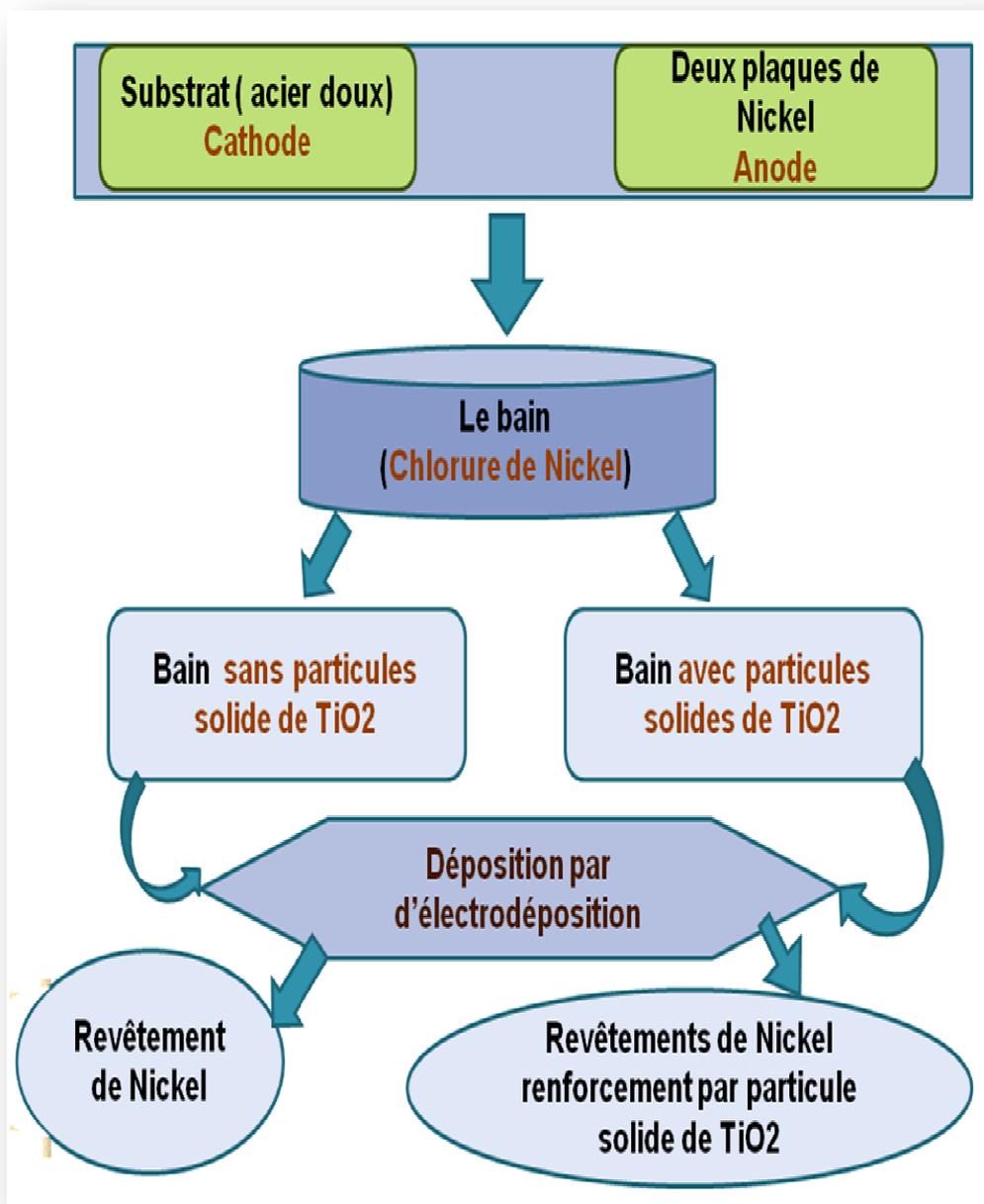
Le substrat est pris comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire .

Ces électrodes sont plongés dans le bain électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre reliée à un pH-mètre . Le bain est soumis à une agitation magnétique constant pendant toutes les opérations d'électrodeposition .

L'électrodeposition s'effectue sous les condition suivantes :

- Un temps de dépôt de **30** minutes .
- Une densité de courant de l'ordre de **4 A/dm<sup>2</sup>** .
- Un pH = **4** (Acide) .
- Une température d'environ de **50C°** .

On peut résumer les étapes d'obtentions des revêtements de nickel dans la **figure** :



**Figure (IV.8):**Les étapes d'obtention d'un revêtement de nickel.

### IV.3. Généralités sur caractérisation des dépôts

#### IV.3.1. Mesure de l'adhérence au substrat

Les revêtements sont utilisés pour améliorer la résistance à la corrosion, à l'usure et à la fatigue. Cependant quelle que soit la fonction d'un revêtement, celui-ci n'est bien efficace que si sa cohésion et son adhérence au substrat est suffisante [90].

Un dépôt n'est bon et durable que si l'adhérence au substrat est meilleure. La réalisation d'un dépôt de bonne qualité est subordonnée avant tout à son adhérence.

Nous avons effectué un test d'adhérence connu sous le nom du choc thermique qui est décrit par le nom **ASTM.B571**.

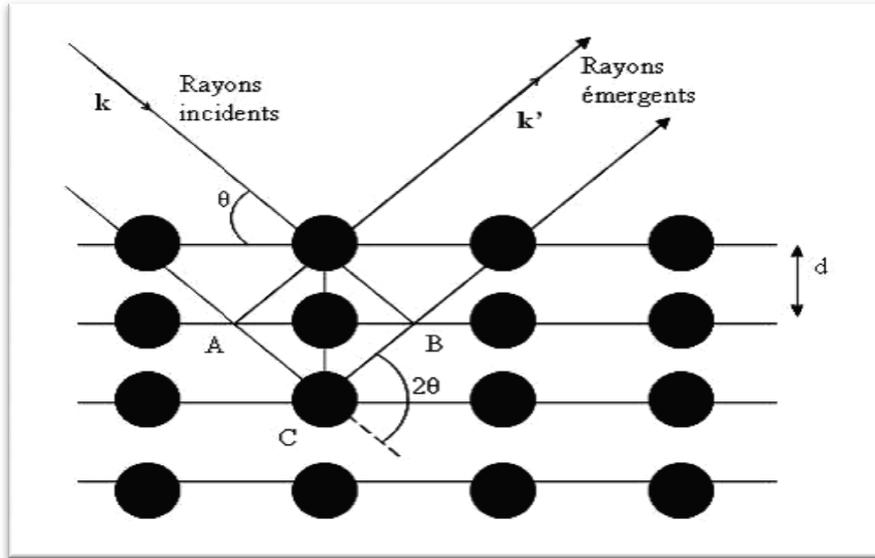
Cet essai consiste à placer les échantillons ainsi revêtus dans un four pendant une heure à une température qui dépend du métal de base (cas d'acier à **250 °C**). En suite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante est effectuée. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillement et de fissures [91].

#### IV.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons **X** a été utilisée pour caractériser la structure cristallo-graphique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films. Elle a également été mise en oeuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours de divers traitements notamment des recuits. Par ailleurs, la diffraction des rayons **X** sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation.

##### IV.3.2.1. Principe d'analyse

Lorsqu'un faisceau de rayons **X** monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons **X** soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la **figure (IV.9)**.



**Figure (IV.9):** Réflexion des rayons **X** par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance.

La diffraction de faisceau des rayons **X** se réalise si l'interaction des rayons **X** avec les atomes des plans (**hkl**) satisfait la loi de **Bragg** : [92].

$$2d_{hkl}\sin \theta = n \lambda \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

**d(hkl)**: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (**hkl**).

$\theta$ : Angle d'incidence des rayons **X** sur la surface du matériau étudié.

**n**: Ordre de la réflexion.

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayons **X**.

La relation de **Bragg** comporte trois paramètres : **d<sub>hkl</sub>**,  $\theta$  et  $\lambda$ . Le terme **d<sub>hkl</sub>** est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (**hkl**), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des **RX** [93]:

$\theta$  fixé,  $\lambda$  variable: la méthode de **LAUE**.

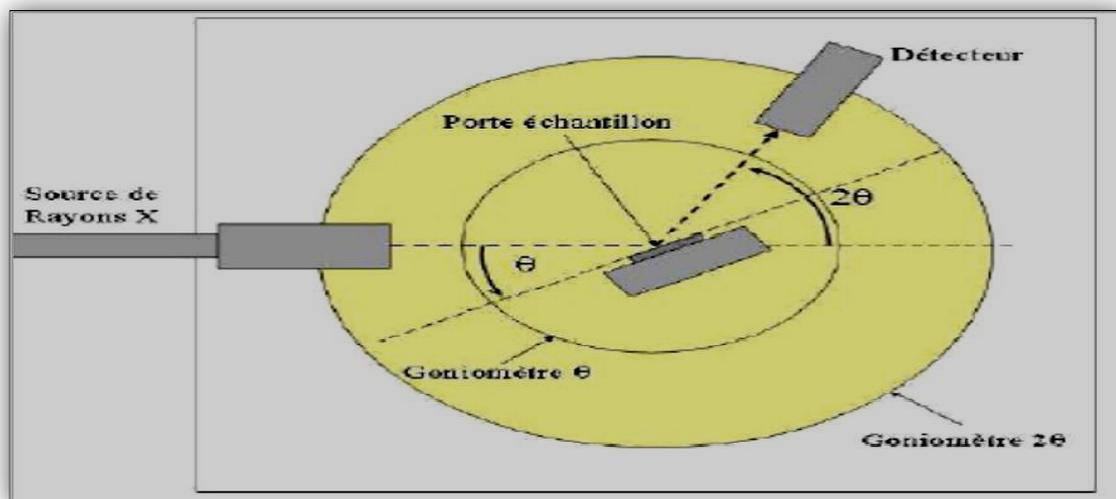
$\lambda$  fixé,  $\theta$  variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Pour étudier les caractérisations structurales de différentes couches minces qui sont dites précédemment, on a utilisé le diffractomètre du type **BRUKER-AXS** type **D8** qui est représenté dans la figure suivante:



**Figure (IV.10):** diffractomètre du type **BRUKER-AXS** type **D8**.

Ce diffractomètre est caractérisé par: les rayons **X** ont été produits à partir d'une source de radiation **CuK $\alpha$** , ayant une longueur d'onde de **1.541838 Å**, avec une tension d'accélération de **40 kV** et un courant de **40 mA**. Le schéma de l'appareillage est présenté dans la **figure (IV.11)** .



**Figure (IV.11):** Principe d'une diffraction à deux cercles [94].

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement **X** par un cristal en utilisant la méthode de diffraction à deux cercles, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection **2  $\theta$** . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances inter-réticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

### IV.3.2.2. Détermination des propriétés structurales

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. La contrainte est l'un de ces paramètres.

### IV.3.2.3. Détermination de la taille des cristallites

Dans un premier temps, il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites des phases des dépôts en utilisant la formule de Scherrer [95,96]. donnée par la relation :

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{IV.3})$$

où : **D** : est la taille moyenne des cristallites (**[D] = nm**).

**β**: est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle **2θ**

**figure (IV.12)**; en anglais **FWHM** (Full width half maximum).

**θ**: est l'angle de diffraction en degrés.

**λ**: est la longueur d'onde du faisceau de rayon **X** (Å).

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

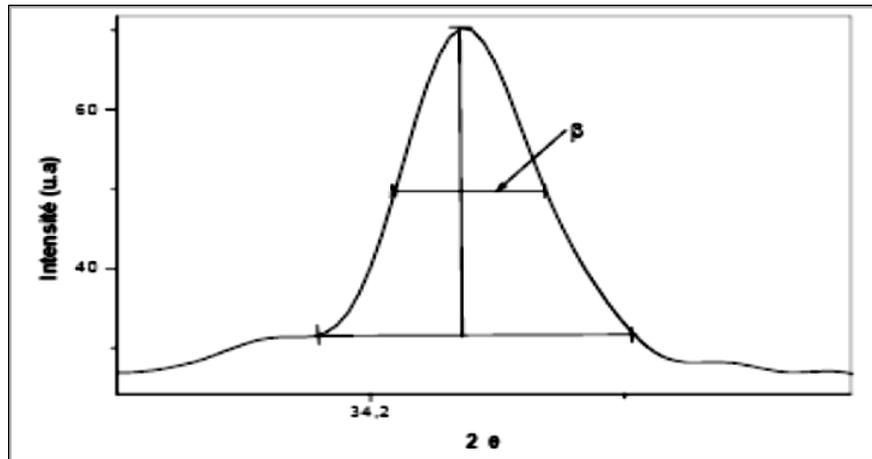


Figure (IV.12): Illustration montrant la définition de **β** à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

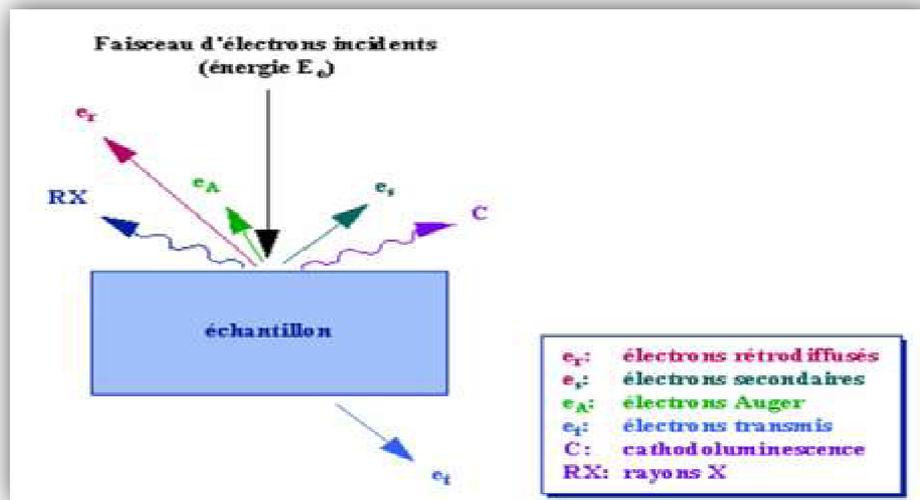
### IV.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (**MEB**) (scanning electron microscopy - **SEM** en anglais) a été imaginé pour la première fois en **Allemagne**, dans les années

1930, par **Knoll** et **Von Ardenne** et développé par **Zworykin**, **Hillier** et **Snyder** dans les laboratoires RCA aux **Etats-Unis** (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre **1948** et **1965**, grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons et grâce aux recherches d'**Oatley** et de ses condisciples à **Cambridge**. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

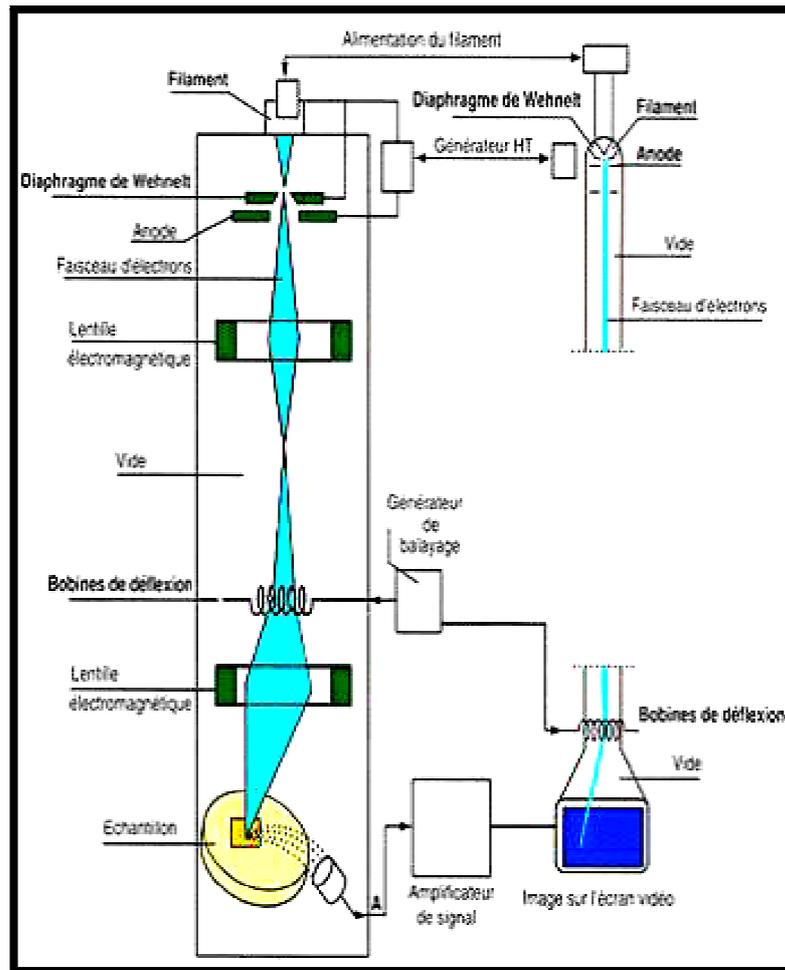
#### IV.3.3.1. Principe

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye 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 détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (**figure (IV.13)**). Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles.



**Figure (IV.13):** Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous (**figure (IV.14)**) [97].



**Figure (IV.14):** Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.

Pour nos études nous avons utilisé l'appareil de type « **JEOL, model JSM 6390LV** microscope électronique à balayage » .



**Figure (IV.15):** Microscopie électronique à balayage de type **JEOL JSM-6390LV**.

#### IV.3.4. Spectroscopie de rayons X à sélection en énergie (EDS)

Les spectromètre est un accessoire de la microscopie électronique à balayage. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique. Il permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments présents dans la couche à analyser .

##### IV.3.4.1. Principe

Le principe de cette analyse est la dispersion d'énergie X à l'aide d'une diode de silicium dopée au lithium . La technique de microanalyse X en EDS ne permet pas d'identifier les combinaisons chimiques (par exemple les oxides), mais seulement les éléments présents; il est cependant possible d'introduire dans le calcul des combinaisons connues (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, FeO, ...) [28].

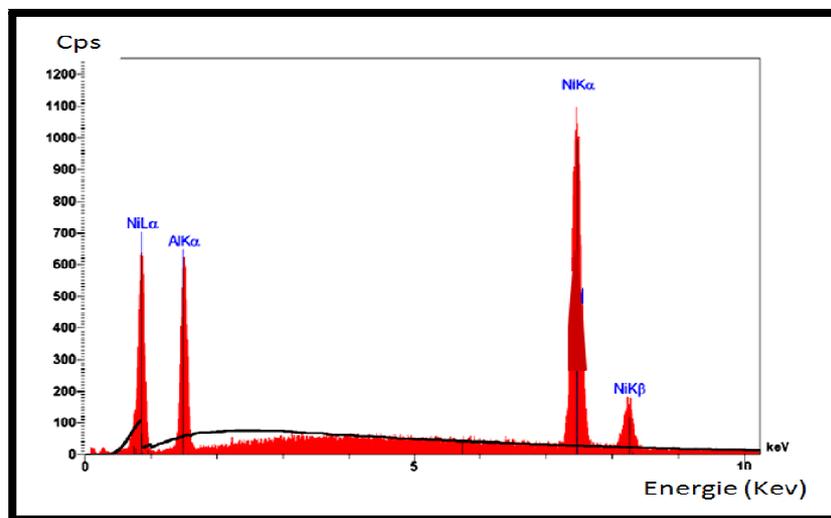


Figure (IV.16) : Spectre EDS d'un alliage de Ni et Al [108].

#### IV.3.5. micro-duromètre

Généralement, les métaux les plus durs ont une énergie de cohésion élevée, une courte longueur de liaison et une forte liaison de valence. Les carbures des métaux de transition ayant des liaisons de type ionique, métallique et covalent. La liaison ionique et métallique réduit la dureté intrinsèque du cristal [98].

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

Réalisés sous très faible charge, les essais de micro-dureté permettent des mesures très localisées. 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. Le micro-duromètre qu'on a utilisé est de type **Wolpert Wilson Instruments model 402UD**. au département de physique de l'université de Biskra (**Figure (IV.17)**).



**Figure. (IV.17) :** Micro-duromètre de type **Wolpert Wilson Instruments model 402UD**.

#### IV.3.5.1.Essai Vickers

Pour nos mesures on a utilisé la méthode Vickers. La mesure de dureté Vickers (**H<sub>v</sub>**) se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à **136°** (**Figure IV.18**). L'empreinte a donc la forme d'un carré et on mesure les deux diagonales (**d<sub>1</sub>**) et (**d<sub>2</sub>**) de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur (**d**) en effectuant la moyenne de (**d<sub>1</sub>**) et (**d<sub>2</sub>**). 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.

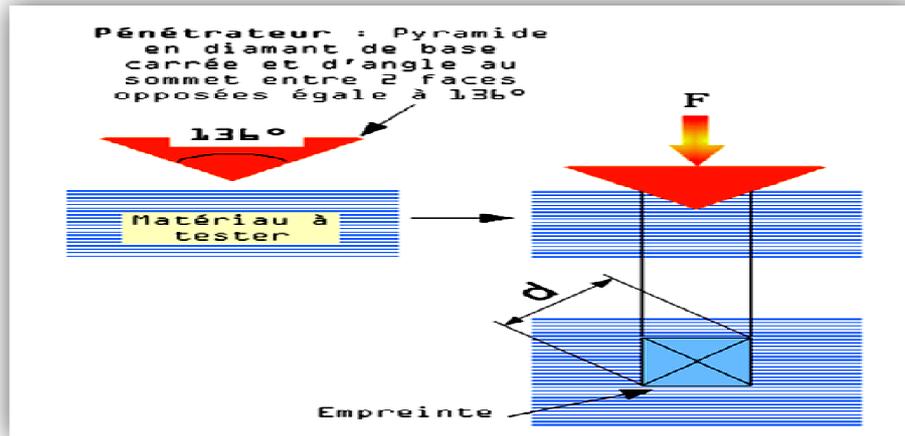


Figure (IV.18) : Schéma du principe de la mesure de la micro-dureté par la méthode Vickers.

F : charge appliquée en kilogramme-force

D : diagonale de l'empreinte en millimètres .

- En unités SI :

$$HV \text{ GPa} = 0.1854. (F_N / D \cdot D m^2) \quad (IV.4)$$

$$d = \frac{d1 + d2}{2} \quad (IV.5)$$

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



Figure (IV.19) : Empreinte réalisée sur une éprouvette.

- La dureté Vickers est notée HV [99].

#### IV.4. Résultats et discussions

Tous les dépôts sont effectués aux conditions opératoires

T = 50 °C, pH = 4, t = 30 min, J = 4 A/dm<sup>2</sup>.

Mode d'agitation : magnétique.

L'électrodéposition du nickel et les couches codé-posées en présence des particules solides de TiO<sub>2</sub>. Avec différentes concentration (15,20,25 g/l) .

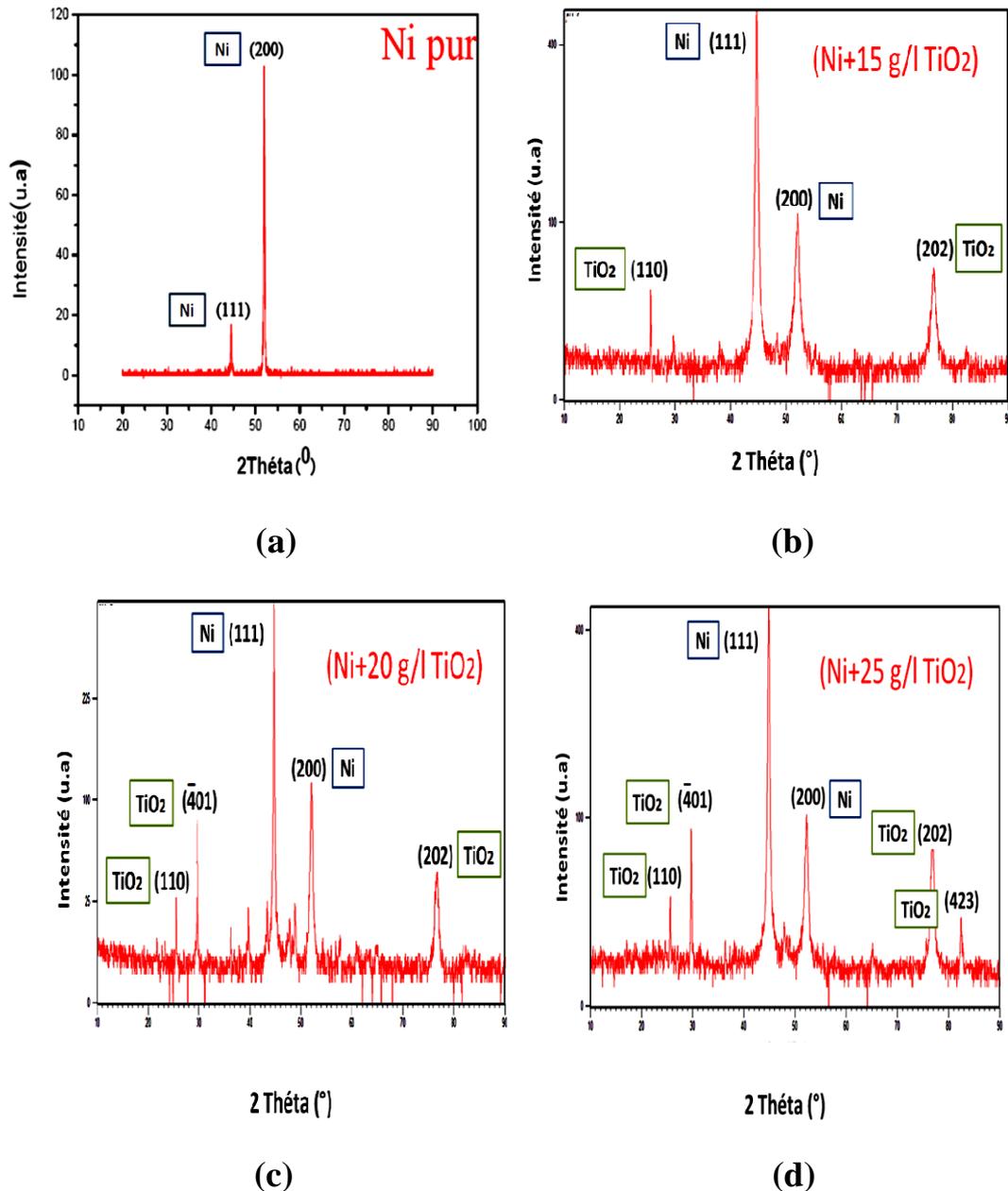
**IV.4.1. Adhérence**

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

**IV.4.2. Étude morpho-structurale des dépôts composites Ni-TiO<sub>2</sub>**

**IV.4.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)**

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



**Figure. (IV.20) :** Spectres de diffraction des rayons X des revêtements de nickel en différentes concentrations de TiO<sub>2</sub>.

Dans le tableau (IV.3) nous citons les différents pics trouvés et leur angles et leur orientations :

(hkl)	(110)	( $\bar{4}01$ )	(111)	(200)	(202)	(423)
Concentration de TiO <sub>2</sub> (g/l)	20 (°)	20 (°)	20 (°)	20 (°)	20 (°)	20 (°)
0			44.46	51.94		
15	25.53		44.71	52.11	76.57	
20	25.51	29.65	44.70	52.07	76.62	
25	25.62	29.71	44.84	52.29	76.77	82.46

Tableau(IV.3): Les orientations en différentes concentrations de TiO<sub>2</sub>.

Pour obtenir les indices de Miller des plans de nos couches, nous avons utilisé le fiché ASTM de nickel et de dioxyde de titane, X HighScore et OriginPro 8.5 .

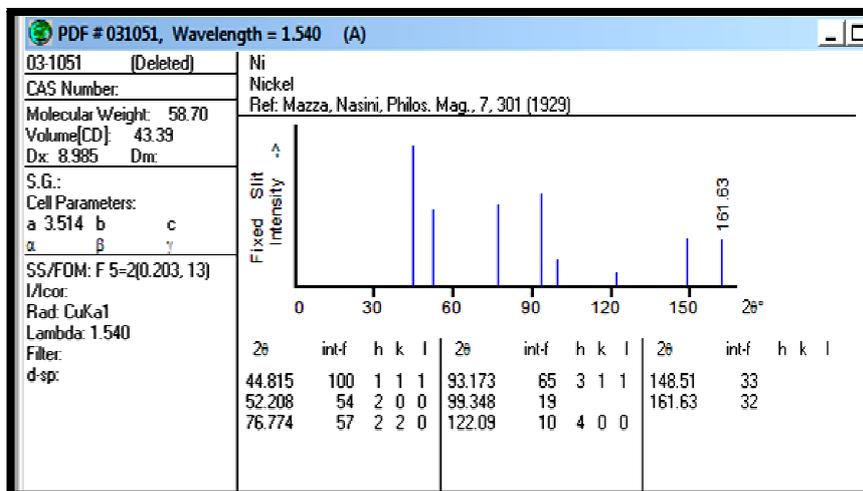


Figure (IV.21) : Fiche de Nickel: signature caractéristique.

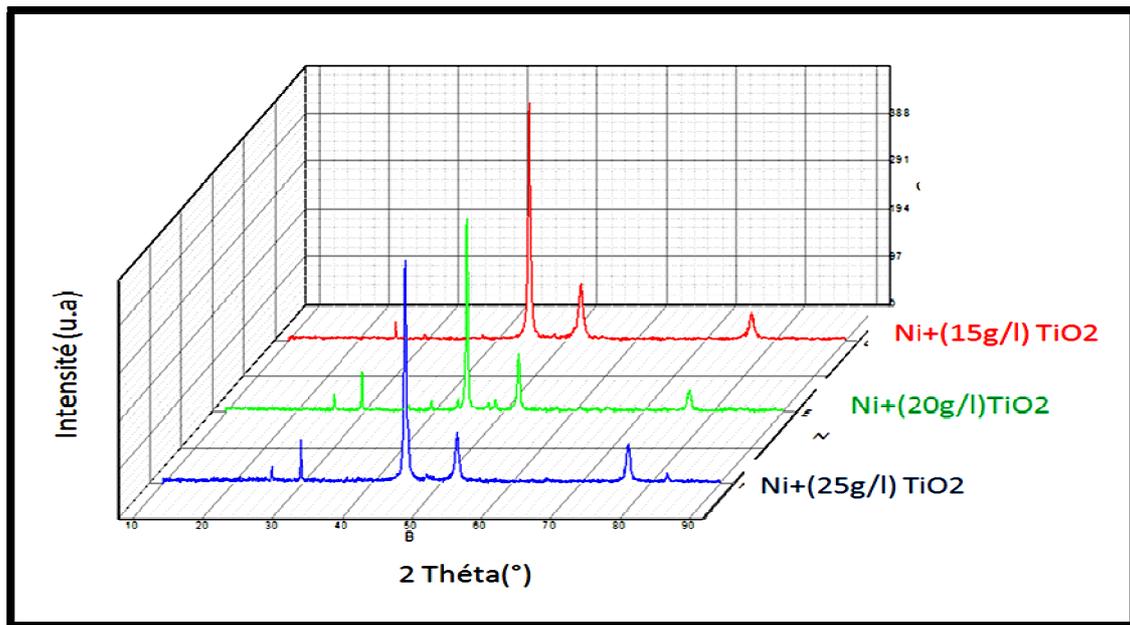
La Figure (IV.20, a) : montre un spectre de DRX obtenu à partir d'un revêtement de nickel pur et les orientations préférentielles des pics (111), (200).

Les Figures (IV.20, b), (IV.20, c) et (IV.20, d): représentent successivement les revêtements de 15g/l, 20g/l et 25g/l. Dans ces spectres, en présence du TiO<sub>2</sub> dans le bain de nickelage l'orientation préférentielle des cristaux de Ni change, le pic de

diffraction (200) de Ni diminue, pendant que le pic de diffraction (111) augmente en intensité par rapport au dépôt de Ni (fig. IV.20).

On constate une diminution remarquable des intensités des pics avec l'augmentation de concentration de TiO<sub>2</sub>, ce qui est du probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur.

Mais la remarque ici, est que l'augmentation de concentration de TiO<sub>2</sub> conduit à l'apparition à chaque fois d'un nouveau pic (TiO<sub>2</sub>) sur les spectres c-à-d germination de nouveaux types des particules (TiO<sub>2</sub>).



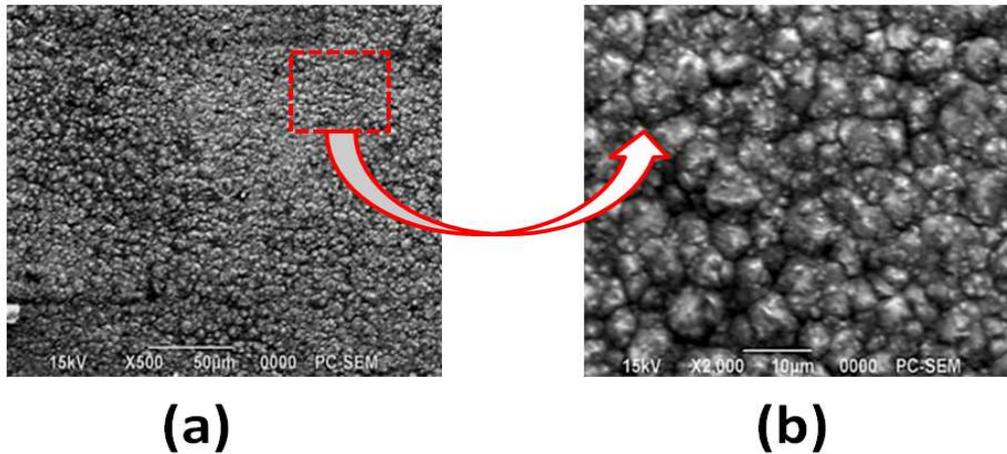
**Figure (IV.22) :** Diffractogramme des rayons **X** des dépôts **Ni-TiO<sub>2</sub>** en fonction de la concentration de dioxyde de titane .

À partir des spectres de diffraction des rayons **X** de nos dépôts on peut observer : Un faible décalage des pics qui se traduit par la création des contraintes.

La compacité augmente avec l'augmentation de la concentration de TiO<sub>2</sub> (ou la quantité de particules solides ajoutée). Qui est tout à fait en accord avec des travaux antérieurs [100,101].

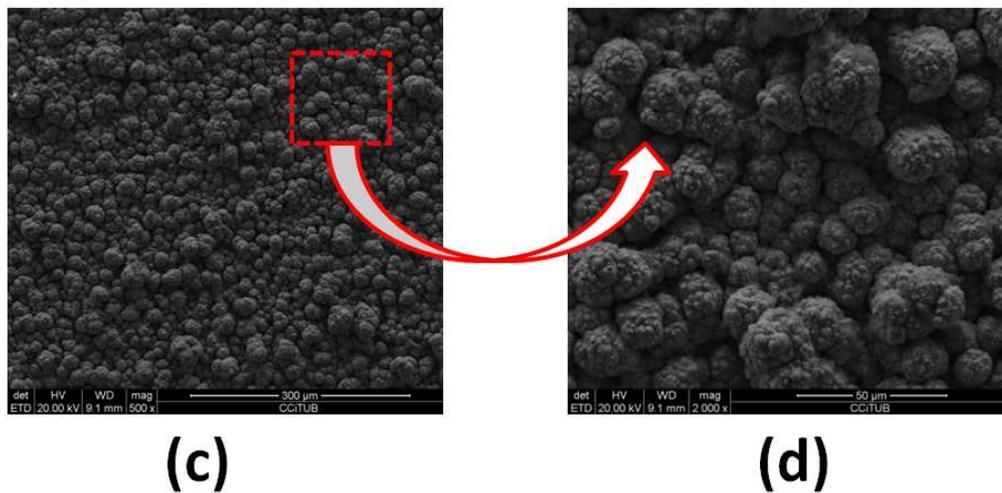
#### **IV.4.2.2. Morphologie des couches électro-déposées**

L'examen de la morphologie des dépôts électro déposés, obtenus à partir du bain de chlorure de nickel pour une densité de courant  $J = 4 \text{ A/dm}^2$ , une durée de 30 minutes, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus sont présentés si dessous :



**Figure (IV.23) :** Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel pur.

a : X500 fois ; b: X2000 fois.



**Fig (IV.24) :** Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 15 g/l TiO<sub>2</sub>.

c : X500 fois ; d: X2000 fois.

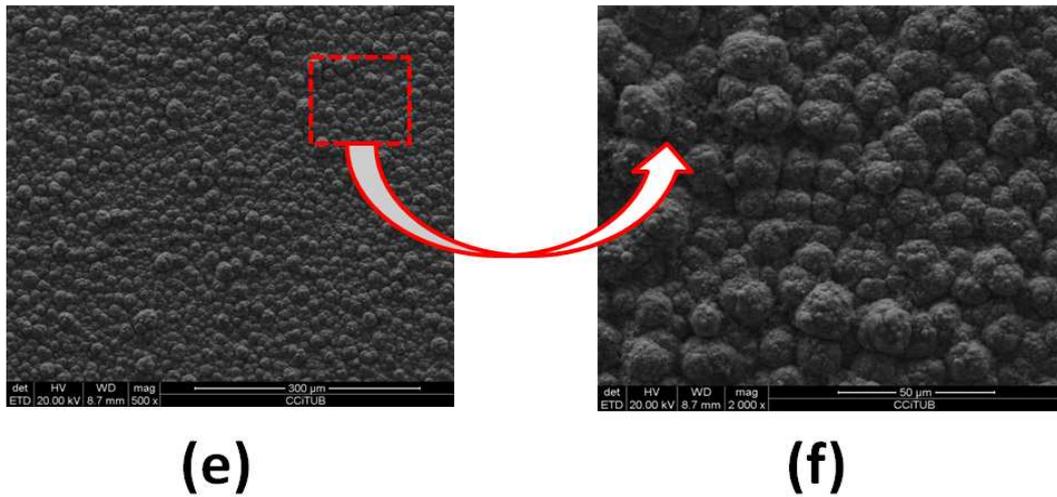


Fig (IV.25) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 20 g/l TiO<sub>2</sub>.  
e : X500 fois ; f: X2000 fois.

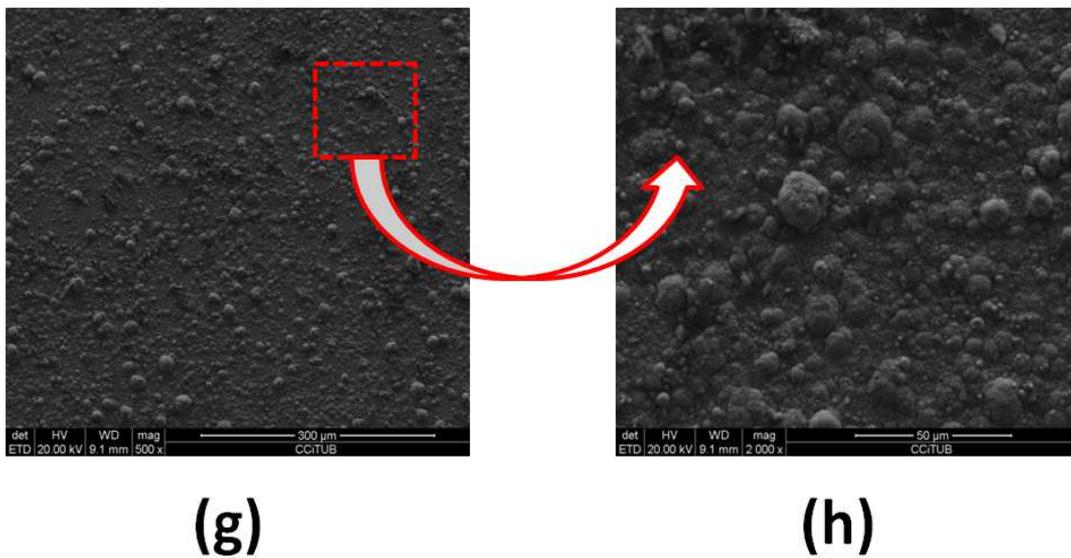
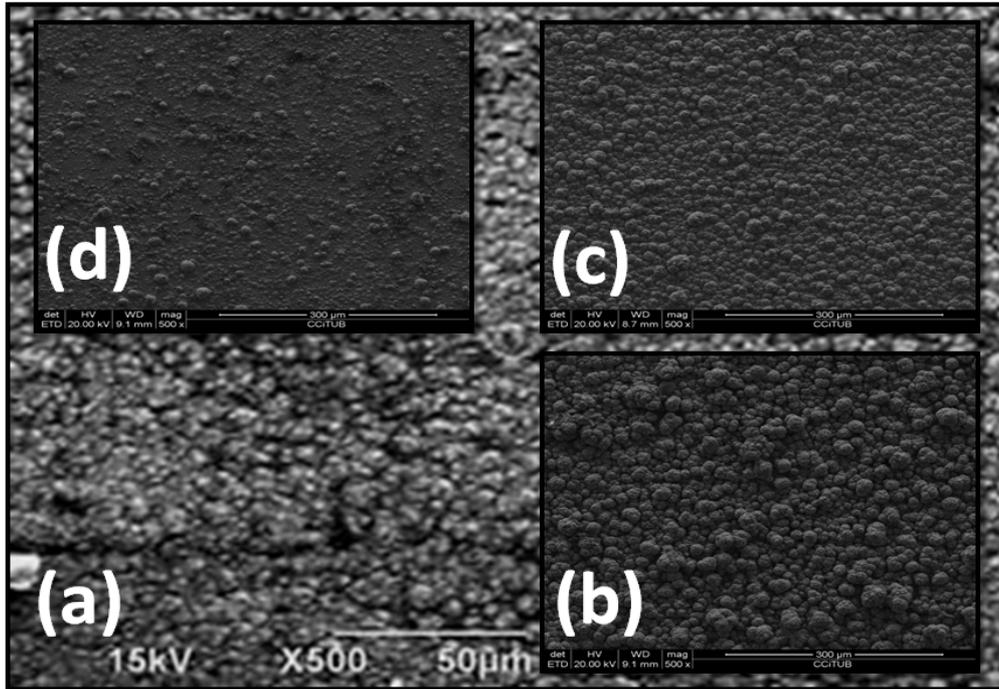
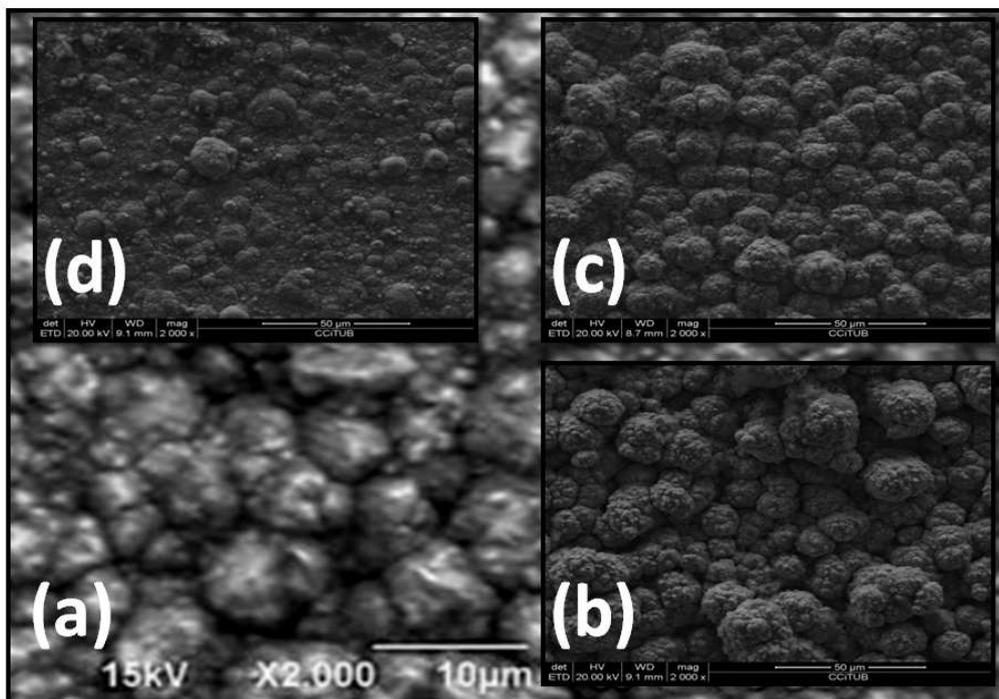


Fig (IV.26) : Morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel contenant 25 g/l TiO<sub>2</sub>.  
g : X500 fois ; h: X2000 fois.



**Fig (IV.27) :**Morphologie d'un dépôt électrolytique à un grandissement 500 fois de  
**a :** Nickel pur ;**b :** Ni-15g/l TiO<sub>2</sub>;**c :** Ni-20g/l TiO<sub>2</sub> ;**d :** Ni-25g/l TiO<sub>2</sub>.



**Fig (IV.28) :**Morphologie d'un dépôt électrolytique à un grandissement 2000 fois de  
**a :** Nickel pur ;**b :** Ni-15g/l TiO<sub>2</sub>;**c :** Ni-20g/l TiO<sub>2</sub> ;**d :** Ni-25g/l TiO<sub>2</sub>.

On observe que la morphologie des dépôts de nickel, obtenus en présence des différentes concentrations de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans les bains de nickelage, change comme résultats de l'incorporation des nanoparticules dans le dépôt [102].

La granulation des dépôts est fine, grâce aux nanoparticules incorporées qui assurent plusieurs sites de nucléation.

La morphologie des dépôts est plus fine et plus uniforme et moins rigoureuse pour les couches avec 15g/l, 20g/l de TiO<sub>2</sub>.

Alors que, la morphologie du dernier dépôt électrolytique à 25g/l de TiO<sub>2</sub> présente un aspect plus rigoureux et moins uniforme relativement aux autres dépôts, qui peut être attribué à la distribution non-uniforme du TiO<sub>2</sub> dans le dépôt, comme résultat de l'agglomération des nanoparticules dans le bain.

En ce qui concerne la taille des grains de nickel, on observe une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la concentration de TiO<sub>2</sub>. Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, cette tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du TiO<sub>2</sub>. Qui est en accord avec les résultats obtenue par [100,103].

#### IV.4.2.3. 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.

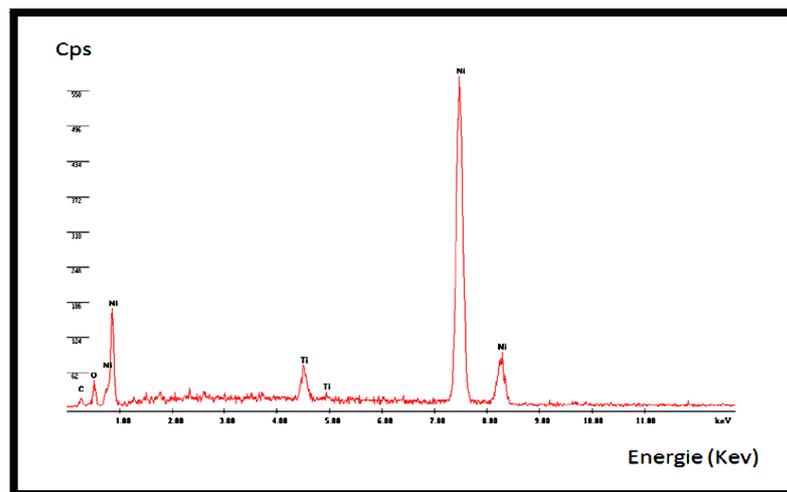
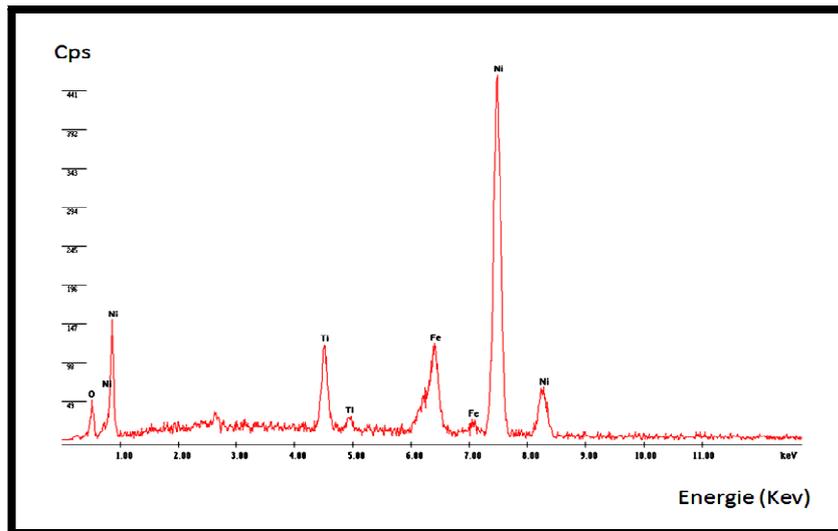
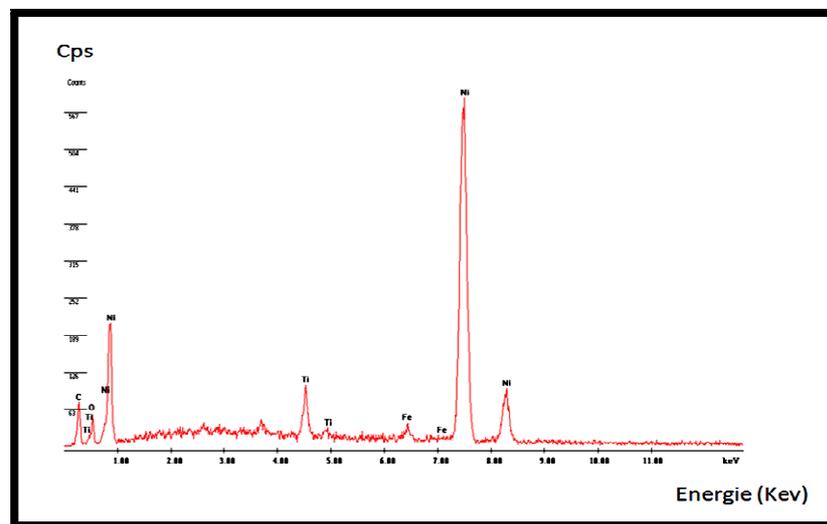


Fig (IV.29) : Dépôt de Nickel contenant 15 g/l TiO<sub>2</sub>.

Fig (IV.30) : Dépôt de Nickel contenant 20 g/l TiO<sub>2</sub>.Fig (IV.31) : Dépôt de Nickel contenant 25 g/l TiO<sub>2</sub>.

La caractérisation par microanalyse (EDS) des différents dépôts élaborés confirme d'une part que le nickel constitue la matrice métallique, alors que les particules solides (TiO<sub>2</sub>) sont incorporées dans la de matrice d'où l'obtention de dépôts composites. D'autre part, le taux de particules incorporées augmente au fur et à mesure que la concentration en particules solides augmente. Cette évolution du taux de particules est bien vérifiée par l'accroissement du pourcentage atomique et élémentaire, ce qui est en accord avec la littérature [104,105]. Seulement, on remarque que le pourcentage atomique des particules solides (TiO<sub>2</sub>) dans le cas du dépôt de nickel contenant 25g/l de TiO<sub>2</sub> diminue en comparaison avec le dépôt de nickel contenant 20g/l de TiO<sub>2</sub>.

Un raisonnement satisfaisant sera donné ultérieurement par les mesures de microduretés et l'épaisseur .

**IV.4.3. Etude mécaniques de propriétés**

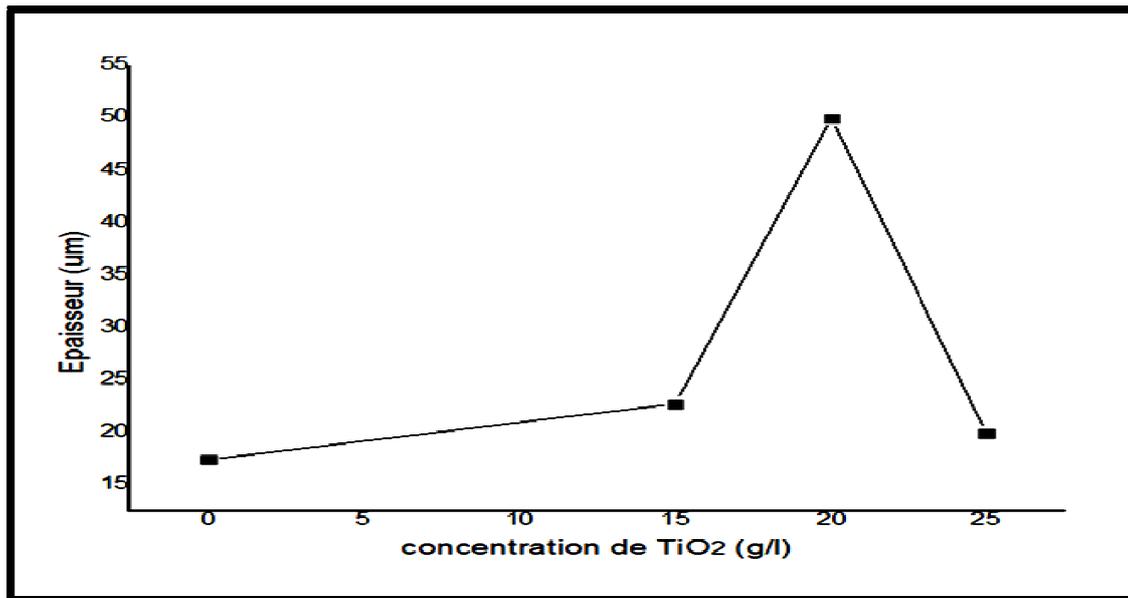
**IV.4.3.1. Epaisseurs des dépôts**

Les mesures d'épaisseur des revêtements déposés ont été déterminées par la loi de Faraday:  $m = \rho \cdot s \cdot e$  . (III.9)

Avec : **m**: masse de dépôt .

Echantillons	Epaisseurs (µm)
Dépôt de nickel pur	17.45
Dépôt de nickel+15g/l TiO <sub>2</sub>	22.77
Dépôt de nickel+20g/l TiO <sub>2</sub>	50.01
Dépôt de nickel+25g/l TiO <sub>2</sub>	20.10

**Tableau(IV.4):** Epaisseur en différentes concentrations de TiO<sub>2</sub>.



**Fig (IV.32):** Variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de TiO<sub>2</sub>.

L'effet de concentration de **TiO<sub>2</sub>** sur l'épaisseur du revêtement est représenté sur (fig **IV.32** ), ces résultats indiquent que l'épaisseur du revêtement augmente avec l'augmentation le concentration de dépôt en conformité avec la loi de Faraday [**106**] pour les dépôts avec les concentrations **15g/l, 20g/l** .

Ceci est dû à l'élévation du taux de **TiO<sub>2</sub>** dans la couche. Qui est en accord avec les résultats obtenus par .[**101, 102, 106,107**].

Mais l'épaisseur du dépôt électrolytique de nickel contenant **25g/l** de **TiO<sub>2</sub>** présente la valeur la plus faible comparée à **15g/l** et **20g/l** de **TiO<sub>2</sub>** .

Ceci peut emmener à dire que la présence de **TiO<sub>2</sub>** en grande quantité influe sur la croissance des couches de Ni et l'introduction de **TiO<sub>2</sub>** dans la matrice du Ni. Les particules deviennent faiblement adsorbées sur la surface du substrat et reste en équilibre avec les particules en solution selon [**106**].

Dépôt de	Masse de dépôt (g)
Ni pur	0.021
Ni+15g/l TiO <sub>2</sub>	0.028
Ni+ 20 g/lTiO <sub>2</sub>	0.064
Ni+25 g/lTiO <sub>2</sub>	0.026

**Tableau(IV.5):** La masse de dépôt en différentes concentrations de **TiO<sub>2</sub>**.

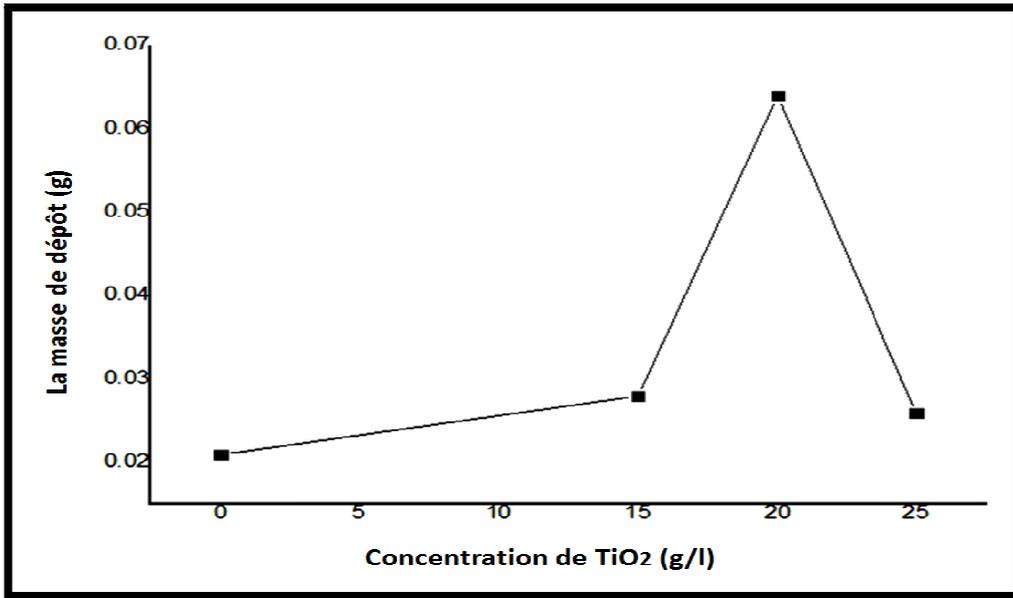
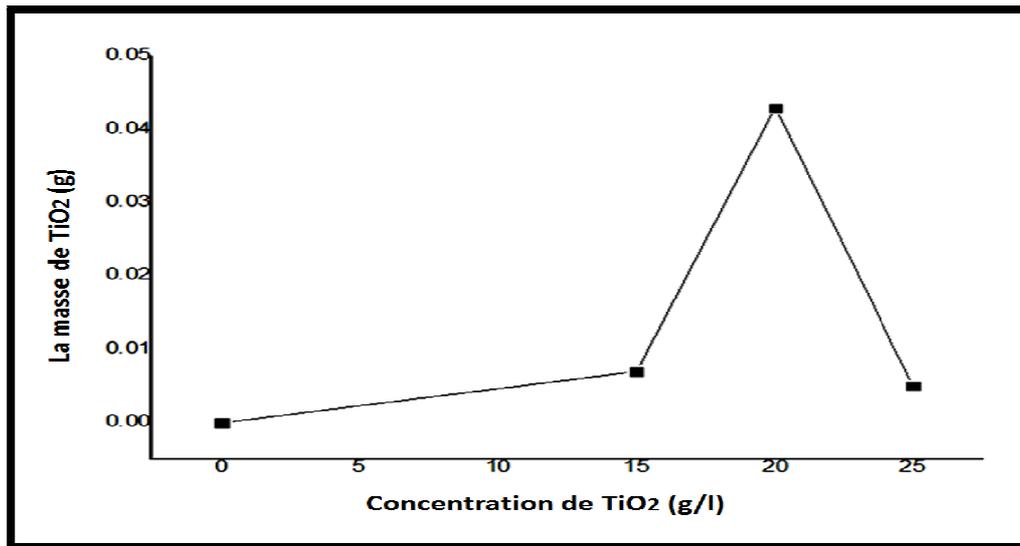


Fig (IV.33): Variation de la masse de dépôt en fonction de la concentration de TiO<sub>2</sub>.

La masse de TiO<sub>2</sub> a été calculée en soustrayant le poids du Nickel obtenu à partir du poids total du dépôt .

Dépôt de	Masse de TiO <sub>2</sub> (g)
Ni pur	0
Ni+15g/l TiO <sub>2</sub>	0.007
Ni+ 20 g/lTiO <sub>2</sub>	0.043
Ni+25 g/lTiO <sub>2</sub>	0.005

Tableau(IV.6): La masse de TiO<sub>2</sub> dans le dépôt en différentes concentrations de TiO<sub>2</sub>.



**Fig (IV.34):** Variation de la masse de TiO<sub>2</sub> dans le dépôt en fonction de la concentration de TiO<sub>2</sub>.

On observe que la masse de TiO<sub>2</sub> dans le dépôt augmente avec l'augmentation de concentration de TiO<sub>2</sub> pour 15g/l et 20g/l, ceci est du probablement à la quantité de TiO<sub>2</sub> qui augmente dans le dépôt.

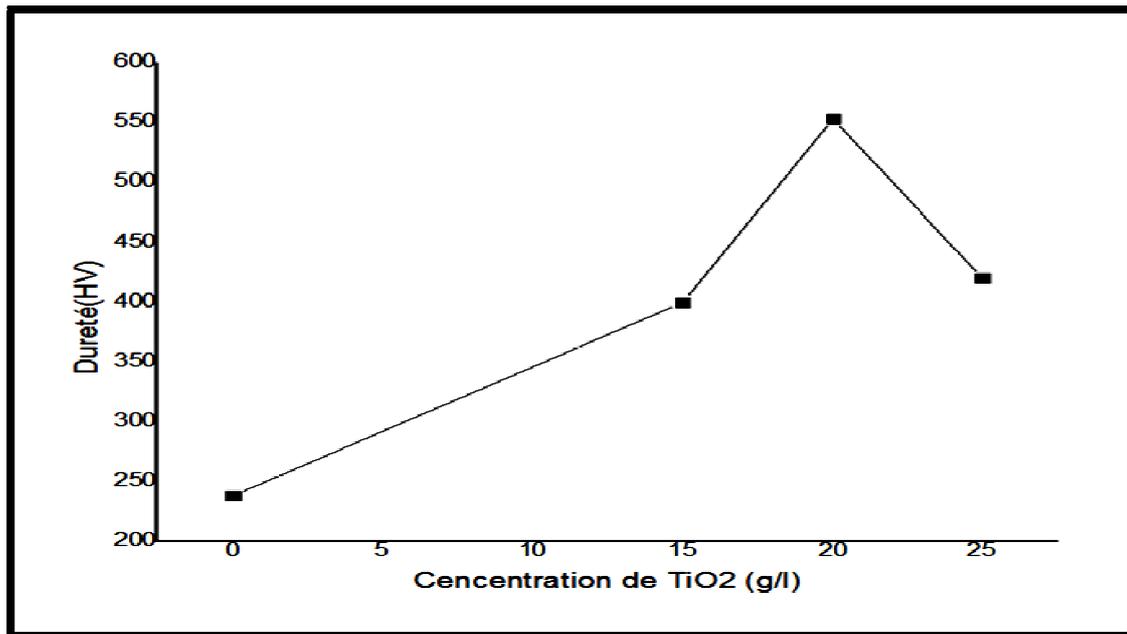
Alors que, la masse de TiO<sub>2</sub> dans le dernier dépôt soit 25g/l diminue, c'est-à-dire la quantité des particules (TiO<sub>2</sub>) diminue aussi .

#### IV.4.3.2. Méthode de la micro-dureté

Les mesures de contrôle des propriétés mécaniques des couches de nickel électro-déposées, en présence des particules de TiO<sub>2</sub>, sont résumées dans le tableau suivant :  
Tableau (IV.7) Valeurs de la micro-dureté en dureté de Vickers (HV) des différents dépôts électro-déposés.

Echantillon	dureté ( HV) (GPa)
Substrat	170.2
Dépôt de nickel pur	238.6
Dépôt de nickel pur+15g/l TiO <sub>2</sub>	399.9
Dépôt de nickel pur+20g/l TiO <sub>2</sub>	553.4
Dépôt de nickel pur+25g/l TiO <sub>2</sub>	420.73

**Tableau(IV.7):** La dureté en différentes concentrations de TiO<sub>2</sub>.



**Fig (IV.35):** Variation de la micro dureté des dépôts composites électro déposés en fonction de la concentration de particules solides.

Ces résultats montrent que, les revêtements préparés à partir du bain choisi possèdent une bonne dureté, et l'addition de particules solides (TiO<sub>2</sub>) dans la matrice de nickel augmente la micro-dureté pour une valeur maximale de 20g/l de TiO<sub>2</sub>. Au delà de cette concentration, on remarque une baisse remarquable de la dureté pour la concentration 25g/l .

Cette augmentation est due essentiellement à l'augmentation de la concentration de particules solides (TiO<sub>2</sub>), et par conséquent, améliore les propriétés mécaniques des dépôts [101, 102,107] .

Par contre, l'augmentation de la concentration au delà de 20g/l de TiO<sub>2</sub> conduit à une augmentation de la densité et de la masse des particules dans le bain avec une agglomération et grossissement du volume des particules (TiO<sub>2</sub>) , donc la vitesse de rotation et d'absorption des particules diminue dans l'électrolyte, et l'interaction entre les particules et la surface de substrat diminue aussi, malgré que la quantité de ces molécules est plus grande et cela affecte la sédimentation de l'ions(Ni<sup>++</sup>) sur l'acier à cause du mécanisme du dépôt composite de Ni-TiO<sub>2</sub> (Fig (III.6)) [83, 106].

Encore ,il est possible qu'à cause de la faible épaisseur de la couche déposée, l'empreinte vickers soit descendue dans le substrat ce qui va donner une fausse valeur.

Pour cela,on suggère la nanoindentation pour confirmer ou infirmer le résultat.

*Conclusion  
générale*



# Conclusion générale

Dans ce travail une étude expérimentale des revêtements composites nickel-dioxyde de titane a été menée. Pour cela, l'influence des concentrations de  $\text{TiO}_2$  a fait l'objet principal.

Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats d'acier préalablement traités, ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles le choc thermique, la diffraction par rayons X, la mesure de micro-duretés et la microscopie électronique à balayage suivie d'une microanalyse (EDS).

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

- ❖ Le test de qualité de dépôt (choc thermique) effectué pour tous les dépôts électrodéposés nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.
- ❖ La diffraction de rayons X montre que, la structure est bien cristalline et elle est C.S. La cristallisation est parfaite ; les pics sont très bien résolus. Le dépôt de nickel pur montre les orientations préférentielles des pics (111) et (200). On peut aussi remarquer une diminution des intensités des pics avec l'augmentation de concentration de  $\text{TiO}_2$ , ce qui est due probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur .
- ❖ La morphologie des dépôts, examinée par microscopie électronique à balayage, possède une structure métallique homogène et compacte . plus, pour les revêtements codéposés, il apparait qu'aux conditions d'élaboration choisies, un haut degré de codéposition est obtenu. Tout le substrat est recouvert de façon homogène par des particules solides( $\text{TiO}_2$ ) dispersées dans la matrice métallique. Mais la morphologie du dernier dépôt électrolytique à **25g/l** de  $\text{TiO}_2$  présente un aspect plus rigoureux et moins uniforme relativement aux autres dépôts .
- ❖ La caractérisation par microanalyse (EDS) des différents dépôts élaborés confirme le nickel constitue la matrice. Puis le pourcentage atomique des particules solides ( $\text{TiO}_2$ ) dans le cas du dépôt de nickel contenant **25g/l** de  $\text{TiO}_2$  diminue en comparaison avec le dépôt de nickel contenant **20g/l** de  $\text{TiO}_2$  et **15g/l** .
- ❖ Les pièces revêtues sont de bonne épaisseur. L'incorporation de dioxyde de titane dans le bain permet de faire croître l'épaisseur des revêtements. Alors que l'épaisseur du

dépôt électrolytique de nickel contenant **25g/l** de  $\text{TiO}_2$  présente la valeur la plus faible comparée à **15g/l** et **20g/l** de  $\text{TiO}_2$  .

❖ Le test de la micro-dureté, sur les différents revêtements électro déposés, présente une valeur maximale pour **20g/l** de  $\text{TiO}_2$ . En effet l'augmentation de la concentration de particules solides ( $\text{TiO}_2$ ), a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques des dépôts. Par contre la dureté pour la concentration **25g/l** diminue malgré que la quantité de ces molécules est plus grande et cela affecte la sédimentation de l'ions( $\text{Ni}^{++}$ )sur l'acier aussi.

❖ Un dépôt de Nickel avec **20g/l** de  $\text{TiO}_2$  présente de bonnes propriétés mécaniques côté dureté,une bonne adhérence et une bonne dispersion des nanoparticules de ( $\text{TiO}_2$ ) dans le dépôt du Nickel .

## *Références bibliographiques*

- [1] K. Kondo, A.O. Z. Tanaka, Electrodeposition of Zinc-SiO<sub>2</sub> Composite. Journal of the Electrochemical Society, 2000 147(7) p. 2611.
- [2] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. Surface & Coatings Technology, 2006 20, p. 371.
- [3] B.M. Praveen, T.V. Venkatesha, Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO<sub>2</sub> composite coatings. Applied Surface Science, 2008. 254: p. 2418.
- [4] B.J. Hwang, C.S. Hwang, Mechanism of codeposition of silicon carbide with electrolytic cobalt, Journal of the Electrochemical Society, 1993. 140(4): p. 979.
- [5] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, Analysis of the electrolytic codeposition of nonbrowian particles with metals, Journal of the Electrochemical Society, 1992. 139(2): p. 413.
- [6] Etude des traitements de surface et technique de mesure du revêtement 1996.
- [7] JACQ (G.). – *TRS on line*. Technique de RTS.  
<http://www.trs-online.com>
- [8] B.Gérard, H.Mazille, revêtements et traitements de surface. Approche technologique, 2008.
- [9] FCI, DEFINITIONS TRAITEMENT DE SURFACES, M cote-plating training- Définitions TTS.
- [10] Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [11] J. Bernard, A. Miche, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale. 2<sup>ème</sup> Edition, Masson, Paris, 1991.
- [12] J.C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, MASSON, 121-123, 125, 136(1995).
- [13] L.L. Shreir, C. Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control Planta Tree, 10:20, 10:29, 10:56 (1995).
- [14] H. Davy, Philosophical Trans. Royal Soc, 1824.
- [15] J.J Lamoureux, précis de corrosion, Masson, 1994.
- [16] BADORIS, Protection cathodique, Version 1.1 – janvier 2008.
- [17] CETRE (Y.), BREGE (V.), EICHNER (P.) et SENAC (M.). – *Traitements et Revêtements de surface dans l'industrie chimique : présentation d'un guide de choix*, p. 717-725. Revêtements et traitements de surface : fonctionnalités, durabilité, procédés. AUDISIO (S.), CAILLET (M.), GALERIE (A.) et MAZILLE (H.), Éditeurs scientifiques. École d'été, Hauts de Marquay (1998), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 764 p. (1999).
- [18] C. Holterbach, Les traitements de surface, [christophe.holterbach@cetim-ceremat.fr](mailto:christophe.holterbach@cetim-ceremat.fr)
- [19] H. Uhlig, Corrosion et protection, DUNOD, 1970.
- [20] S. PAYAN. Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux I, 2002. N° d'ordre : 242. PP. 34648.
- [21] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, 3<sup>ème</sup> Edition, Masson, Paris, 1969.
- [22] A. Galerie, Traitements de surface en phase vapeur, Traité Mécanique et ingénierie des matériaux, Hermès Science Publications, 400 p. (2002).
- [23] J.L. Vossen et W. Kern, Thin film processes ed académic press - traité de la pulvérisation.
- [24] PH. Lami et Y. Pauleau. J. solid state science and technologie.
- [25] [edpsciences.org/articles/jp4/pdf/2005/02/jp4\\_412402.pdf](http://edpsciences.org/articles/jp4/pdf/2005/02/jp4_412402.pdf).
- [26] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, 2<sup>ème</sup> Edition, Masson, Paris, 1991.
- [27] GALERIE (A.). – Traitements de surface en phase vapeur. Traité Mécanique et ingénierie des matériaux, Hermès Science Publications, 400 p. (2002).

- [28] H. Ben Temam « Synthèse par voie Electrochimique de Revêtements Composites Constitués d'une Matrice de Nickel et d'une Dispersion de Particules Solides », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, 23 Juin 2007.
- [29] CEFRACOR. Matériaux métalliques: phénomènes de corrosion, cinquième partie: protection et lutte contre la corrosion, CEFRACOR 2003.
- [30] R. Leberton, M. Ecuyer, T. Portaz. peintures en solvants: composition, risques toxicologiques, mesures de prevention, INRS, ED 971, Paris 2005.
- [31] M.-F. Guidoin, R.G. Guidoin, RBM 25 (2004) 126–138.
- [32] A. Djeribaa, « *Influence Des Traitements De Surface Sur Les Propriétés Mécaniques* », mémoire de magister, Université Mantouri de Constantine, 2007.
- [33] C. Perrina, D. Simonb, Chemistry 3 (23) 365–371.
- [34] Y.Z. Huang, D.J. Blackwood, Electrochimica Acta 51 (2005) 1099–1107.
- [35] G.T. Liua, J.G. Duha, K.H. Chungb, J.H. Wangc, Surface & Coatings Technology, 200 (2005) 2100–2105.
- [36] T. Haure, Thèse docteur de l'université de Limoges (2003).
- [37] COMBRES (Y) – Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages. M 2355. Traité Matériaux métalliques, volume M8, 1997.
- [38] S.J. Gerdemann, American Society for Metals, 159 (2001) 41-43.
- [39] G. Texier, Thèse Docteur devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2005).
- [40] C.S. Sandu, R. Sanjinés, M. Benkahoul, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, F. Lévy, Thin Solid Films 496 (2006) 336 – 341.
- [41] A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, A. Long, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2192–2207.
- [42] H. Leroux, L. Glasser, Journal of Materials Chemistry, 7.5.843-851 (1997).
- [43] B. Honnert, R. Vincent, Production et utilisation industrielle des particules nanostructurées, INRT, département métrologie des polluants, 2007.
- [44] A.B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts". Betterworth Publishers, USA, 1987.
- [45] L. Smart, E. Moore, "Introduction à la Chimie du Solide". Ed. Masson, Paris, 1997.
- [46] C. Sarantopoulos, « *PHOTOCATALYSEURS A BASE DE TiO<sub>2</sub> PREPARES PAR INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVI) SUR SUPPORTS MICROFIBREUX* », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Octobre 2007.
- [47] T.D. Corner, K. Heerington, Journal of American Chemical Society, 77 (1995) 4708.
- [48] X.Z. Ding, X.H. Lur, J. Alloys Compd, 248.143 (1995).
- [49] H. Zhang, J.F. Banfield, J. Mat. Chem; 82, 717 (1997).
- [50] Fujishima, A., Honda, K., Nature, 1972.238:p.37-38.
- [51] D. Diakité, Thèse de Doctorat, Dijon, (1985).
- [52] G.N. Schrauzer and T.D. Guth, J. Am. Chem. Soc., 99 (1997) 7189.
- [53] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, Mater. Chem. Phys., 32 (1992) 203.
- [54] J. Szczyrbowski, G. Brauer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, New low emissivity coating on Twinmag sputtered TiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers, Thin solid films, 351 (1999) 254-259.
- [55] T. Maruyama and T. Nishimoto, Ind. Eng. Chem. Res, 30 (1991) 1634.
- [56] T.Y. Tien, H.L. Dtdler and E.F. Gibson, American ceramic society bulletin, 54 (1975) 280.
- [57] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, and A. Eujishima, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) 24-28.
- [58] B. Oregan, and M. Gratzel, Nature, 353 (1991) 737-740.
- [59] T. Beuvier, these de doctorat, école Doctorale -3MPL- (2009).
- [60] A. Hamada, "Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans un milieu agrassif", Mémoire de Magister, Université Batna, 2009.

- [61] Y. Bade, Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique « Nickelage », technique de l'ingénieur, 4-1989, M 1610.
- [62] Source:( <http://fr.wikipedia.org/wiki/Nickel> ).
- [63] P.Bernarn,F.Durut,Technique de l'igénieur(2000).
- [64] Source : ( <http://r0.unctad.org/infocomm/francais/nickel/utilisat.htm> )  
Secrétariat de la CNUCED d'après les données statistiques du Groupe d'étude international sur le nickel.
- [65] A.Mihi,N.Bouzeghaia & Rachid Benbouta,18 éme Congre français de mécanique,2007.
- [66] J.Mallet,"Electrodéposition et proprietes magnétiques de nanofils d'alliage CoxPt1-x",These de Doctorat,Université de Reims,Champagne-Ardenne,2004.
- [67] J.C.Mahieu,B.Oury,A.Boulet,Caracterstique de l'émission d'aérosoles des bains de nickelage, INRS,621-794,1990.
- [68] C. Rochaix, Electrochimie, “Thermodynamique-cinétique”, Nathan.
- [69] W. Herzallah,«Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposités en Présence d'Inhibiteurs Organiques », mémoire de magister, Universite Mohamed Khider de Biskra, 2006.
- [70] M. Jérémy «Electrodéposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage CoxPt<sub>1-x</sub>», thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 12 Juillet 2004.
- [71] R. Levy, M. Saurat, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1680.
- [72] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000.
- [73] M.Karbasi,N.Yazdian,A.Vahidian,Surface and Coatings Technology 207(2012) 587-593.
- [74] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.
- [75] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique  
« Introduction», technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1591.
- [76] D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [77] P. Piessen, Chromatisation, techniques de l'ingénieur 4-1989, pp M1555.
- [78] R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [79] L. Andropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965.
- [80] J. P Cellis, J. R Roos, Les perspectives d'avenir des dépôts composites, Oberflache surface 24, Heft 10, pp352-357,1993.
- [81] Les dépôts électrolytiques de nickel,plating traning M-Cote,2009.
- [82] S. Audisio, U. Gillet, A.Galarie, H.Mazille, Traitement de surface et protection contre la corrosion, Ecole d'été, Aussois, 1987.
- [83] S. A. Lajevardi and T. Shahrabi, "Effects of pulse electrodeposition parameters onthe properties of Ni-TiO<sub>2</sub>nanocomposite coatings," Applied Surface Science, vol.256, pp. 6775-6781, 2010.
- [84] A. B. Vannes et C. Langlade-bomba, Peut-on choisir un traitement superficiel à partir de considérations tribologiques, p.147-166.
- [85] J.J Dupart, Dégraissage électrolytique, techniques de l'ingénieur, 4-1989, pp. M 1454.
- [86] Y. Cetre, V. Brege, P. Eichner et M. Senac, Traitements et Revêtements de surface dans l'industrie chimique : présentation d'un guide de choix, p.717-725.
- [87] W.Paatsh, Matalloberflache 40 (1986). 387 .
- [88] Tusshar Borkar,"Electrodeposition of nickel composite Coatings" M-Cote,2009 .
- [89] P.Jean CUNAT, Aciers inoxydables.Propriétés .Resistance à la corrosion, Techniques de l'ingénieur, M 4541 .

- [90] BRUN.J,"Contribution à l'analyse de deux méthodes de caractérisation de l'adhérence appliqués aux revêtements de chrome allié à du carbone", Thèse d'Ingénieur du Conservatoire National des Arts Et Métiers, CNAM, Février 1992 .
- [91] NF A91-111. 11. 76 , Revêtements Métalliques, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales.
- [92] Jean – Jacques Rousseau, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, Ed.Dunod,Paris, 2000.
- [93] S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [94] A. Fouchet, "Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé", Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).
- [95] L. A. Goodman, RCA Rev, 35, 613, (1974).
- [96] C. M. Lampert Sol. Energy Mater, 6-11, (1981).
- [97] M. khechba (2008), thèse de magistère, Université de Constantine.
- [98] HALIMI (R.), CHEKOUR (L.), HADJAR (Y.), HARKATI (C.). "Etude des revêtements de substrats en acier, par des films minces de métaux réfractaires (Ta, Ti, Cr). –Revue de science et technologie, université de Constantine, 1994.
- [99] Manuel de VoltaMaster 1-Version 3.04 (RADIOMETER, Copenhagen).
- [100] M. A. A. Vlasa, «Revêtements composites obtenus par voie électrochimique», Thèse de doctorat, Université Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie et Université de Franche-Comté, Besançon, France, 30 Septembre 2011.
- [101] W Shao, D Nabb, N Renevier, I Sherrington and J K Luo,International Conference on Structural Nano Composites (NANOSTRUC 2012).
- [102] A.Vlasa, S.Varvara, A.Pop, C. Bulea, L.M. Muresan Electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion behavior. Journal of Applied Electrochemistry,2010. 40(8): p. 1519.
- [103] C M Praveen Kumar and T V Venkatesha, Phys. Scr. 86 (2012) 015804 (8pp).
- [104] I. Garcia, A. Conde, G, Langelaan, J. Francaer, J. Celis, Corrosion Sciences 45 (2003) .
- [105] J. M. Nel, H.L. Gaigher, F.D. Auret, Thin Solid Films 436 (2003) 186-195 .
- [106] M.S.Ali Eltoum,A.M.Baraka,M. Saber M.and EL-fatih A. Hassan, "Electrodeposition and Characterization of Nickel-Titania Nanocomposite Coatings from Gluconate Baths", InternationalJournal of Multidisciplinary Sciences and Engineering, Vol.2, No. 4, July 2011.
- [107] H. Ben Temam, L. Zeroual, A. Chala, S. Rahmane, Plasma process and Polymers 2007, 4, S618–S621.
- [108] Microanalyse X quantitative, partie1 Pratique de la microanalyse élémentaire EDS et WDS <http://micro.icaunais.free.fr>.

ان الطبقة المركبة كهروكيميائيا، عرفت نهضة سريعة لما تكتسبه من مزايا بفضل الحبيبات الصلبة المتداخلة في الشبكة المعدنية. في هذا العمل تم اجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليفات المعدنية المركبة نيكل- ثاني اوكسيد التيتان انطلاقا من حمام كلوريد النيكل على قطعة فولاذية معالجة مسبقا. من اجل دراسة خصائص هذه الاغطية، قمنا بالاختبارات التالية: الاشعة السينية، قياس مستوى الصلابة، نوعية التلاصق و من ثم قياس السمك و مورفولوجيا السطح بواسطة المجهر الالكتروني الماسح متبوعة بتحليل (EDS). بفضل هذه الاختبارات تعرفنا على بنية التغليفات و تركيبها الكريستوغرافي و نوعية التلاصق الجيدة لها، كما ان اضافة ثاني اوكسيد التيتان الى الحمام يؤدي الى تحسين نوعية الغلاف، و الملاحظ ان الزيادة في قيمة تركيز ثاني اوكسيد التيتان تؤدي الى زيادة صلابة الطبقة المحضرة مالم يفوق هذا التركيز (20 g/l) من  $TiO_2$  غير ذلك فان خصائص هذه الطبقة ستتراجع.

**الكلمات الدالة:** كهروكيميائيا، نيكل- ثاني اوكسيد التيتان، التلاصق، الصلابة، مورفولوجيا، التركيز.

### *Structural study of the electrodeposited layers of Nickel and reinforced by the nanoparticles of $TiO_2$ .*

#### **Abstract**

The electrodeposited composite coatings experience a development growing thanks to the particular properties which are conferred to them by the incorporation of the solid particles. In this work carried out by experimental study of the composite coatings Nickel-Titanium oxide, were realized by electrodeposition starting from the bath containing nickel chloride on beforehand treated steel substrates. The various electrodeposited layers are characterized by various techniques of analysis namely: diffraction by X-rays, bond, the measurement of microhardness in finally the measurement thickness and morphology of the layer by electronic scan microscopy followed by a microanalysis (EDS). Thanks of this study, several results, were obtained, amongst other things, one could obtain the morphology of the coatings like their crystallographic structures. The coatings and have a very good adherence. One as noted as the addition of the titanium dioxide in the electrolytic baths also makes it possible to improve quality of the coatings. The increase in the concentration of  $TiO_2$  significantly increases the hardness of the electro layers deposited. Unless this concentration not higher of (20g/l)  $TiO_2$ . In other that, the characterisation of this layer to move back itself.

**Key words:** electrodeposition, Nickel-Titanium oxide, adherence, microhardness, morphology, concentration.

### *Etude structurale des couches de Nickel électrodéposées et renforcée par les nanoparticules de $TiO_2$ .*

#### **Résumé**

Les revêtements composites électrodéposés connaissent un développement croissant grâce aux propriétés particulières qui leur sont conférées par l'incorporation des particules solides. Dans ce travail on a mené une étude expérimentale des revêtements composites Nickel-Oxyde titane. Ces dépôts ont été réalisés par électrodéposition à partir du bain à base de chlorure de nickel sur des substrats d'acier préalablement traités. Les différentes couches électrodéposées sont caractérisées par différentes techniques d'analyse à savoir: la diffraction par rayons X, le test d'adhérence, la mesure de micro-duretés et enfin la mesure d'épaisseur et la morphologie des couches par microscopie électronique à balayage suivie d'une microanalyse (EDS). Grâce à cette étude, plusieurs résultats, ont été obtenus. Entre autre, on a pu obtenir la morphologie des revêtements ainsi que leurs structures cristallographiques. Les revêtements ont une très bonne adhérence. On a aussi constaté que l'addition du dioxyde de titane dans les bains électrolytiques permet également d'améliorer la qualité des revêtements. L'augmentation de la concentration de  $TiO_2$  augmente significativement la dureté des couches électro-déposées. À moins que cette concentration ne dépasse pas 20g/l de  $TiO_2$ . Au delà de cette valeur les caractéristiques de cette couche se dégradent relativement.

**Mots-clés:** électrodéposition, Nickel- Oxyde Titane, adhérence, micro-dureté, morphologie, concentration.