

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

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

Option : Génie de l'environnement

**Etude de l'effet du pH sur les depots électrolytiques à base
de nickel par voie électrochimique renforcés par des
particules solides en TiO₂**

Présenté par :

REZGUI MOHAMMED

Devant le jury composé de :

Président : M^{eme} ISMAIL DALILA

Encadreur : D^f LAIADHI DJEMOUI

Examineur : D^f SAKRI ADEL

Invité : M^f BOUAKAZ MOHAMMED

Promotion Juin 2016

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail:

Mes chers parents ;

A ma famille ;

A mes enseignants ;

A mes amies ;

A tout qui connu Rezgui Mohammed .

Remerciements

Avant tout, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire D'abord, je tiens à offrir mes remerciements à mon père et ma très chère mère pour son soutien.

Je tiens à remercier mon encadreur Dr. LAIADHI DJEMOUI d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Mes remerciements vont également aux M^{EME} ISMAIL DALILA, et D^r SAKRI ADEL pour s'être intéressé à ce travail et d'avoir bien voulu m'honorer de leur présence dans ce jury.

Ainsi, La grand merci à Mr BOUAKKAZ Mohamed pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continue tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils et remarques.

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement SALIM BOUSSAGAMA, REZGUI ABDE ELOUAHAB, BARI AMEUR et REZGUI HANANE et ainsi à tous ceux qui nous ont aidé, de près ou de loin, à accomplir ce modeste travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de chimie industrielle, qui ont attribué à ma formation. Enfin je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous mes amis et collègues, pour le soutien moral et matériel.

SOMMAIRE

Dédicace.....	I
Remerciement.....	II
Sommaire.....	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	V
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Revêtements métalliques et préparation des surfaces	
I.1. Introduction	3
I.2. Critères fonctionnels des surfaces	3
I.2.1. Critères physico-chimiques	4
I.2.2. Critères géométriques	4
I.2.3. Critères mécaniques	5
I.2.4. Critères métallurgiques	5
___ Structure cristallographique	5
I.2.5 Effet de l'environnement	5
I.3. Les différents types des procédés de revêtement métalliques	5
I.3.1. Dépôt chimique et physique en phase vapeur	6
I.3.2. Dépôt par projection thermique	7
I.3.3. Dépôt par voie chimique	7
I.3.3.1. Placage par immersion	7
I.3.3.2. Dépôt par contact	7
I.3.3.3. Placage par réduction	8
I.3.3.4. Métallisation des matériaux diélectriques	8
I.3.4. Dépôt par voie électrolytique.....	8
I.3.4.1. Dépôt électrolytique par immersion dans un bain (voie humide.....)	8
I.3.4.2. Dépôt électrolytique localisé au tampon	9
I.4. Préparation des surfaces.....	10
I.4.1. Polissage.....	10
I.4.1.1. Le polissage mécanique	10
I.4.1.2. Le polissage chimique	11

I.4.1.3. Le polissage électrochimique	11
I.4.2. Dégraissage	11
I.4.2.1. Dégraissage chimique	11
I.4.2.2. Dégraissage électrolytique	12
I.4.3. Décapage	12
I.4.3.1. Décapage mécanique	12
I.4.3.2. Décapage chimique	12
I.4.3.3. Décapage électrochimique	13
I.4.4. Lavage, rinçage, séchage	13
Chapitre II : Les dépôts électrolytiques	
II.1. Les dépôts électrolytiques.....	14
II.1.1. Introduction.. ..	14
II.1.2. Le principe de l'électrodéposition.. ..	14
II.2. Dépôts électrolytiques du Nickel.....	15
II.2.1. L'électrodéposition décorative.	15
II.2.2. L'Engineering.....	15
II.2.3. L'Electroformage.....	16
II.3. La formulation des bains... ..	16
II.4. Caractéristiques du Nickel	17
II.4.1. Propriétés physiques.	17
II.4.2. Propriétés chimiques et électrochimiques du Nickel	18
II.5. Facteurs qui influencent un dépôt électrolytique	18
II.5.1. Nature de l'électrolyte	18
II.5.2. Agitation de l'électrolyte.	19
II.5.3 Conductibilité de l'électrolyte.	19
II.5.4. Le pH du bain.	19
II.5.5. Température.	19
II.5.6. Densité de courant.	19
II.5.7. Concentration.	20
II.5.8 Métal de base.	20
II.6. Les revêtements renforcés électro déposés à matrice métallique	20
II.6.1 Additif de renfort en particules solides de TiO ₂	21
__ Caractéristiques physico chimique du dioxyde de Titane TiO ₂	21
II.7. Structure des dépôts Electrolytique	22
II. 8. Les propriétés des dépôts du Nickel	23
II.9. Le processus d'électrodéposition sur les électrodes lors du nickelage	25

Chapitre III : Procédure, matériaux et techniques expérimentaux

III.1.Introduction.....	27
III.2. Matériaux et techniques expérimentaux.	27
III.2.1Matériaux utilisés	27
III.2.1.1. Le substrat utilisé.....	27
III.2.1.2. La composition et préparation des bains	28
III.2.2. techniques expérimentaux.....	31
III.2.2.1. Préparation de la surface du substrat.....	31
III.2.2.1. 2. Polissage mécanique.....	31
III.2.2.1.3. Dégraissage électrolytique.....	31
III.2.2.1.4. Décapage chimique.....	31
III.2.2.1.5. Rinçage.....	32
III.2.2.2. Dispositif expérimental.....	32
III.2.2.3. Plaques de nickel.....	33
III. 2.2.4. Réalisation des dépôts et conditions opératoires.....	34
III.2.2.5. Méthodes d’investigation et de caractérisation des dépôts	34
III.2.2.5.1. Mesure de l’épaisseur	35
III.2.2.5.2. Analyse par Microscopie optique (MO)	35
III.2.2.5.3. La diffraction de Rayons X(DRX).....	36
III.2.2.5.4. Teste de corrosion par la méthode de la masse perdue.....	37
III.2.2.5.5. Le rendement du courant cathodique de l’électrodéposition	38
III.2.2.5.6. Test de micro dureté (Vickers).....	38

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétation

IV.1. La microscopie optique	40
IV.2. Test de corrosion	42
IV.3. Calcul du rendement du courant cathodique des dépôts	44
IV.4. Calcul de l’épaisseur des dépôts	45
IV.5. Analyse par Diffraction des rayons X	46
IV.6. La micro dureté	49
Conclusion Générale :.....	50
Références Bibliographiques.....	VI
Résume.....	VII

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1: Représentation schématique d'une surface industrielle.

Figure I.2: Propriétés fonctionnelles d'une surface.

Figure I.3 : Schéma des techniques d'élaboration des couches minces sous vide.

Figure I.4 : Technique de l'électrolyse au tampon.

Chapitre II :

Figure II.1 : Schéma du principe de l'électrodéposition.

Figure II .2 : Diagramme d'équilibre E-pH (POURBAIX) du nickel, E en V/ESH à 25°C.

Figure II.3: Influence du pH sur les propriétés mécaniques, bain de Watts à 55°C, et 5A/dm².

Figure II.4 : Influence de la densité du courant sur les propriétés mécaniques, bain da Watts à 55°C, et pH 3.

Figure II.5: Influence de la Température sur les propriétés mécaniques, bain de Watts à pH 3, et 5A/dm².

Figure II.6: Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel).

Chapitre III :

Figure III.1 : Photo de polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.

Figure III.2 : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.

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

Figure III.6: Microscope Optique.

Figure III.7: Appareil de diffraction par rayon X.

Figure III.8:Appareil de mesure de la micro dureté.

Chapitre IV :

Figure. IV.1 : photos microscopie optique des dépôts à pH=2.

Figure. IV.2 : photos microscopie optique de dépôts à pH=3.

Figure. IV.3 :photos microscopie optique de dépôts à pH=4.

Figure IV.4 : effet du pH sur le taux de corrosion des différents dépôts à base de nickel.

Figure IV.5 : effet du pH sur le rendement du courant cathodique.

Figure IV.6 : effet du pH sur la variation de l'épaisseur des dépôts.

Figure IV.7 : Spectres de diffraction DRX des dépôts de Nickel obtenus à différentes pH.

Figure IV.8 : Spectres de diffraction DRX des dépôts de Nickel à différentes des Bain.

Figure IV.9 : représentation graphique de la micro dureté HV en fonction du pH

Liste des tableaux

Chapitre II :

Tableau II.1 : Principales formules des bains des dépôts électrolytiques du Nickel.

Tableau II.2: Les différentes propriétés physiques du nickel.

Tableau II.3: Nature des particules insérées dans les matrices métalliques.

Tableau II.4 : Caractéristiques physico-chimique du Dioxyde de Titane.

Chapitre III :

Tableau III.1 composition chimique du substrat.

Tableau III.2 caractéristiques mécaniques du substrat.

Tableau III.3: Bain “B0”.

Tableau III.4: Bain “B1”.

Tableau III.5: Bain “C0”.

Tableau III.6 : Bain “C1”.

Tableau III.7 : Nomenclature des dépôts réalisés.

Tableau III.8 : les dépôts élaborés à différents pH.

Chapitre IV :

Tableaux IV.1 Taux de corrosion des différents dépôts à base de nickel.

Introduction Générale

Les traitements et revêtements de surface constituent un des moyens essentiels pour perfectionner les propriétés fonctionnelles des métaux : résistance à la corrosion, à l'oxydation, à la fatigue sous toutes ses formes, au frottement et à l'usure, sans oublier l'aspect, la biocompatibilité ou l'adhésion d'un autre matériau (céramique, polymère) et qui permettent son utilisation dans des milieux bien spécifiques. Il existe une très grande variété de techniques dont certaines sont menacées par l'évolution des normes réglementaires sur le plan environnemental [1].

Des caractéristiques de revêtements inappropriées entraînent fatalement des risques sur la durée de vie des pièces (fragilisation par l'hydrogène, corrosion sous contraintes, chute de fatigue...etc.).

Le choix d'une protection de surface répondant à des critères techniques spécifiques et durables qui tient compte des éléments suivants :

- finalité du revêtement à appliquer,
- nature du substrat à traiter,
- compatibilité revêtement/substrat,
- conditions de service, environnement.

Les revêtements composites électrodéposés connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières améliorées par l'incorporation de particules solides de renforcement [1].

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. La couche obtenue a bien évidemment, des caractéristiques uniques qui dépendent des différents paramètres du processus d'électrodéposition et cela, aussi bien en ce qui concerne sa structure que ses propriétés [2].

Notre étude se penche particulièrement sur l'effet du pH du bain sur les dépôts élaborés sur un substrat en acier, par voie électrochimique à base de Nickel et de particules solides en TiO₂.

Ce travail est subdivisé en quatre chapitres :

- Un premier chapitre consacré à l'étude des notions de revêtements métalliques et préparation des surfaces, dont on expose tout les types de revêtement métalliques, ainsi que les procédés de préparation des surfaces.

INTRODUCTION GENERALE

- le deuxième chapitre porte sur une synthèse bibliographique sur les dépôts électrolytiques et en particulier, les dépôts électrolytiques de nickel.
- le troisième chapitre décrit les procédures de travail, les matériaux utilisés et les techniques de caractérisation adéquates à l'étude de ces dépôts.
- Les résultats obtenus sont alors exploités et interprétés au quatrième chapitre
- Le travail sera soldé par une conclusion générale, ainsi que des perspectives fondées sur des techniques approfondies.

I.1. Introduction

Les traitements et revêtements de surface constituent actuellement un des moyens essentiels pour améliorer les propriétés fonctionnelles des métaux, c'est une méthode d'application d'un revêtement métallique sur un autre matériau [3].

La technique la plus évidente consiste à modifier la surface exposée par une surface d'une autre nature par l'application d'un revêtement.

Il y a de nombreuses raisons pour faire appel à cette technique, notamment le contrôle de la corrosion, la résistance à l'usure et aussi à des fins décoratives [4].

Au cours des dernières décennies, le revêtement du métal a évolué d'un art à une science exacte [5]. Cette évolution est responsable de la croissance d'un large nombre important de types d'application de cette branche de la science pratique [6].

Certains des domaines technologiques, d'où l'application des méthodes de revêtement métallique est considérée comme une composante essentielle, à savoir ; le domaine de la macro et du micro de l'électronique, l'optique, de l'optoélectronique, (la plupart des types de capteur), l'installation pétrolière et gazière, matériaux industriels, de génie civil, les industries de l'automobile, l'agroalimentaire, l'aéronautique, et presque dans tous les domaines de la vie quotidienne [6].

Quelques exemples industriels permettent d'illustrer cette forte influence : économie de matière et respect de l'environnement par le choix de matériaux à résistance accrue vis-à-vis des agressions subies en service, optimisation des propriétés catalytiques des surfaces impliquées dans les procédés du génie chimique, réduction du frottement et de l'usure dans la transmission de puissance utilisée dans l'industrie du transport, biocompatibilité et résistance à l'usure des biomatériaux prothétiques, structure et propriétés des interfaces dans les constituants actifs et passifs de la microélectronique [7].

I.2. Critère fonctionnel des surfaces

Pour faire ressortir les différentes fonctionnalités d'une surface, il faut faire appel bien évidemment à plusieurs domaines de compétences pour les évaluer, il faudra un appui métallurgique afin de connaître les évolutions de structure et les effets éventuels de texture apportés par les différentes gammes de traitements réalisés, il faudra également un appui mécanique pour mesurer les déformations et en déduire l'état des contraintes résiduelles [8].

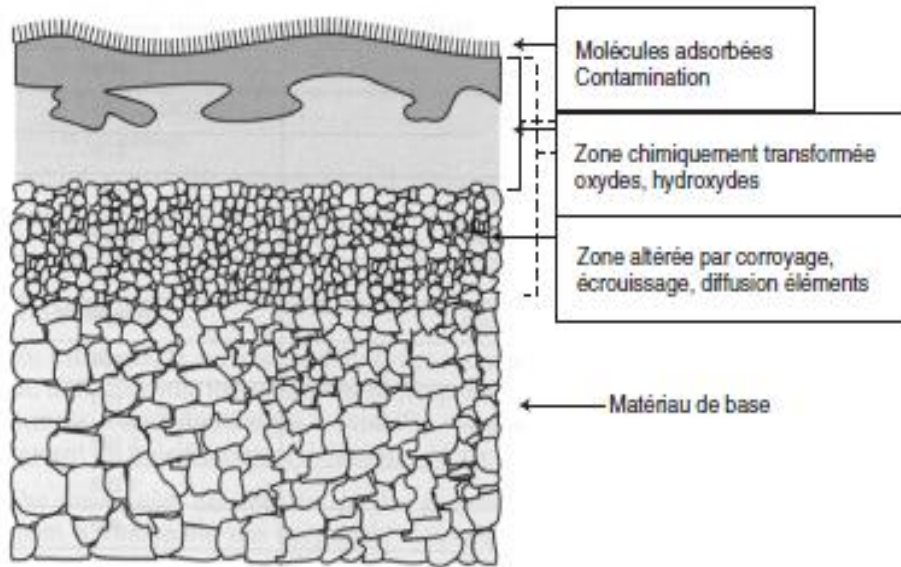


Figure I.1: Représentation schématique d'une surface industrielle [8].

Il faudra enfin un appui de physico chimie, d'une part pour déterminer la réactivité d'une surface métallique réelle, en liaison avec les mécanismes d'adhésion, d'autre part pour connaître la nature des éléments chimiques présents en surface, leur concentration et dans la mesure du possible la nature de leur liaison [8].

I.2.1. Critères physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques des surfaces, jouent un rôle fondamental sur de nombreux phénomènes de dégradation des surfaces comme l'usure ou la corrosion. La formation de ces films superficiels est liée à des critères chimiques, comme la cinétique d'oxydation, les possibilités de réaction avec des films de polymères, des lubrifiants, ainsi que les affinités entre éléments d'alliages constituant les deux surfaces antagonistes. La formation de ces films est également liée à des critères physiques tels que la conductibilité thermique et le pouvoir réflecteur [8].

I.2.2. Critères géométriques

La topographie d'une surface regroupe l'ensemble des facteurs caractérisant les irrégularités géométriques ou les écarts par rapport à la surface idéale qui vont du domaine microscopique défini plus généralement par la rugosité au domaine macroscopique correspondant à la géométrie de contact [8].

I.2.3. Critères mécaniques

Il s'agit de la rigidité et de la ténacité des irrégularités géométriques de la surface. En effet, la capacité de déformation des motifs de rugosité peut avoir une incidence favorable pour des conditions de lubrification hydrodynamiques (rodage d'une surface) Par contre, la déformation des motifs de rugosité peut favoriser les phénomènes d'adhésion en l'absence de lubrification ou dans des conditions de lubrification. La résistance mécanique de la surface et la ductilité du matériau sont dans ce cas des critères mécaniques très importants car ils vont piloter le comportement des motifs de rugosité à la déformation.

Autre que la résistance mécanique, les contraintes résiduelles qui existent dans une pièce en l'absence de toute contrainte extérieure, dont l'origine est liée à la préparation de la pièce, peuvent être aussi déterminantes [8].

I.2.4. Critères métallurgiques

La structure cristallographique de la surface d'un métal est également un critère déterminant pour son comportement au contact d'un autre métal, et cela en liaison avec les critères environnementaux comme la température ou la nature de l'atmosphère [8].

__ Structure cristallographique

La nature du réseau cristallin est un paramètre important, la façon d'adhésion un atome dans un réseau cristallin est un facteur déterminant dans la conception d'amélioration des fonctionnalités des surfaces, En liaison avec la structure cristallographique, d'autres critères métallurgiques sont importants, notamment la texture qui peut résulter de la gamme de fabrication du produit, la taille de grains (les joints de grains sont des discontinuités métallurgiques) et le pourcentage de phases de renfort [8].

I.2.5 Effet de l'environnement

Aux critères métallurgiques précédemment définis, peuvent être associés les problèmes environnementaux comme l'atmosphère gazeuse (qui régit la corrosion sèche ou l'oxydation), le fluide en contact avec la surface (solution aqueuse ou lubrifiant) qui contribue à la corrosion, la température et les contraintes appliquées qui vont contribuer à augmenter la sévérité des phénomènes précédemment décrits [7].

I.3. Les différents types des procédés de revêtement métalliques

Plusieurs technologies de revêtement offrent la possibilité d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour faire changer les propriétés du matériau de base. Parmi les

techniques à vaste utilisation nous pouvons citer : l'électrodéposition, la déposition par voie chimiques, en phase vapeur et par projection thermique. Les axes d'application de ces dépôts portent essentiellement sur la protection contre l'usure, et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques, (électrique, magnétique, thermique,...) [9].

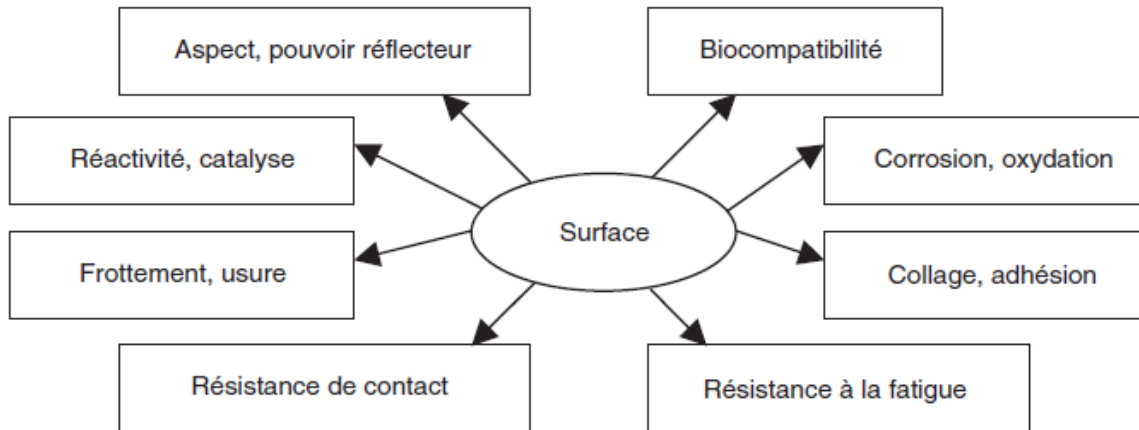


Figure I.2: Propriétés fonctionnelles d'une surface industrielle [10].

I.3.1. Déposition chimique et physique en phase vapeur

Les principales méthodes utilisées pour élaborer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical VaporDeposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical VaporDeposition). Ces techniques peuvent être schématisées comme suit :

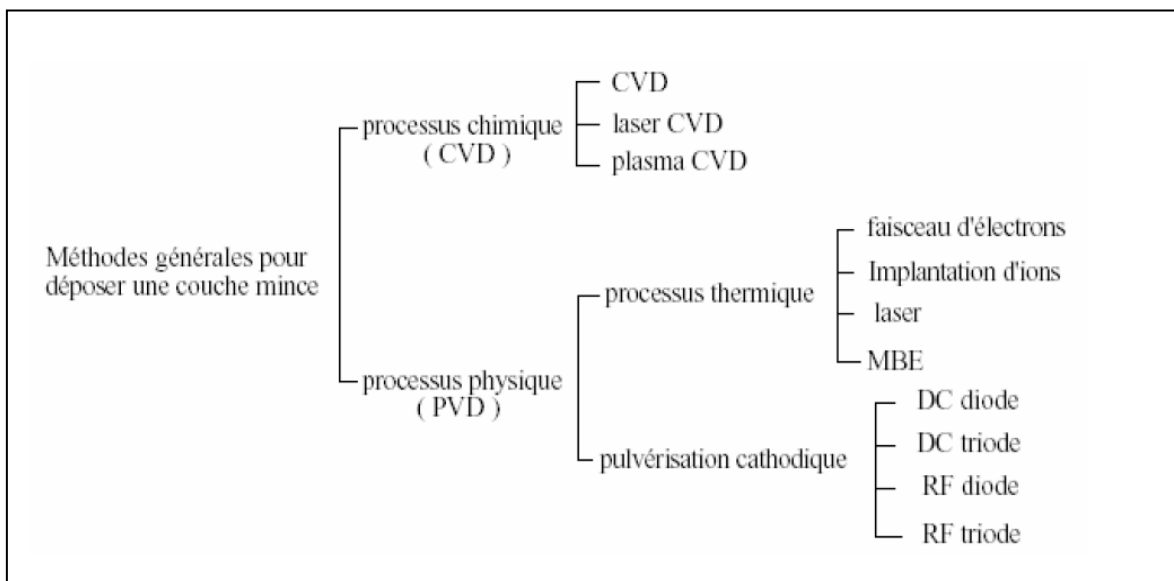


Figure I.3 : Schéma des techniques d'élaboration des couches minces sous vide [9].

I.3.2. Dépôt par projection thermique

La projection thermique a débuté en 1910 au travers du Dr. Schoop qui a utilisé une flamme comme source de chaleur pour fondre un matériau pulvérulent.

Tous les systèmes de projection thermique possèdent un gaz vecteur servant à accélérer et transporter jusqu'au substrat de fines particules (typiquement 5 à 100 micromètres) qui peuvent être à l'état liquide, les principaux avantages de la projection thermique sont son coût réduit, sa faible transmission de chaleur à la pièce à revêtir, sa diversité de matériaux pouvant être projetés, sa gamme d'épaisseur de recouvrement, son taux de dépôt élevé (quelques $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ pour les céramiques notamment) [11].

Les techniques de projection thermique peuvent être classées en deux familles : la première utilise la combustion comme source de chaleur, la seconde utilise l'énergie électrique sous la forme d'un plasma ou d'un arc. Il existe une troisième famille voisine, appelée projection à froid (Cold Gas Spraying) [11].

I.3.3. Dépôt par voie chimique

C'est un procédé de dépôt d'une couche métallique sans implication d'une source de courant extérieur. Le procédé repose sur le fait que certains métaux de bas potentiel réduisent certains métaux de haut potentiel chimique de leurs sels. Les métaux ionisés enduisent la surface de substrat. Ce dernier est immergé dans un électrolyte contenant le sel du métal à déposer [12].

Parmi les différents procédés utilisés, on cite les trois principaux suivants :

I.3.3.1. Placage par immersion

Le placage par immersion est caractérisé par une dissociation partielle de substrat en ions. Dans l'exemple suivant, les ions de cuivre sont réduits par les électrons provenant du fer. Le cuivre réduit, se dépose sur le substrat. Dans ce cas, il est à noter que l'échelle de l'électropositivité doit être respectée pour l'obtention d'un dépôt [12].

I.3.3.2. Dépôt par contact

C'est un processus anodique, la mise en marche est assurée par utilisation d'un matériau métallique connecté au substrat. Le matériau de contact est moins noble que celui du substrat [12].

I.3.3.3. Placage par réduction

Dans ce processus, les électrons nécessaires sont créés par un matériau de réduction dissout dans l'électrolyte. Ce matériau de réduction est moins noble que le substrat et l'enduit. En solution il dégage les électrons nécessaires en s'oxydant. Les électrons réduisent les ions de l'enduit présents dans l'électrolyte, qui se dépose ensuite sur la surface de la pièce.

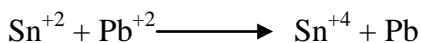
Le placage par réduction a trouvé un vaste emploi dans l'industrie électronique. Son seul inconvénient est le nombre limité de métaux qui peuvent être déposés dans des solutions aqueuses (par exemple : Ni, Cu, Ag, Au) [12].

I.3.3.4. Métallisation des matériaux diélectriques

La métallisation des matériaux diélectriques exige des traitements préalables tels que : la sensibilisation et l'activation de la surface à traiter dont la procédure est la suivante:

- préparation du substrat par voie mécano-chimique.
- sensibilisation par immersion dans une solution de chlorure d'étain et d'acide sulfurique ($\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$). L'opération est suivie par un lavage à l'eau selon la réaction suivante :

L'hydrolyse SnCl_2 est un réducteur très puissant :



La couche de plomb sert de support électrique pour une métallisation ultérieure [12].

I.3.4. Déposition par voie électrolytique

Les dépôts électrolytiques en générale réalisés par électrolyse de solutions aqueuses de différents types de sels suivant l'application et les caractéristiques des dépôts qui l'on cherche à produire.

Ce procédé permet d'obtenir des revêtements, sur tous les matériaux conducteurs, il existe deux type de dépôts électrolytiques: [12]

I.3.4.1. Dépôt électrolytique par immersion dans un bain (voie humide)

Une réaction électrochimique résulte d'un déplacement d'équilibre entre une électrode et l'électrolyte dans le quel elle se trouve immergée, l'immersion peut être totale ou bien ne concerner qu'une partie du matériau (par exemple ruissellement ou contact avec des gouttes), mais la démarche phénoménologique reste inchangée.

Lorsque l'on veut modifier l'état d'un équilibre électrochimique deux moyens sont offerts ; modifier la composition de l'électrolyte (moyen chimique) ou bien la valeur du potentiel électrique du métal (moyen électrique). Dans les deux cas, on polarise le système de telle sorte que celui-ci tende à réagir et à se placer dans une nouvelle situation d'équilibre.

Les opérations électrolytiques sont définies par les paramètres suivants :

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

I.3.4.2. Dépôt électrolytique localisé au tampon

En 1937, C.DALLOZ et G. ICXI créent la technique du dépôt au tampon. Ils adaptent les paramètres du dépôt électrolytique par immersion pour obtenir, sans immersion, sur site, et directement à la cote des dépôts sélectifs de métaux et alliages à hautes performances. La technique du dépôt au tampon DALIC est brevetée. Cette dernière est dont le principe suivant : l'anode, ou plus exactement le dispositif anodique, est imprégnée d'une solution électrolytique spéciale, ce dispositif anodique est déplacé sur la pièce à revêtir qui constitue la cathode. Sous l'action du courant électrique le métal se dépose sur la pièce [12].

Elle est utilisée dans les axes de turbines, des blocs-moteur, des pièces mécaniques couteuses sont ainsi remis dans leurs spécifications d'origine.

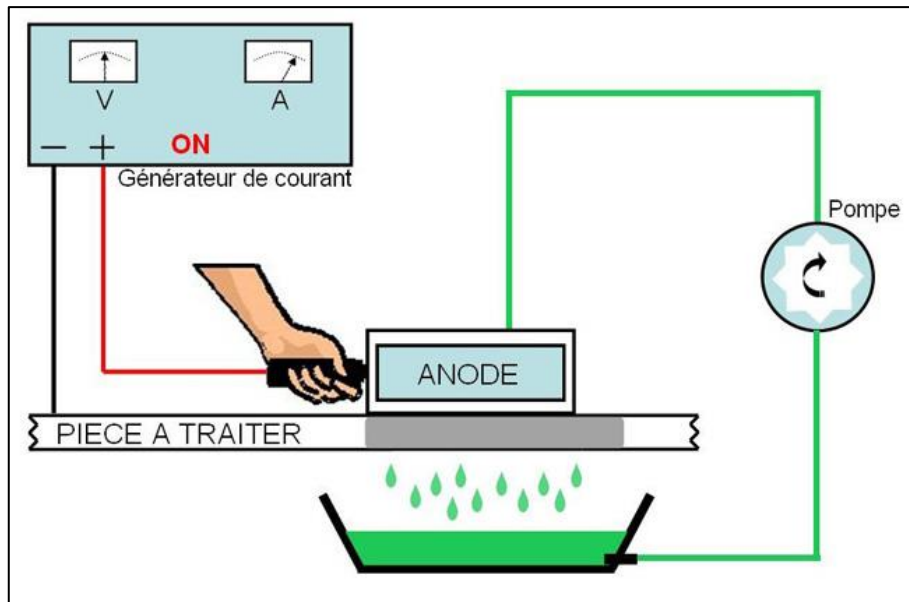


Figure I.4 : Technique de l'électrolyse au tampon [12].

I .4. Préparation des surfaces

Le but des différentes opérations que l'on englobe sous le terme préparation de surface est d'obtenir une surface apte à subir un dépôt. Il est indispensable d'adapter cette préparation en fonction de la nature métallurgique du substrat, de sa propreté, de sa forme et de sa rugosité car de ces éléments dépend l'état physico-chimique de la surface à traiter et par suite du dépôt électrolytique [12].

I .4.1. Polissage

I .4.1.1. Le 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, sur feutres ou sur tissus. Le polissage « en vrac », au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces [12].

I.4.1.2. 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) [13].

I.4.1.3. 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 [13].

I.4.2. Dégraissage

Cette technique est évidemment utilisée pour éliminer les graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non gras qui souillant 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.

I.4.2.1. 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, le dégraissant à base de solvants organiques (trichloréthylène, perchlorure éthylène, benzène,...) qui assurent un pré dégraissage 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 tout 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 [14].

I.4.2.2. 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, ré déposition d'impuretés à partir de bain pollué) [15].

I.4.3. Décapage

I.4.3.1. 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, dé passivation, 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 fraîche [15].

I.4.3.2. 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 [13].

I.4.3.3. 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 [13].

I.4.4. 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 les rinçages devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain [16].

II.1. Les dépôts électrolytiques

II.1.1. Introduction

Le terme "dépôts électrolytique " décrit la technique de procéder à faire revêtir des métaux et d'alliages au moyen de réactions électrochimiques. L'électrodéposition est à la fois un art et une science, bien qu'elle basées sur plusieurs technologies et sciences, notamment en chimie, en physique, en génie électrique, en métallurgie, et peut-être d'autres, qu'elle conserve dans certaines façon les aspects d'un art, dans lequel l'expérience est le seul maitre. En fait, bien sûr, toutes les sciences ont des éléments d'art qui peuvent être appris par l'expérience; il n'ya aucun texte sur l'électrodéposition qui produira un expert dans la matière ; rien ne remplace l'expérience et le savoir-faire. [17]

Dans le procédé de l'électrodéposition, la réaction chimique se déroule en sur des surfaces sélectionnées, en fournissant les moyens pour produire des revêtements uniformes avec des propriétés appropriés et uniques sur une large variété de substrats.

L'électrodéposition du nickel est largement utilisée dans l'industrie, en particulièrement en remplaçant le revêtement de zinc considéré comme fragile, en raison de son comportement comme anode sacrificielle sur l'acier.

II.1.2. Le principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition se traduit par un processus de développement d'un film qui consiste à la formation d'un revêtement métallique sur un matériel de base est qui se produit lors d'une réduction électrochimique des ions métallique d'un électrolyte. [18]Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple ; la pièce à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse contenant les ions du métal à déposer et qui prendra le rôle d'une cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques, la cathode est relié avec l'anode par une source externe de courant continu (Figure II.1). L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré et la couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique et cela, aussi bien en ce qui concerne sa structure que ses propriétés.

L'électrodéposition a pour but de donner au métal certaines propriétés de surface [19], dont:

- Résistance à la corrosion.
- Aspect (mat, semi-brillant, brillant, satiné,...).
- Propriétés optiques.

- Soudabilité.
- Conductibilité, résistance de contact.
- Dureté.
- Ductilité.
- Résistance à l'usure, à l'abrasion, au frottement.
- Rugosité.
- Tenue au vide.
- Non-toxicité etc.

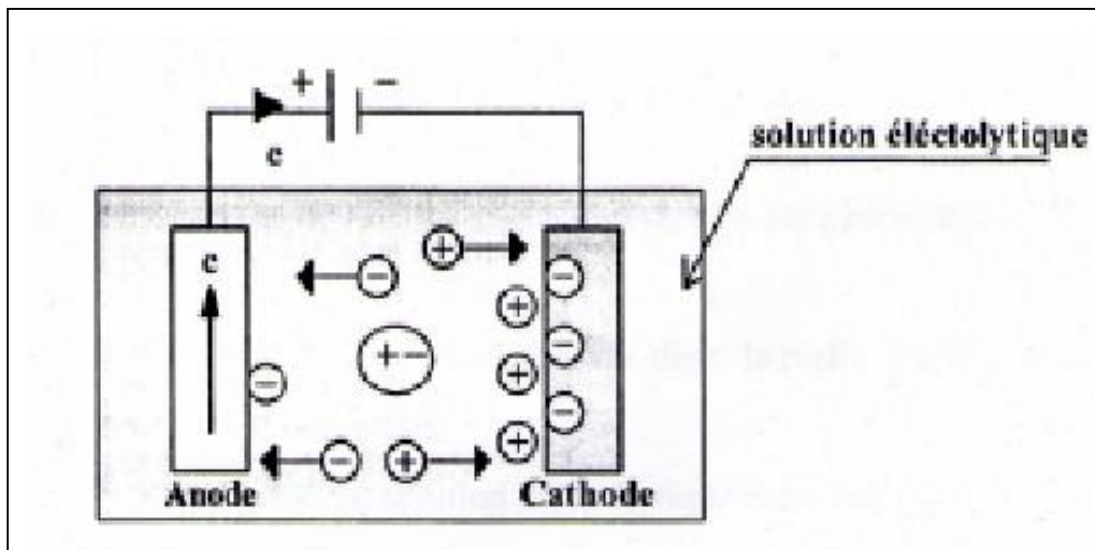


Figure II.1 : Schéma du principe de l'électrodéposition [19].

II.2. Dépôts électrolytiques du Nickel

Le nickel est largement utilisé dans l'élaboration des revêtements électrolytiques, dans le domaine de la décoration, l'engineering et dans l'électroformage, sa consommation mondiale est estimée à 12%.

II.2.1.L'électrodéposition décorative

Connue par ses brillantes et lisses surfaces, le développement de ce domaine, c'est traduit par l'utilisation des additives organiques dans les bains qui affectent le processus d'électro cristallisation et améliore ainsi l'apparence des dépôts.

II.2.2.L'Engineering

Contrairement au domaine décoratif, l'utilisation des dépôts dans l'engineering et beaucoup plus basée sur le perfectionnement des propriétés, en l'occurrence, la résistance à la corrosion, l'aspect magnétique et mécanique [19].

II.2.3. L'Electroformage

Dans ce domaine et contrairement aux derniers, le substrat utilisé est un mandrin ou un moule conçue de façon à ce que la couche électrodéposé peut être facilement séparée, cette technique inclue la fabrication des moules, des mailles et d'autres composant dans le domaine de l'aéronautique textile communication... etc [19].

II.3. La formulation des bains

L'histoire de l'électrodéposition du nickel ancienne, commençant par des solutions de sulfate d'ammonium (sulfamate), développées par Adams en 1869, suivi par Watts en 1916 qui a développé des compositions des bains et qui ont pris son nom, utilisées à ce jour, la pratique a montré que la qualité des dépôts dépend énormément de la composition des bains utilisés. Les bains les plus importants sont listés dans le tableau ci-dessous :

Compositions	Conditions				
	1	2	3	4	5
N°					
sulfate de Nickel	250-300		250-300	120-400	120-200
chlorier de Nickel		300-400	40-60	3-4	30-40
Acide borique	30-35	25-30	30-35		25-40
chlorier de Sodium	10-20				
sulfate de Sodium				50	60-80
sulfate de Magnésium				30	
Saccharine			0.5-1.5		
pH	4.5-5.5	2.5-3	4.5-5.2	4.5-5.3	5.25-8
Température, °C	35-55	50-70	45-50	18-25	20-55
Densité de courant, mA/cm ²	5-40	20-80	20-80	5-15	5-20

Compositions	Conditions				
	N°	6	7	8	9
sulfate de Nickel					200-250
chlorure de Nickel	12-15	200-250	6-30		
sulfamate de Nickel	300-360				
acétate de Nickel			75-185		
Acide borique	30-35				30-35
acide Hydrochlorique		60-80			
Saccharine	0.8-1.5				
Fluorure de Potassium					1.5-2.5
sulfate Sodium					60-40
pH	3.6-4.2		4.0-4.5	4.0-5.5	
Température, °C	30-60	15-30	45-50	40-60	
Densité de courant, mA/cm ²	50-120	5-40	20-200	5-20	

Tableau II.1: Principales formules des bains de dépôt électrolytiques du Nickel [18].

II.4. Caractéristiques du Nickel

II.4.1. Propriétés physiques

Elles sont données dans le tableau suivant :

Symbole	Ni
Masse volumique	8,9g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8,85à 8,93)
Température de fusion	1455°C
Coefficient de dilatation	13,6 10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹ à 20°C
Conductivité thermique	74 à 95 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Résistivité électrique	6.85μΩ.cm (de 6.8 à 11.5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture R _m	>350MPa
Limite d'élasticité R _e	150MPa
Cristallisation	Cubique faces centrées (a ₀ =0.3524nm)
Température de curie	359°C
Aimantation à saturation	0.61 T(Fer : 2.16T)
Isotopes stables	58Ni :68.3% 60Ni : 26.1% 62Ni : 3.6% 64Ni :0.9%

Tableau II.2: Les différentes propriétés physiques du nickel [20].

II.4.2. Propriétés chimiques et électrochimiques du Nickel

Il est se trouve généralement au degré d'oxydation ⁺² et donne des composés de couleur verts, avec un degré d'hydratation allant de 6 ou 7, de peut aussi avoir un degré d'oxydation ⁺³ et plus rarement en ⁺⁴.

Sous sa forme métallique, il peut être passivé avec une couche d'oxyde et présente une bonne résistance à la corrosion par l'eau douce ou l'eau de mer.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni⁺² correspondant à la réaction :



Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700 °C et à l'ammoniaque jusqu'à 400 °C [21].

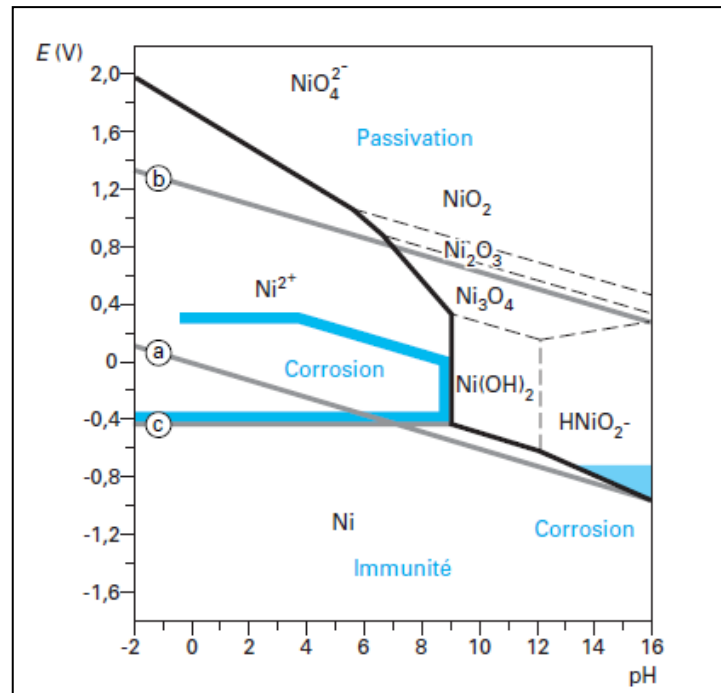


Figure II .2 : Diagramme d'équilibre E-pH (POURBAIX) du nickel, E en V/ESH à 25°C [21].

II.5. Facteurs qui influencent un dépôt électrolytique

II.5.1. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits [22].

II.5.2. Agitation de l'électrolyte

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

II.5.3 Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est

souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [20].

II.5.4. Le pH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [24].

II.5.5. Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [25].

II.5.6. Densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [25].

Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger.

II.5.7. Concentration

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains.

Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [26].

II.5.8 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 [26].

II.6. Les revêtements renforcés électrodéposés à matrice métallique

L'amélioration de la durabilité et des propriétés des revêtements électrodéposés par l'incorporation de différents types de renforts a fait l'objet depuis longtemps de nombreuses études. Les principaux effets observés par la plupart des auteurs sont une augmentation de la dureté ainsi que l'amélioration relative de la résistance à la corrosion.

Du fait de la diversité des métaux, pouvant être électrodéposés (nickel, cobalt, cuivre, argent, fer, zinc etc...), ainsi que de la large gamme de renforts pouvant être ajoutés à la solution d'électrodéposition (particules de différentes tailles, formes, natures), une combinaison de systèmes matrice/renfort très vaste a été étudiée ces dernières décennies.

Les toutes premières publications traitant de l'électrodéposition de revêtements à matrice métallique remontent aux années 1920 avec la production de revêtements composites cuivre/graphite pour des surfaces autolubrifiantes dans les moteurs [27]. Les revêtements composites électrodéposés ont ensuite commencé à être étudiés de manière plus approfondie à partir des années 1960 [28].

Avec l'émergence des nanomatériaux et de nouveaux centres d'intérêts comme l'électro-catalyse, de nouvelles techniques ont permis d'élargir le panel de structures composites obtenues par voie électrolytique. Les nano composites font partie de ces nouvelles structures obtenues par électrodéposition parmi lesquelles on retrouve également des dépôts nanocristallins, et des matériaux nano-multicouches. En termes d'application, ces nouvelles structures ont été étudiées pour obtenir des revêtements beaucoup plus durs, ou des « magnétorésistances » plus élevées dans les circuits imprimés [29]. Du point de vue sémantique, on parlera de revêtements nanocomposites lorsqu'au moins une des dimensions des particules de renfort est de dimension inférieure à 100 nm.

Aujourd'hui, on peut dissocier les différents renforts particuliers par leur type comme référencé dans le Tableau (II.3) :

Tableau II.3: Nature des particules insérées dans les matrices métalliques [29].

	Exemples	Commentaires - buts
Oxydes	TiO ₂ [Fustes2008], Al ₂ O ₃ [Webb1994], Oxydes de terres rares (CeO ₂ , Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃) [Xue2006]	Les plus couramment utilisées – Les études sur les oxydes de terres rares sont plus récentes et en plein développement
Carbures	SiC [Garcia2001], TiC [Karbasi2012]	Le SiC est parmi les plus étudiés, surtout combiné avec le Ni
Nitrures	Si ₃ N ₄ [Shi2005]	Application tribologique
Particules métalliques	Al [Susan1997], Cr [Peng2006], Au [Wünsche2004]	Post – traitement thermique possible
Polymères	PTFE [Hosseini2012], PS [Hovestad1999]	applications auto-lubrifiantes

II.6.1 Additif de renfort en particules solides de TiO₂

__ Caractéristiques physico chimique du dioxyde de Titane TiO₂

Les principales caractéristiques physico-chimique du dioxyde de Titane sont présentées autableau suivant :

Tableau II.4 : Caractéristiques physico-chimique de Dioxyde de Titane

Nombre atomique	22
Masse atomique	79,866 g/mol
Point de fusion	1 843 °C
Point d'ébullition	2 972 °C
Densité (g/cm ³) à 20 °C	4,506

L'utilisation de Titane comme additif, sous sa forme oxyde est largement développée, à cause de :

- Sa résistance à de température élevée ;
- Ses propriétés magnétiques ;
- Antibactérien ;
- Son exceptionnelle incompressibilité ;
- Son faible coefficient de dilatation thermique ;
- Sa stabilité chimique, qui limite les risques de migration dans l'environnement ;

- Sa résistance à la corrosion ;
- Son aptitude à la liaison avec d'autres métaux et sa capacité à recevoir des traitements de durcissement ;
- Son coefficient élevé à transmission thermique et de conductivité électrique ;

II.7. Structure des dépôts Electrolytique

La géométrie d'un cristal électro déposé résulte d'une anisotropie de croissance issue soit d'une différence de vitesse de croissance selon le type de plans cristallographiques, soit d'un blocage de certaines directions par des éléments adsorbés (inhibiteurs) autres que les ions métalliques qui constituent le dépôt. Dans ce cas, on parle alors d'inhibition de croissance [15]. L'action des inhibiteurs, qu'ils soient organiques (gélatine, thio-urées...) ou non (SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ ...), peut être multiple. S'ils sont réduits simultanément au dépôt, ils diminuent la densité de courant utilisée pour la réduction des ions métalliques. Ils peuvent aussi modifier la structure de la double couche de Helmholtz et les cinétiques des réactions électrochimiques apportant ainsi un changement dans le processus électrochimique de réduction. Ils peuvent également changer les fréquences de germination si la diffusion superficielle est altérée ou si les énergies superficielles varient. Certains additifs sont à l'origine de phénomènes de codéposition qui modifient la structure du revêtement [30].

Dans le cas du nickelage, il existe plusieurs types de structure dont la formation dépend des paramètres d'électrolyse (bains, additifs, pH, densité de courant...). Les dépôts réalisés en bain de Watts sont généralement une structure colonnaire. Une diminution de la température de l'électrolyte provoque une diminution de la taille de grain et le nickel devient fibreux. Les effets sont identiques lorsque l'on augmente le pH (3 à 5) ou la densité de courant (5 à 20 A/dm²). Les dépôts issus de bain au fluor boraté ont une structure semblable à celle obtenue avec des bains de Watts. Les électrolytes au sulfamate ou au chlorure produisent des dépôts fibreux dont la taille de grain est inférieure à celle des dépôts réalisés avec un bain de Watts [31].

La structure habituellement colonnaire des dépôts semi-brillants peut laisser place à une structure lamellaire lorsque l'on augmente la vitesse d'agitation [32].

Nickel galvanoplastie est une importante commercialement et polyvalente surface de finition processus. Son importance commerciale peut en juger par la quantité de nickel sous forme de métal et les sels consommés chaque année pour la galvanoplastie,

maintenant à peu près 100.000 tonnes à travers le monde, ainsi que de sa polyvalence ses nombreuses applications actuelles [33]. Les applications de nickel galvanoplastie se répartissent en trois catégories principales: décoratif, fonctionnelle, et de la galvanoplastie.

Les nombreuses applications actuelles de galvanoplastie de nickel sont le résultat de l'évolution et des améliorations qui ont été fait presque depuis le jour où le processus a été découvert. Ce est évidente dans la rétrospective qui suit sur le développement des solutions d'électrodéposition de nickel aussi bien que dans la suite sections qui traitent avec les bases, la galvanoplastie décorative, applications fonctionnelles et les propriétés de dépôt, la galvanoplastie du nickel, matériaux d'anode de nickel, contrôle de la qualité, et prévention de la pollution.

II.8. Les propriétés des dépôts du Nickel

Les principaux constituants d'une solution de Watts affectent directement les propriétés d'électrodéposition du nickel. L'utilisation du Sulfate de Nickel améliore la conductivité et la distribution du métal et limite la densité de courant imposée.

A l'instar des sulfates, le Chlorure de nickel favorise la dissolution de l'anode, augmente aussi la conductivité et assure l'uniformité de l'épaisseur et la bonne distribution de la couche déposée. En outre les chlorures accroissent la contrainte interne des dépôts, et ils ont tendance à réguler la taille des grains et de réduire au minimum la formation de nodules. L'acide borique est ajouté comme tampon du pH, et affecte aussi les dépôts par l'apparition de fissurés à faible concentration.

Les agents mouillants anionique ou agents tensioactifs, abaissent la tension superficielle du bain et empêchent l'incorporation les bulles d'air et l'hydrogène qui provoquent des piqûres, agissant ainsi sur la qualité anticorrosive des dépôts. Les conditions de fonctionnement, telles que le pH, la température, la densité de courant et la teneur en chlorures, affectent les propriétés des dépôts obtenus à partir des bains de Watts [34]. Cependant il a été remarqué qu'à des pH supérieur à 5, la dureté, la résistance à la traction, augmentent, tandis que l'allongement à la rupture diminue (Figure II. 3.). À des faibles valeurs de la densité de courant, la dureté augmente rapidement (Figure II.4) :

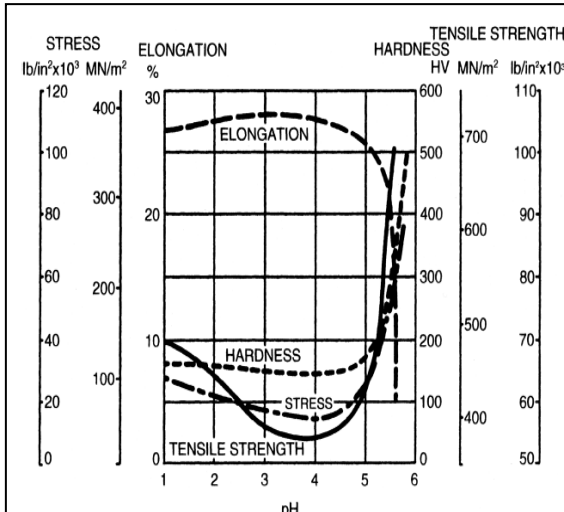


Figure II.3: Influence du pH sur les propriétés mécaniques, bain de Watts à 55°C, et 5A/dm².

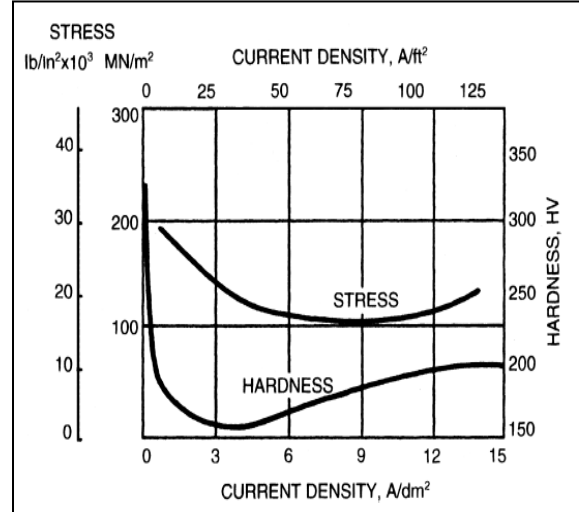


Figure II.4 : Influence de la densité du courant sur les propriétés mécaniques, bain de Watts à 55°C, et pH 3.

L'augmentation de la température du bain au delà de 55°C, entraîne un affaiblissement des propriétés mécanique telles que la dureté et la résistance à la traction, tandis que le les valeurs de l'allongement à la rupture est au maximum à cette température (Figure II.5) :

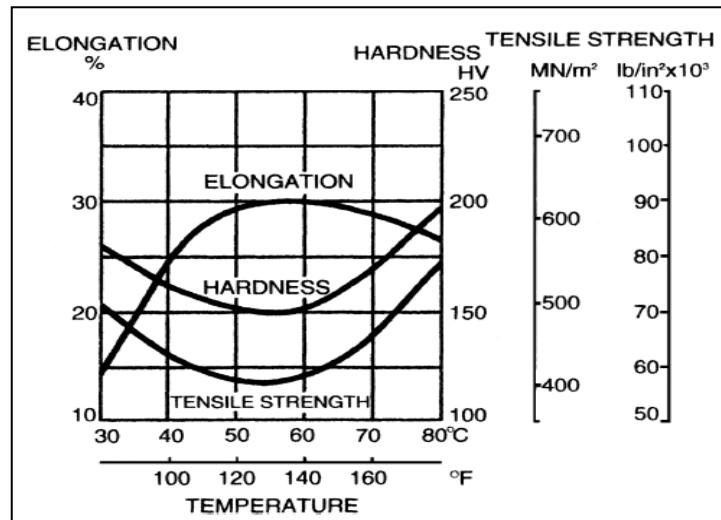


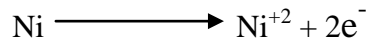
Figure II.5: Influence de la Température sur les propriétés mécaniques, bain de Watts à pH 3, et 5A/dm².

Cela explique l'importance du contrôle rigoureux des principaux constituants et les conditions d'élaboration des dépôts de Nickel par voie électrolytique [34].

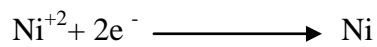
II.9. Le processus d'électrodéposition sur les électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni^{+2} puisqu'ils sont entièrement dissociés [35]. Anode et cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constance de l'électrolyte:

Dissolution de nickel à l'anode :



Dépôt de nickel à la cathode :



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

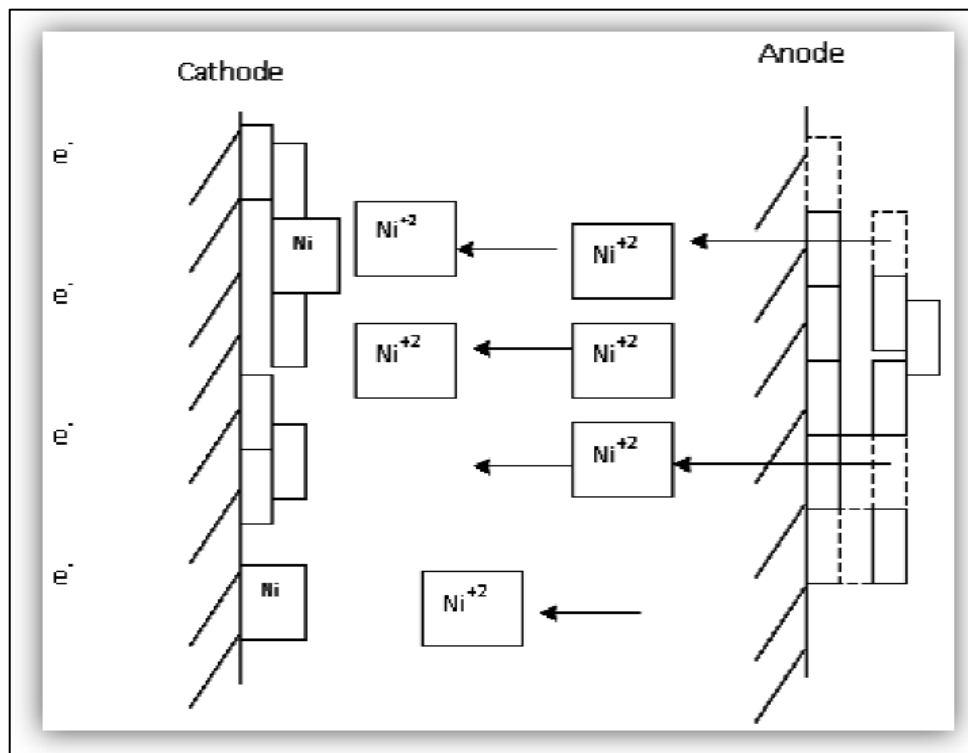


Figure II.6: Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel) [20].

III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous exposerons notre procédure expérimentale de dépôts des revêtements de nickel renforcés par des particules solides de TiO_2 , par voie électrochimique à différents pH (2, 3, et 4). Aussi nous représenterons les différentes techniques de caractérisation, pour l'étude du comportement à la corrosion, la structure cristallographique et la morphologie générale de ces revêtements.

III.2. Matériaux et techniques expérimentaux

III.2.1 Matériaux utilisés

III.2.1.1. Le substrat utilisé

Nous avons utilisé substrat en acier type A60 de forme rectangulaire, de dimension (15x 4.5 x6) mm de masse volumique = 7.8 Kg/dm^3 , acier à usage courant en mécanique générale. Non traité, il offre une bonne résistance mécanique utilisé comme pièces soumises à de fortes pressions de surface, pignons, clavettes, axes, bagues... etc.

-Désignation Européenne : Fe590-2 + E335 ou 1.0060

-Désignation Allemande : St60-2

-Désignation Française : A60-2 ou A60

Sa composition chimique est représentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1 composition chimique du substrat.

Eléments	%maxi
P Phosphore	0.055
S Soufre	0.055
N Azote	0.014
Fe Fer	Le reste

Les caractéristiques mécaniques du substrat sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2 caractéristiques mécaniques du substrat.

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

III.2.1.2. La composition et préparation des bains

Dans notre travail on a préparé des bains mixtes à base de sulfate et de Chlorure de Nickel, en absence et en présence de particules solides en TiO₂, en utilisant deux différents tampons, en l'occurrence, l'acide borique bains de watts et les citrates tri sodique, à différents pH 2, 3 et 4. Les bains de Nickel on été préparés dans un bécher de 200mL et laissés en agitation continue pendant 48 heures.

Pour la préparation des bains on à utilisé :

- L'eau distillée ;
- Sulfate de Nickel (NiSO₄.6H₂O), BIOCHEM ;
- Chlorure de Nickel (NiCl₂.6H₂O), BIOCHEM ;
- Acide Borique (H₃BO₃), BIOCHEM ;
- Citrate Tri sodique (Na₃C₆H₅O₇), BDH PROLAB ;
- Chlorure de Sodium (NaCl), BIOCHEM ;
- Chlorure d'Ammoniaque (NH₄Cl), BIOCHEM ;
- Dioxyde de Titane (TiO₂), BIOCHEM CHIMOPHARMA ;
- Hydroxyde de sodium [NaOH], BIOCHEM;
- Acide Chlorhydrique [HCl], BIOCHEM ;

Toutes les compositions des différents bains sont résumées dans les tableaux ci-dessous :

Tableau III.3: Bain “B0”

Composition	Concentration (g/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	170
NiCl ₂ .6H ₂ O	40
H ₃ BO ₃	30
Na Cl	6
NH ₄ Cl	15

Tableau III.4: Bain “B1”

Composition	Concentration (g/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	170
NiCl ₂ .6H ₂ O	40
H ₃ BO ₃	30
Na Cl	6
NH ₄ Cl	15
TiO ₂	10

Tableau III.5: Bain “C0”:

Composition	Concentration (g/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	170
NiCl ₂ .6H ₂ O	40
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	30
Na Cl	6
NH ₄ Cl	15

Tableau III.6 : Bain "C1":

Composition	Concentration (g/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	170
NiCl ₂ .6H ₂ O	40
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	30
Na Cl	6
NH ₄ Cl	15
TiO ₂	10

On aura donc on aura :

Tableau III.7 : Nomenclature des dépôts réalisés

Bain	pH du Bain
B0pH2	2
B1pH2	2
C0pH2	2
C1pH2	2
B0pH3	3
B1pH3	3
C0pH3	3
C1pH3	3
B0pH4	4
B1pH4	4
C0pH4	4
C1pH4	4

III.2.2. techniques expérimentales

III.2.2.1. Préparation de la surface du substrat

La préparation des surfaces des pièces à revêtir est une étape primordiale car elle joue un rôle important dans l'amélioration de la qualité du revêtement (adhérence, recouvrement et uniformité).

III.2.2.1. 2. Polissage mécanique

Le polissage mécanique des substrats a été réalisé par un papier abrasif. Une polisseuse rotative, Menue d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée (P120, P240, P400, P600, P800, P1200).



Figure III.1 : Photo de polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.

III.2.2.1.3. Dégraissage électrolytique

Dans une cellule électrochimique, l'électrode à nettoyer (le substrat d'acier) est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate sodium (Na_2CO_3), pendant 3 minutes, qui joue le rôle de tensioactif, qui abaisse la tension inter faciale de la pièce, assure son mouillage et facilite le découlement des salissures, la composition de la solution de dégraissage électrolytique et comme suit :

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



Figure III.2 : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.

III.2.2.1.4. Décapage chimique

Le décapage chimique des substrats a été réalisé dans l'acide chlorhydrique à 10% (en volume), les substrats d'acier ont été totalement immergées dans la solution d'acide pendant 3 minutes, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon.

III.2.2.1.5. Rinçage

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

III.2.2.2. Dispositif expérimental

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, du nickel sur la surface du substrat en acier, on utilisant une cellule d'électrolyse (bécher), d'environ 300 ml de volume qui contient trois électrodes à savoir deux anode en plaque de Nickel pur et la cathode (le substrat) reliées à une source de courant (générateur de courant continu).

- Générateur de courant continu.....Model INSTEK GPS 18500.
- pH – mètre.....HANNA instruments HI2210.
- Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté.....VELP SCIEN.

- Balance électronique.....Nhita MODEL 5034/200;
200g/0.1mg.

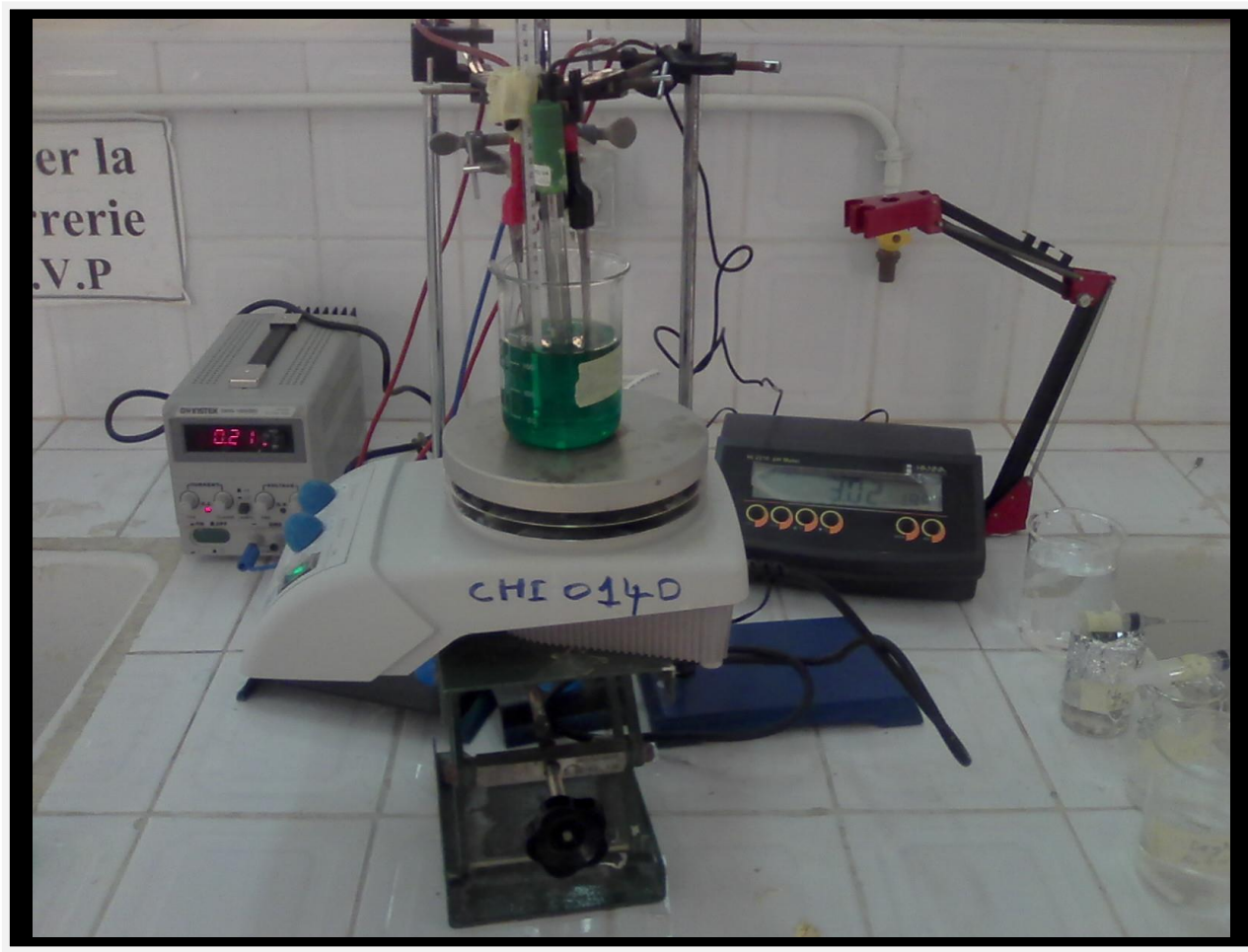


Figure III.3 : Schéma du montage d'électrodeposition.

III.2.2.3. Plaques de Nickel

Dans toute la procédure d'élaboration des dépôts de nickel on a utilisé comme anode, deux plaques de nickel à 99,7% de géométrie rectangulaire, installées d'une part et d'autre de la cathode pour assurer une bonne distribution du courant imposé.

III. 2.2.4. Réalisation des dépôts et conditions opératoires

Les paramètres expérimentaux de réalisation des dépôts sont résumés au tableau III.8 ci-dessous :

Tableau III.8 : les dépôts élaborés à différents pH.

Dépôts	pH	Densité du courant en (A/dm ²)	Température En (C°)	Temps de déposition En (min)
B0pH2	2	6	50	30
B1 pH2				
C0 pH2				
C1 pH2				
B0 pH3	3	6	50	30
B1 pH3				
C0 pH3				
C1 pH3				
B0pH4	4	6	50	30
B1 pH4				
C0 pH4				
C1 pH4				

III.2.2.5. Méthodes d'investigation et de caractérisation des dépôts

Une fois les dépôts ont été réalisés, on passe à la caractérisation de la qualité des revêtements obtenus, ces investigations sont basées sur des caractéristique fonctionnels et structurelles:

- Calcul d'épaisseur ;
- Morphologie par microscopie optique ;
- Diffraction en Rayons X ;

- Micro dureté Vicker (Hv);
- Test de corrosion par la méthode de la masse perdue ;

III.2.2.5.1. Mesure de l'épaisseur

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

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

D'où :

E : épaisseur du dépôt en (cm).

ρ : masse volumique de dépôt (pour le nickel = 8,9 g/cm³).

S : la surface du substrat en (cm²).

m dépôt : $\Delta m = m_f - m_i$ en (g).

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

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

III.2.2.6.2. Analyse par Microscopie optique (MO)

L'utilisation du microscope optique nous a permis d'observer la microstructure des dépôts élaborés à différents pH, cela peut nous donner une idée sur la qualité du revêtement en Ni pur et en renforcé par le dioxyde de Titane (TiO₂).

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



Figure III.4 : Microscope Optique.

III.2.2.5.3. La diffraction par Rayons X(DRX)

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

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUKER AXS modèle D8 Advance équipé d'une anticathode en Cuivre ($\lambda(\text{CuK}\alpha_1)=0,15406$ nm), utilisé en mode symétrique (θ - 2θ ou Bragg-Brentano). La plage 2θ balayée lors des analyses s'étale de 10 à 90°.



Figure III.5: Appareil de diffraction par rayon X.

III.2.2.5.4. Teste de corrosion par la méthode de la masse perdue

Cette méthode de caractérisation consiste à plonger dans chaque bécher contenant une solution de chlorure de sodium à 3.5 ‰, un dépôt pendant une durée prolongée de plusieurs semaines, à la température ambiante. La partie nue de chaque échantillon est enrobée d'une couche de vernis, pour éviter d'être attaquée par le milieu corrosif.

Les éprouvettes ont été initialement pesées avant immersion, après la période d'immersion, les éprouvettes ont été retirées chaque semaine, nettoyées à l'aide d'une brosse en nylon, pour enlever les produits de corrosion, finalement, les échantillons ont été rincés dans de l'eau distillée, séchées et ensuite pesées, afin de calculer la valeur de la masse perdue et déterminer la vitesse de corrosion pour chaque dépôt.

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

$$\text{Taux corr} = \frac{\Delta m \cdot 10}{\rho S} \times \frac{365}{t}$$

ρ : masse volumique de dépôt (pour le nickel = 8,9 g/cm³).

S : la surface du substrat en (cm²).

m dépôt : $\Delta m = m_f - m_i$ en (g).

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

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

t : temps d'immersion, en (jour).

III.2.2.5.5. Le rendement du courant cathodique de l'électrodéposition

Afin d'évaluer la performance du processus de l'électrodéposition du nickel (taux de déposition), nous avons procédé au calcul du rendement cathodique, considéré comme un paramètre important du point de vue énergétique,

Le rendement du courant cathodique par définition est le ratio de la masse réelle d'une substance libérée dans un électrolyte par le passage du courant à la masse théorique libérée conformément à la loi de Faraday. Ce paramètre peut être utilisé pour mesurer l'épaisseur par électrodéposition sur les matériaux dans l'électrolyse.

Le rendement du courant est également, connu sous l'efficacité Faradique.

Le calcul se fait selon la formule:

$$\eta = \frac{m \text{ dép}}{m \text{ théo}} \times 100$$

D'où : $m \text{ dép}$ est la masse du dépôt égal $m_f - m_i$ en (g);

$m \text{ théo}$, c'est la masse théorique calculée par la loi de Faraday, en (g).

III.2.2.5.6. Test de micro dureté (Vickers)

Les dépôts élaborés sont passés à l'épreuve de la microdureté Vickers afin de déterminer leur propriété mécanique, donnant ainsi une idée sur la qualité des revêtements métalliques du nickel avec et sans renfort en particules solides de TiO₂, les essais ont été effectués sur un appareil de type Wolpert Wilson Instruments Micro-vickers Hardness tester digital auto turret, Model : 402MVD, au niveau laboratoire de physique de l'Université Mohamed Khider, Biskra (UMKB),

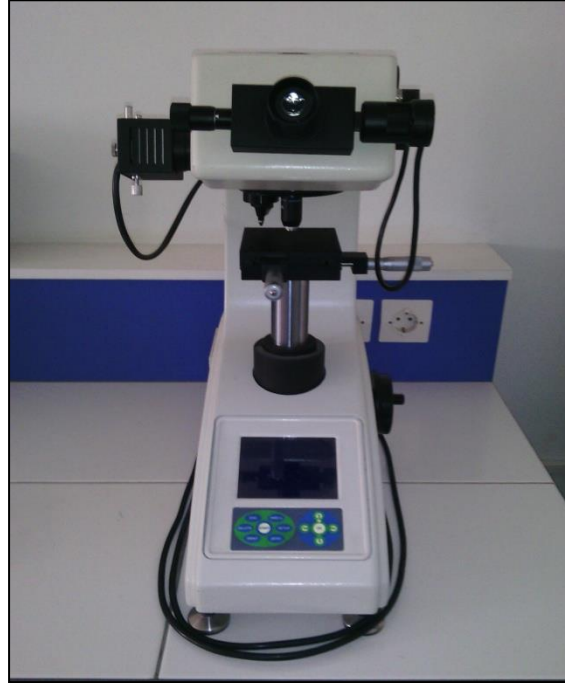


Figure III.6: Appareil de mesure de la micro dureté.

IV.1. La microscopie optique

Les images MO réalisées sur les dépôts présentés au chapitre précédent, montrent des changements morpho-structuraux des dépôts, d'un coté en présence et en absence des particules de renfort en TiO_2 et aussi du fait de l'utilisation des citrates et de l'acide borique comme tampon d'un autre coté, ce qui révèle que chaque composant du bain influence d'une certaine manière le processus de cristallisation.

La présence des particules solides dispersant dans le bain de nickel a conduit à la formation d'une structure nodulaire avec des tailles de grains, plus grosses et une discontinuité irrégulière, en comparaison avec les dépôts de nickel non renforcés, cependant, et particulièrement on observe une structure lisse et compact pour les dépôts réalisés dans un bain de Watts à $\text{pH}=2$.

Quoique, l'utilisation des citrates provoque la formation d'agglomérats et de surfaces irrégulières.

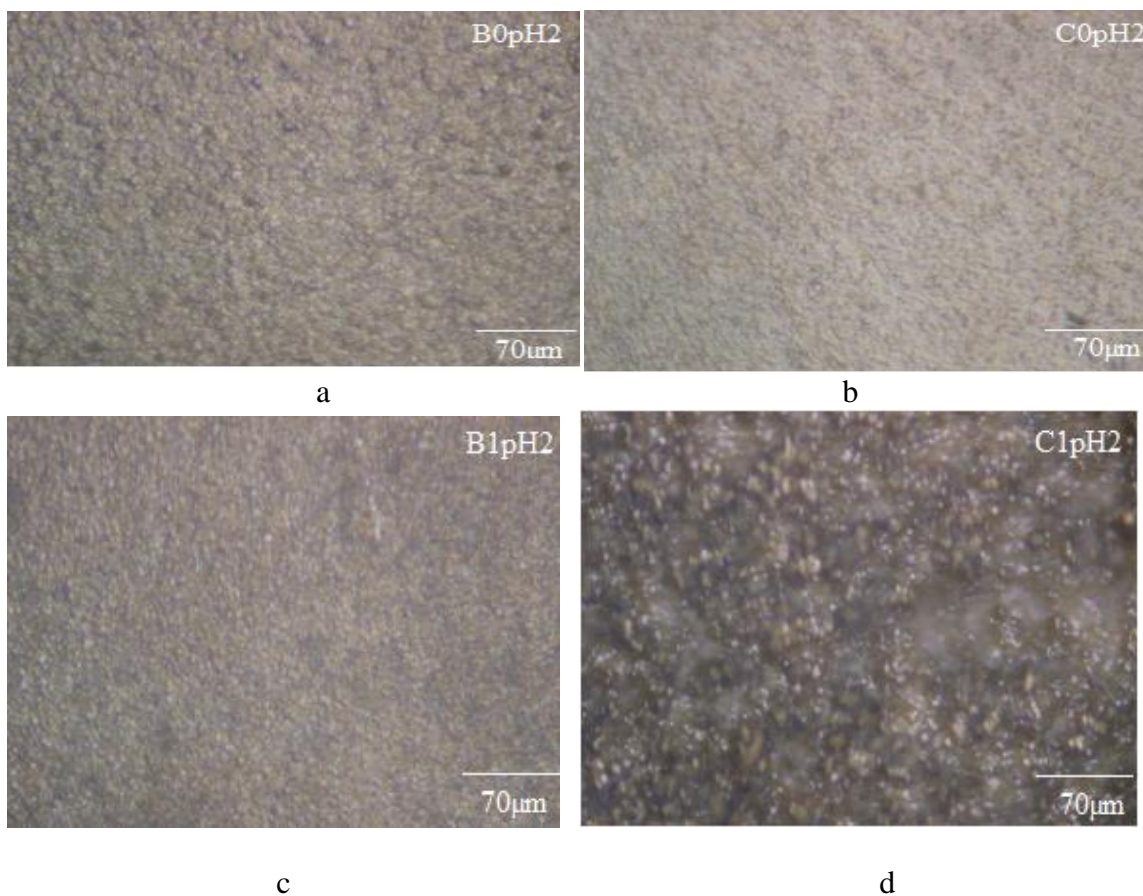


Fig. (IV.1): photos microscopie optique des dépôts à $\text{pH}=2$.

Les images MO réalisées pour les dépôts en présence des particules de TiO_2 ont mis en évidence, à côté des changements morphologiques considérables de la texture et de la taille des grains qui s'englobe sous forme d'agglomération, ces images permettent aussi de confirmer l'inclusion des particules de TiO_2 sous la forme de petites taches blanches, distribuées dans tout le dépôt d'une façon assez uniforme.

On constate aussi l'effet du dégagement de l'hydrogène sur la cathode qui est considérablement présent sous forme de nodules clairement représenté dans les figures IV.2 (a), (b).

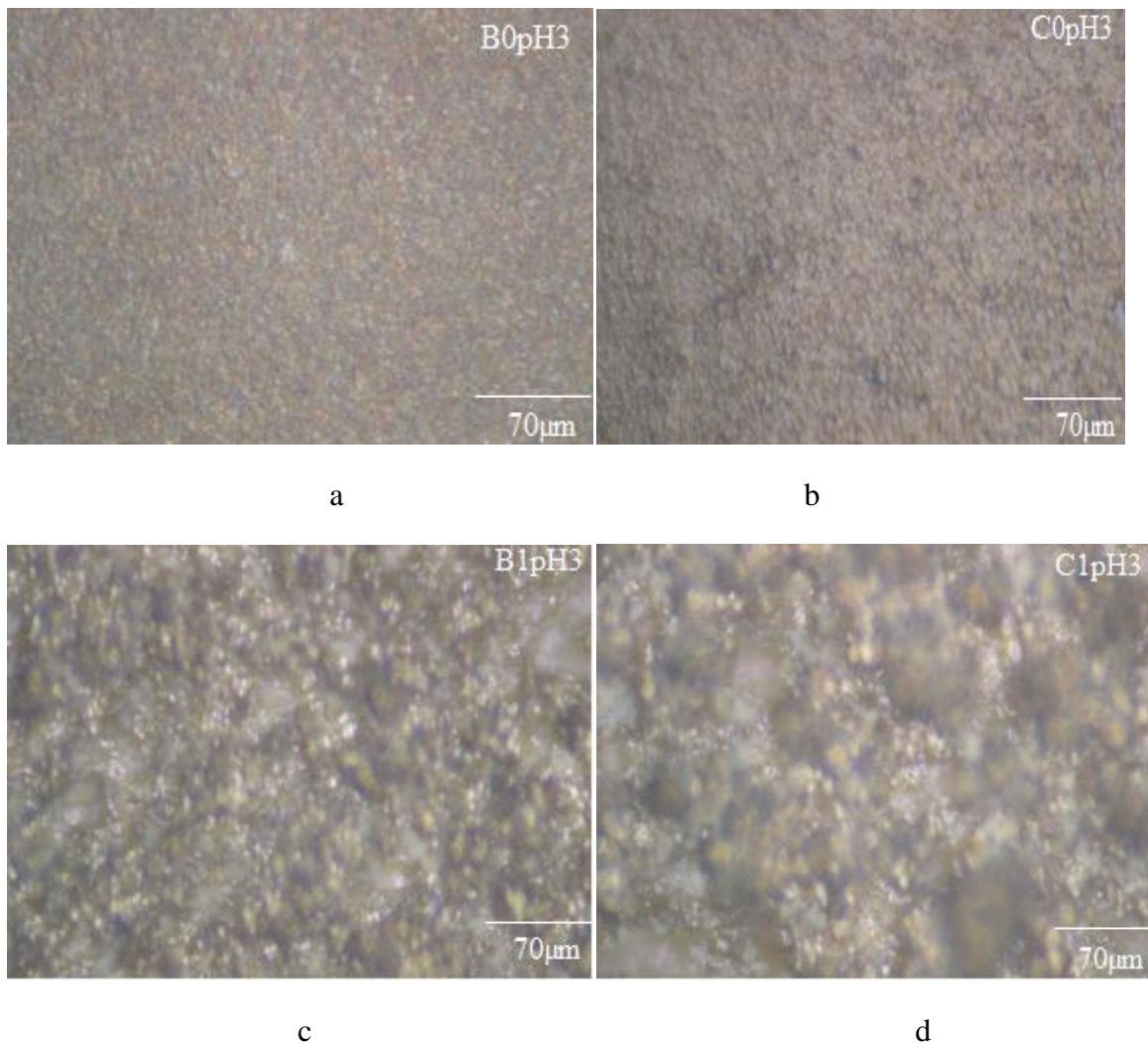


Figure (IV.2):photos microscopie optique de dépôts à pH=3.

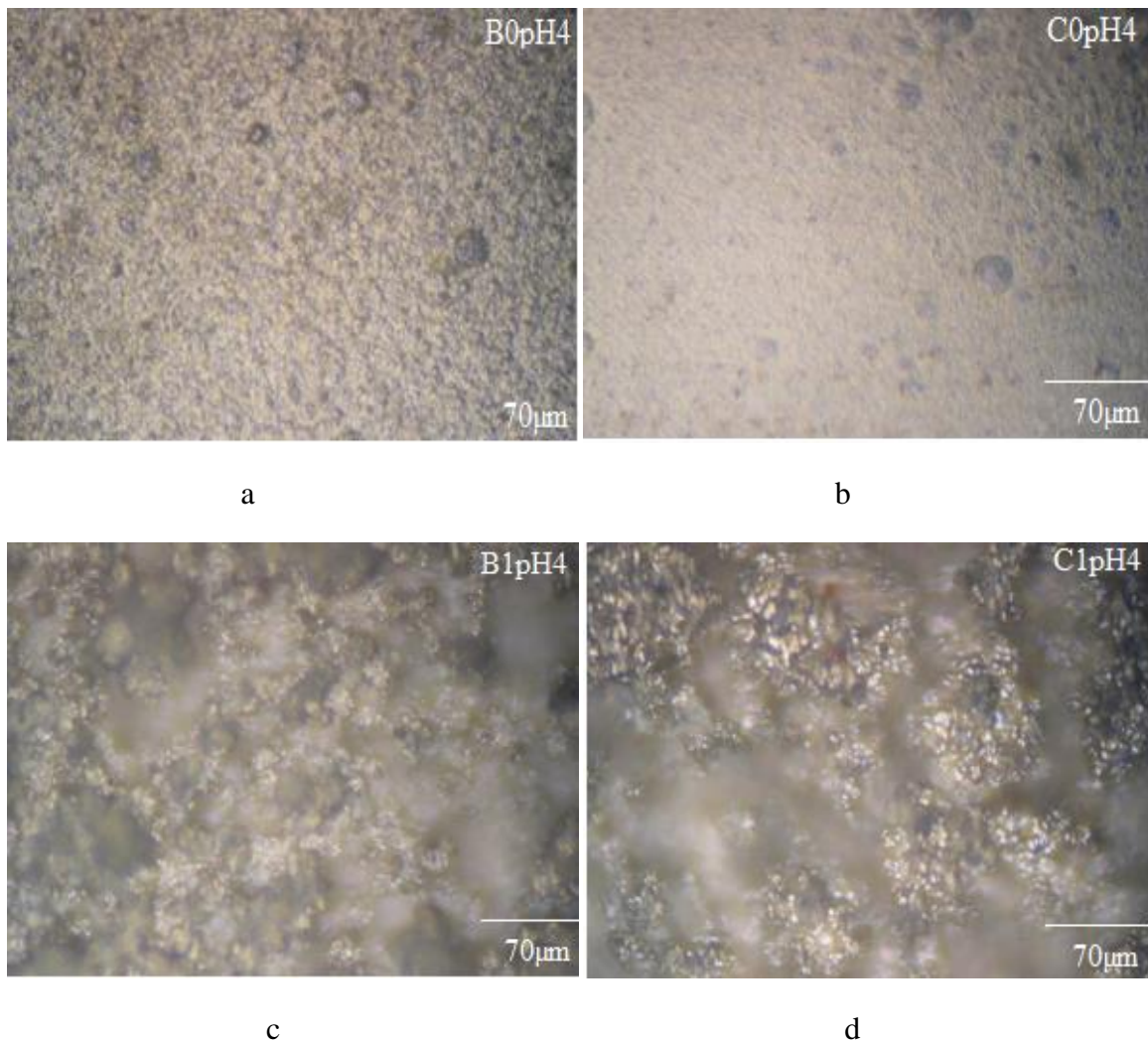


Figure (IV.3):photos microscopie optique de dépôts à pH=4.

IV.2. Test de corrosion

L'utilisation de la formule de la masse perdue (chapitre III), engendre un taux de corrosion donné en mm/an.

Le test de corrosion par immersion dans une solution de NaCl à 3,5% pendant une durée de 35 jours, à la température ambiante, a mis en épreuve la qualité des dépôts élaborés à différents pH. L'observation visuelle des dépôts, après immersion, a montré que les revêtements du nickel ont subi une attaque par une corrosion par piqure (pitting) qui est le type le plus dangereux, cet attaque est justifié par le fait qu'on dépose un matériau plus noble sur un substrat moins noble, dans notre cas, Ni/Fe.

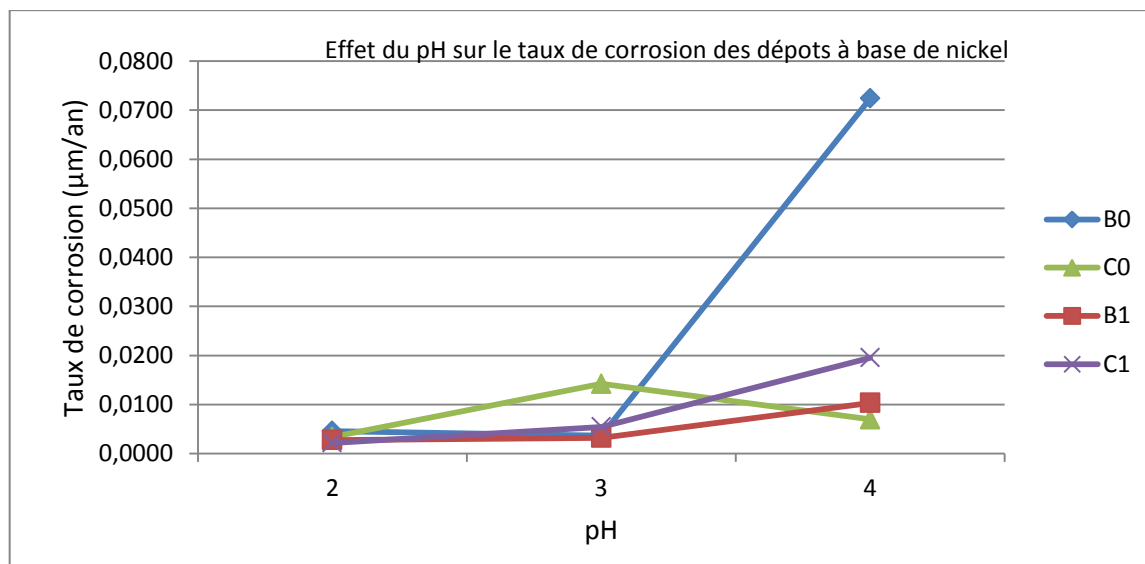


Figure (IV.4) : effet du pH sur le taux de corrosion des différents dépôts à base de nickel.

La représentation graphique (figure IV.4) montre une forte résistance à la corrosion pour les dépôts élaborés à une pH=2 et plus particulièrement pour les dépôts renforcés obtenus avec les citrates (C1pH2), il aussi remarquablement signalé que le dépôt B0pH4 présente une valeur exceptionnelle d'un taux de corrosion avoisinant 0,07 mm/an, cela est éventuellement due à un vice de préparation de surface ou d'une défaillance lors de l'électrodéposition.

Tous les autres dépôts décèlent, une excellente qualité de revêtement traduit par un taux de corrosion qui avoisine les 0,02µm/an [36].

Tableaux IV.1 : Taux de corrosion des différents dépôts à base de Nickel.

Dépôt	pH	mi(g)	mf (g)	Δm (g)	S (cm ²)	Taux de corrosion (mm/an)
B0	2	6,051	6,0496	0,0014	3,57	0,0046
	3	6,6687	6,6676	0,0011	3,555	0,0036
	4	7,09	7,0662	0,0238	3,852	0,07
B1	2	5,9724	5,9715	0,0009	3,8163	0,0028
	3	6,7014	6,7005	0,0009	3,266	0,0032
	4	9,1904	9,1862	0,0042	4,77	0,0120
C0	2	5,6095	5,6084	0,0011	3,82	0,0034
	3	5,4765	5,4725	0,004	3,299	0,0142
	4	5,7794	5,7766	0,0028	4,72	0,0081
C1	2	4,9805	4,9798	0,0007	3,76	0,0022
	3	4,894	4,8923	0,0017	3,67	0,0046
	4	9,1282	9,1203	0,0079	4,74	0,0042

IV.3. Calcul du rendement du courant cathodique des dépôts

Les dépôts C0pH3, C1pH3, B0pH4, B1pH4, B0pH2 et B1pH2, reflètent des valeurs du rendement de courant cathodique, avoisinant 98% en concordance avec la théorie, non obstat des valeurs inférieurs ont été enregistrées, pour les dépôts C0pH4, B0pH3, cela est due apparemment à la participation d'autres réactions provoquant un fort dégagement d'hydrogène sur la cathode [37], illustré dans la figure de la MO, du dépôt C0pH4.

L'augmentation du pH peut provoquer la formation d'espèces insolubles, qui peuvent bloquer la surface de l'électrode et empêché le processus de la croissance sur le substrat, en outre, l'hydrogène peut s'infiltrer dans le film en fragilisant le dépôt.

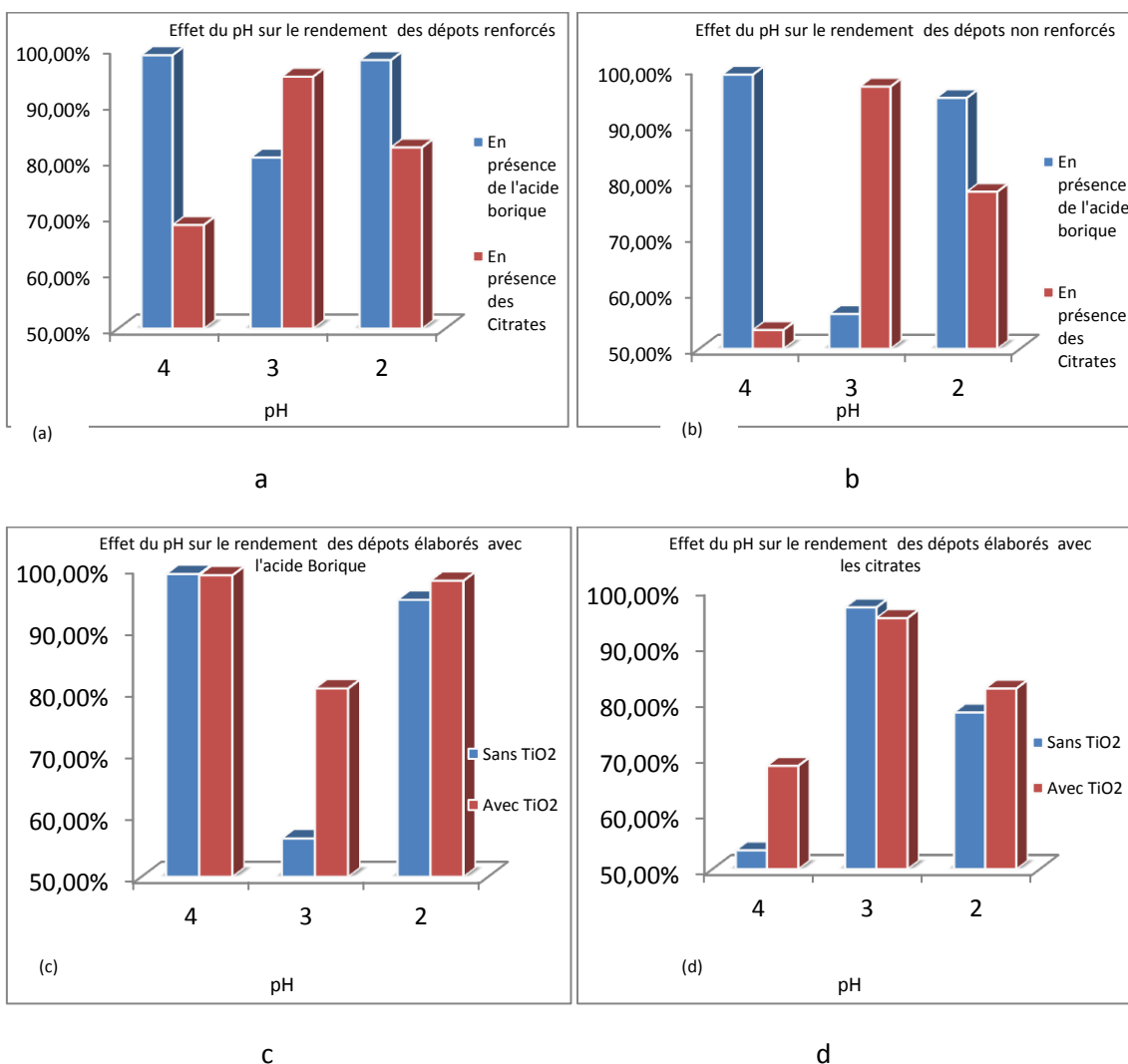


Figure (IV.5) : effet du pH sur le rendement du courant cathodique.

IV.4. Calcul de l'épaisseur des dépôts

En se basant sur les graphes représentés dans la figure (IV.6), les dépôts élaborés à partir des bains de citrates montrent des épaisseurs importantes à pH =3, contrairement aux dépôts élaborés à partir des bains de Watts, d'où on enregistre des épaisseurs minimales à des valeurs de pH=3, par contre aux pH=2 et 4, les dépôts élaborés à partir des bains de Watts présentent des épaisseurs assez importants avoisinant 35µm en concordance avec la littérature [38].

Les graphes affirment aussi que l'ajout de particules solides de renfort en TiO₂ n'affecte pas significativement l'épaisseur.

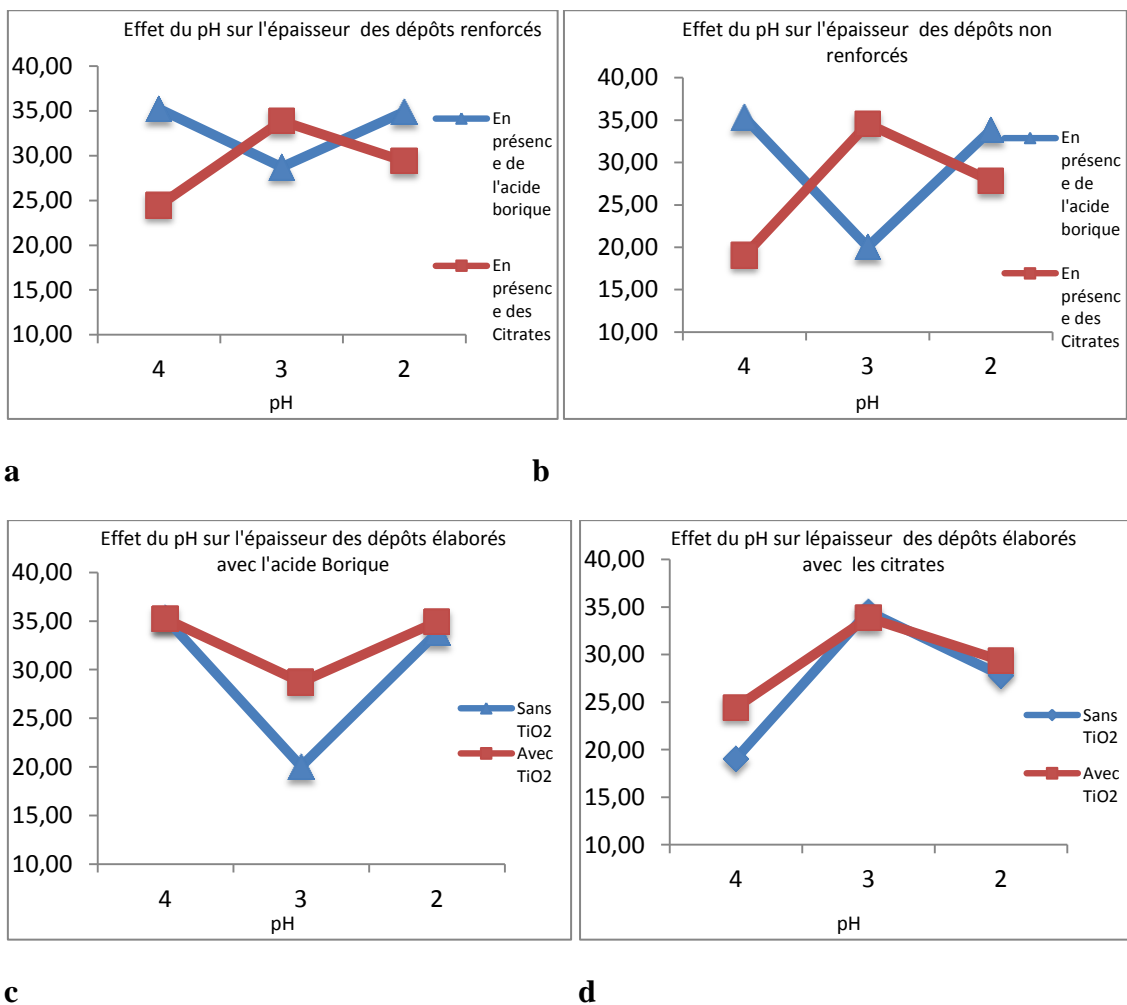


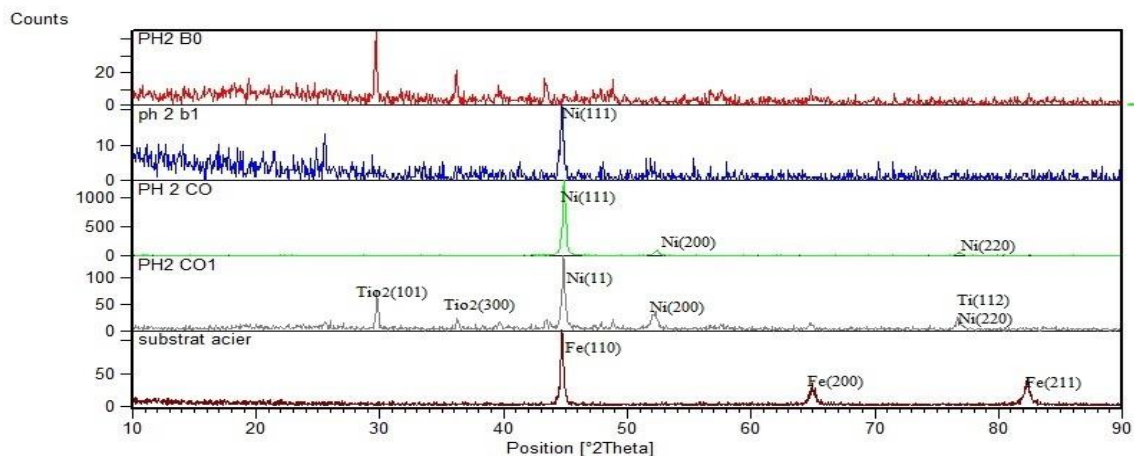
Figure (IV.6) : effet du pH sur la variation de l'épaisseur des dépôts du nickel.

IV.5. Analyse par Diffraction des rayons X

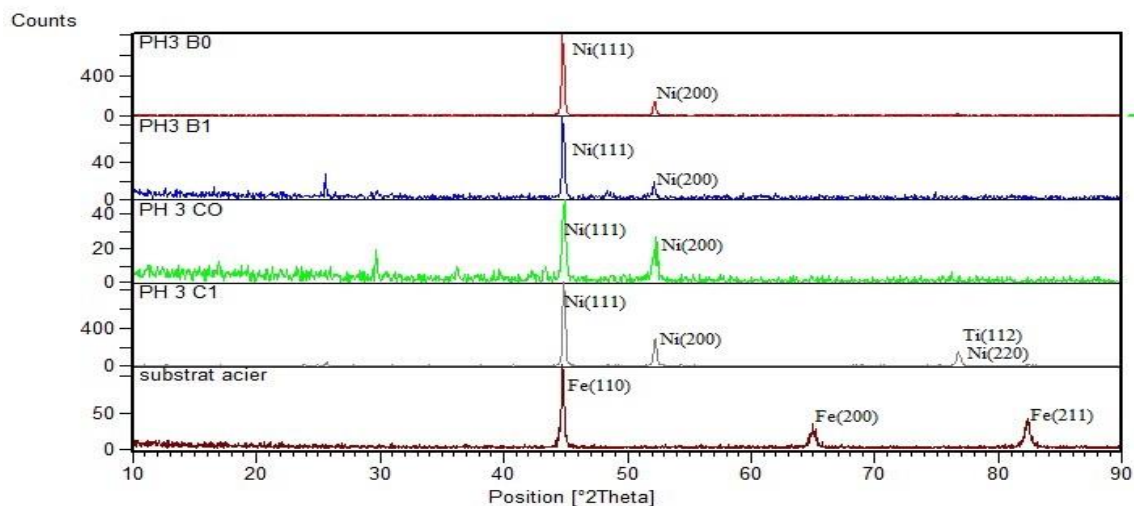
L'étude des spectres DRX des différents dépôts élaborés à différent pH fait ressortir ce qui suit : La disparition des pics caractéristiques du fer à $2\theta = 64,85^\circ$ et $82,44^\circ$, respectivement attribués aux orientations des plans (220) et (211). La déposition du nickel sur la surface du substrat est justifiée par l'apparition des pics caractéristique du nickel à $2\theta = 44,69^\circ$, $52,11^\circ$, $76,59^\circ$, respectivement relatifs aux orientations des plans (111), (200), (220), l'intensité du pic préférentiel afférent au plan (111) confirme la structure cubique à face centrée du nickel déposé.

Les spectres des dépôts élaborés à partir des bains de watts non renforcés (acide borique), ne montrent pas de pics relatifs au plan (220) du nickel et cela pour tout les pH, par contre tous les dépôts renforcés par les particules solides en TiO_2 élaborés à partir des bains de citrates affirment la présence de cette phase pour tous les pH. L'effet du pH est distinctement remarquable pour les dépôts B0, où l'intensité du pic du nickel (200) augmente avec l'augmentation du pH ; figure (IV.8 ;(a).) Cependant, pour les dépôts C0, l'intensité du pic de diffraction (200) augmente avec le pH, pendant que l'intensité du pic (111) diminue, l'orientation préférentielle des cristaux de Ni change à pH égale 4, du plan (111) vers le plan (200) ; figure (IV.8 ;(c)). Ces résultats sont en concordance avec les résultats de la littérature qui ont indiqué un changement de l'orientation préférentiel de la matrice métallique comme résultat des changements dans le mécanisme de la déposition du métal [39].

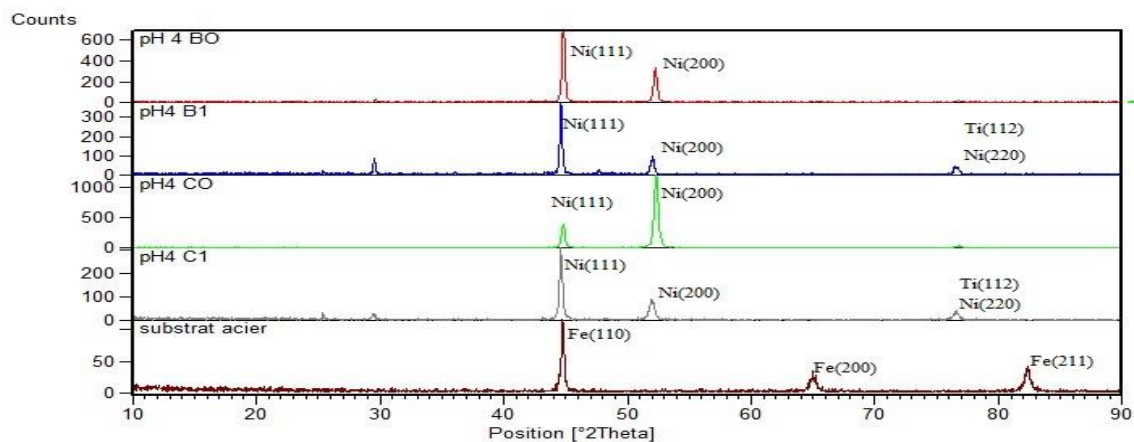
La présence de TiO_2 incorporé dans la matrice du nickel est sanctionné par l'émergence des faibles pics à $2\theta = 25,3^\circ$ et $29,7^\circ$, respectivement relatifs aux plans (101) et (300).



a

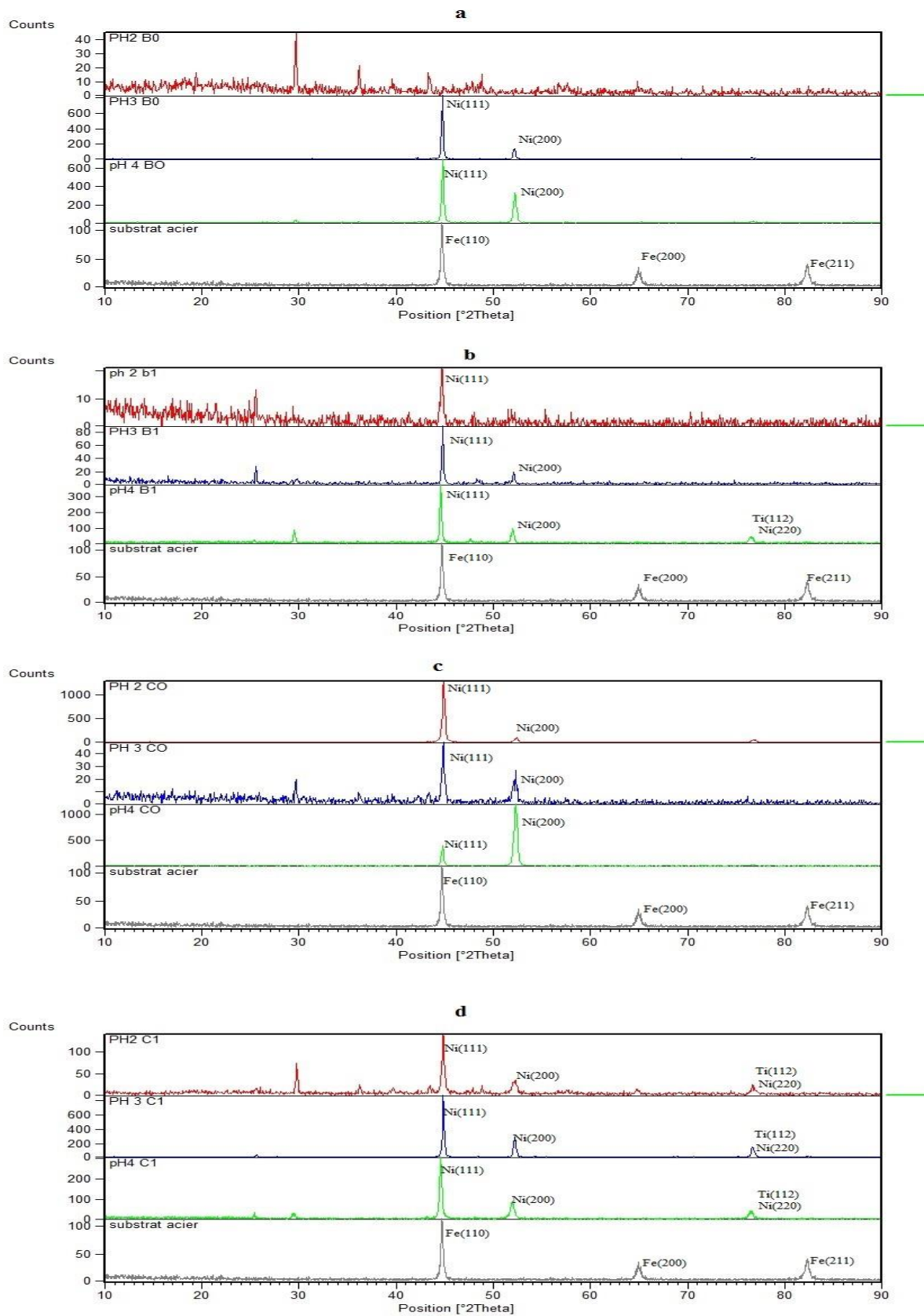


b



c

Figure (IV.7): Spectres de diffraction DRX des dépôts de Nickel obtenus à différentes pH.



Figure(IV.8) : Spectres de diffraction DRX des dépôts de Nickel à différentes des Bain.

IV.6. La microdureté

Les résultats obtenus à partir de l'étude des propriétés mécanique par microdureté Vickers pour quelques dépôts seulement, à cause des limitations d'ordrettechnique, révèleune forte amélioration des valeurs de la microdureté HV pour les dépôts élaborés dans des bains de citrates, allant jusqu'au double à pH=2, en relation avec l'observation par la microscopie optique.

On remarque également, l'augmentation des valeurs de l'épaisseur en fonction du pH pour tous les dépôts de nickel étudiés.

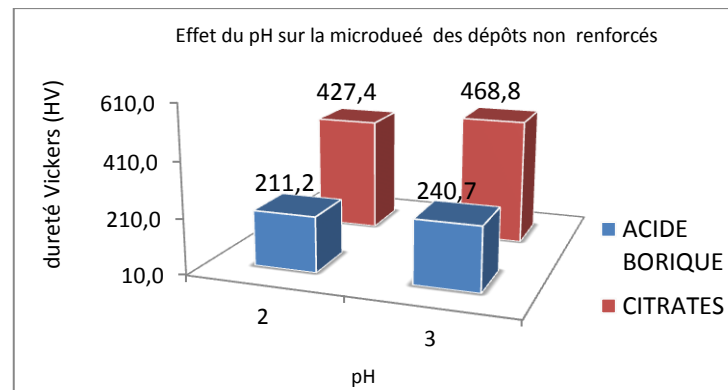


Figure IV.9 : représentation graphique de la microdureté HV en fonction du pH.

Conclusion générale

L'obtention de nouveau produit, ou la modification des propriétés spécifiques d'un matériau rendant son utilisation dans des environnements hostiles est le but majeur de la technique de revêtement métallique par voie électrolytique. L'élaboration des dépôts de nickel en présence des particules de renfort, à partir de différents bains à divers pH(2, 3 et 4) et leur caractérisation par plusieurs techniques était l'objectif de notre travail.

Nous nous sommes intéressés aussi à faire valoriser, par substitution, l'utilisation des citrates à la place de l'acide borique, qui influe négativement sur l'environnement. L'effet du pH sur les qualités structurelles et fonctionnelles des dépôts a été discuté, cela nous a conduits à ce qui suit :

- Nous avons commencé l'analyse des dépôts par la microscopie optique, l'observation a montré que l'incorporation des particules de renfort en oxyde de titane a complètement modifié la texture et la morphologie du nickel déposé, d'une surface fine, régulière et compacte à une surface discontinue et nodulaire, quoique à des valeurs de pH= 2, les tailles des grains du nickel demeurent ultrafines et distribués d'une façon homogène.
- Nous avons étudié par la suite, le comportement des dépôts envers la corrosion dans une solution de NaCl 3,5%, il a été montré que les dépôts élaborés à des valeurs de pH=2 ont enregistré une forte résistance à la corrosion, plus particulièrement pour les dépôts C1pH2, pour les autres dépôts, le taux de corrosion est classé très faible par rapport aux normes ASTM.
- Cependant sur le plan énergétique, l'interprétation des données recueillies lors du calcul du rendement du courant cathodique a révélé une concordance des résultats obtenus avec la littérature pour des valeurs avoisinant 97%, néanmoins, des valeurs nettement inférieures au normal, remarquées à pH=4, confirmant la participation de réactions secondaires dans le processus d'électrodéposition.
- Les épaisseurs des dépôts sont clairement affectées par la variation du pH et la composition du bain, avec des valeurs relativement admissibles.
- Nous avons par la suite évoqué la structure cristallographique des dépôts de nickel, les spectres de DRX confirment l'incorporation des particules solides de renfort en TiO₂ à des pics à des faibles intensités attribués aux orientations des

CONCLUSION GENERALE

plans (101) et (300), respectivement à $2\theta = 25,3^\circ$ et $29,8^\circ$, mais qui restent confondus à cause de l'intensité importante des pics préférentiels de diffraction du Nickel (111) à $2\theta=44,69$, confirmant la structure CFC du nickel déposé. Le pH contribue à la définition du mode de croissance et les orientations des plans cristallographiques susceptibles de ce produire.

- Enfin nous avons étudié les propriétés mécaniques de la microdureté en Vickers ont été fortement améliorées par l'utilisation des citrates et l'ajout des particules solides de TiO_2 , des valeurs atteignant, dans certains cas, le double.

Afin de mieux discerner ce travail on propose d'utiliser d'autres méthodes de caractérisation et d'investigation plus performantes, comme MEB, EDX, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Référence Bibliographiques

- [1] Y. Bade, «Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage», M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000.
- [2] Dini J.W., «Electrodeposition; the material science of coatings and substrate», CBS Publishers and distributors, Delhi, 1993.
- [3] Schlesinger M., «Fundamentals of Electrochemical Deposition», Wiley, New York, 1998.
- [4] Paunovic V., «Modern electroplating» (4th Edition), Wiley, New York, 2000.
- [5] Lowenhein F., «Guide to the selection and use of electroplated and related finishes», 1982, McGraw Hill, USA, p. 761-762.
- [6] Varghese C.D., «Electroplating and other surface treatment; A practical guide», McGraw Hill Publishing, New York, 1993.
- [7] R. Lévêque, «traitements et revêtements de surface des métaux », Dunod, Paris, 2007.
- [8] J. K. Dennis and T. E. Such, «Nickel and Chromium Plating», 3rd ed., Woodhead Publ., Cambridge, England, 1993.
- [9] Yan-mei Jiang, «Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », thèse de l'Université d'Orsay, 1992.
- [10] Salman Nourouzi, « Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive », thèse de l'Université de Limoges, 2004.
- [11] Schoop M.U., « Improvements in or connected with the coating of surface with metal, applicable also for soldering or uniting metals and other materials», U.K Patent office 5,712 A.D. 1910, and JTST, Vol. 10, No 1, Mars 2001.
- [12] P. Morisset, «Chromage dur et décoratif », Centre technique des industries mécaniques, p 976. 1988.
- [13] S.T. Aruna, V.K. William Grips, K.S. Rajam, J. Alloys Com. 468 (2009) 546.
- [14] I. Manna, P.P. Chatterjee, S.K. Pabi, Scr. Metall. Mater. 40 (1999) 409–415.
- [15] I. Manna, P.P. Chattopadhyay, B. Chatterjee, S.K. Pabi, J. Mater. Sc. 36 (2001) 1419–1424.
- [16] A. Galerie, «Traitements de surface en phase vapeur. Traité Mécanique et ingénierie des matériaux», Hermès Science Publications, 400 p. (2002).

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [17] A. Brenner, «Electrodeposition of Alloys Principles and Practice», Volume II, ISBN: 978- 1-4831-9807-1
- [18] Yuliy D. Gamburg, Giovanni Zangari, «Theory and Practice of Metal electrodeposition», Springer Science & Business Media, LLC 2011.
- [19] P PAUMELLE, «Optimisation des Epaisseurs de Dépôt Electrolytique par Simulation », Corrosion et Anticorrosion, Journées Techniques, Bordeaux, CETIM, 1997.
- [20] R. Weil, "Epitaxial Electrocrystallization under Inhibited Growth Conditions," in Proc. Symp. on Electrocrystallization, R. Weil, Ed., Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1981, p. 134.
- [21] « Manuel des traitements de surface à l'usage des bureaux d'études », CETIM, 1987.
- [22] L. Andropov, « Electrochimie Théorique », Moscou, 1965.
- [23] L. Lacourcelle, « Revêtements métalliques par voie électrolytique ».
- [24] P. Piessen, « Chromatisation », techniques de l'ingénieur 4-1989, pp M1555.
- [25] S. Glastone, « Electrochimie des Solutions », Félix Alcan, Paris, 1963.
- [26] D. Landot, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [27] F.a. Prince Trans. Am. «Electrochem». Soc. 54:315, (1928)
- [28]. Williams «Electrodeposited composite coatings», Transactions of The Institute of Metal Finishing. 42:182, (1964)
- [29] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh «Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit», Surface and Coatings Technology 201(1-2):371-383, (2006)
- [30] X.J. Sun, J.G. Li, Tribol. Lett.28 (2007), 223.
- [31]. G. A. DiBari, «Nickel Electroplating Applications and Trends», Plating Surf. Finish. 83 (10), 10 (1996);
- [32] R. H Rousselot, « Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes », DUNOD, 1959.
- [33] MFSA «Quality Metal Finishing Guide», Vol. 1 No. 6 "Electroless Nickel Plating.
- [34] P. Zentner, A. Brenner, and C. W. Jennings, "Plating", 39, 365, 1229 (1952).
- [35] Mr A. Mekkaoui « Elaboration et caractérisation des revêtements de Nickel déposés par voie Electrochimique », université Mohamed Khider Biskra 2013.
- [36] R.BABOAIN « corrosion tests and standards manual: applications and interpretation», 2nd edition ,ASTM international, 2005.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

[37] Amrit Panda, « electrode position of nickel–copper alloys and nickel-copper-alumina nanocomposites into deep recesses for membranes », 2003 .

[38] G.A. DiBari, « Nickel electroplating applications and Trends », *Plating Surf. Finish*, 83(10), 10, 1996.

[39] J. Fustes, A. Gomes, M.I. da Silva Pereira, « Electrodeposition of Zn–TiO₂ nanocomposite films—effect of bath composition », *Journal of Solid State Electrochemistry*, p. 1435, 12.2008.

Résumé

Ce travail se penche particulièrement sur l'élaboration et la caractérisation des revêtements de nickel renforcés en TiO_2 . L'électrodéposition a été réalisée à partir des bains de Watts et des citrates, à différents pH 2, 3 et 4, à une température de $50^\circ C$ pour une durée de 30 min. La structure et la morphologie des revêtements de nickel ont été étudiées par les techniques MO et XRD.

La micro dureté et les propriétés anticorrosives des dépôts ont été étudiées au moyen de microdureté Vickers et la méthode de la masse perdue par l'immersion dans une solution de NaCl 3,5% pendant 5 semaines. Le rendement du courant cathodique des dépôts et le calcul de l'épaisseur des dépôts ont été aussi abordés. L'influence du pH se caractérise dans la morphologie et la structure cristallographique des dépôts, avec une bonne protection contre la corrosion.

Mots-clés : Corrosion, Nickel-Oxyde titane, électrodéposition, masse perdue, effet pH.

Abstract

This work focuses on the development and characterization of coatings of nickel reinforced by TiO_2 . The electrodeposition was carried out from two kinds of Baths; Watts and citrates, at different pH 2, 3 and 4, at a temperature of $50^\circ C$ and 30 min deposition time. The structure and the morphology of the coatings of nickel have been studied by the Techniques MO and XRD.

The micro hardness and anti-corrosion properties of the deposits were studied by NaCl 3.5% during 5 weeks. The cathodic current efficiency and the thickness of deposits were calculated and discussed. The influence of the pH is characterized in the morphology and the crystallographic structure of deposits, with a good protection against corrosion.

Key words: Corrosion, Nickel-Titanium Oxide, electrodeposition, weight loss, effect of pH.

ملخص

هذا العمل يركز بشكل خاص على تطوير و دراسة طلاء النيكل المعزز بـ TiO_2 . وقد أجريت التجربة من خلال حمام واتس وسترات. عند درجات حموضة مختلفة 2، 3 و 4، عند درجة حرارة $50^\circ C$ و مدة زمنية تقدر بـ 30د، تمت دراسة بنية وتشكيل الطلاء الكهربائي بواسطة تقنيات الأشعة السينية و المجهر الضوئي . و بقياس مستوى الصلابة باستخدام الصلادة الدقيقة فيكرز وطريقة الكتلة المفقودة عن طريق الغمر في محلول كلوريد الصوديوم 3.5% لمدة 5 أسابيع. وقياس مردود شدة التيار لطلاء و من ثم قياس السمك الطلاء، ويتميز تأثير درجة الحموضة في التشكيل وبنية البلورات من الغلاف، مع حماية جيدة ضد التآكل.

الكلمات الدالة: التآكل، النيكل-أكسيد التيتان، الكهروكيميائية، الكتلة الضائعة، درجة الحموضة.