



REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BATNA 2

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE MECANIQUE

THESE présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: GENIE MECANIQUE Option: Sciences des matériaux

par **HAMADA ABLA**

**Optimisation de la procédure d'électrodéposition des
revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés sur des
substrats en acier.**

Soutenue publiquement le 13 mars 2017 devant le jury composé de :

Pr. M. BRIOUA	Université de Batna 2	Président
Pr. A. MIHI	Université de Batna 2	Rapporteur
Pr. R. BENBOUTA	Université de Batna 2	Co-rapporteur
Pr. H. DJEBAILI	Université de Khenchela	Examineur
Pr. H. BENTEMAM	Université de Biskra	Examineur
Pr. S. BENSAAIDA	Université de Biskra	Examineur
Dr. N. SAIDANI	Université de Batna 2	Invité

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu qui m'a donné la force de réaliser ce travail.

Ensuite, je tiens à remercier **Pr. A. Mihi et Pr. R. Benbouta** pour m'avoir proposé ce sujet, d'avoir mis à ma disposition les moyens qui m'ont permis de mener ce travail et aussi pour leurs conseils et encouragements.

Je tiens aussi à remercier **Pr. M. Brioua** pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail ainsi que pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

Mes remerciements vont également aux **Pr. H. Bentemam, Pr. H. Djebaili, Pr. S. Bensaada et Dr. N. Saidani** pour s'être intéressés à ce travail et avoir bien voulu m'honorer de leurs présences dans ce jury.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé et m'ont permis de faire aboutir ce travail. Je tiens à leur témoigner tous mes sentiments de reconnaissance.

A. Hamada

Table des matières

Table des matières

Nomenclature générale	1
Introduction générale	5
Chapitre I: Notions fondamentales	8
I.1. Introduction	8
I.2. Principe d'élaboration des revêtements par électrodéposition	8
I.3. Mécanismes fondamentaux de l'électrodéposition	9
I.4. Aspects cinétiques de l'électrodéposition	12
I.4.a) Transfert de charge : relation de Butler-Volmer	14
I.4.b) Influence du transfert de matière	15
I.4.c) Adsorption et diffusion en surface	16
I.4.d) Autres réactions intervenant au niveau de l'électrode	17
I.5. Nucléation et croissance électrochimique	18
I.5.a) La nucléation	19
I.5.b) La croissance cristalline	20
I.6. Influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des dépôts	22
I.6.a) Tailles des grains	23
I.6.b) Morphologie des surfaces des dépôts électrodéposés	23
I.6.c) Texture cristallographique	25
I.6.d) Contraintes internes	26
I.7. Influence des additifs	26
I.7.a) Principes d'action des additifs	27
I.7.b) Classification des additifs	28

Table des matières

Chapitre II: Revue et synthèse bibliographiques	32
 Chapitre III: Techniques expérimentales	 44
III.1. Introduction	44
III.2. Procédure et dispositif expérimentaux	44
III.2.a) Dispositif expérimental	44
III.2.b) Procédure expérimentale	45
III. 3. Techniques de Caractérisation des revêtements	47
III.3.a) Microscopie électronique à balayage (MEB)	47
III.3.b) Microscopie à force atomique (AFM)	47
III.3.c) Diffraction par rayons X (XRD)	48
III.3.d) Tests de micro-dureté	49
III.3.e) Voltampérométrie (courbes de polarisation)	49
III.3.f) Tests d'immersions	51
 Chapitre IV: Résultats et discussions	 53
IV.1. Introduction	53
IV.2. Analyse par rayons X	53
IV.3. Visualisation des revêtements par MEB	57
IV.4. Visualisation des revêtements par AFM	59
IV.5. Tests de micro-dureté	61
IV.6. Epaisseurs des dépôts	62
IV.7. Tests d'immersion	67
IV.7.a) Influence de la température du bain électrolytique	67
IV.7.b) Influence de la densité du courant électrique	68
IV.7.c) Influence de la vitesse d'agitation du bain électrolytique	71

Table des matières

IV.7.d) Influence des additifs	73
IV.8. Tests de polarisation	75
IV.8.a) Influence de la vitesse d'agitation du bain électrolytique	75
IV.8.b) Influence de la température du bain électrolytique	82
IV.8.c) Influence de la densité du courant électrique	83
IV.8.d) Influence des additifs	85
Conclusion générale et perspectives	93

Nomenclature générale

Nomenclature générale

Nomenclature générale

Symboles latins:

Symbole	Définition	Unité
a, b, c	Longueurs des arêtes de la maille cristalline	[Å]
Corr.	Taux de corrosion	[mm/an]
C _{ad.}	Concentration d'additif	[g/l]
C _{c.s.}	Concentration de citrate de sodim	[g/l]
D _p	Taille moyenne des cristallites	[nm]
d	Distance inter-réticulaire	[Å]
E	Potentiel	[mV]
E _{Corr.}	Potentiel de corrosion	[mV]
E _{eq.}	Potentiel d'équilibre	[mV]
F	Constante de Faraday	[C/mol.]
h	Constante de Planck	[J.s]
hkl	Indices de Miller	
I	Courant électrique	[A]
I ₍₂₀₀₎	Intensité du pic correspondant au plan (200)	
I ₍₁₁₁₎	Intensité du pic correspondant au plan (111)	
IE	Efficacité inhibitrice d'un additif	[%]

Nomenclature générale

i	Densité de courant électrique	[A/cm ²]
i_0	Densité de courant d'échange	[A/cm ²]
$i_{\text{corr.}}$	Densité de courant de corrosion	[A/cm ²]
$i_{\text{Corr.}}^0$	Densité de courant de corrosion sans additif	[A/cm ²]
$i_{\text{Corr.}}^{\text{ad.}}$	Densité de courant de corrosion avec additif	[A/cm ²]
K_B	Constante de Boltzmann	[J/K]
m	Masse du dépôt	[g]
n	Ordre de réflexion des rayons X	
$P_{\text{eq.}}$	Poids équivalent du matériau qui se corrode	[g]
R	Constante des gaz parfaits	[J/K.mol.]
R_p	Résistance de polarisation	[kOhm.cm ²]
r	Rayon du cluster	[m]
S	Surface de la partie immergée de la pièce	[cm ²]
T	Température du bain électrolytique	[K]
TC	Coefficient de « texture »	
t	Temps	[s]
V_m	Volume d'une mole de métal	[m ³]
z	Nombre d'électrons échangés	

Symboles grecs:

Nomenclature générale

Symbole	Définition	Unité
α	Coefficient de transfert de charge	
$\beta_{1/2}$	Elargissement à mi-hauteurs des pics	radians
β_a	Pente de droite anodique de Tafel	[mV]
β_c	Pente de droite cathodique de Tafel	[mV]
Ω	Vitesse d'agitation du bain électrolytique	[trs/mn]
λ	Longueur d'onde des rayons X	[Å]
ρ	Masse volumique	[g/cm ³]
θ	Demi-angle de déviation des rayons X	[deg.]
δ	Epaisseur du revêtement	[µm.]
η	Sur tension	[mV]
η_r	Sur tension de réaction	[mV]
η_{tc}	Sur tension de transfert de charge	[mV]
η_{tm}	Sur tension de transfert de masse	[mV]
η_c	Sur tension de cristallisation	[mV]
Δm	Masse perdue par test d'immersion	[mg]
Ψ_{Me-Me}	Energie d'interaction adatome-adatome	[J]
Ψ_{Me-S}	Energie d'interaction adatome-substrat	[J]

Abbreviations

Symbole	Définition
MEB	Microscopie électronique à balayage
XRD	Diffraction par rayons X
AFM	« Atomic force microscopy »

Introduction générale

Introduction générale

Parmi les moyens qui sont fréquemment utilisés pour lutter contre les phénomènes corrosifs, on peut citer les revêtements des pièces à protéger. Les revêtements à base de nickel ont reçu un intérêt grandissant dans divers domaines d'applications technologiques. Les revêtements composites étant les plus efficaces [1]. En effet, Il est bien admis que l'incorporation de particules solides dans la matrice métallique d'un revêtement lui confère des propriétés particulières qui modifient considérablement ses performances, en particulier, elle améliore sa dureté et sa résistance à la corrosion [2]. En outre, les revêtements composites nickel-alumine sont réputés pour avoir une grande résistance à l'abrasion et aux hautes températures.

L'électrodéposition est une méthode considérablement plus simple et plus économique que d'autres méthodes d'élaboration de revêtements telles que la l'oxydation électrolytique par plasma, la co-déposition par sédimentation, la pulvérisation cathodique, ou la déposition chimique en phase vapeur, méthodes de surcroît permettant seulement d'obtenir des épaisseurs limitées et dans des conditions de dépôt assez contraignantes. En effet, l'électrodéposition permet la croissance, à température et atmosphère ambiantes, de dépôts uniformes sur des épaisseurs allant de l'échelle nanométrique à quelques millimètres sur de grandes surfaces [3].

Cependant, la procédure d'électrodéposition de ce type de revêtements est assez complexe car elle fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux qu'il faut optimiser pour obtenir des pièces qui sont appelées à mieux résister à des sollicitations physico-chimiques ou thermo-mécaniques qui sont de plus en plus sévères.

Ce travail de thèse intitulé ''optimisation de la procédure d'électrodéposition des revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés sur des substrats en acier'' a pour but d'étudier le comportement anti-corrosif des revêtements lorsqu'ils sont soumis à des milieux agressifs. Pour cela, on a effectué une étude de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés de ces revêtements et ce dans le but d'optimiser la procédure d'électrodéposition afin d'améliorer les propriétés des

revêtements en particulier de faire croître la résistance à la corrosion des pièces revêtues.

On a ainsi fait varier les conditions opératoires telles que: la nature du bain (sulfaté ou chloruré), densité du courant électrique, la température du bain électrolytique, la vitesse d'agitation du bain, le temps de dépôt, etc... et constater leurs influences sur les propriétés des revêtements telles que: la morphologie des revêtements, les structures cristallographiques, les épaisseurs, ainsi que leur résistance à la corrosion lorsqu'ils sont soumis à des milieux agressifs comme lors de leurs immersions dans des solutions de NaCl.

Lors de l'électrodéposition de métaux, on a de plus en plus recours à l'ajout de faibles quantités d'additifs inorganiques et/ou organiques dans le bain électrolytique pour apporter des modifications aux propriétés des dépôts. Si la quantité d'additif incorporé est faible, elle est généralement considérée comme bénéfique. Dans le cas contraire, cela peut avoir des effets néfastes sur les propriétés du dépôt. L'action des additifs peut s'exprimer à travers le nivellement et la brillance des surfaces des dépôts, l'amélioration de la structure cristalline, l'affinement de la taille des grains et la réduction des contraintes résiduelle [4, 5]. Dans notre travail, des additifs tels que le sulfate de sodium et le citrate de sodium, ont été utilisés [6, 7].

Cette thèse est organisée comme suit :

Le premier chapitre est consacré à un exposé détaillé sur les dépôts avec un rappel des notions et mécanismes fondamentaux de l'électrodéposition, telle que le phénomène de nucléation- croissance ainsi que les différents paramètres ayant une influence sur les propriétés des dépôts.

Dans le deuxième chapitre, on trouvera une revue bibliographique détaillée qui permet de situer le travail qu'on a mené par rapport aux travaux antérieurs réalisés par d'autres auteurs.

Dans le chapitre qui suit, la procédure expérimentale est brièvement décrite ainsi que les techniques de caractérisation utilisées. Pour cela, on a fait usage de plusieurs techniques de caractérisation telles que: les examens microscopiques (MEB),

les rayons X ainsi que des tests de polarisation et d'immersion pour déterminer les cinétiques et taux de corrosion.

Dans le dernier chapitre les résultats des caractérisations réalisées sur les différents échantillons sont exposés, interprétés et comparés à ceux de la littérature.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale et on propose les perspectives et travaux envisagés dans le futur.

Références bibliographiques

- [1] P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, J. Coat. Technolo. Res. 6(2) (2009) 135.
- [2] Y. H. Ahmed, A. M.A. Mohamed, Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 1942.
- [3] Di Bari, G.A., Electrodeposition of nickel, dans “Modern electroplating”, édité par M. Schlesinger et M. Paunovic, 5^{ème} Edition, John Wiley & Sons, Inc., pp. 79-114 (2010).
- [4] E. P. S. Schmitz, S. P. Quinaia, J. R. Garcia, C. K. De Andrade, M. C. Lopes, Int. J. Electrochem. Sci. (11) (2016) 983.
- [5] L. U. Jing, Q. Yang, Z. Zhang, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (20) (2010) 97.
- [6] H. Karami, A. Yaghoobi, A. Ramazani, Int. J. Electrochem. Sci. (5) (2010) 1046.
- [7] R. Kannan, R. Kanagaraj, S. Ganesan, Journal of Ovonic Research 9(2) (2013) 45.

Chapitre I: Notions fondamentales.

I.1. Introduction

Pour pouvoir interpréter les résultats obtenus, on se doit de cerner la procédure d'électrodéposition. Pour cela, il est utile de rappeler ses concepts de base et mécanismes fondamentaux. Ainsi le principe d'élaboration aussi bien que les effets des différents paramètres sur les propriétés physico-chimiques des revêtements électrodéposés telles que leurs morphologies, microstructures et résistance à la corrosion sont considérées dans ce chapitre.

I.2. Principe d'élaboration des revêtements par électrodéposition

L'électrodéposition est un procédé qui a été employé pendant plus de 200 ans et ce depuis qu'il a été utilisé en 1805 par Luigi Brugnatelli pour élaborer des couches décoratives et protectrices [1]. L'apparition de la microscopie électronique a accéléré l'usage de l'électrodéposition puisque la microscopie a permis d'accéder aux propriétés micro et nano-structurelles des revêtements électrodéposés [2, 3]. Plus récemment, l'électrodéposition a été utilisée pour la fabrication de circuits intégrés [4], de dispositifs d'enregistrements magnétiques à haute densité [5], ainsi que pour la microfabrication électrochimique [6] et la nanofabrication [7].

L'électrodéposition est une technique qui se base sur la réduction des espèces présentes dans un bain électrolytique pour réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe (**figure I.1**) présente les différents éléments d'un dispositif d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé en cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, des agents complexants ou des additifs, ... Un générateur permet d'appliquer un courant électrique entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leurs potentiels d'équilibre.

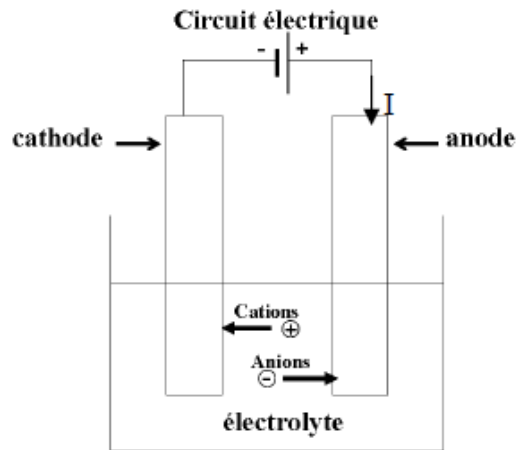


Figure I.1. : Schéma de principe et éléments constitutifs d'un dispositif d'électrodéposition.

Les métaux sont les plus fréquemment utilisés comme matériaux à déposer car ils recèlent une grande quantité de sels métalliques ionisables disponibles. En effet, puisqu'il se présente sous forme ionique dans un électrolyte, un métal est facilement réduit à ses atomes par l'application d'une différence de potentiel même faible [1]. Le but de l'électrodéposition est souvent de conférer une nouvelle propriété à la pièce revêtue, comme la brillance, la dureté ou la résistance à la corrosion. Ces propriétés peuvent être conférées par divers métaux comme le nickel, le cuivre, l'argent, l'or ou les alliages de ces métaux.

Le choix du métal, et le sel qui lui correspond, dépend des objectifs recherchés par l'usage de l'électrodéposition. Il y a abondance de documents dans la littérature qui abordent l'influence du choix du sel métallique sur les propriétés des dépôts [5].

I.3. Mécanismes fondamentaux de l'électrodéposition

Comme déjà mentionné, l'électrodéposition des métaux ou des alliages se base sur la réduction des ions métalliques à partir des électrolytes aqueux (Fig.I.2). La réduction d'ions métalliques dans des solutions aqueuses se déroule comme suit :



Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la

différence entre le potentiel appliqué (E) à l'électrode et son potentiel d'équilibre E_{eq} . Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant et le métal déposé. La vitesse de formation du dépôt, quant à elle, dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension.

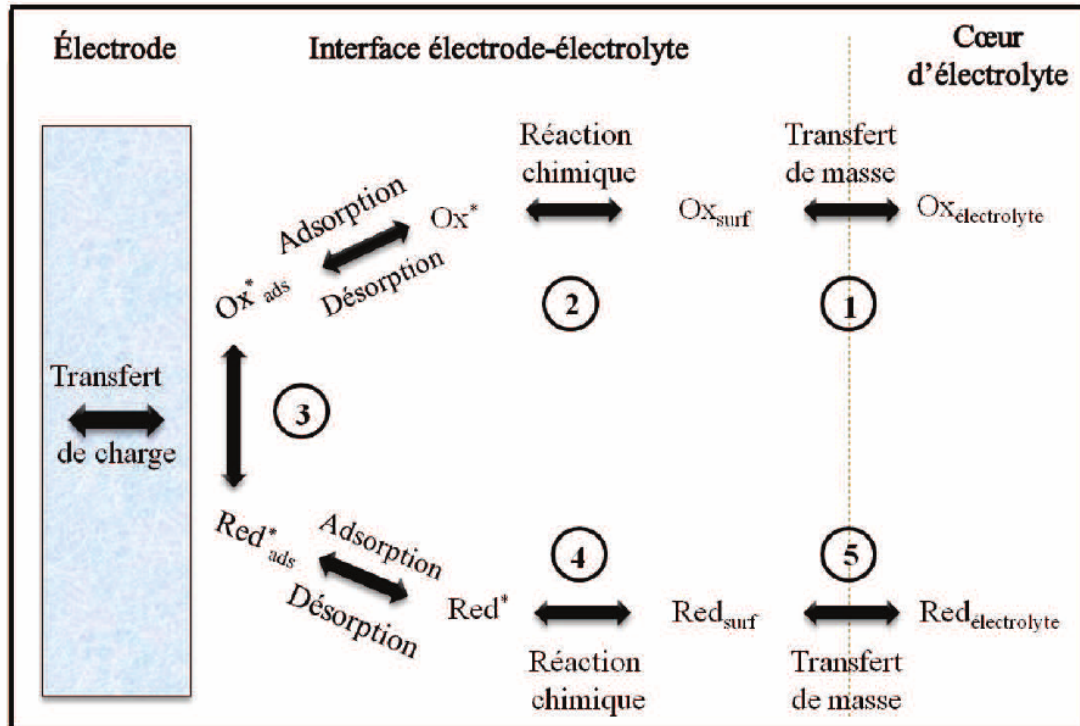


Figure I.2.: Etapes de la procédure d'électrodéposition.

Sur la contre-électrode (anode), une réaction d'oxydation a lieu. Dans le cas d'une contre-électrode en nickel, l'oxydation de cette dernière conduit à la libération d'ions métalliques (**réaction I-2**) en solution permettant ainsi d'éviter l'appauvrissement de la solution en cations métalliques au cours du temps :



Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires (**Figure I.2**) dont les principales sont décrites ci-dessous [8] :

- Transport de l'ion métallique hydraté du centre de la solution vers la cathode.

- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'adatome (ou adions) à la surface de la cathode.
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatomes à la surface de l'électrode.
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés dans la **figure I.3** [9].

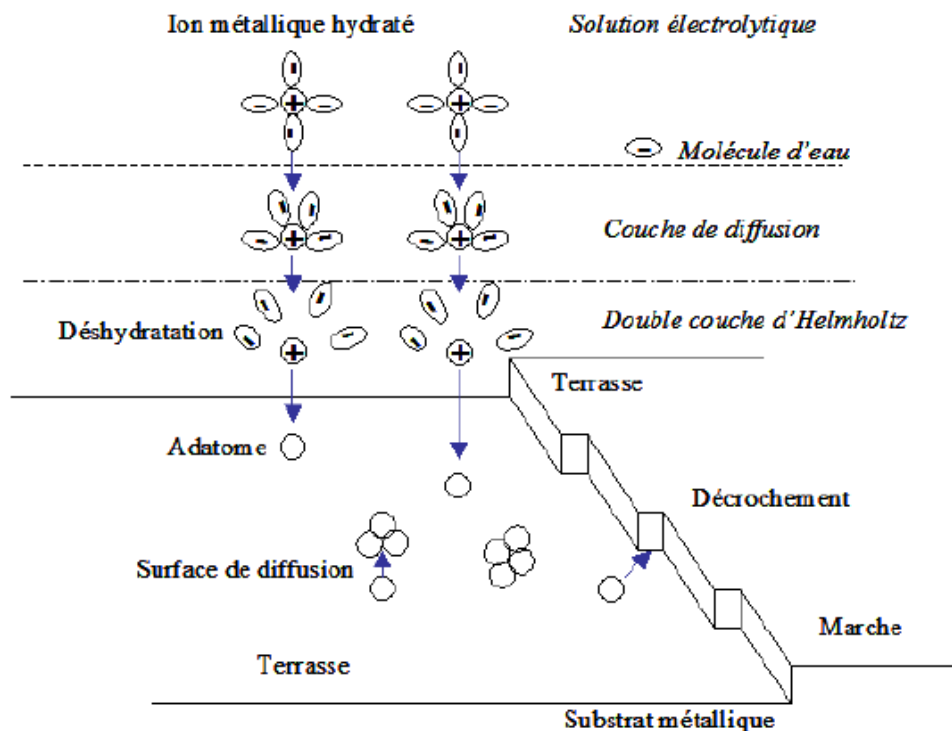


Figure I.3. : Etapes du processus d'électrocrystallisation [9].

Les ions métalliques présents en solution sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz (**figure I.4**). En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent. Une fois déshydratés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatomes).

Ensuite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (**Figure I.3**).

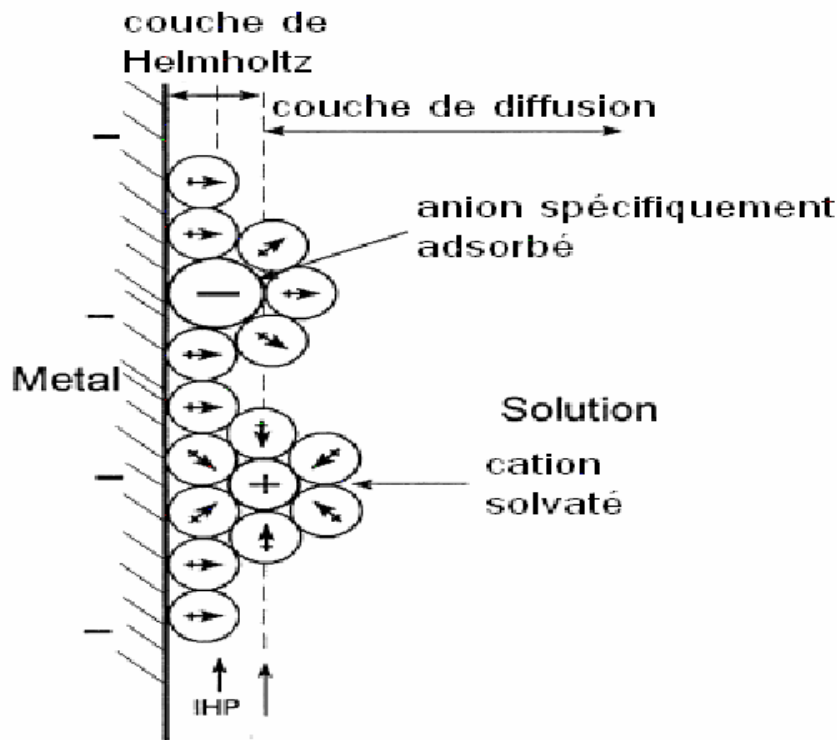


Figure I.4. : Couches de diffusion et d'Helmholtz.

I.4. Aspects cinétiques de l'électrodéposition

Comme déjà mentionné ci-dessus, le paramètre mesurable qui conditionne la vitesse de formation d'un dépôt est la densité de courant électrique. La relation entre la densité de courant et le potentiel de l'électrode permet d'obtenir ainsi des informations sur les mécanismes réactionnels. Le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie.

En effet et comme indiqué auparavant, lorsqu'une électrode fait partie d'une cellule électrochimique à laquelle un courant électrique est appliqué, son potentiel diffèrera du potentiel d'équilibre. Si E_{eq} est le potentiel d'équilibre de l'électrode (en absence d'un courant externe) et $E(I)$ est le potentiel de la même électrode lors de l'application du courant électrique externe, la différence (η) entre ces deux potentiels

$$\eta = E(I) - E_{eq.} \quad (I-3)$$

est appelée la surtension (η).

La surtension (η) sert à surmonter l'obstacle de la réaction globale à la surface d'électrode, qui se compose habituellement d'un certain nombre d'étapes qui sont schématisées dans la **figure I.5**.

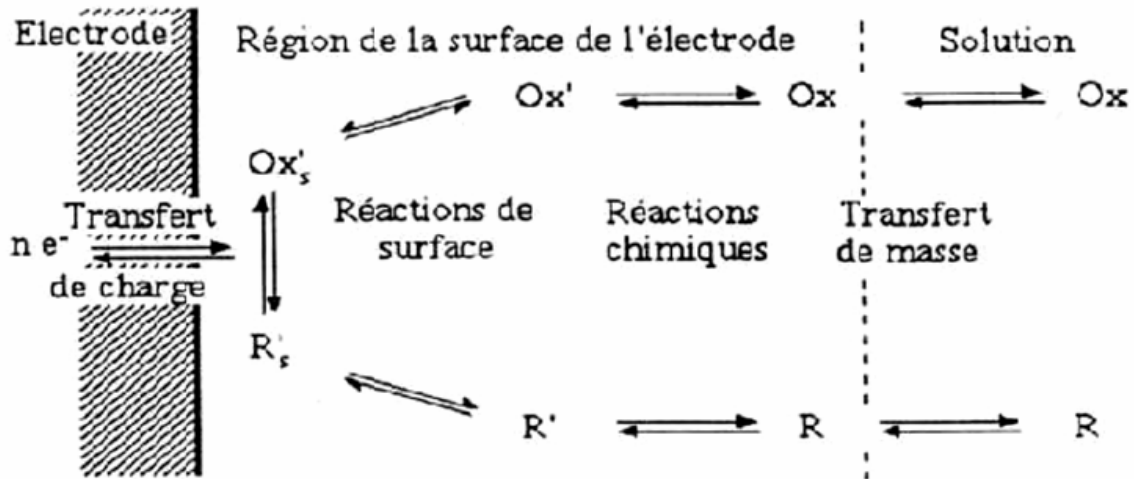


Figure I. 5. : Différentes étapes d'une réaction électrochimique.

La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition, à savoir : la surtension de réaction (η_r) (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global), la surtension de transfert de charge (η_{tc}) (transfert des porteurs de charge à travers la double couche), la surtension de cristallisation (η_c) (processus lié à l'incorporation de l'adatom au réseau cristallin) et la surtension de transfert de masse (η_{tm}).

La surtension (η) de la réaction globale est donc considérée comme la somme des quatre surtensions partielles sus-mentionnées :

$$\eta = \eta_{tc} + \eta_{tm} + \eta_r + \eta_c \quad (I-4)$$

Mais ces différentes contributions, qui sont explicitées ci-dessous, ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement.

- Les réactions chimiques (η_r): certaines réactions chimiques peuvent avoir lieu à l'interface de l'électrode.
- Le transfert de charge (η_{tc}) : ce type de réaction implique le transfert d'électrons à travers la double couche électrochimique. Ce transfert se fait entre l'électrode et les ions ou molécules présents dans l'électrolyte.
- La cristallisation (η_c) : c'est le processus au cours duquel se fait l'incorporation des atomes dans le réseau cristallin.
- Le transport de masse (η_{tm}) : au cours de ce processus, les substances consommées ou produites durant la réaction à l'électrode sont transportées de la solution mère vers la surface de l'électrode ou de la surface vers la solution mère. Le transport des ions en solution peut résulter de :

- La diffusion : qui est un déplacement d'espèces chargées ou non sous l'effet d'un gradient de concentration.

-La migration : qui est un transport d'espèces chargées créé par un gradient de potentiel électrique.

-La convection : qui est un déplacement forcé ou naturel de fluide accompagné de transfert de chaleur.

I.4.a) Transfert de charge : relation de Butler-Volmer

Dans le cas où la réaction de réduction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, le phénomène peut être décrit par l'équation de Butler-Volmer qui relie la surtension à la densité de courant électrique (**Figure I.6**):

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta} - e^{\frac{-(1-\alpha_a) z F}{RT} \eta} \right) \quad (\text{I-5})$$

Où (i) est la densité de courant électrique, (T) est la température du bain électrolytique, (i_0) est la densité du courant d'échange, (R) est la constante des gaz

parfaits, (α) est le coefficient de transfert de charge, (η) est la surtension, (z) est le nombre d'électrons échangés, et (F) étant la constante de Faraday.

Cette équation représente donc la relation entre la densité du courant (i) et la surtension (η) en termes de deux paramètres, à savoir la densité du courant d'échange (i_0) et le coefficient de transfert (α).

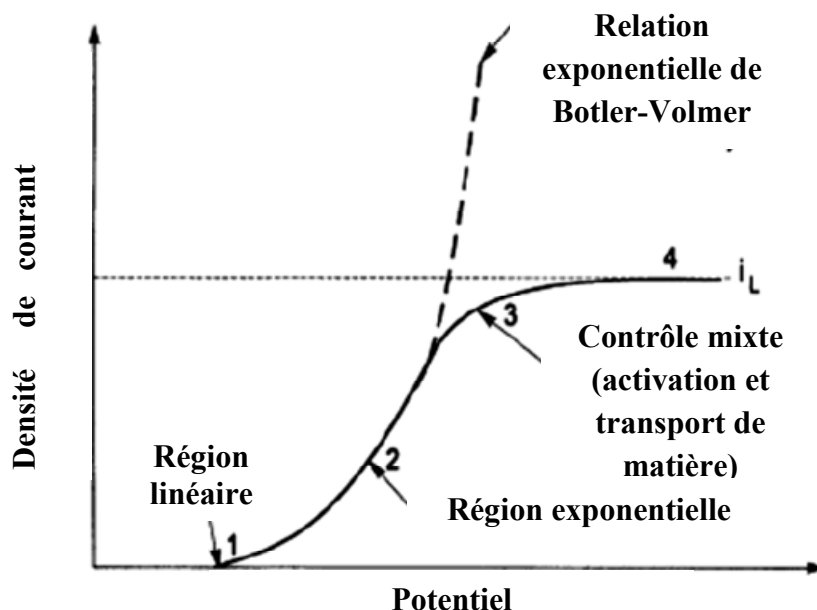


Figure I.6. : Les quatre zones dans la relation générale courant-potentiel et relation de Butler-Volmer.

Cette relation prévoit donc que la densité de courant de réduction augmente en valeur absolue avec la surtension cathodique lorsque l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de transfert de charge.

I.4.b) Influence du transfert de matière

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus d'électrodéposition puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique.

La relation de Butler-Volmer est appliquée dans le cas où la vitesse du système électrochimique est contrôlée par le transfert de charge mais elle est limitée quand la vitesse de réaction est conditionnée par le transfert de matière vers l'électrode.

Initialement, avant le début de l'électrodéposition à t_0 , la concentration de la solution est constante à toute distance (x) de l'électrode et elle est égale à la concentration au centre de l'électrolyte. Lorsqu'un courant électrique constant est appliqué à l'électrode de travail la réaction :



se produit à la surface de l'électrode, l'espèce (Ox) est alors consommée et sa concentration diminue à l'interface. Lors de l'application d'un courant constant, il y a une diminution progressive de la concentration à l'interface et cette diminution se propage lorsqu'on s'éloigne de l'électrode, ce qui signifie que la concentration à l'interface est fonction de deux paramètres, la distance (x) et le temps de l'électrolyse en l'occurrence.

I.4.c) Adsorption et diffusion en surface

Lorsqu'une électrode est en contact avec un électrolyte, tous les sites de la surface sont équivalents et la déposition des ions métalliques à partir de la solution est conceptuellement simple : l'ion est adsorbé sur la surface du métal et il est déchargé simultanément. Après un léger réarrangement des atomes de surface, il est ensuite incorporé dans la surface de l'électrode. Les détails du processus sont peu compris, mais il semble que l'étape de décharge est généralement l'étape déterminante. En revanche, la surface de l'électrode offre une variété de sites pour la déposition métallique [9].

Il y a deux possibilités pour la déposition du métal: déposition directe de la solution vers un emplacement de croissance, ou la formation d'un adatome puis la diffusion à la surface pour se placer dans un site de croissance (**Figure I.7.**).

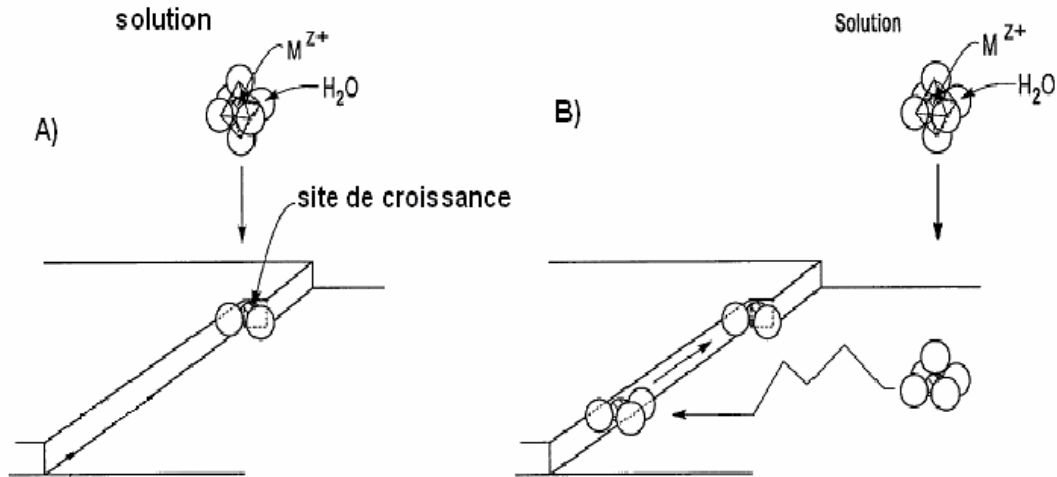


Figure I.7. : Processus d'électrodéposition : A) Dépôt directe.

B) Adsorption puis diffusion.

I.4.d) Autres réactions intervenant au niveau de l'électrode

Le transfert de charge et le transport de matière ne sont pas les seuls phénomènes déterminants dans la cinétique électrochimique, il est également possible que des réactions chimiques aient lieu à la surface de l'électrode et qui peuvent influencer la vitesse de la réaction. Un exemple de ce type de réaction est la déposition électrochimique à partir d'un ion complexé. Dans ce cas, la réaction électrochimique est précédée par une réaction chimique :



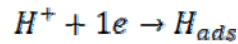
La cinétique de la réaction à l'électrode se compose alors de 3 étapes :

- Le transfert de $[ML_x]^{2+}$ et $[M^{2+}]$ à l'interface ;
- La transformation chimique;
- Le transfert de charge à l'espèce électrochimiquement active $[M^{2+}]$;

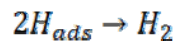
Un autre exemple de réaction chimique est l'évolution cathodique de l'hydrogène. Ce type de réaction présente une grande importance scientifique et technologique qui provient du fait que l'électrodéposition de certains métaux est accompagnée par l'évolution de l'hydrogène. Si on considère que la diffusion de

protons vers la surface de l'électrode et l'évolution de l'hydrogène sont des processus rapides, alors le mécanisme de l'évolution cathodique de l'hydrogène est constitué de deux étapes [10]:

- Etape 1 : transfert de charge



- Etape 2 : combinaison d'hydrogène



I.5) Nucléation et croissance électrochimique

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre [8], peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt.

La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent alors principalement de la compétition de ces deux mécanismes mais aussi des phénomènes de coalescence. Les adatoms formés à la surface se regroupent sous forme de clusters. Ces clusters vont alors croître perpendiculairement par rapport au substrat mais aussi parallèlement, afin de former des grains. Cependant la croissance de certains grains peut être bloquée par la croissance plus rapide des grains environnants ou des phénomènes de coalescence qui peuvent se produire (**Figure I.8**).

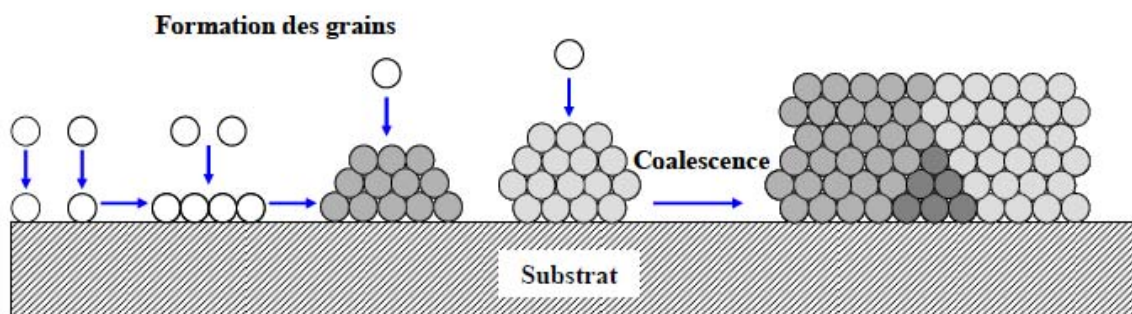


Figure I.8. : Mécanismes de germination/croissance des grains.

Les modèles d'électrocristallisation ont été élaborés à partir des travaux effectués sur la formation de films minces obtenus par évaporation [8] et sont basés sur le modèle de la surface idéale. Une similitude est alors établie avec les dépôts élaborés en phase aqueuse. Cependant dans le cas de dépôt électrolytique, d'autres paramètres sont à prendre en compte tels que la population d'adatoms occupant la surface de la cathode (provenant de la décharge des cations métalliques), la présence d'un champ électrique important au niveau de la double couche (modification des phénomènes de nucléation/croissance) et la présence de différentes espèces dans l'électrolyte qui peuvent s'adsorber à la surface.

I.5.a) La nucléation

La première étape du dépôt est la formation de clusters. En effet, les adions (ou adatoms) adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables et pour acquérir une plus grande stabilité, ils se constituent en clusters, après un processus de diffusion à la surface de l'électrode [11].

La première interprétation théorique de la croissance cristalline en milieu électrolytique en termes de modèles atomiques a considéré la surface du substrat comme un cristal parfait, mais les cristaux parfaits n'ont pas de sites pour la nucléation. Erdey-Gruz et Volmer [12] ont formulé le premier modèle de nucléation et de croissance de la déposition électrochimique. Par la suite, Burton et al. [13] se sont rendus compte que les surfaces des substrats ont des imperfections et une variété de sites de croissance. Cette considération a été un tournant décisif dans l'interprétation théorique des processus de déposition. On distingue principalement deux types de nucléation, à savoir la tridimensionnelle et l'autre bidimensionnelle [14].

i) Nucléation tridimensionnelle (3D)

Dans l'électrodéposition, la nucléation se fait à la surface du substrat, si les nucléis formés augmentent de taille selon les trois dimensions, on parle d'une nucléation tridimensionnelle. Le nucléi étant un cluster de quelques atomes et il peut être considéré comme une semi-sphère.

ii) Nucléation bidimensionnelle (2D)

Parfois des nucléis bidimensionnels se forment à la surface, des monocouches se forment suite à de fortes interactions entre le substrat et le métal déposé. Le cluster constitué a presque une forme circulaire.

iii) Nucléation instantanée et progressive

En général la nucléation d'un métal sur un substrat différent est supposée prendre place dans les sites actifs de surface. La densité des sites actifs (N_0) représente le nombre total de sites possibles pour la nucléation et il peut dépendre du potentiel. La densité de nucléi en fonction du temps, $N(t)$, est donnée par la relation suivante [15] :

$$N(t) = N_0[1 - e^{-A_N t}] \quad (\text{I-9})$$

Où A_N est la constante de la vitesse de nucléation.

I.5.b) La croissance cristalline

La dernière étape dans le procédé de l'électrodéposition est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots augmentent de taille et se regroupent [6]. Les énergies d'interactions adatome-adatome (Me-Me) $\Psi_{\text{Me-Me}}$ et adatome-substrat (Me-S) $\Psi_{\text{Me-S}}$ ainsi que le désaccord paramétrique (f) (ou « misfit ») entre la couche déposée et le substrat sont les paramètres déterminants du mode de croissance cristalline [7].

Pour les stades initiaux de la croissance sur des surfaces idéales, trois mécanismes principaux sont proposés, déduits de ceux observés en phase vapeur, illustrant l'influence du substrat [9]. Ceci concerne les stades initiaux de croissance d'un métal sur un métal différent de celui déposé (hétéro-épitaxie), la croissance s'effectuant sur une surface idéale « propre ». Les conditions de dépôts sont considérées proches de l'équilibre, l'influence des cinétiques et de la formation d'alliage sont négligées [18].

En considérant le processus de l'électrocristallisation pour des conditions proches de l'équilibre (faible surtension et effet cinétique faible), deux modes peuvent être schématiquement illustrés (Figure I.9).

a) $\Psi_{Me-S} \ll \Psi_{Me-Me}$: la nucléation et la croissance à trois dimensions prend place dans la gamme de surtension ($\eta = E - E_{Me/Me^+} < 0$) ce qui correspond au mécanisme de Volmer-Weber (**Figure I.9(a)**), dans ce cas la croissance ne dépend pas du facteur de désaccord paramétrique (f).

Le modèle de Volmer-Weber prévoit la formation de petits germes individuels à la surface du substrat. Ceux-ci ont une croissance tri-dimensionnelle (3D). A la surface, les germes s'organisent sous formes d'îlots qui ensuite par des phénomènes de coalescences forment une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. Cependant la coalescence des germes peut entraîner des défauts au niveau de la couche (porosités, rugosité, ...).

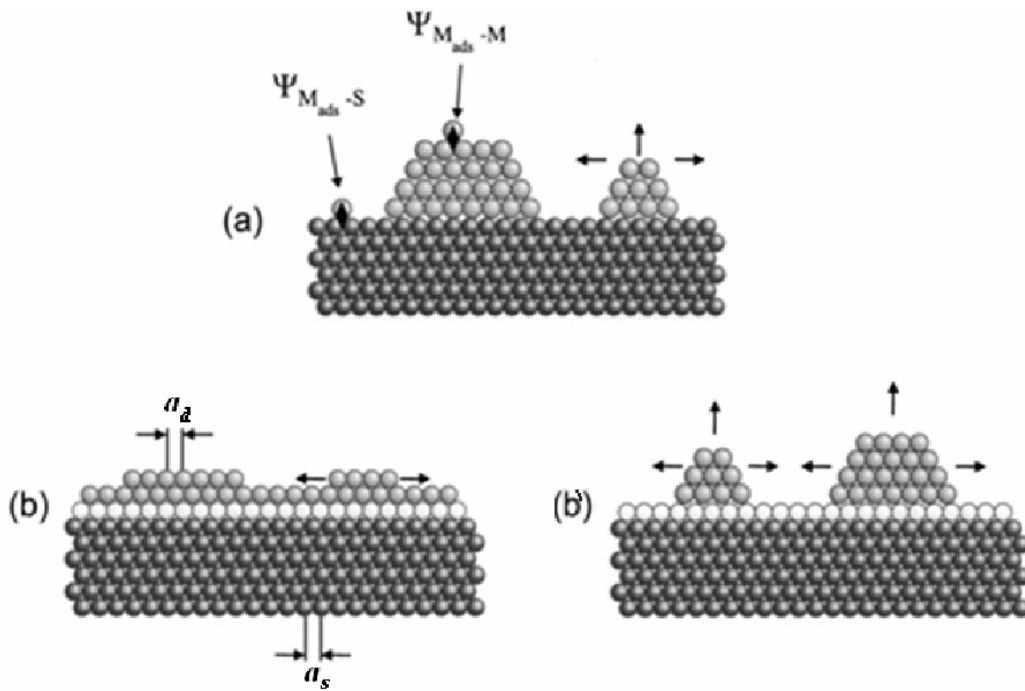


Figure I.9 : Représentation schématique des différents modes de croissance cristalline.

b) $\Psi_{Me-S} \gg \Psi_{Me-Me}$: Dans ce cas, une ou plusieurs monocouches du métal peuvent être déposées dans la gamme de sous-tension ($\eta = E - E_{Me/Me^+} > 0$), deux modes de croissance sont alors possibles et qui dépendent du facteur de désaccord paramétrique comme suit:

-Si (f) est petit, la croissance a lieu selon le mécanisme couche par couche ou de Frank-van Der Merwe (2D) [19] **(Figure I. 9(b))**.

Le modèle de Frank-van der Merwe, prévoit une croissance bidimensionnelle (2D), initiée par la formation de noyaux 2D et la croissance bidimensionnelle de ceux-ci. Ce mode de croissance peut être observé lorsque les atomes déposés ont une taille proche de celle des atomes du substrat. Le modèle de Frank-van der Merwe correspond à une croissance entre le substrat et le dépôt par un mécanisme couche par couche.

-Si (f) est grand, la croissance se déroule couche par couche et se poursuit en îlots selon le mode Stranski-Krastanov (2D-3D) [20] **(Figure I. 9(b'))**.

Le dernier modèle de Stranski-Krastanov, est un mode de croissance qui combine les deux modes précédents. Le début de croissance s'effectue suivant un mode 2D pour passer ensuite à une croissance 3D.

I.6. Influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés des dépôts

Les propriétés des revêtements électrodéposés dépendent des matériaux en présence et des conditions d'élaboration. Ainsi, les dépôts se développent en révélant des microstructures particulières qui dépendent du matériau et des conditions d'élaboration. **La figure I.10.** illustre le fait que la microstructure peut être évaluée à différents niveaux. Ainsi, elle peut être caractérisée par sa rugosité **(fig. I. 10(a))**, sa morphologie de surface **(fig. I. 10(b))**, ou par la taille et la répartition des grains et par leur orientation **(fig. I. 10(c))**.

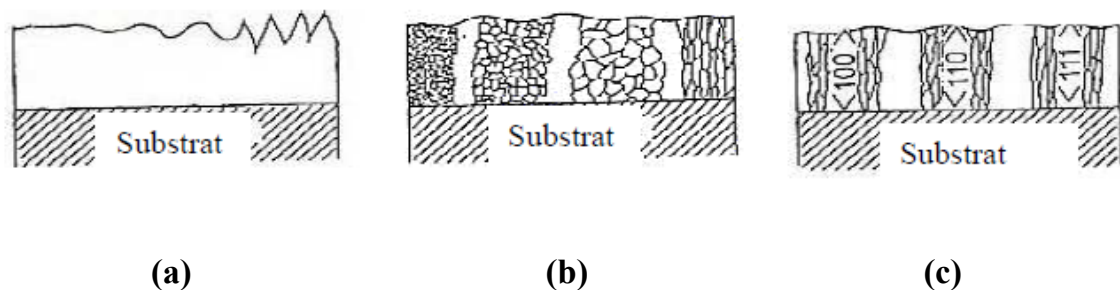


Figure I.10. : Différents types d'évaluation des propriétés des revêtements [9].

I.6.a) Tailles des grains

Ce paramètre microstructural peut être obtenu à l'aide de plusieurs techniques. A titre d'exemple, la diffraction par rayons X permet d'accéder à la taille des grains après une analyse en faisant usage de l'équation de Scherrer [21].

De manière générale, il est admis que la taille des grains est contrôlée par les processus de germination/croissance, en d'autres termes par la surtension imposée et par le degré d'inhibition [22]. L'utilisation d'une surtension élevée permet d'obtenir des dépôts de surface lisses et d'affiner aussi la taille des grains tout en augmentant la vitesse de germination. Néanmoins, d'après **Watanabe** [9], qui a observé par MET (microscopie électronique en transmission) les tailles des grains et par MEB (microscopie électronique à balayage) la surface des revêtements de nickel élaborés pour différentes densités de courant, l'augmentation de la densité de courant permet d'obtenir des dépôts plus lisses. La température peut également jouer un rôle important sur la taille des grains, puisque de façon générale les facteurs qui favorisent la diffusion superficielle, influencés eux-mêmes par la température, vont conduire à une augmentation de la taille des grains [23].

I.6.b) Morphologie des surfaces des dépôts électrodéposés

Les revêtements électrodéposés peuvent se manifester avec des morphologies de surfaces très variées : en pyramides, en fibres, etc... La morphologie de surface peut être influencée par un certain nombre de facteurs. Selon Amblard [8], ces facteurs sont essentiellement

- la rugosité de surface et l'orientation cristallographique du substrat,
- le nombre de sites de nucléation sur le substrat,
- la compétition entre la nucléation et la croissance,
- l'adsorption d'impuretés (additifs, hydrogène, ...),
- les conditions de dépôt (densité de courant, ...)
- les défauts structuraux (taille de grains, ...).

La rugosité de surface peut être faible si le substrat ne présente pas de défauts, si l'électrolyte est de grande pureté et si la surtension est faible. La morphologie peut changer avec l'épaisseur du dépôt. La **figure I.11** illustre l'évolution de la morphologie de surface lorsque l'épaisseur augmente [9].

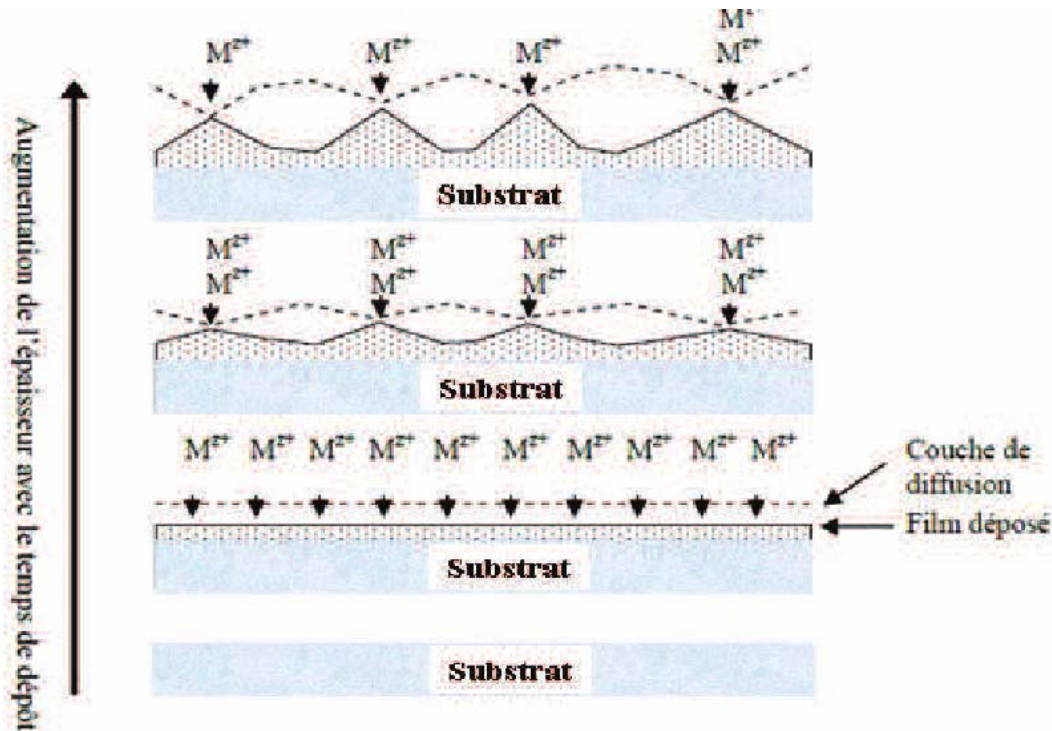


Figure I.11. : Evolution de la morphologie de surface en fonction de l'épaisseur du dépôt [9].

Au tout début du dépôt, la couche formée est uniforme, et ne présente pas d'irrégularités. L'épaisseur de la couche de diffusion varie en fonction des irrégularités obtenues pendant le dépôt, ce qui a pour conséquence de favoriser la déposition sur les « pointes » plutôt que sur les « vallées » (**Fig. I.11**). Ce phénomène conduit alors à la création d'une surface dont la rugosité augmente avec l'épaisseur et le temps de dépôt. La morphologie de surface est aussi dépendante de la surtension [22]. Pour les faibles surtensions, la rugosité de surface est importante avec la création d'irrégularités. Une morphologie moins rugueuse est obtenue lorsque la surtension augmente. Pour les faibles densités de courant, les ions métalliques préfèrent se déposer sur les saillies ce qui a pour conséquence d'augmenter la taille des saillies et donc de produire une surface avec de fortes irrégularités [9]. Pour les densités de courant électrique plus

élevées, les ions métalliques se déposent plus rapidement en recouvrant la surface de la cathode.

I.6.c) Texture cristallographique

Les dépôts électrolytiques, quelle que soit la catégorie microstructurale à laquelle ils appartiennent, présentent le plus souvent une orientation cristallographique préférentielle [8]. Dans de nombreux cas, les grains sont orientés de telle façon à ce qu'une direction particulière $[hkl]$ soit approximativement parallèle à la direction des lignes de courant; on parle alors de texture en fibres. Lors de l'élaboration du dépôt, une texture initiale peut être observée ainsi qu'une texture de croissance. La texture initiale s'étale sur une épaisseur d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ et elle est fortement influencée par le substrat. La texture de croissance est, quant à elle, influencée par les paramètres d'électrodéposition [24]. La texture cristallographique est le résultat d'une compétition entre plusieurs germes ou grains ou encore d'une croissance compétitive de certains grains au détriment d'autres, en raison d'une différence de vitesses de croissance selon certains plans cristallographiques [25].

Pour le nickel en bain de Watts, différentes textures ont été observées en fonction des conditions d'élaboration (pH, densité de courant) (**figure I.12**) [26].

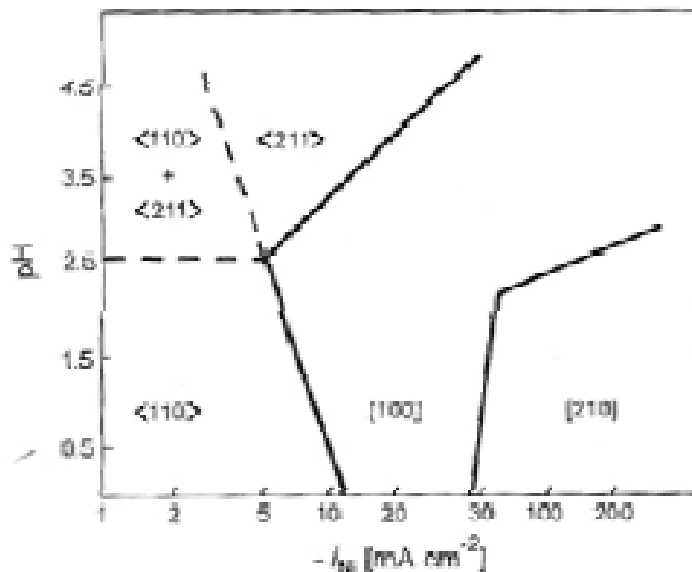


Figure I.12 : Domaine de prédominance des différentes textures en fonction de la densité du courant électrique et du pH [26].

I.6.d) Contraintes internes

L'électrodéposition est une procédure d'élaboration qui induit généralement de fortes contraintes internes qui dépendent de la taille des grains [27], celles-ci persistent même après la procédure d'élaboration et sont donc appelées contraintes résiduelles. D'après **Watanabe** [9], l'origine des contraintes est due à plusieurs phénomènes, à savoir : la coalescence de deux grains pour former un seul grain afin de minimiser l'énergie de surface, la différence du coefficient de dilatation thermique entre le dépôt et le substrat ou encore l'évolution d'hydrogène. Les fortes contraintes internes dans les revêtements électrodéposés peuvent conduire à des phénomènes de fissuration. Les contraintes internes résiduelles sont influencées par la densité de courant, la température, l'ajout d'additifs, le substrat, etc...[9].

I.7. Influence des additifs

Lors de l'électrodéposition en courant continu, le paramètre permettant d'affiner la taille des grains est la densité de courant électrique. En général, pour les faibles densités de courant, le dépôt a une structure ordonnée, la vitesse de germination est faible. La croissance est alors favorisée par rapport à la germination. Quand les densités de courant sont plus élevées, la germination est favorisée par rapport à la croissance. Ceci explique que, dans de nombreux cas, augmenter la densité de courant conduit à un affinement de la taille des grains. Ce n'est cependant pas toujours le cas et certains travaux rapportent l'effet inverse. L'élaboration de dépôts nanocristallins nécessite parfois, en courant continu, l'utilisation de certains additifs.

L'utilisation d'additifs dans les bains électrolytiques peut s'avérer nécessaire afin d'améliorer les propriétés des dépôts telles que la microstructure, les propriétés mécaniques et/ou électrochimiques. Les additifs peuvent augmenter la dureté, la brillance, diminuer la rugosité, modifier la structure et la morphologie des dépôts.

Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement rajoutés en faible quantité au bain électrolytique. Ils permettent de modifier les mécanismes d'électrodéposition en influençant de manière sélective les vitesses des étapes de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrant une

augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille des grains [27].

I.7.a) Principes d'action des additifs

Malgré la grande diversité des additifs, on peut en distinguer deux types selon les mécanismes de leurs actions. L'additif peut agir soit par : -blocage de surface ou par adsorption réactive. Les deux mécanismes sont détaillés ci-dessous.

i. Blocage de la surface

Le principe est comme suit : L'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge (**Figure I.13**).

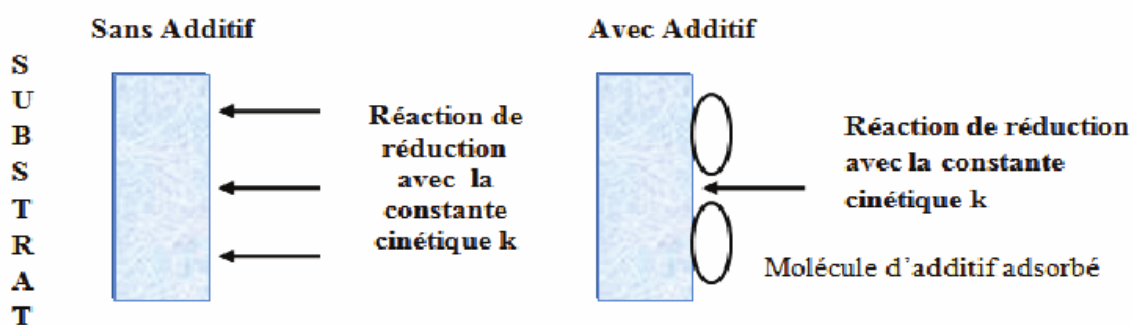


Figure I.13. : Principe d'action d'additifs par blocage de la surface.

En présence d'additif, la constante cinétique globale n'est pas modifiée. Cependant la réduction se fait sur une aire plus réduite. Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité d'espèces électroactives réduites l'est et cela en fonction de la nature du substrat, du pH, du potentiel (courant) imposé, de la température, de l'additif rajouté, etc...

ii. Adsorption réactive

Pour ce mécanisme, l'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites. L'additif peut agir sur la constante cinétique selon les cas soit par modification du potentiel d'Helmholtz ou par modification de la tension interfaciale (**Figure I.14**).

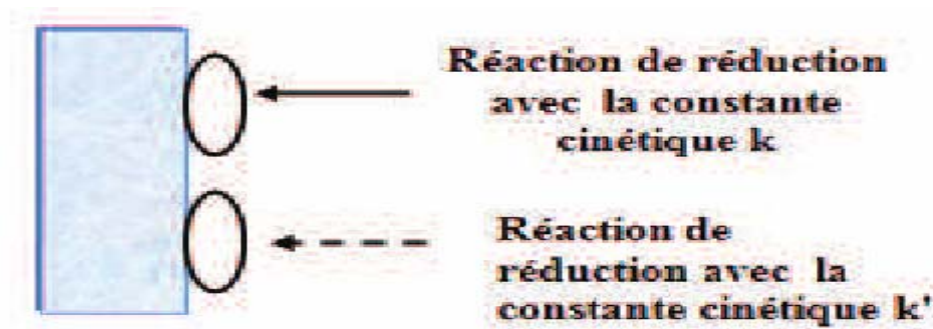


Figure I.14. : Principe d'adsorption réactive.

Le phénomène d'adsorption est basé sur l'énergie d'adsorption : l'énergie de l'interaction adsorbat-surface. Il y a deux types d'adsorption : l'adsorption chimique et celle physique. Dans l'adsorption chimique, les forces attractives chimiques d'adsorption agissent entre le substrat et l'adsorbat où les électrons sont partagés et/ou transférés. Dans l'adsorption physique, les forces physiques d'adsorption de type Van der Waals, ou des forces électrostatiques pures, agissent entre la surface et l'adsorbat; il n'y a dans ce cas aucun transfert électronique.

Dans la littérature, les additifs les plus utilisés lors de l'électrodéposition des revêtements composites nickel-alumine sont : la saccharine, le sulfate de sodium et le citrate de sodium.

I.7.b) Classification des additifs

Les additifs peuvent être généralement classés en fonction de leurs effets sur les dépôts selon trois catégories : agents mouillants, affineurs-brillanteurs ou agents nivelants.

i. Agents mouillants

L'utilisation d'additifs comme surfactants permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou bien de nettoyer la surface de la cathode en se débarrassant des espèces bloquantes (espèces contaminantes organiques, bulles d'hydrogène). Dans le cas où l'additif permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûration et d'incorporation de l'hydrogène diminuent, ceci permet d'améliorer les propriétés du dépôt. L'utilisation du lauryl sulfate de sodium (SDS) ou d'acide polyfluorosulfonique permet d'obtenir cet effet [28]. Les surfactants forment

un film hydrophobe à la surface de la cathode, ce qui permet de bloquer les ions hydrophiles. Les ions hydratés sont alors plus facilement réduits à la surface de la cathode.

ii. Affineurs-brillanteurs

Ces additifs interviennent soit à la surface de la cathode soit en solution. Ceux-ci permettent d'augmenter le nombre de sites de germination ou bien au contraire de bloquer les sites actifs de croissance (ralentissement de la cinétique de dépôt). Dans d'autres cas, ces affineurs-brillanteurs sont des agents complexants. Les additifs complexants permettent de former un complexe avec l'ion métallique diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres, ce qui permet de décaler le potentiel de réduction dans le domaine cathodique et par conséquent augmenter la surtension et la vitesse de germination afin d'obtenir un affinement de la microstructure. Ce phénomène peut être comparé à celui de l'inhibition [28]. Les additifs complexants peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption d'ions métalliques à la surface de la cathode; le transfert d'électrons peut alors se produire sans passer par l'étape de décomplexation. La saccharine, l'acide benzène monosulfonique sont généralement utilisés en tant qu'agents brillanteurs [28].

iii. Les Nivelants

Ces additifs permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode. La déposition du métal s'effectue donc dans les cavités car les agents nivelants ne s'adsorbent pas dans les creux. Il s'en suit alors un certain nivellement du dépôt. Dans le cas du nickel par exemple la coumarine ou la thiourée sont utilisées comme nivelants [28]. Cependant ces additifs peuvent s'incorporer dans le revêtement, ce qui fait croître la teneur en impuretés et peut modifier les propriétés du dépôt. Dans le cas des bains de nickel, la saccharine est souvent utilisée afin d'obtenir un affinement des grains. La saccharine agit en créant de nombreux sites de germination à la surface ce qui permet l'affinement des grains.

Références bibliographiques

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [2] A.E Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3745.
- [3] H. Zhu, H. Li, H. Song, S. Liao, *Front. Chem. China.* 4 (2009) 154.
- [4] M. B. Quiroga Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 95.
- [5] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricqa, J.Y. Hihna, P. Delobelle, C. Arnouldc, Z. Mekhalif. *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1529.
- [6] R. Manuz, S Jayakrishnan, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) 215.
- [7] M.A. Pasquale, L.M. Gassa, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5891.
- [8] J. Amblard, *Electrocristallisation-Aspects fondamentaux, Techniques de l'Ingénieur D906* (1976).
- [9] T. Watanabe, *Nano-Plating Microstructure Control: Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure.* Elsevier UK (2004).
- [10] W. Obrentov, I. Schmidt et W.J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 209
- [11] M. Paunovic, *Fundamentals of electrochemical deposition, The Electrochemical Society,* (1998) 373 p.
- [12] T. Erdey-Gruz et M. Volmer, *Z. Phys. Chem.* A150, (1930) 203
- [13] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London* A243 (1951) 299.
- [14] M. Paunovic, M. Schlesinger. "Fundamentals of Electrochemical Deposition", John Wiley & Sons Inc. second edition (2006).
- [15] N. Tantavicheta, S. Damronglerda, O. Chailapakulb, *Electrochim. Acta.* 55 (2009) 240.
- [16] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, "Electrochemical Phase Formation and Growth: an introduction to the initial stages of metals deposition" VCH Weinheim Germany (1996).
- [17] W. J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.* 335 (1995) 32.

- [18] N. Kanani, Electroplating – Basic Principles, Processes and Practrice –, Elsevier (2004) 353 p.
- [19] F.C. Frank, J.H van Der Merwe, Porc. R. Soc. A198 (1949) 205.
- [20] W. Plieth ''Electrochemistry for Materials Science''Elsevier (2008).
- [21] A. A. Rasmussen, P. Moller, M. A.J. Somers, Surf. Coat. Tech, 200 (2006) 6037.
- [22] R. Winand, Electrochim. Acta 39 (1994) 1091.
- [23] H. Natter, R. Hempelmann, Electrochim. Acta. 49 (2003) 51.
- [24] V. M. Kozlov, L. P. Bicelli, Mater. Chem. Phys. 77 (2002) 289.
- [25] C. Bergenstof Nielsen, A. Horsewell., M.J. Ostergrad, Journal of Applied Electrochemistry 27 (1997) 839.
- [26] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, Journal of Applied Electrochemistry 9 (1979) 23.
- [27] L. Oniciu, L. Muresan, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 565.
- [28] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique-Caractéristiques, Techniques de l'Ingénieur, M1610 (2003).

Chapitre II: Revue et synthèse bibliographiques.

Revue et synthèse bibliographiques.

Dans cette synthèse bibliographique, on répertorie les études les plus récentes dans la littérature qui ont eu pour but l'étude des revêtements, en particulier ceux composites en nickel-alumine, les différents techniques de déposition et de caractérisation ainsi que l'optimisation de la procédure d'électrodéposition pour améliorer la qualité des revêtements nickel-alumine en termes de dureté, de résistance à la corrosion et à l'usure ainsi qu'en termes d'adhérence aux substrats. Pour cela, les différents paramètres de contrôle de la procédure d'électrodéposition sont répertoriés et référenciés.

Une bonne revue des travaux menés sur les revêtements anti-corrosifs en général jusqu'à 2009 a été réalisée par **Sorensen & al. [1]** qui ont répertorié les différents environnements auxquels un revêtement anti-corrosif peut être soumis durant son fonctionnement. Des exemples des méthodes de test et les standards pour la détermination de la performance et la durabilité des revêtements anti-corrosifs ont été également présentés. En outre, les mécanismes de protection par barrières sacrificielles et par inhibition ont été également décrits.

Les dépôts de nickel obtenus par électrodéposition, qui ont fait l'objet de nombreuses études, sont caractérisés par leur faible porosité, leur bonne résistance à la corrosion et à l'érosion ainsi que leur dureté élevée [2]. Comme exemple d'étude, dans l'article [3], un revêtement nano-structuré de Nickel sur un substrat en acier a été réalisé par électrodéposition à courant continu. Afin d'améliorer la qualité des revêtements, un additif sous forme de saccharine a été rajouté dans la solution électrolytique dont on fait varier la concentration pour obtenir une structure à distribution de grains avec différentes tailles au lieu d'une structure à taille de grain uniforme. Ils ont ainsi constaté, en utilisant les rayons X et la microscopie électronique, le changement dans les orientations préférentielles de la structure ainsi que la variation de la taille des grains de 22 nm jusqu'à 586 nm. Des tests de dureté et des mesures électrochimiques dans une solution de NaCl ont montré que ces structures à distribution de grains sont de meilleure qualité du point de vue dureté, résistance à la

corrosion ainsi que d'adhérence aux substrats par rapport aux revêtements à taille de grains uniforme.

L'influence de certains paramètres d'électrodéposition à courant continu sur le taux de déposition ainsi que la micro-dureté de revêtements de nickel nanostructurés, a quant à elle, été étudiée par **Kang & al. [4]**. Ils ont particulièrement considéré l'influence de la température du bain électrolytique et la densité du courant électrique. Les techniques de caractérisation utilisées étant les rayons X et la microscopie électronique. Ils ont par exemple constaté que le taux de déposition maximal est atteint à la température de 60 °C et décroît au delà de cette valeur. Le taux de déposition quant à lui augmente avec la densité de courant. Pour la microdureté, elle est meilleure pour les basses températures et elle augmente avec la densité de courant électrique.

Dans [5] et dans le but d'obtenir les conditions optimales d'électrodéposition des revêtements de nickel, les auteurs ont considéré l'influence des paramètres tels que la température du bain, la densité de courant électrique ou encore la concentration de saccharine sur les microstructures.

Les revêtements nanocomposites ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche et ceci pour leur utilisation dans un large domaine d'applications, allant des industries classiques telle que l'industrie automobile, jusqu'aux technologies avancées telles que la micro-électronique ou la magnéto-électronique [6].

En effet, grâce à la synergie des propriétés du matériau matrice et celles des nano-particules, les nano-composites ont de meilleures propriétés. Selon la nature du matériau matrice, les nano-composites peuvent être classés en trois catégories principales: - matrice en métal, - matrice en céramique, - matrice en polymère [7].

Il existe plusieurs techniques pour préparer les matériaux nano-composites telles que l'électrodéposition, l'oxydation électrolytique par plasma, la co-déposition par sédimentation, la pulvérisation cathodique, ou la déposition chimique en phase vapeur [8].

Par exemple, dans [9], la technique de co-déposition par sédimentation a été utilisée. Pour cela, ils ont fait usage d'un bain électrolytique type Watts qui contient des nano-particules d'alumine. La résistance à la corrosion ainsi que la résistance à l'oxydation aux hautes températures ont été étudiées. Ils ont ainsi constaté que l'incorporation des particules d'alumine dans la matrice de nickel permet d'affiner son cristal et de changer les orientations structurales préférentielles des revêtements composites. Ils ont aussi trouvé que la teneur en nano-particules a une grande influence sur leurs résistances à la corrosion et aux hautes températures. Ils ont également constaté que la technique de co-déposition par sédimentation (SED : « sediment co-deposition ») permet d'avoir de meilleurs revêtements que la technique classique d'électrodéposition (« Conventional electroplating » (CEP)).

L'oxydation électrolytique par plasma (PEO : « Plasma electrolytic oxidation ») est aussi une technique qui a été utilisée pour la préparation de revêtements en céramique sur des métaux [10]. Avec cette technique, il a été prouvé que la résistance à la corrosion et à l'usure sont meilleures. Ils se sont intéressés à ces dépôts sur des substrats en acier. Ils ont utilisé plusieurs techniques de caractérisation telles que les rayons X, la microscopie électronique ainsi que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform infrared spectroscopy). Le comportement anti-corrosif des revêtements a été étudié dans une solution électrolytique à 3,5 % de NaCl avec des spectres à impédance électrochimique et la technique de polarisation.

Par rapport aux techniques citées ci-dessus, l'électrodéposition est plus utilisée parce qu'elle se distingue par plusieurs avantages tels que le contrôle précis de sa procédure d'élaboration, les faibles besoins énergétiques, la déposition uniforme, les faibles couts de production lors de l'élaboration de pièces volumineuses, la bonne reproductibilité et son aptitude à revêtir des pièces ayant des formes géométriques complexes [11].

Pour les nano-composites à base de nickel, une grande variété de particules ont été utilisées lors de l'électrodéposition, telles que : -les oxydes comme les TiO_2 , les

Chapitre II: Revue et synthèse bibliographiques

SiO₂, et les Al₂O₃, etc...[12]; - les carbures telles que les TiC [8], les SiC [6]; - les nitrures comme les Si₃N₄ [13]; - ou encore les nanotubes de carbone [14].

Dans les travaux les plus récents, on a constaté que les travaux ont trait soit à l'étude de l'influence des paramètres d'électrodéposition classique sur la qualité des revêtements obtenus, ou encore à proposer de nouvelles particules (carbure de silicium "Silicon Carbide", carbure de titane, zircone "zirconia") à introduire dans la matrice métallique des revêtements composites pour améliorer leurs performances.

Par exemple, dans l'article [15], une étude expérimentale a été menée dans laquelle la résistance à la corrosion, à l'abrasion et à l'usure de revêtements composites électrodéposés, a été considérée. Ils ont ainsi comparé les performances des revêtements en nickel pur avec ceux composites avec des nano-particules de SiC (carbure de silicium) ayant un diamètre moyen de 20 nm. Pour cela, ils ont utilisé des techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique, la micro-dureté et la spectroscopie à impédance électrochimique. Le principal résultat obtenu étant que les revêtements composites ont une meilleure résistance aux phénomènes d'abrasion, d'usure et de corrosion.

Dans l'article [16], des revêtements composites nickel-zircone ont été électrodéposés sur des substrats en acier. La taille des particules de zircone est de 5 nm. Le bain utilisé est de type Watts. Les dépôts ont été étudiés par rayons X et par microscopie électronique pour voir l'influence de l'addition des particules de zircone sur les propriétés des revêtements.

Les paramètres d'électrodéposition optimaux (densité de courant, température du bain, temps de dépôt) ont été également déterminés pour des revêtements composites de nickel-TiC (carbure de titane) dans un bain « N-méthylformamide » [8].

On peut constater que la plupart des recherches menées sur les revêtements composites concernent donc le nickel avec des particules de carbure de titane, carbure de silicium, de zircone ou des fibres de carbone et cela malgré le fait que les revêtements nickel-alumine sont plus résistants à l'usure, l'abrasion et à la corrosion [17].

En effet, les revêtements composites obtenus par co-déposition de nickel et de particules d'alumine sont utilisés par les industriels comme revêtements anti-usure ou comme dépôts résistant à la corrosion. Les revêtements nickel-alumine ont une grande résistance à l'abrasion et aux hautes températures, ont également de bonnes propriétés anti-corrosives. Comme exemples de domaines d'application, ces revêtements sont utilisés sur des pièces qui subissent de sévères sollicitations thermo-mécaniques comme dans les pièces d'avions, dans les cylindres des moteurs ou dans les valves à haute pression [18].

Plusieurs paramètres peuvent influencer le processus d'électrodéposition et par conséquent les propriétés des revêtements composites nickel-alumine obtenus. Ces paramètres sont les conditions électrolytiques (composition du bain électrolytique, présence d'additifs, le pH, la température et la vitesse d'agitation du bain), les conditions de courant électrique imposé (type et valeur) et les propriétés des particules de renforcement (type, taille et concentration).

Concernant les particules solides, il est bien connu que l'interaction électrode-particules dépend des propriétés de ces dernières (type, taille, forme et concentration). Généralement, la co-déposition des nano-particules permet d'obtenir des revêtements composites avec une plus grande dureté que ceux réalisés avec des micro-particules [11]. En effet, plus la particule est de petite taille, plus l'effet des propriétés colloïdales (les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques) est grand. D'autre part, il est également utile de signaler que plus la taille des particules est petite, plus la co-déposition de ces particules dans la matrice est difficile parce qu'elles ont tendance à s'agglomérer [19]. Donc, il y a des tailles optimales des particules solides à incorporer.

Aruna et al. [20] ont considéré l'élaboration et la caractérisation des revêtements composites nickel-alumine en utilisant différentes phases d'alumine, à savoir : α -Al₂O₃ (Al₂O₃-1), γ -Al₂O₃ (Al₂O₃-2), et l'alumine commerciale (Al₂O₃-3) qui est un mélange des phases α et γ . Ils ont remarqué qu'il y a un changement dans la microstructure du revêtement obtenu en fonction de la phase utilisée. Une microstructure nodulaire a été observée lors de l'utilisation de la phase γ . Par contre, lorsqu'ils ont utilisé l'alumine commerciale, le dépôt présente une surface lisse et une

microstructure nodulaire. Cette étude a également mentionné que les tailles des grains, calculées en utilisant la formule de Sherrer, sont de 25, 16 et 11 nm pour respectivement les revêtements type Ni-Al₂O₃-1, Ni-Al₂O₃-2, Ni-Al₂O₃-3.

L'influence de la concentration d'alumine dans un bain de type Watts sur diverses propriétés des revêtements composites nickel-alumine a été considérée récemment dans [21].

L'effet de la température sur la microstructure de revêtements électrodéposés a été considéré dans plusieurs travaux. Par exemple, l'effet de la température du bain électrolytique sur le pourcentage des particules SiC codéposés dans la matrice de nickel a été étudié par **Vaezi et al.** [22]. Leurs résultats ont montré que ce pourcentage augmente avec la température du bain jusqu'à 50 °C. Ce comportement a été attribué à l'augmentation de « l'activité » des particules SiC avec la température. Cependant, à des températures plus élevées, la surtension de la cathode diminue et avec elle l'aptitude à adsorber des particules, qui fait baisser, à son tour, le pourcentage de leur incorporation dans la matrice métallique.

Le but principal de l'agitation du bain électrolytique durant la procédure d'électrodéposition est, quant à elle, de maintenir les particules en suspension et éviter leur sédimentation [23]. **Sen et al.** [24] ont étudié l'effet de la vitesse d'agitation sur la microstructure des nanocomposites nickel-CeO₂. Ils ont observé que la quantité de particules co-déposés augmente jusqu'à une vitesse de 450 tr/mn puis diminue à cause des phénomènes de collisions qui apparaissent pour les vitesses d'agitation plus élevées. Dans [4], la vitesse optimale de l'agitation du bain a été déterminée comme égale à 250 tr/mn pour des revêtements de nickel.

Quant à l'influence de la densité de courant électrique, généralement la quantité de particules incorporées dans la matrice métallique est améliorée par son augmentation jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle le contenu des particules dans le revêtement diminue [25]. Il a été suggéré que le mécanisme de base est que les cations adsorbés des particules sont déplacés directement vers la cathode sous l'effet d'une force gravitationnelle et une force électrique, puis ces cations sont capturés par le métal en croissance. Pour des valeurs basses de la densité de courant, le taux de

transfert des particules est plus grand que celui de la croissance du métal déposé. D'autre part, pour des densités de courant élevées, c'est la situation inverse qui est observée [25]. **Gul et al.** [26] ont observé le même comportement lors de l'électrodéposition des revêtements nickel-alumine.

Durant les dernières décennies, d'autres effets ont été introduits pour optimiser la procédure d'électrodéposition. Par exemple, plusieurs auteurs ont considéré l'effet de l'application d'un champ magnétique sur l'électrodéposition de métaux ou d'alliages [27]. Aussi bien l'intensité que la direction du champ appliqué influencent les propriétés des dépôts. **Yamada et al.** [28] ont étudié l'électrodéposition des composites nickel-alumine dans un champ magnétique vertical et ils ont constaté que les particules d'alumine ont été incorporées dans la matrice métallique d'une manière plus régulière. L'application d'un champ magnétique intense a été également utilisée au lieu de l'agitation mécanique et a permis d'obtenir des nano-composites de bonne qualité [29].

Dans l'article [30], la corrosion induite par un courant pulsé a été étudiée. Ils ont utilisé des mesures potentiodynamiques par polarisation et des tests d'immersion. Ils ont trouvé que l'application d'un courant pulsé induit une déviation négative du potentiel de corrosion du substrat en acier et dégrade la passivation de l'acier. Avec l'augmentation de la densité de courant, ils ont constaté que le taux de corrosion de l'acier augmente aussi.

Plusieurs études ont été également menées pour considérer l'effet des additifs rajoutés lors de la procédure d'électrodéposition sur les propriétés structurales et physiques des dépôts de nickel.

Le but du rajout des additifs étant d'affiner les grains du dépôt, le niveler ou encore diminuer les contraintes internes en son sein. Les additifs sont communément classés comme des porteurs « carriers », des brillanters « brightners » et agents mouillants « wetting agents ». Les « carriers » agissent sur la nucléation et la croissance du dépôt et affinent ses grains. Le rôle des brillanters est d'augmenter la capacité de nivellement du bain, c'est-à-dire son aptitude à se déposer préférentiellement sur les défauts et rayures « scratches » de la surface, il en résulte

une surface lisse. Les agents mouillants sont des surfactants tensio-actifs qui facilitent le détachement des bulles de gaz générées par la réaction d'évolution d'hydrogène [31].

Ainsi, il a été constaté que l'addition de, par exemple, la saccharine au bain électrolytique permet d'affiner les grains en plus de l'amélioration de la ductilité et la brillance des revêtements. Ainsi, **Rashidi et Amedah** [32] ont étudié l'effet de la concentration de saccharine sur la taille des grains et ont déduit un modèle simple de la relation entre la concentration de saccharine et la taille des grains.

Récemment, des revêtements nano-composites nickel-alumine ont été aussi obtenus à partir d'une solution de sulfamate (« sulphamate ») par électrodéposition à courant continu [33]. L'effet du « surfactant » a été étudié. Les résultats ont montré qu'il y a une concentration optimale du « surfactant » qui permet d'améliorer les performances des revêtements.

Les mécanismes de l'action des additifs est complexe et l'influence de chaque additif sur les propriétés d'un revêtement dépasse ce que suppose les descriptions mentionnées ci-dessus. En effet, il est possible qu'une propriété particulière du revêtement puisse résulter de la synergie des actions de deux ou trois additifs rajoutés dans le bain [34]. Par exemple, **Ciszewski et al.** [35] ont étudié l'effet synergique de la combinaison de la saccharine avec des sels ammoniacés « ammonium salts ».

Mockute et Bernotiene [36] ont démontré l'interaction entre la saccharine, le 2-butyne, le 2-diol et la phtalimide. **Mirkova et al.** [37] ont démontré que l'interaction entre les conditions opératoires et les additifs affectent le degré d'hydrogénation des dépôts. L'effet synergique de l'application d'un champ électrique pulsé combiné avec le rajout d'additifs tels que le CiS-2-butene-1, le 4-diol a été également considéré [38].

Plus récemment, **Schwitz et al.** [34] ont considéré les effets combinés d'additifs organiques commerciaux sur les propriétés des revêtements de nickel électrodéposés. Pour cela, ils ont fait varier les concentrations des additifs et ont constaté leurs effets sur la brillance et la rugosité des revêtements. Ils ont utilisé le sulfate de sodium comme « carrier », le 4-butyne diol comme brillanteur et le lauryl sulfate de sodium comme agent mouillant.

Chapitre II: Revue et synthèse bibliographiques

Des traitements thermo-mécaniques ont été également réalisés sur les revêtements afin d'améliorer leur qualité. **Bolelli & al. [39]** ont étudié l'influence de traitements thermiques sur la résistance à la corrosion des revêtements métalliques. Pour cela, un traitement thermique à 600 °C d'une durée d'une heure a été appliqué. Des tests de corrosion par polarisation électrochimique ont été réalisés. Ils ont ainsi constaté que le traitement thermique a permis d'améliorer la résistance à la corrosion en favorisant leur aptitude de passivation.

Dans l'article **[40]**, l'effet de traitements thermomécaniques sur la corrosion a été étudié expérimentalement. Les éprouvettes soumises à ce traitement ont montré une résistance à la corrosion supérieure. Les effets de la distribution des joints de grains, la forme des grains ainsi que la texture sur la corrosion ont été également considéré expérimentalement.

De nouvelles techniques d'analyse et de caractérisation, en plus de celles classiques (MEB, rayons X, etc...) ont été également répertoriées telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique ou encore la détermination de la porosité des revêtements par des techniques électrochimiques.

Par exemple, la méthode d'impédance électrochimique, qui est aussi appelée spectroscopie d'impédance électrochimique **[41]**, permet l'étude des mécanismes des processus électrochimiques. Elle est basée sur la réponse linéaire à une perturbation de l'interface électrochimique à étudier. En effet, le spectre d'impédance contient plusieurs informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/électrolyte. Ils se manifestent par une constante de temps propre à chaque processus qui est généralement révélée d'avantage par une analyse en fréquence.

La porosité est un paramètre important qui doit être considéré dans le but d'estimer la durée de vie des composants revêtus. En effet la porosité est fortement reliée à la résistance à la corrosion. **Walsh & al. [42]** ont utilisé des techniques électrochimiques pour évaluer la porosité des revêtements métalliques électrodéposés. Pour cela, des extrapolations de Tafel et des méthodes de polarisation linéaires ont été utilisées pour déterminer les taux de corrosion des revêtements réalisés.

Malgré les résultats obtenus grâce aux recherches, répertoriés ci-dessus, sur les revêtements composites nickel-alumine, plusieurs problèmes concernant l'uniformité de la distribution des particules d'alumine dans la matrice de nickel et ses conséquences sur les propriétés des dépôts ont encore besoin d'être résolus [43].

Ainsi, il a été conclu que des études paramétriques détaillées qui abordent l'optimisation de la procédure d'électrodéposition des revêtements composites nickel-alumine sont insuffisantes aussi bien que la détermination des causes des changements dans les propriétés protectrices de ces revêtements. C'est pour cela qu'on se propose dans ce travail de mener une telle étude et de caractériser ces revêtements par plusieurs techniques comme par exemple la microscopie électronique à balayage, qui est une technique performante, et non destructive, qui est utilisée pour visualiser la morphologie du revêtement composite, son homogénéité, la présence éventuelle de pores qui pouvant induire des pics de corrosion. Des tests de corrosion par polarisation et immersion sont également menés pour élucider l'influence des différents paramètres d'électrodéposition.

Références bibliographiques

- [1] P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, J. Coat. Technolo. Res. 6(2) (2009) 135.
- [2] T. Lampke, B. Wielage, D. Dietrich, A. Leopold, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 2399.
- [3] L. Qin, J. Xu, J. Lian, Z. Jiang, Q. Jiang, Surface & Coating Technology 203 (2008) 142.
- [4] J. X. Kang, W. Z. Zhao, G. F. Zhang, Surface & Coating Technology 203(13) (2009) 1815.
- [5] A.M. Rashidi, A. Amadeh, J. Mater. Sci. Technol. 26(1) (2010) 82.
- [6] P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5910.
- [7] Y.X. Gan, *Micron* 43 (2012) 782.
- [8] D.K. Singh, V.B. Singh, Mater. Sci. Eng. A 532 (2012) 493.
- [9] Q. Feng, T. Li, H. Teng, X. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, J. Jin, Surface & Coating Technology 202(17) (2008) 4137.
- [10] Y. Wang, Z. Jiang, Z. Yao, H. Tang, Surface & Coating Technology. 204 (2010) 1685.
- [11] R. K. Saha, T. I. Khan, Surface & Coating Technology 205 (2010) 890.
- [12] I. Ul-Haq, T. I. Khan, Surface & Coating Technology 205 (2011) 2871.

- [13] M. A. Khazrayie, A. R. S. Aghdam, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20 (2010) 1017.
- [14] X. H. Chen, F.Q. Cheng, S.L. Li, L.P. Zhou, D.Y. Li, Surface & Coating Technology 155 (2002) 274.
- [15] M. Lekka, N. Kouloumbi, M. Gajo, P. L. Bonora, Electrochim. Acta 50 (2005) 4551.
- [16] P. Angerer, H. Simunkova, E. Schafner, M. B. Kerber, J. Wosik, G. E. Nauer, Surface & Coating Technology 203 (2008) 1438.
- [17] Y. H. Ahmed, A. M.A. Mohamed, Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 1942
- [18] M. G. Fontana, M.G. Corrosion engineering. 3rd edition. McGraw Hill. New york (1997).
- [19] P. Narasimann, M. Pushpavanam, V.M. Periasamy, Appl. Surf. Sci. 258 (2011) 590.
- [20] S.T. Aruna, V.K. William Grips, K.S. Rajam, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 2161.
- [21] F. Cai, C. Jiang, Appl. Surf. Sci. 292 (2014) 620.
- [22] M. R. Vaezi, S. K. Sadrnezhaad, L. Nikzad, Colloids Surf. A: Physico. Chem. Eng. Aspects 315 (2008) 176.
- [23] V.P. Gerco, W. Baldauf, Plating 55 (1968) 250.
- [24] R. Sen, S. Das, K. Das, Surface & Coating Technology 205 (2011) 3847.
- [25] Y. Wang, W. Zhong, Z. Ren, Z. Lei, J. Jia, A. Jiang, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5649.
- [26] H. Gül, F. Kılı , S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, Wear 267 (2009) 976.
- [27] X. P. Li, Z. J. Zhao, H. L. Seet, W. M. Heng, T. B. Oh, J. Y. Lee, Electrochem. Solid State lett. 7 (2004) C1.
- [28] T. Yamada, S. Asai, J. Jpn. Inst. Met. 69 (2005) 257.
- [29] Q. Feng, T. Li, Z. Zhang, J. Zhang, M. Liu, J. Jin, Surface & Coating Technology 201 (2007) 6247.
- [30] A. Q. Fu, Y. F. Cheng, Corrosion Science 52 (2010) 612.
- [31] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, M. Baraniak, Surface & Coating Technology 183 (2004) 127.
- [32] A. M. Rashidi, A. Amedah, Surface & Coating Technology 204 (2009) 353.
- [33] M. Sabri, A.A. Sararbi, S.N. Kondelo, Mater. Chem. Phys. 136 (2012) 566.
- [34] E. P. S. Schmitz, S. P. Quinaia, J. R. Garcia, C. K. De Andrade, M.C. Lopes, Int. J. Electrochem. Sci. 11 (2016) 983.
- [35] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, M. Baraniak, Surface & Coating Technology 183 (2004) 127.

- [36]** D. U. Mockute, G. Bernotiene, Surface & Coating Technology 135 (2000) 42.
- [37]** L. Mirkova, G. Maurin, M. Monev, C. Tsvetkova, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 93.
- [38]** E. A. Pavlatou, P. Gyftou, S. Spanou, Trans. Inst. Met. Finish. 90 (2012) 267.
- [39]** G. Bolelli, L. Lusvarghi, M. Barletta, Surface & Coating Technology 202 (2008) 4839.
- [40]** L. Tan, T. R. Allen, Corrosion Science 52 (2010) 548.
- [41]** C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Matériaux et Techniques 95 (2007) 385.
- [42]** F. C. Walsh, C. Ponce de Leon, C. Kerr, S. Court, B. D. Barker, Surface & Coating Technology 202 (2008) 5092.
- [43]** B. Bostani, R. Arghavanian, N. Parvini-Ahmadi, Mater. Corros. 63(4) (2010) 323.

Chapitre III: Techniques expérimentales.

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va décrire la procédure expérimentale d'élaboration des dépôts et les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail. On a fait usage de la technique classique d'électrodéposition pour l'obtention des revêtements composites nickel-alumine. Pour l'étude des propriétés morphologiques et structurales de ces dépôts, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction par rayons X. Les revêtements ont été également caractérisés par leurs duretés. En ce qui concerne le comportement anticorrosif des revêtements réalisés, on a fait appel à la technique de polarisation ainsi qu'aux tests d'immersion.

III.2. Procédure et dispositif expérimentaux

III.2.a) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est un montage classique d'électrodéposition qui est constitué principalement d'une cellule en verre d'une capacité de 600 ml contenant le bain électrolytique. Des électrodes (anodes et cathode) sont immergées dans le bain et sont reliées à un générateur de courant.

Les anodes sont constituées de deux plaques de nickel de 100 mm de longueur, 20 mm de largeur et de 10 mm d'épaisseur. Les barres de nickel sont soigneusement préparées. Pour cela, elles sont soumises à un processus de nettoyage qui se compose de trois étapes: à savoir le polissage, le dégraissage et le décapage [1].

La cathode étant l'éprouvette à revêtir qui est en acier ordinaire et qui est de forme cylindrique (60 mm de longueur et 6 mm de diamètre). Les éprouvettes ont été réalisées au niveau du hall de technologie de l'université de Batna et elles ont aussi subies un processus de préparation. En effet, les pièces à revêtir ont fait l'objet d'un nettoyage dans l'acétone, l'éthanol puis elles sont rincées dans l'eau distillée avant leur introduction dans la cellule d'électrodéposition.

III.2.b) Procédure expérimentale

Il existe principalement quatre bains de nickelage : bain de Watts, bain au nickel sulfamate, bain au chlorure et bain au fluoborate. Chacun de ces bains comportant un sel métallique majoritaire [2]. Pour notre étude, on a utilisé comme bain électrolytique un de type Watts. Les dépôts nickel-alumine ont été élaborés par électrodéposition dans un bain qui est soit sulfaté ou chloruré. Les compositions chimiques des deux bains sont illustrées dans **le tableau III.1**. Les bains utilisés dans ce travail ont été préparés au niveau du laboratoire de chimie des eaux du département de chimie de la faculté des sciences de l'université de Batna.

Les conditions opératoires sont imposées et contrôlées en utilisant un pH mètre, un thermomètre, un agitateur magnétique chauffant à vitesse réglable et un chronomètre. Il a été prouvé par d'autres auteurs [3] que $\text{pH} = 4$ est la valeur la plus appropriée qui permet de minimiser les contraintes internes et d'obtenir ainsi des revêtements sans pores ni fissures, valeur que nous avons adopté dans nos expérimentations.

Tableau III.1 : Compositions chimiques des bains électrolytiques.

Bain	Constituant	Teneur (g/l)
Sulfaté	$\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	13
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	14
	H_3BO_3	6
Chloruré	$\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	12
	NH_4Cl	12,5
	NaCl	4
	H_3BO_3	6

Chapitre III: Techniques expérimentales

Concernant le temps de dépôt, on a mené quelques tests et il a été conclu qu'une heure est la durée optimale pour la procédure d'électrodéposition. On peut mentionner également que chaque bain est agité durant une heure avant l'électrodéposition et ce pour l'homogénéiser. Les concentrations d'alumine optimales dépendent du type du bain électrolytique (chloruré ou sulfaté) et elles ont été choisies comme dans [4], à savoir respectivement 15 et 25 g/l.

Dans le but d'obtenir les densités de courant électrique, température du bain et vitesse d'agitation optimales, à savoir celles qui permettent d'avoir les meilleurs revêtements en termes de résistance à la corrosion, la température du bain a été variée de 313 à 343 K (**Tableau III.2.**), la vitesse d'agitation du bain électrolytique de 100 à 700 tours/ minute (**Tableau III.3.**) et la densité de courant de 0,25 à 3,6 A/dm² (**Tableau III.4.**). Il est utile de mentionner que les valeurs des densités de courant ont été prises comme dans [5] et ce dans le but de faire des comparaisons.

Tableau III.2 : Températures du bain électrolytique.

Température du bain (K)	313	318	323	328	333	338	343
-------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tableau III.3 : Vitesses d'agitation du bain électrolytique.

Vitesse d'agitation (trs/mn.)	100	200	250	300	350	400	450	500	600	700
-------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tableau III.4 : Densités des courants électriques imposés.

Densité de courant (A/dm ²)	0,25	0,64	0,9	1,15	1,5	1,8	2,2	2,7	3,1	3,6
---	------	------	-----	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Des additifs ont été rajoutés aux bains électrolytiques pour étudier leurs influences sur les propriétés des revêtements réalisés. Pour cela, deux types d'additifs

Chapitre III: Techniques expérimentales

ont été testés, à savoir respectivement le citrate de sodium et le sulfate de sodium. Leurs concentrations ont été variées de 0,25 à 11 g/l (**Tableau III.5**).

Tableau III.5 : Concentrations des additifs (citrate de sodium et sulfate de sodium).

Concentration d'additif (g/l)	0,25	0,5	0,75	1	3	5	7	9	11
----------------------------------	------	-----	------	---	---	---	---	---	----

III. 3. Techniques de Caractérisation des revêtements

Différents tests de caractérisations morphologiques et structurales ont été menés par l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction par rayons X (XRD). Des tests de polarisation et d'immersion ont également été mis à contribution. Dans ce qui suit on va montrer l'intérêt de chaque technique dans la caractérisation des propriétés physiques et mécaniques des revêtements réalisés.

III.3. a) Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'état de surface d'un revêtement est une indication importante pour la compréhension des mécanismes de sa corrosion. Les dépôts réalisés ont été visualisés par l'intermédiaire d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6390. Ce type d'examen sert à observer la qualité du revêtement, on s'intéresse en particulier à des propriétés telles que: la compacité, l'homogénéité du revêtement ainsi que la répartition des particules d'alumine.

III.3.b) Microscopie à force atomique (AFM)

Réalisée avec le microscope à force atomique (ou AFM pour « atomic force microscope ») qui est un dérivé du microscope à effet tunnel (ou « Scanning Tunneling Microscope », STM), qui permet de visualiser en 3D la topographie de la surface d'un échantillon. Son principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un micro-levier. La pointe balaie (scanne) la surface à représenter et ses hauteurs locales déterminées selon un mécanisme de rétroaction. Un ordinateur enregistre ces hauteurs et on peut ainsi reconstituer une image de la surface étudiée [6].

III. 3. c) Diffraction par rayons X (XRD)

La diffraction par rayons X est une technique de caractérisation qui permet de reconnaître les plans réticulaires et par conséquent la structure du revêtement ainsi que le réseau cristallin. Le système de diffraction par rayons X, utilisé est de type Philips X'Pert MPD.

Le principe de la diffraction par rayons X est le suivant : un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde (λ) généré par la source arrive sous une incidence égale à l'angle de Bragg (θ) sur le matériau polycristallin. Ce faisceau se réfléchit sous le même angle (θ) sur une famille de plans réticulaires (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} (**figure III.1.**).

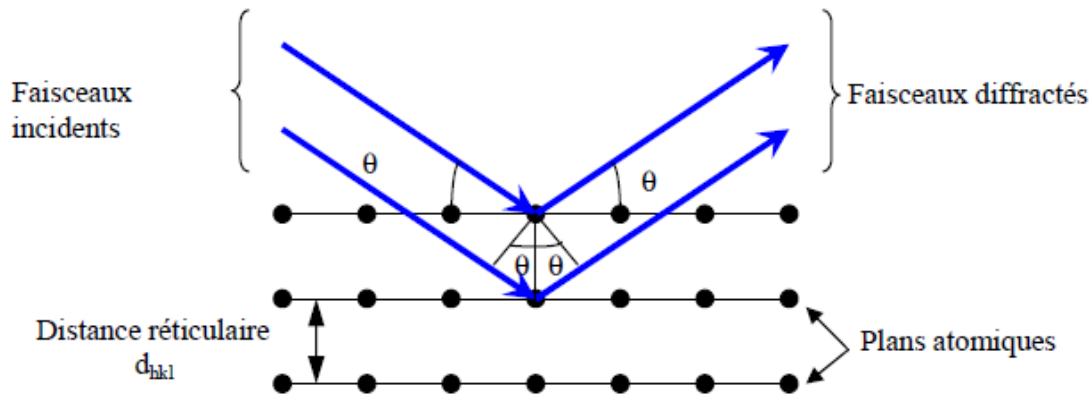


Figure III.1. Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par la formule suivant la loi de Bragg

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

Avec:

d_{hkl} : distance inter-réticulaire des plans (hkl),

θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),

n : ordre de réflexion (nombre entier, égal à 1),

λ : longueur d'onde des rayons X.

La distance (d_{hkl}) étant reliée aux indices (hkl) et aux longueurs des arrêtes de la maille cristalline (a, b, c) par la formule suivante:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad \text{(III-3)}$$

Donc, à partir des angles (θ) correspondants aux pics du diffractogramme, on peut déduire d_{hkl} et par conséquent les (hkl) et (a, b, c), ce qui permet de reconnaître la structure du revêtement.

III. 3.d) Tests de micro-dureté

Après avoir analysé la qualité des revêtements et reconnu leurs structures par le biais des méthodes décrites ci-dessus, dans cette partie on va décrire la caractérisation des revêtements en mesurant leurs micro-duretés. Pour cela, des essais de pénétration sont utilisés [6]. 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 (sur environ $100 \mu\text{m}^2$). Une charge de 50 g durant 10 secondes est appliquée pour les revêtements dont l'épaisseur est supérieure à $25 \mu\text{m}$ et une charge de 25 g pour les épaisseurs inférieures à $25 \mu\text{m}$. Quatre mesures de duretés sont réalisées pour chaque revêtement et une moyenne est calculée. La méthode Vickers a été utilisée pour mener ces tests [6].

III. 3.e) Voltampérométrie (courbes de polarisation)

La voltampérométrie est une technique électrochimique stationnaire couramment employée, notamment dans l'étude de la dégradation des matériaux par corrosion. Le principe de la technique consiste à imposer au système étudié une rampe linéaire de potentiel (E) et à mesurer sa réponse en courant (I). Il est utile de mentionner que la vitesse de balayage en potentiel utilisée doit être faible pour que le système puisse être considéré dans un état quasi- stationnaire. Le résultat obtenu est alors généralement sous forme de courbes $\log(i) = f(E)$ qui sont appelées courbes de polarisation. La voltampérométrie consiste donc à immerger les pièces revêtues dans

Chapitre III: Techniques expérimentales

un milieu corrosif dans le but de déterminer les taux de corrosion, et par conséquent les résistances à la corrosion de ces pièces.

Pour réaliser ces tests, on a utilisé comme milieu corrosif une solution de chlorure de sodium de concentration 35 g/l. Quant aux courbes de polarisation, elles ont été obtenues en effectuant un balayage linéaire de -1000 mV à +1000 mV avec une vitesse de balayage de 1mV/s. Le potentiel de corrosion ($E_{\text{corr.}}$) et la densité du courant de corrosion ($i_{\text{corr.}}$) sont obtenus par la projection du point d'intersection des droites de Tafel sur les axes des potentiels et des densités de courants respectivement.

Le dispositif de polarisation (Votalab 21 "Electrochemical laboratory") est constitué principalement d'un:

- Potentiostat: une source de courant qui, au moyen d'un amplificateur, maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égal à la valeur désirée par l'opérateur. Le potentiostat utilisé, de type PGP201, est relié directement à un ordinateur équipé d'un logiciel (Voltamaster) qui sert à tracer et traiter les courbes $i = f(E)$.

- Bécher: contenant le réactif où les électrodes, de travail (ET) (l'éprouvette), de référence (ER) (calomel saturé), auxiliaire (EA) (platine), sont immergées et connectées directement au potentiostat.

Le logiciel VoltMaster permet notamment de calculer l'important paramètre appelé taux de corrosion (Corr.) selon la formule qui suit [7].

$$\text{Corr.}(\text{mm} / \text{an}) = \frac{i_{\text{corr.}}(\text{A} / \text{cm}^2) \cdot P_{\text{eq.}}(\text{g.})}{\rho(\text{g} / \text{cm}^3)} \cdot 3270 \quad (\text{III-4})$$
$$(3270 = 0,01 \cdot \frac{1 \text{an}(\text{en secondes})}{96497,8(= 1 \text{Faraday})})$$

Avec $i_{\text{corr.}}$ la densité du courant de corrosion, $P_{\text{eq.}}$ le poids équivalent du matériau qui se corrode et (ρ) sa masse volumique.

Un autre paramètre important est aussi utilisé pour caractériser la résistance à la corrosion des revêtements, à savoir la résistance de polarisation R_p qui peut être obtenue en utilisant l'équation de Stern-Geary [8] :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c) i_{corr.}} \quad (\text{III-5})$$

Avec β_a et β_c sont les pentes des droites anodique et cathodique de Tafel.

L'effet des additifs rajoutés dans les bains sur la résistance à la corrosion peut être également quantifié en utilisant l'efficacité inhibitrice définie comme suit [9] :

$$IE(\%) = \frac{i_{Corr.}^0 - i_{Corr.}^{ad.}}{i_{Corr.}^0} \times 100 \quad (\text{III-6})$$

Avec $i_{Corr.}^0$ et $i_{Corr.}^{ad.}$ qui sont respectivement les valeurs des densités de courant de corrosion des dépôts élaborés sans et avec additif.

III. 6.f) Tests d'immersions

Ce genre de tests, utilisés récemment par **Zhang & al.** [10], consistent à faire immerger, chaque pièce revêtue, dans un bécher contenant une solution de chlorure de sodium à 3,5 % pour une certaine durée (20 jours pour les tests menés dans ce travail), à température ambiante. En utilisant une balance électronique, les éprouvettes sont pesées avant et après l'immersion pour déterminer la masse perdue pendant cette période, et à partir de cette différence de masse, on peut déduire le taux de corrosion. On peut signaler qu'après ces tests d'immersion, les pièces sont nettoyées dans une solution d'acide nitrique et séchées avant d'être pesées.

En utilisant les valeurs des masses perdues, les taux de corrosion sont déduits en utilisant la formule suivante [5]:

$$Corr. = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{III-7})$$

Avec Δm (mg) la masse perdue, S (cm²) étant la surface immergée de la pièce et t (heures) la durée de l'immersion.

Références bibliographiques

- [1] A. Dupont, A. Castell, Technologie professionnelle générale, édition Desgorges (1978).
- [2] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique -Mise en œuvre-, Techniques de l'Ingénieur M1611 (2003).
- [3] A. M. Rashidi, A. Amadeh, J. Mater. Sci. Technol. Vol. 26(1), pp. 82-86 (2010).
- [4] A. Mihi, N. Bouzeghaia, R. Benbouda, Caractérisation des dépôts composites électrolytiques nickel-alumine sur acier doux (E34) par des tests de corrosion. Proceedings du 18^{ème} Congrès Français de Mécanique. Grenoble. France. 27-31 Aout (2007).
- [5] H. S. Karayianni, G. Batis, P. Vassiliou, Anti-corros. Method M. Vol. 46(1), pp. 29-34 (1999).
- [6] A. Hamada, Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans un milieu agressif, mémoire de magistère, université de Batna (2009).
- [7] Manuel de VoltaMaster 1-Version 3.04 (RADIOMETER, Copenhagen).
- [8] M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
- [9] F. Su, C. Liu, P. Huang, *Wear*, 300 (2013) 114.
- [10] H. Zhang, Y. W. Song, Z. L. Song, *Mater. and Corros.* Vol. 59(4), pp. 324-328 (2008).

Chapitre IV: Résultats et discussions.

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés, discutés et comparés à ceux d'autres auteurs. On rappelle que cette étude a pour but d'optimiser la procédure d'électrodéposition des revêtements nickel-alumine et ce en agissant sur les différentes conditions expérimentales (nature du bain électrolytique, densité de courant électrique, température du bain électrolytique, vitesse d'agitation du bain, temps de dépôt, présence ou non d'alumine, concentration d'additifs). Les revêtements sont caractérisés par des techniques non intrusives (rayons X, MEB, AFM) et leurs épaisseurs et duretés déterminées. Les pièces revêtues sont également soumises à des tests de corrosion par immersion et polarisation afin de déterminer les cinétiques et taux de corrosion. L'objectif étant de déterminer les conditions optimales qui permettent d'avoir les revêtements qui résistent le mieux à la corrosion.

IV.2. Analyse par rayons X

L'analyse par rayons X a été menée sur des pièces revêtues pour diverses conditions expérimentales. Ainsi l'influence du bain électrolytique (sulfaté ou chloruré) et l'incorporation d'alumine sur la structure cristalline a été considérée.

Les diffractogrammes obtenus ainsi que les informations qu'on peut en tirer sont exposés ci-dessous. Comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, les diffractogrammes permettent de déterminer les plans réticulaires et la structure cristalline du revêtement. Pour cela, les calculs sont menés à l'aide **des formules (III-2) et (III-3)**.

Des diffractogrammes typiques sont exposés dans la **figure IV.1**. On peut constater que tous les profils exhibent clairement les pics de diffraction du nickel qui a une structure cristalline cubique à faces centrées. En effet, en considérant la **figure IV.1**, on peut constater que les mêmes plans réticulaires sont obtenus et par conséquent la même structure cristalline qui correspond à celle du nickel. Il semble que l'incorporation des particules d'alumine et le type de bain n'ont pas d'influence sur le type de la structure cristalline du revêtement.

En revanche, il est utile de mentionner l'influence de ces conditions expérimentales sur les intensités de diffraction des différents pics. En effet, l'incorporation d'alumine a engendré l'accroissement de l'intensité du premier pic (111) qui est l'orientation préférée et prépondérante. On peut également remarquer que le deuxième pic (200) pour le bain sulfaté (**Figure IV.1(b)**) présente une intensité de diffraction plus grande que celle correspondant au bain chloruré (**Figure IV.1(c)**).

Les orientations préférées ont été également caractérisées par le calcul du coefficient de texture (TC) en utilisant la formule suivante [1]:

$$TC = \frac{I_{(200)}}{I_{(111)}} \quad (\text{IV-1})$$

Avec $I_{(200)}$ et $I_{(111)}$ qui sont les intensités des pics correspondant respectivement aux plans réticulaires (200) et (111). Bien que toutes les valeurs de TC soient inférieures à l'unité, ce qui reflète le fait que (111) est toujours l'orientation prépondérante, sa valeur dépend du type de bain (**Tableau IV.1.**).

En effet, la plus grande valeur de TC correspond au revêtement obtenu dans le bain sulfaté sans alumine (TC = 0,725) et la plus petite est celle du revêtement réalisé dans le bain chloruré avec alumine (TC = 0,3). En ce qui concerne la valeur obtenue pour le bain sulfaté avec alumine, TC = 0,46.

Ce qui a été mentionné ci-dessus a été également constaté dans [2] où ils ont obtenus aussi des diffractogrammes qui exhibent des pics distincts et bien définis qui reflètent la cristallinité des dépôts avec l'orientation [111] qui est prépondérante et préférée.

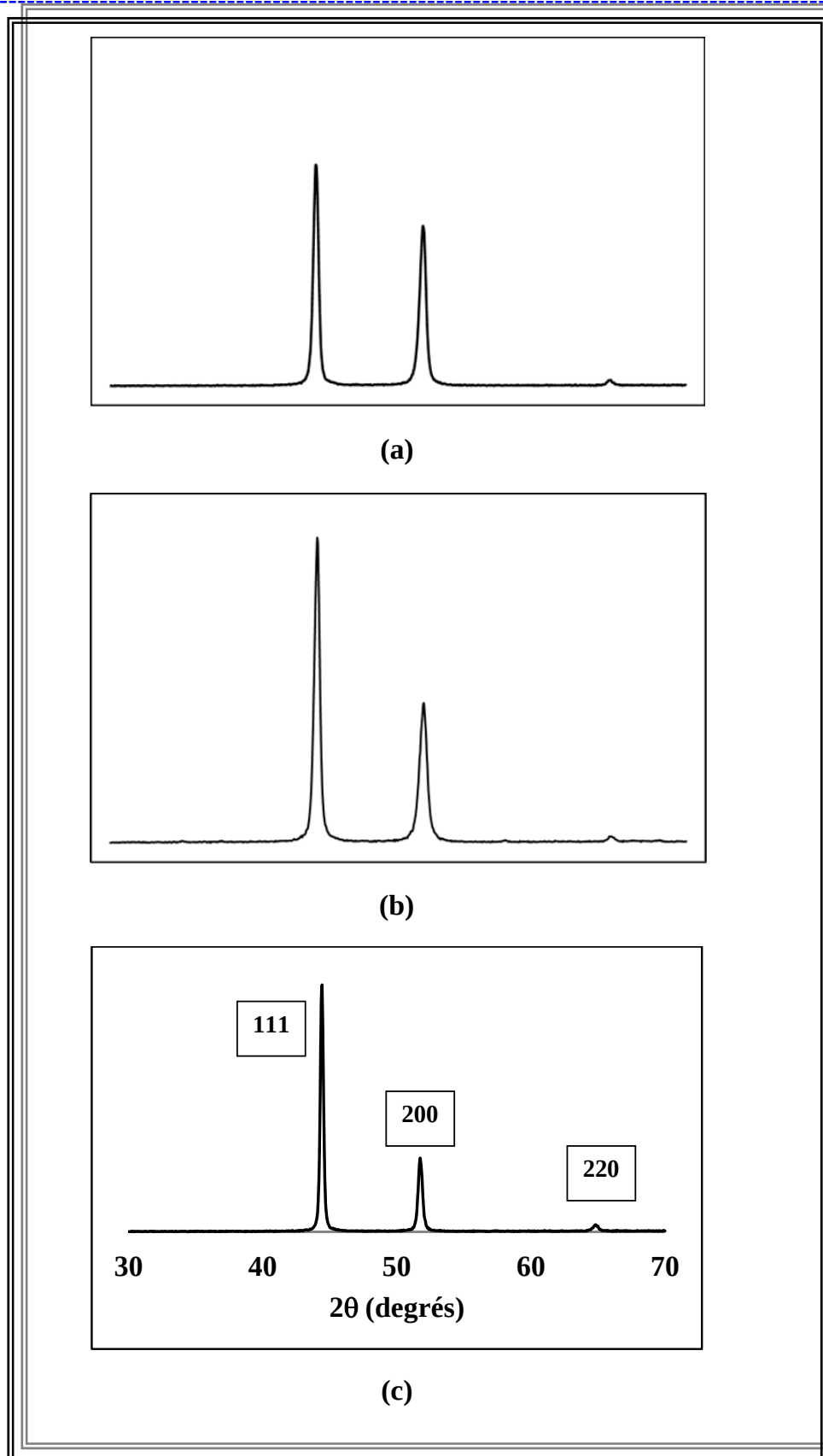


Figure IV.1. : Diffractogrammes obtenus par rayons X. (a) : revêtement dans un bain sulfaté sans alumine. (b) : revêtement dans un bain sulfaté avec alumine. (c): revêtement dans un bain chloruré avec alumine.

Tableau IV.1. : Valeurs des intensités des pics des diffractogrammes et le coefficient TC pour des revêtements électrodéposés dans divers bains électrolytiques.

Diffractogramme	I ₍₁₁₁₎	I ₍₂₀₀₎	TC
Bain sulfaté sans alumine	5366	3888	0,725
Bain sulfaté avec alumine	7388	3395	0,46
Bain chloruré avec alumine	7501	2251	0,3

Les largeurs des pics dépendent aussi du type de bain et reflètent des changements dans les tailles des grains. Qualitativement, il est évident que les pics dans la **figure IV.1(b)** (sulfaté avec alumine) sont plus larges que ceux correspondant au bain chloruré avec alumine (**Figure IV.1(c)**). Dans [3], l'élargissement des pics de diffraction a été attribué aux imperfections cristallines telles que les joints de grains induits par la petitesse des tailles de grains et les micro-contraintes qui sont néfastes aux propriétés des revêtements.

Quantitativement, les tailles des cristallites des différents revêtements peuvent être déduites des diffractogrammes en utilisant la formule de Scherrer [4] qui relie la taille des cristallites à l'élargissement des pics des diffractogrammes:

$$D_p = \frac{0.94\lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (\text{IV-2})$$

Avec D_p: taille moyenne des cristallites ; β_{1/2}: élargissement des pics à leurs mi-hauteurs, en radians; θ: angle de Bragg; λ : longueur d'onde des rayons X (= 1,54 Angström).

Tableau IV.2. : Valeurs des élargissements des pics (en radians) des diffractogrammes pour des revêtements électrodéposés dans divers bains électrolytiques.

Diffractogramme	$\beta_{1/2(111)}$	$\beta_{1/2 (200)}$
Bain sulfaté sans alumine	$7,83.10^{-3}$	$8,7.10^{-3}$
Bain sulfaté avec alumine	$8,26.10^{-3}$	$10,44.10^{-3}$
Bain chloruré avec alumine	$6,09.10^{-3}$	$6,96.10^{-3}$

Les valeurs calculées de D_p , en utilisant les valeurs de β dans **le tableau IV.2**, sont rassemblés dans **le tableau IV.3**. On peut remarquer que l'incorporation d'alumine induit une diminution de la taille des cristallites, résultat qui a été également constaté dans [2]. D'autre part, pour les bains avec alumine, leurs tailles pour le revêtement dans le bain chloruré sont plus grandes que celles dans le bain sulfaté.

Tableau IV.3. : Valeurs des tailles des cristallites (en nanomètres) pour des revêtements électrodéposés dans divers bains électrolytiques.

Diffractogramme	Pic (111)	Pic (200)
Bain sulfaté sans alumine	19,9068	18,4419
Bain sulfaté avec alumine	18,8657	15,3715
Bain chloruré avec alumine	25,6081	23,03298

IV.3. Visualisation des revêtements par MEB:

Dans ce qui suit, une caractérisation non intrusive des revêtements obtenus dans les deux bains (chloruré ou sulfaté) avec alumine est menée avec la technique du MEB.

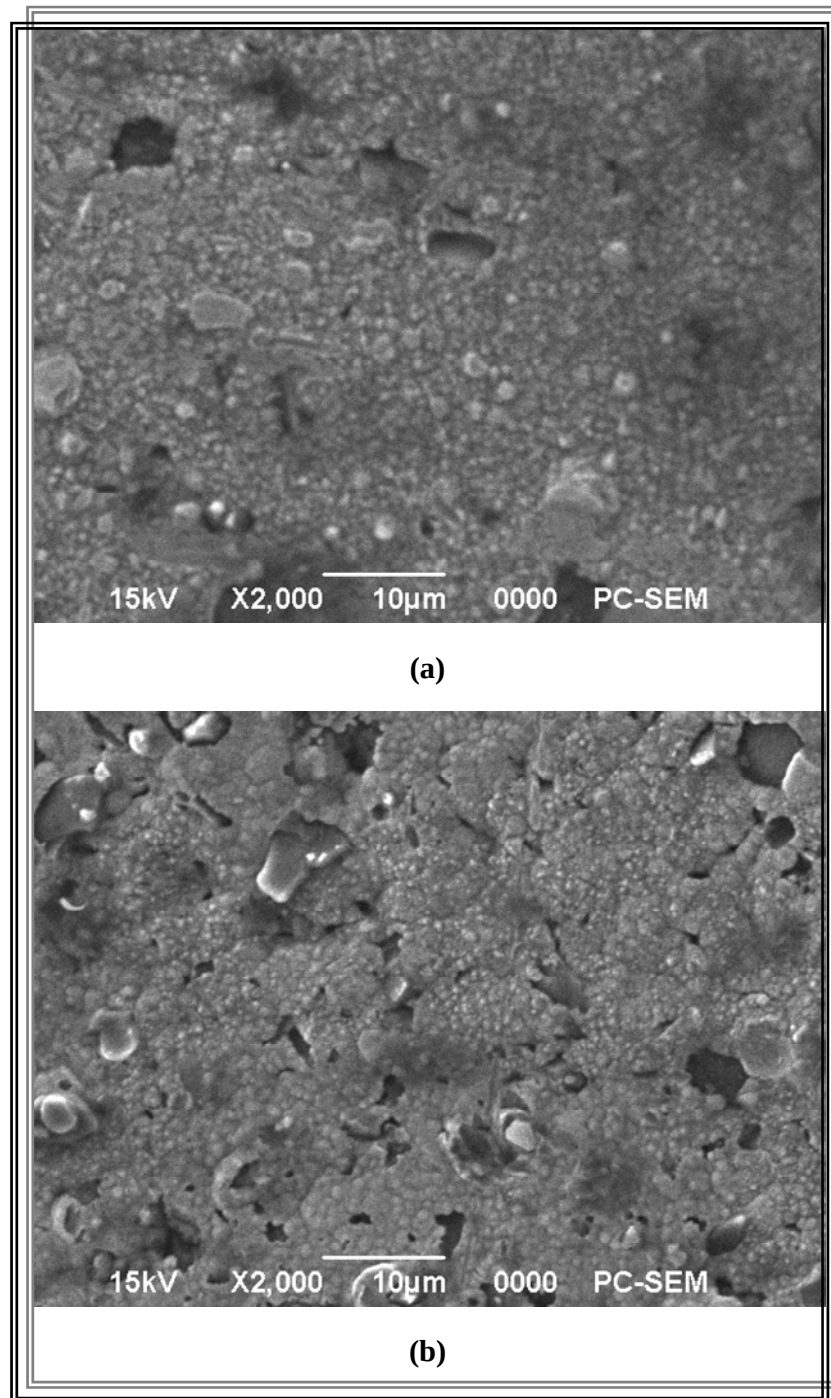


Figure IV.2. : Revêtements composites visualisés par MEB.
(a) : Bain chloruré avec alumine. (b) : Bain sulfaté avec alumine.

Dans [5], il a été observé par MEB qu'un revêtement en nickel est composé de cristaux réguliers de forme pyramidale avec une taille uniforme de grains. Il a été également constaté que l'incorporation des particules d'alumine induit un désordre de

la morphologie régulière du nickel. Dans la **figure IV.2(a)**, le revêtement obtenu dans le bain chloruré avec alumine, visualisé par MEB, est présenté. On peut observer, comme dans [6] que le revêtement composite est compact, homogène et avec une répartition relativement uniforme des particules d'alumine. Par conséquence, de meilleures propriétés mécaniques (en termes de dureté notamment) et anticorrosives peuvent être obtenues.

D'autre part, dans la **figure IV.2(b)**, un revêtement, réalisé dans un bain sulfaté avec alumine et visualisé par MEB, est exposé pour comparaison. Il est évident que la distribution des particules d'alumine est moins uniforme ce qui engendre une inhomogénéité du revêtement. Comme dans [5], il a été observé que certaines particules d'alumine tendent à s'agglomérer. De telles agglomérations induisent des « bosses » dans le revêtement et font croître la rugosité du revêtement composite.

IV.4. Visualisation des revêtements par AFM

Pour s'assurer encore plus de la qualité des revêtements et reconnaître leur morphologie, l'analyse par microscopie à force atomique a été réalisée sur l'un des échantillons [7].

Pour cela, différentes zones du revêtement ont été observées (**Figure IV.3**) et il a été constaté que l'aspect est homogène à la surface avec un revêtement qui présente une morphologie en "chou-fleur" (**Figures IV.3(a), IV.3(b)**). La rugosité a été aussi mesurée et un exemple d'histogramme qui montre la distribution des hauteurs, qui est de forme gaussienne, est montré dans la **figure IV.4**. La rugosité moyenne a été ainsi trouvée comme relativement élevée (≈ 403 nm) mais homogène (l'écart type étant par exemple égal à 430 nm pour une zone de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ et de 500 nm pour une zone de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$).

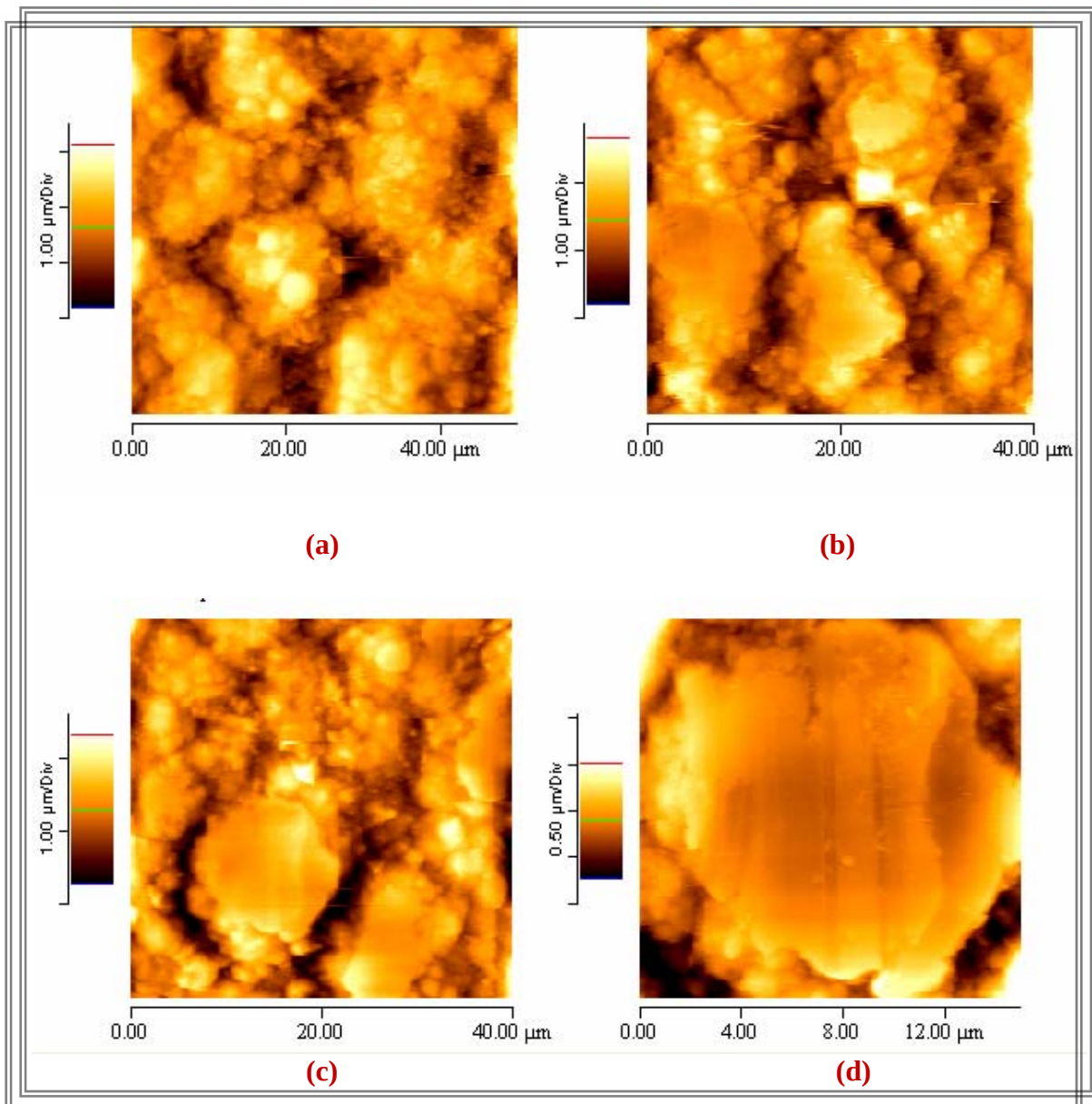


Figure IV.3. : Images obtenues par microscopie à force atomique réalisée sur un revêtement obtenu dans le bain chloruré en présence d'alumine.

Grâce à une caméra optique branchée au dessus du microscope il a été possible d'observer des points qui apparaissent plus brillants distribués uniformément sur la surface (**Figure IV.3(c)**). Ils ont des tailles d'environ 10 μm (**Figure IV.3(d)**) et apparaissent brillants car ils présentent des surfaces très lisses. Il est possible que ces points brillants représentent les particules d'alumine puisque la même observation a été constatée dans [8] sur des images obtenues par microscopie électronique à balayage.

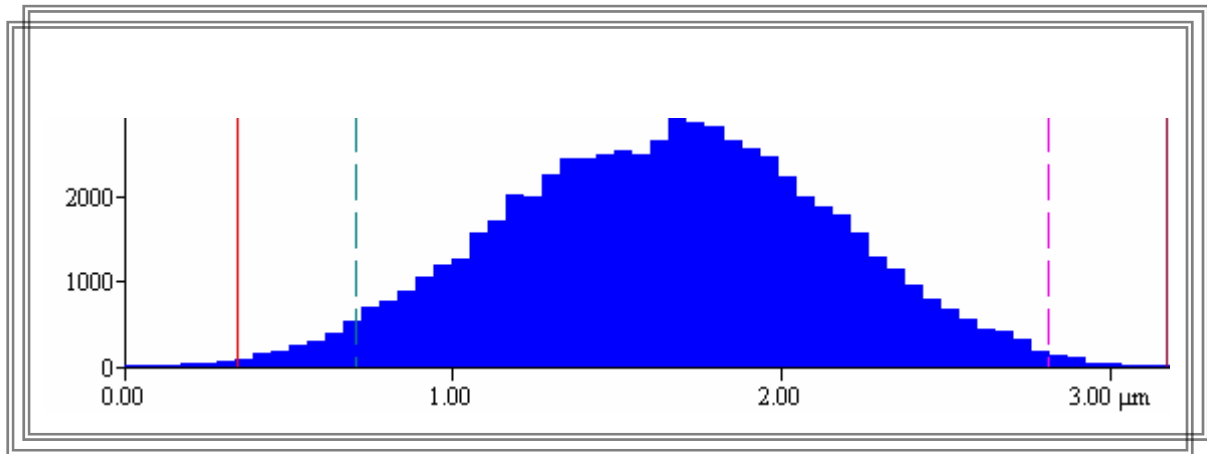


Figure IV.4. : Histogramme des hauteurs du revêtement obtenu sur une image de 50x50 µm².

IV.5. Tests de micro-dureté

Les tests de microdureté ont été menés selon la procédure détaillée dans [7]. Les résultats obtenus, en fonction de la densité de courant électrique, pour les revêtements réalisés avec et sans alumine et ce pour les deux types de bains (chloruré et sulfaté) sont exposés dans **la figure IV.5.**

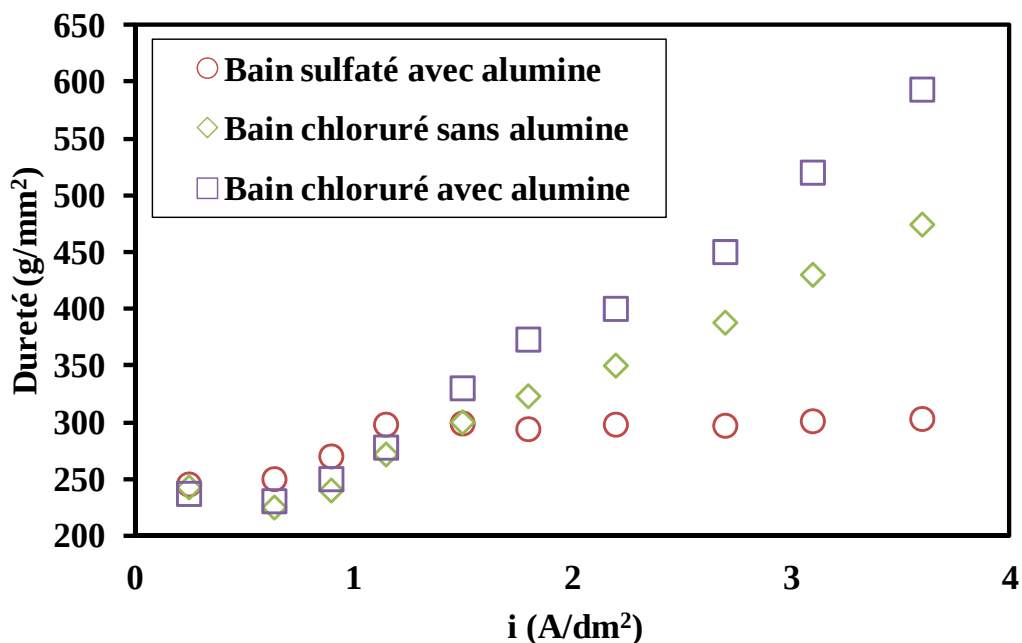


Figure IV.5. Duretés des revêtements en fonctions de la densité de courant électrique. Deux bains (sulfaté ou chloruré) avec ou sans alumine. Température du bain $T = 323$ K.

On peut constater, comme dans [9], que pour toutes les conditions expérimentales, la dureté augmente avec la densité de courant. Les accroissements étant plus accentués pour les revêtements du bain chloruré. Il est également utile de mentionner que la dureté des revêtements réalisés dans le bain sulfaté avec alumine semble atteindre une valeur asymptotique (autour de 300 Kg/mm²) pour des densités de courant supérieures à 0,9 A/dm².

L'incorporation d'alumine dans le bain chloruré engendre une augmentation de la dureté. L'amélioration des propriétés mécaniques des revêtements composites comparés à ceux uniquement avec du nickel, correspond à une augmentation moyenne de 10 % de la dureté. Enfin, il a été observé que les revêtements obtenus dans le bain chloruré présentent des duretés plus élevées que ceux réalisés dans le bain sulfaté.

IV.6. Epaisseurs des dépôts

Pour déterminer l'épaisseur des dépôts, les pièces sont pesées, en utilisant une balance digitale à haute précision, avant et après électrodéposition des revêtements.

L'épaisseur d'un revêtement (δ) est alors calculée en utilisant la formule suivante:

$$\delta = \frac{m}{\rho \cdot S} \quad \text{(IV-3)}$$

Avec ρ : la masse volumique du dépôt, (m) : la masse du revêtement et (S) : la surface de la partie immergée de la pièce à revêtir.

Les variations des épaisseurs des revêtements en fonction de la densité de courant électrique pour diverses conditions expérimentales sont exposées dans les **figures IV.6, IV.7 et IV.8**. On peut noter que l'épaisseur du revêtement croît avec l'accroissement de la densité du courant électrique pour toutes les conditions expérimentales considérées.

Il est évident que l'incorporation d'alumine fait croître les épaisseurs des revêtements (**figure IV.6**). Quant à la température du bain électrolytique, lorsqu'on l'a

fait varier de 313 à 323 K, cela n'induit pas de variations notables de l'épaisseur du revêtement (**Figure IV.7**).

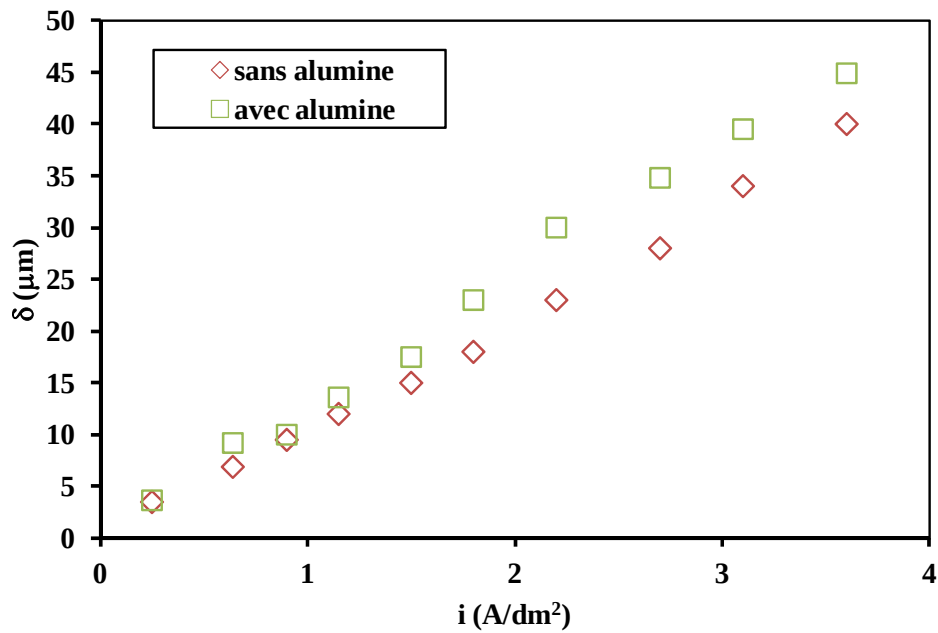


Figure IV.6. Epaisseurs des revêtements en fonctions de la densité de courant électrique. Bain chloruré avec ou sans alumine.

Températures du bain $T = 323$ K.

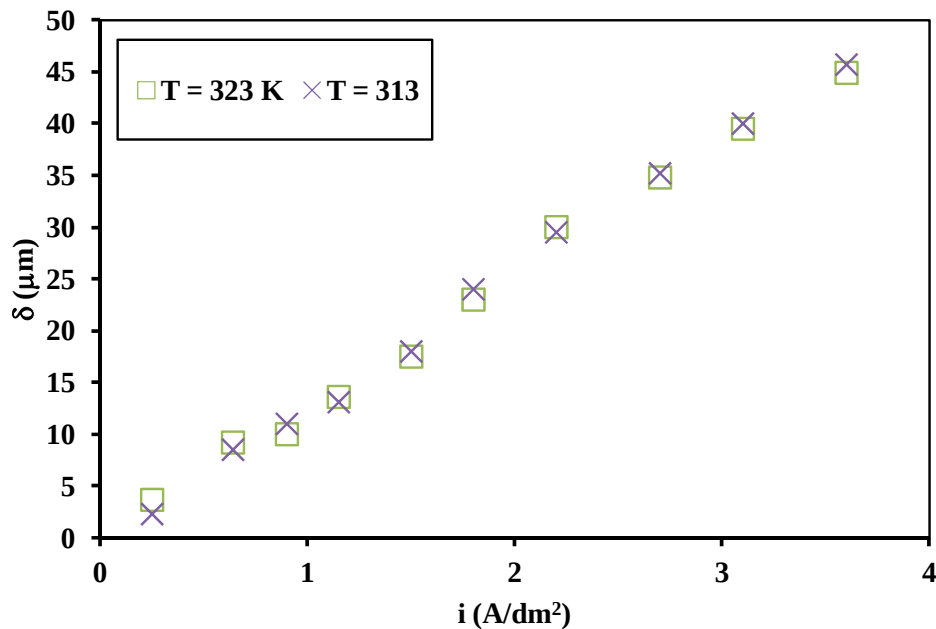


Figure IV.7. Epaisseurs des revêtements en fonctions de la densité de courant électrique. Bain chloruré avec alumine. Températures du bain $T = 313$ ou 323 K.

Pour les densités de courant supérieures à $0,9 \text{ A/dm}^2$, les épaisseurs des revêtements formés dans le bain chloruré sont plus importantes que celles obtenues dans le bain sulfaté (**Figure IV.8**).

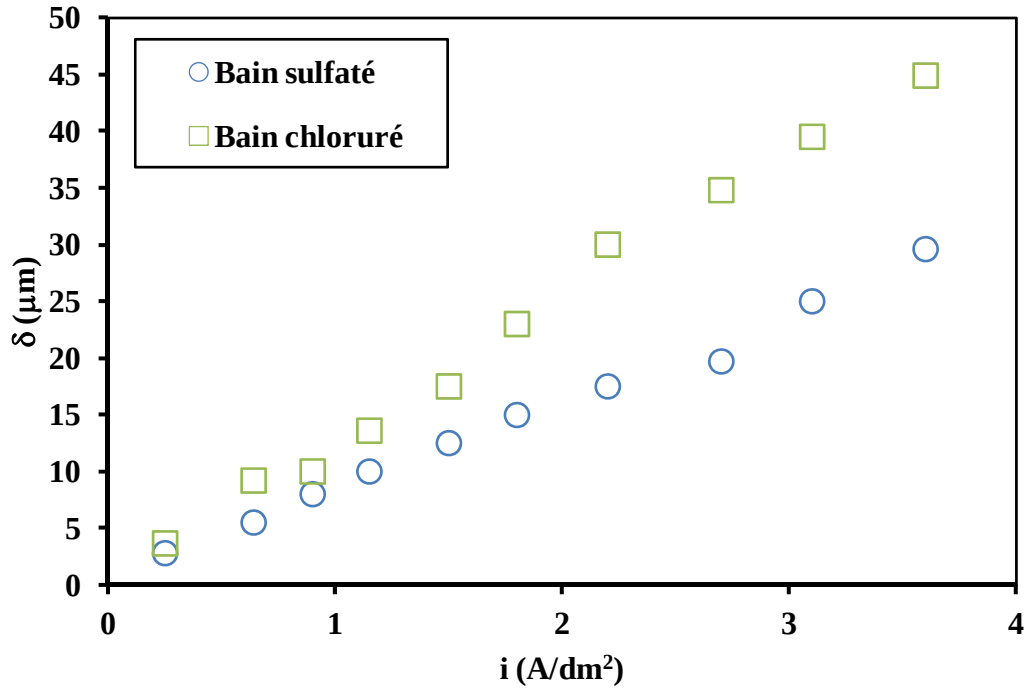


Figure IV.8. Epaisseurs des revêtements en fonctions de la densité de courant électrique. Deux bains (sulfaté ou chloruré) avec alumine. Température du bain $T = 323 \text{ K}$.

Dans **la figure IV.9.**, l'épaisseur du revêtement est tracée en fonction de la vitesse d'agitation du bain (en tours par minute) pour le bain sulfaté et ce pour deux concentrations d'alumine, à savoir respectivement 15 et 25 g/l. La température du bain étant $T = 323 \text{ K}$ et la densité de courant électrique $i = 1,15 \text{ A/dm}^2$. On peut remarquer que la concentration de 15 g/l d'alumine permet d'avoir de plus grandes épaisseurs de revêtements et ce pour toutes les vitesses d'agitation du bain électrolytique. On peut également mentionner que globalement la tendance générale est que l'épaisseur du revêtement diminue avec l'accroissement de la vitesse d'agitation.

Dans **la figure IV.10**, l'épaisseur du revêtement est tracée en fonction de la vitesse d'agitation et ce pour deux bains (sulfaté ou chloruré). La concentration d'alumine étant de 15 g/l, $T = 323 \text{ K}$ et $i = 1,15 \text{ A/dm}^2$. On peut remarquer que le bain

chloruré permet d'obtenir des revêtements plus épais. Les mêmes tendances quant à l'influence de la variation de la vitesse d'agitation, constatées précédemment, sont confirmées.

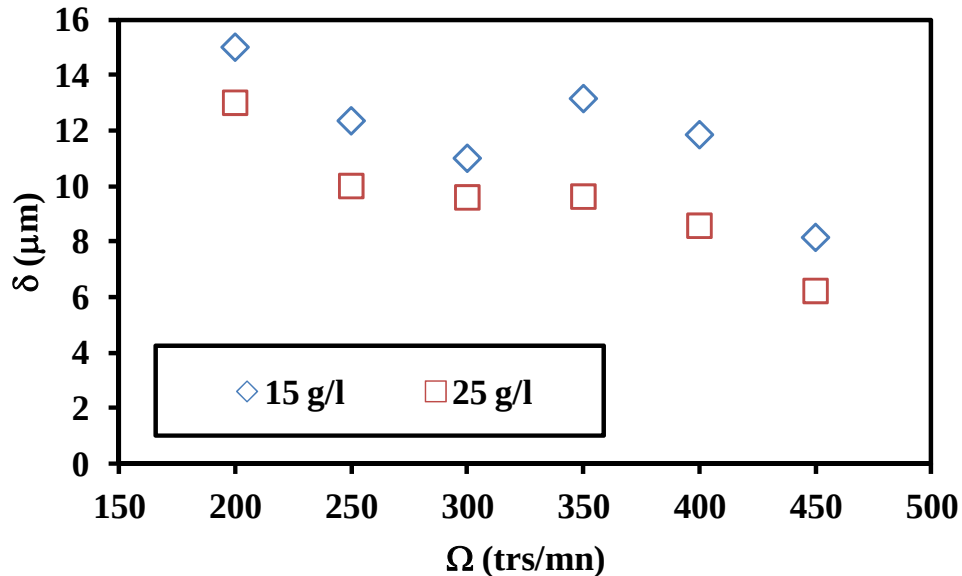


Fig. IV. 9. : Epaisseur du revêtement en fonction de la vitesse d'agitation.
Bain sulfaté. Concentration d'alumine de 15 ou 25 g/l.
 $T = 323 \text{ K}$ et $i = 1,15 \text{ A/dm}^2$.

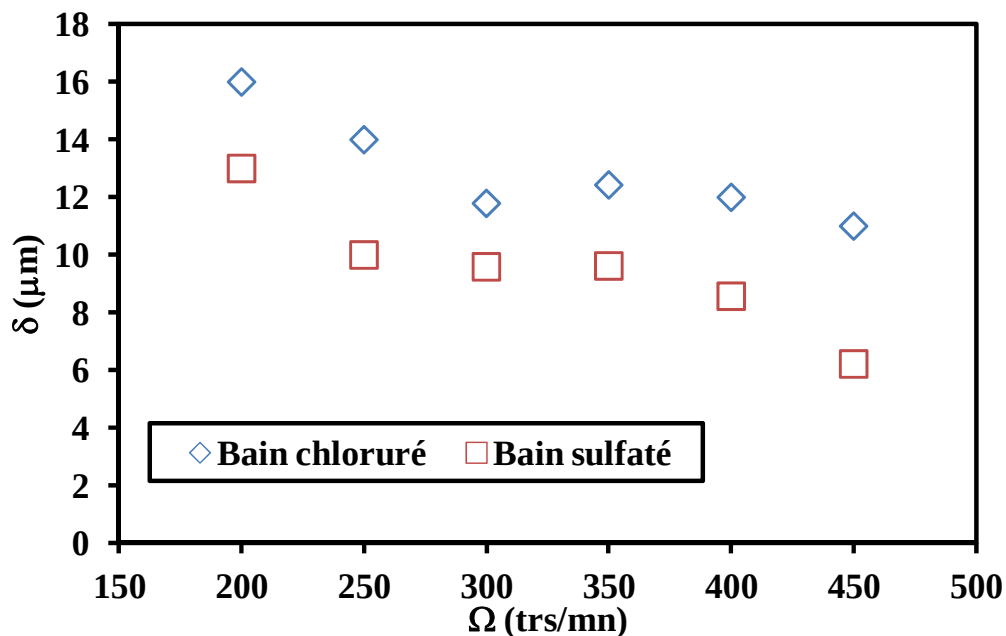


Fig. IV.10. : Epaisseur du revêtement en fonction de la vitesse d'agitation.
Bain sulfaté ou chloruré. Concentration d'alumine de 15 g/l.
 $T = 323 \text{ K}$ et $i = 1,15 \text{ A/dm}^2$.

Dans **la figure IV.11**, l'épaisseur du revêtement est tracée en fonction de la concentration de l'additif citrate de sodium et ce pour les deux bains (sulfaté ou chloruré). Il est clair que les revêtements réalisés dans le bain chloruré sont plus épais et ce pour toutes les concentrations de l'additif. Quant à la variation de l'épaisseur en fonction de la concentration de citrate de sodium dans le bain chloruré, on a augmentation jusqu'à une valeur maximale correspondant à la concentration d'additif de 3 g/l et décroissance par la suite. Quant au bain sulfaté, il y a peu d'influence de la concentration du citrate de sodium sur les épaisseurs des revêtements.

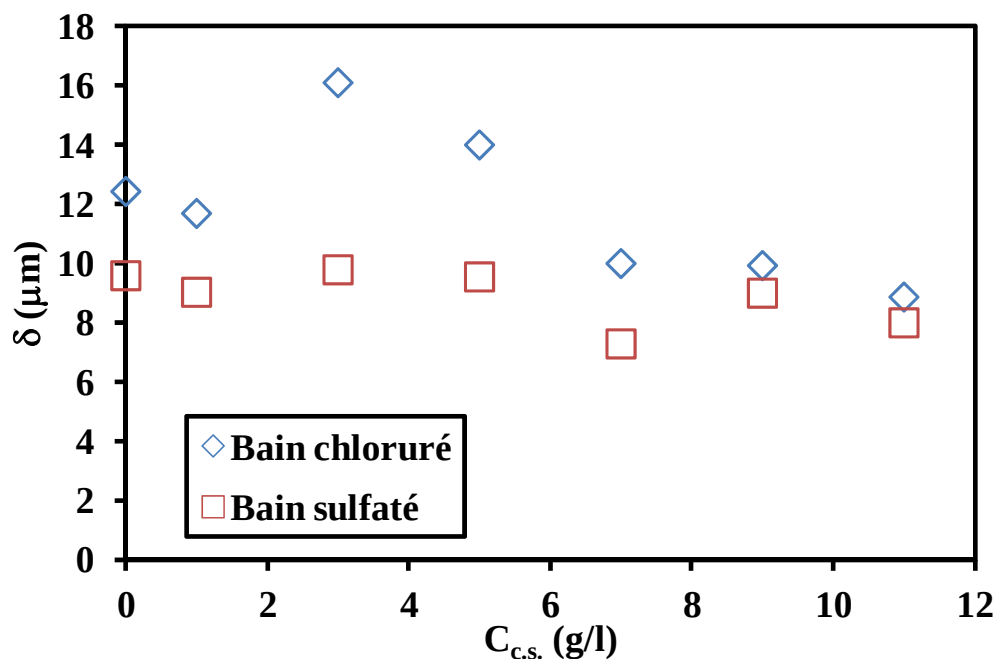


Fig. IV.11. : Epaisseur du revêtement en fonction de la concentration de citrate de sodium. Bain sulfaté ou chloruré.

$$T = 323 \text{ K et } i = 1,15 \text{ A/dm}^2.$$

Dans **la figure IV.12**, l'épaisseur du revêtement est montrée en fonction des concentrations de deux types d'additifs, à savoir, respectivement, le citrate de sodium et le sulfate de sodium et ce dans un bain chloruré. On peut remarquer que pour les deux additifs on a les memes variations de l'épaisseur des revêtements, à savoir une croissance jusqu'à une valeur maximale correspondant à la concentration de 3 g/l suivie d'une décroissance pour les concentrations supérieures.

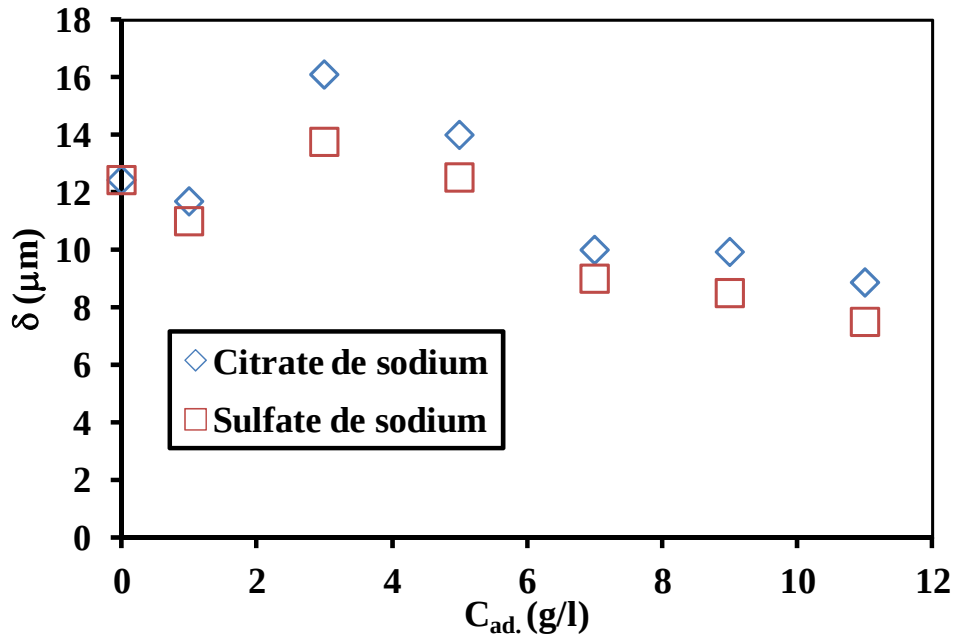


Fig. IV.12. : Epaisseur du revêtement en fonction des concentration du citrate de sodium et du sulfate de sodium. Bain chloruré.

IV.7. Tests d'immersion:

Dans cette partie, les résultats obtenus en utilisant les tests d'immersion sont présentés et discutés. Pour cela, les taux de corrosion sont calculés à partir des pertes de masses (**formule III.7.**) et les valeurs obtenues sont tracées en fonctions des différentes conditions expérimentales.

Il est bien connu que l'incorporation des particules d'alumine favorise l'accélération de la passivation de la matrice de nickel. Par conséquent, la résistance à la corrosion des revêtements composites est plus élevée comme mentionné dans [10]. Trois mécanismes physiques qui décrivent comment les particules d'alumine améliorent la résistance à la corrosion ont été ainsi énumérés dans [10]. Par conséquent, dans cette partie on se limitera aux seuls revêtements composites réalisés dans des bains en présence d'alumine.

IV.7.a) Influence de la température du bain électrolytique

Dans la **figure IV.13.**, les taux de corrosion sont tracés en fonctions de la température pour les deux bains (sulfaté ou chloruré avec alumine) et pour une densité de courant électrique de $1,15 \text{ A/dm}^2$. On peut remarquer que la variation du taux de

corrosion en fonction de la température est similaire à celui de la taille des grains en fonction de la température observé dans [1], ce qui est logique et cohérent puisque le taux de corrosion décroît avec la diminution de la taille des grains [11]. Il a été également constaté que la température du bain optimale, correspondant au taux de corrosion le plus bas, ne dépend pas du type de bain et elle est égale à 323 K pour les deux bains.

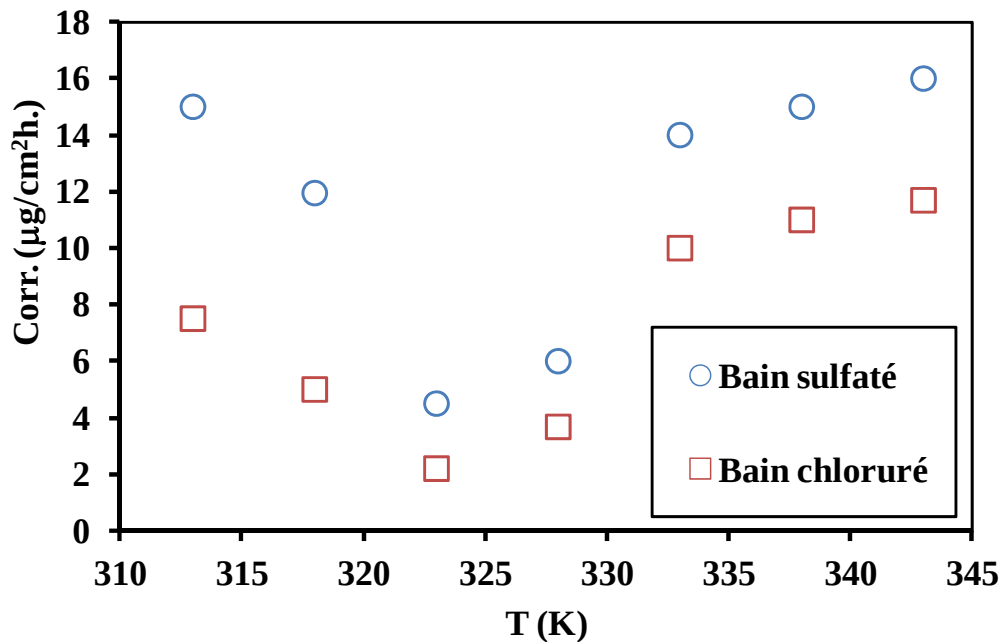


Figure IV.13. : Taux de corrosion (obtenus par les tests d'immersion) en fonctions de la température du bain. Bains sulfaté ou chloruré avec alumine.

Densité de courant électrique = 1,15 A/dm².

IV.7.b) Influence de la densité du courant électrique

Dans la **figure IV.14.**, les taux de corrosion sont présentés en fonction de la densité de courant électrique pour plusieurs températures du bain chloruré. On peut remarquer que pour toutes les températures, les variations des taux de corrosion sont similaires. En ce qui concerne la température optimale, il a été confirmé que $T = 323$ K permet d'obtenir les meilleurs revêtements en termes de résistance à la corrosion. Pour ce qui est de la variation du taux de corrosion, en premier (pour 0,25 A/dm²), le taux est élevé, puis il diminue pour des densités allant de 0,6 à 1,8 A/dm², intervalle qu'on pense qu'il correspond au phénomène de passivation. Par la suite (pour des densités de

2,1 à 3,6 A/dm²), la couche de passivation est détruite et les taux de corrosion augmentent. Dans [8], bien que les conditions expérimentales ne soient pas les mêmes, il a été observé que les taux de corrosion en fonction de la densité de courant passent par les mêmes étapes. Des explications, en mentionnant les mécanismes physiques responsables de telles variations, ont été également fournies dans [8].

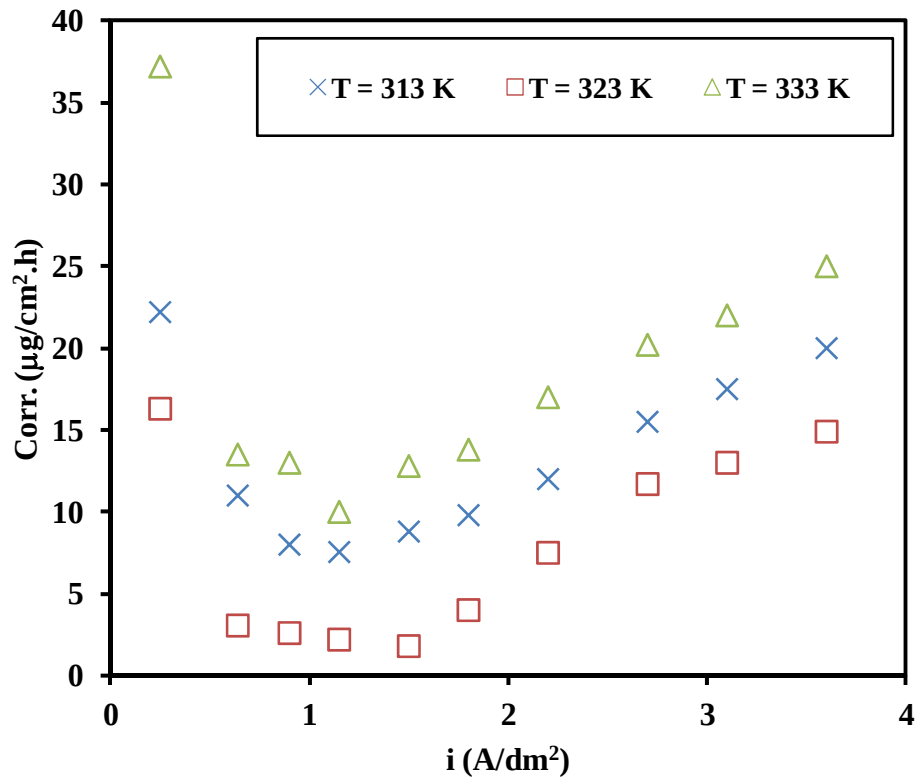


Figure IV.14. : Taux de corrosion (obtenus par tests d'immersion) en fonctions de la densité de courant électrique pour un bain chloruré avec alumine et diverses températures.

Dans la **figure IV.15.**, les taux de corrosion obtenus pour les bains sulfaté ou chloruré, sont montrés en fonction de la densité de courant. Il est clair que le comportement est le même pour les deux bains. Il s'avère également que le bain chloruré permet de réaliser de meilleurs revêtements en termes de résistance à la corrosion. La même constatation a été observée dans [8].

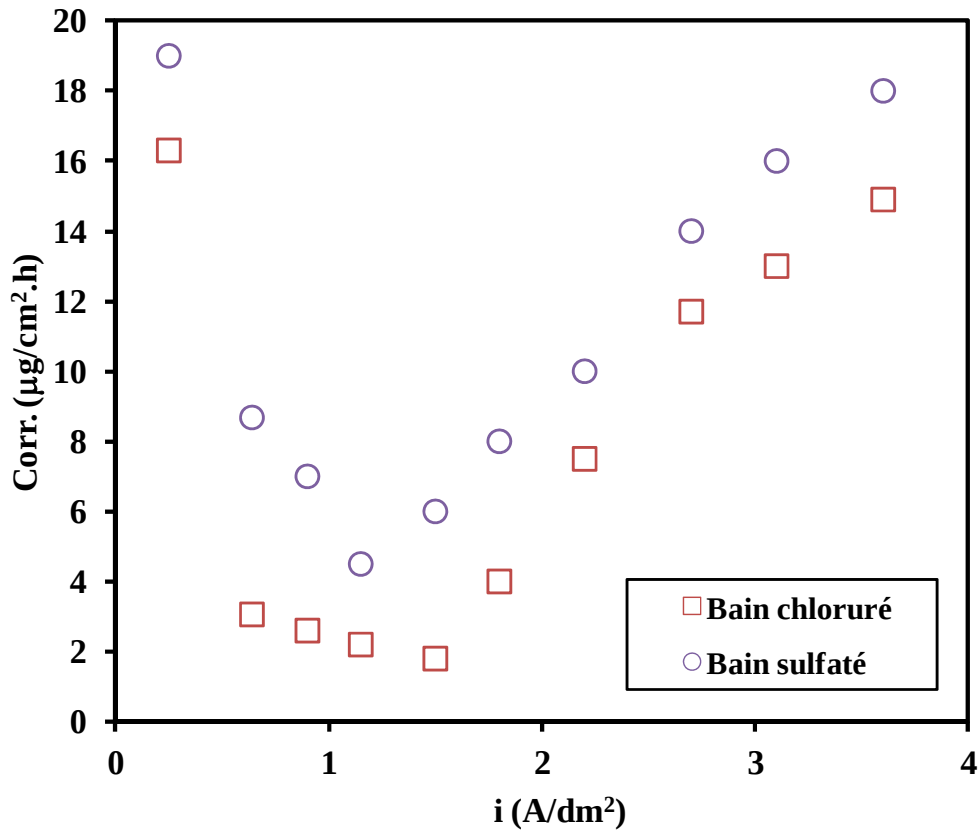


Figure IV.15. : Taux de corrosion (obtenus par tests d'immersion) en fonctions de la densité de courant électrique pour deux bains (sulfate ou chloruré). T = 323 K.

Comme déjà mentionné, dans [11], les auteurs ont étudié numériquement l'influence de la taille des grains sur la résistance à la corrosion. Ils ont trouvé que le taux de corrosion décroît d'une manière non linéaire lorsque la taille des grains diminue.

Quant à la variation de la taille des grains en fonction de la densité de courant électrique, il a été constaté dans [2, 12, 13] que leur taille diminue lorsqu'on fait croître la densité de courant jusqu'à une certaine limite. Donc, le taux de corrosion diminue avec l'accroissement de la densité de courant jusqu'à une certaine valeur limite. Pour les densités de courant plus élevées, le comportement inverse a été observé, à savoir l'augmentation de la taille des grains suite à l'accroissement de la densité de courant, ce qui induit l'augmentation du taux de corrosion.

Cziraki et al. [14] ont attribué l'augmentation de la taille des grains à des densités de courant plus élevées à la diminution de la concentration des ions de nickel

à l'interface dépôt/ électrolyte. Ebrahimi et Ahmed [15] ont, quant à eux, suggéré que ce phénomène est dû à la co-déposition d'hydrogène à l'interface de la cathode. Les changements dans l'énergie de surface et des mécanismes de croissance en présence d'hydrogène sont responsables de l'augmentation de la taille des cristallites induite par l'augmentation de la densité de courant [15].

D'après les références mentionnées ci-dessus, on est réconforté que nos résultats soient cohérents avec ceux de la littérature et par conséquent sont validés.

IV.7.c) Influence de la vitesse d'agitation du bain électrolytique

Dans la **figure IV.16** les taux de corrosion sont tracés en fonction de la vitesse d'agitation des bains électrolytiques (chloruré ou sulfaté). La concentration d'alumine étant de 15 g/l, $T = 323\text{ K}$ et $i = 1,15\text{ A/dm}^2$.

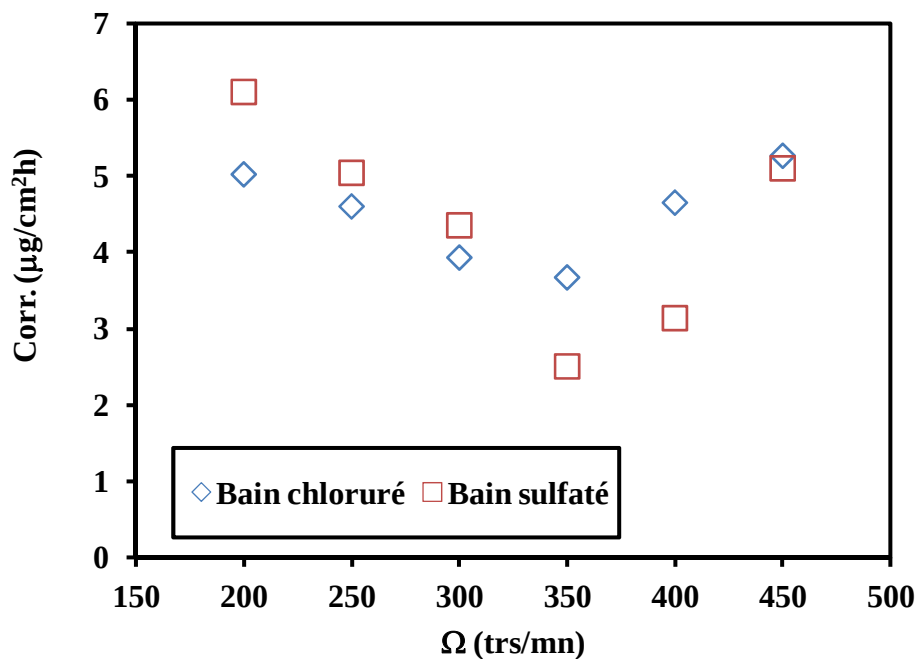


Figure IV.16. : Taux de corrosion (obtenus par tests d'immersion) en fonctions de la vitesse d'agitation pour deux bains (sulfate ou chloruré). Concentration d'alumine de 15 g/l. $T = 323\text{ K}$ et $i = 1,15\text{ A/dm}^2$.

Il est clair que pour les deux cas, les taux de corrosion ont des variations similaires, à savoir décroissances jusqu'à des valeurs minimales correspondant à la vitesse d'agitation optimale de 350 trs/mn suivies de croissances pour des agitations plus élevées. On peut également mentionner que les valeurs des taux de corrosion pour

le bain chloruré sont légèrement supérieures à celle du bain sulfaté pour les vitesses d'agitation inférieures à 350 tr/mn et l'inverse est observé pour les vitesses d'agitation supérieures à 350 tr/mn.

Dans la **figure IV.17.**, les taux de corrosion sont tracés en fonction de la vitesse d'agitation du bain sulfaté et ce pour deux concentrations d'alumine (15 et 25 g/l). On peut remarquer qu'on a des variations des taux de corrosion en fonction de la vitesse d'agitation similaires à celles observées précédemment. Dans [14], ils ont également montré que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'alumine.

Les vitesses optimales d'agitation sont fonction de la concentration d'alumine, elle est de 300 trs/mn pour la concentration de 25 g/l et de 350 trs/mn pour celle de 15 g/l.

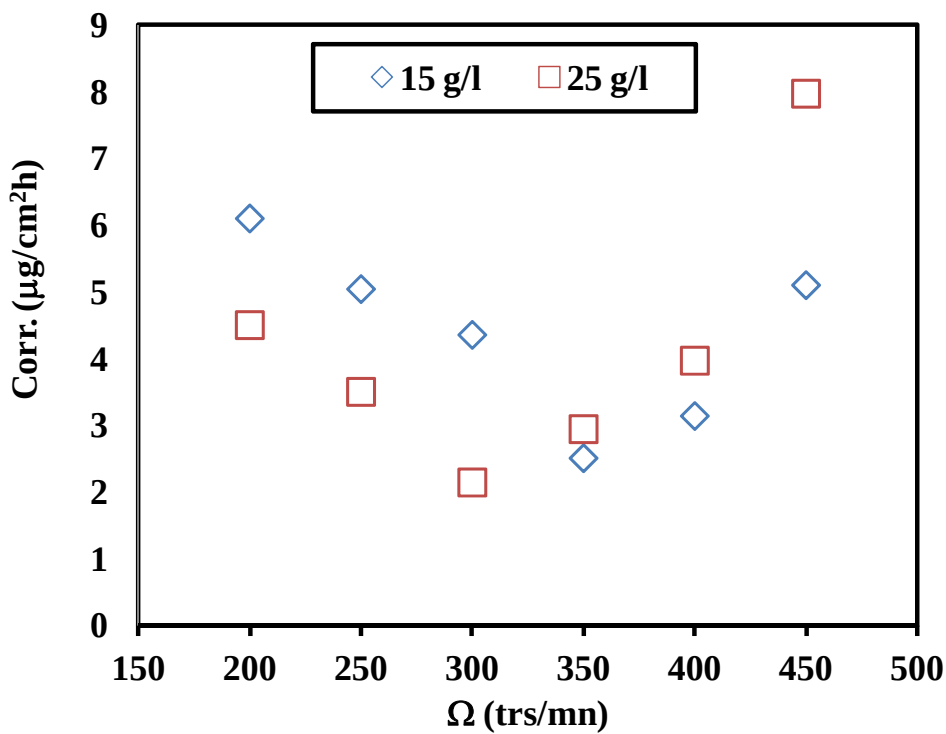


Figure IV.17. : Taux de corrosion (obtenus par tests d'immersion) en fonctions de la vitesse d'agitation pour deux concentrations d'alumine. Bain sulfaté.

Bahrololoom et Sani [17] ont considéré l'influence des conditions opératoires particulièrement la vitesse d'agitation et le courant appliqué (continu ou pulsé) sur la dureté et la résistance à l'usure des revêtements composites nickel-alumine. Ils ont

trouvé une vitesse d'agitation optimale de 275 trs/mn qui correspond à une dureté maximale.

D'après cette étude de l'influence de la vitesse d'agitation du bain électrolytique donc la dépendance en fonction des régimes d'écoulements fluides, on peut constater que les valeurs optimales des vitesses d'agitation correspondent à des valeurs limites qui séparent deux comportements hydrodynamiques qui sont explicités ci-dessous.

Pour les vitesses d'agitation basses, inférieures à celle optimale, elles correspondent généralement à des écoulements laminaires qui ne génèrent pas de force hydrodynamique suffisante pour que les particules restent en suspension particulièrement au voisinage de la cathode. Cela réduit l'incorporation des particules d'alumine dans la matrice métallique et par conséquent ses effets bénéfiques sur l'amélioration de la résistance à la corrosion des revêtements.

Pour des vitesses élevées, supérieures à celle optimale, on est en présence d'écoulements turbulents et les taux de transfert de masse des particules sont plus élevés que le taux de leur incorporation dans la matrice métallique. Des phénomènes de collisions entre particules sont ainsi observés et qui entravent leurs incorporations au niveau de la cathode (éprouvette). L'écoulement turbulent peut également engendrer une force de cisaillement qui agit sur les particules déjà incorporées et qui peut déloger les particules d'alumine déjà adsorbés au niveau de la surface de la cathode.

IV.7.d) Influence des additifs

Dans cette partie, on va considérer l'influence des concentrations de certains additifs, en l'occurrence le citrate de sodium et le sulfate de sodium, sur les propriétés anticorrosives des revêtements composites.

Dans la **figure IV.18** les taux de corrosion sont tracés en fonction des concentrations des additifs rajoutés dans le bain chloruré. On peut remarquer que les taux obtenus avec le rajout des additifs avec des concentrations allant de 0,25 à 0,75 g/l permettent de diminuer les taux de corrosion. Pour des concentrations supérieures à

1 g/l, les taux de corrosion sont plus élevés par rapport à ceux des revêtements réalisés dans un bain sans additif.

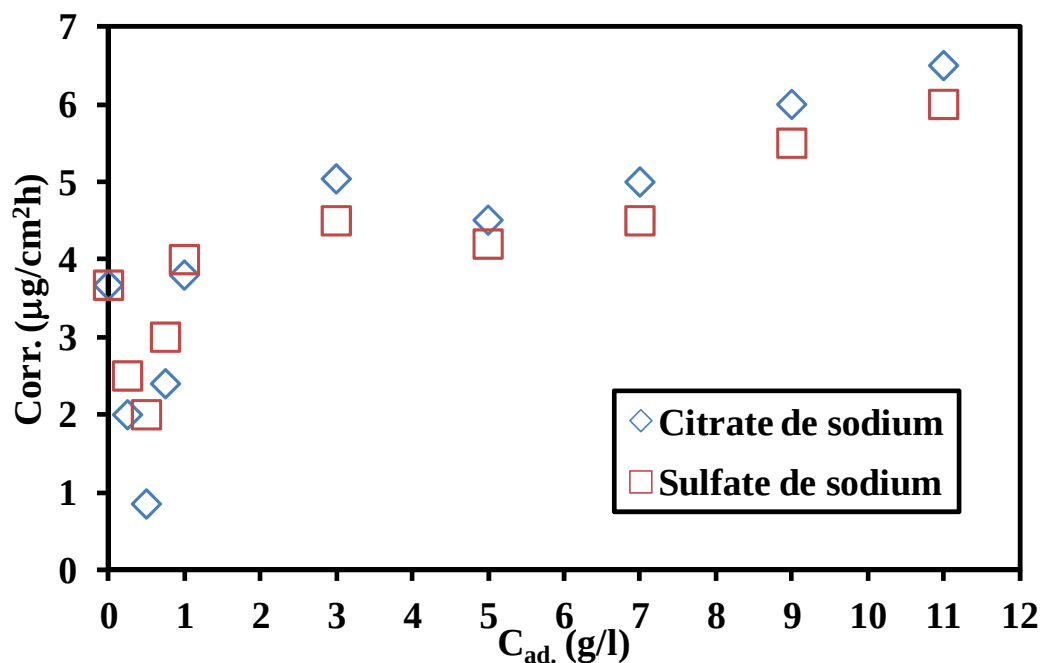


Figure IV.18. : Taux de corrosion (obtenus par tests d'immersion) en fonctions des concentrations d'additifs. Bain chloruré.

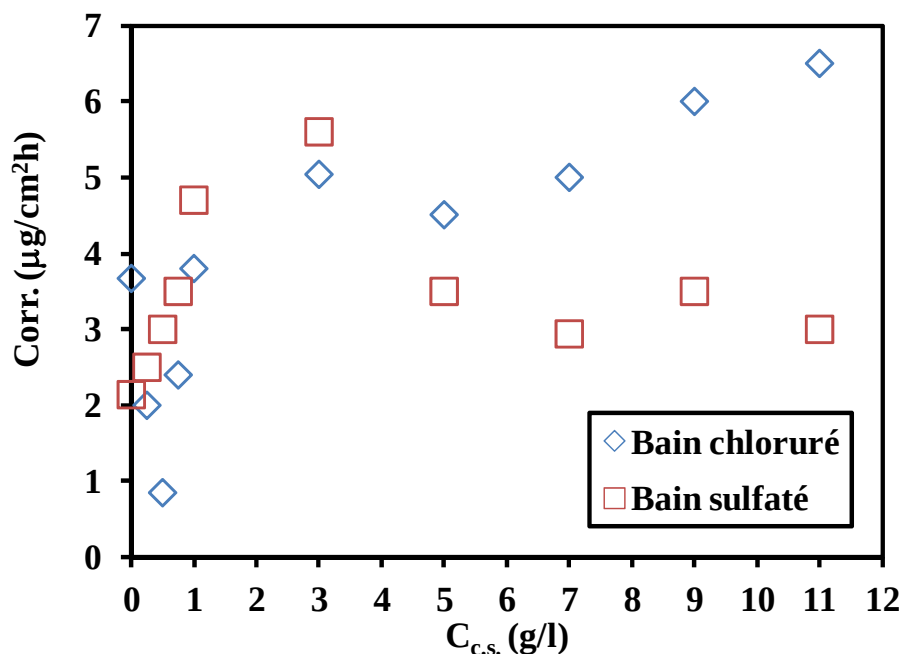


Figure IV.19. : Taux de corrosion (obtenus par tests d'immersion) en fonctions de la concentration de citrate de sodium pour deux bains (sulfate ou chloruré).

Dans la **figure IV.19** les taux de corrosion sont tracés en fonction de la concentration de l'additif citrate de sodium et ce pour les deux bains (chloruré ou sulfaté). Il est clair que le rajout du citrate de sodium aux 2 bains, avec des concentrations supérieures à 1 g/l, n'a pas permis de réduire le taux de corrosion des revêtements. Pour le bain sulfaté, même les petites concentrations de citrate de sodium (inférieures à 1 g/l) n'ont pas conduit à la réduction des taux de corrosion.

IV.8. Tests de polarisation

Dans cette partie on va exposer les résultats des tests de polarisation, à savoir les courbes de polarisation et les grandeurs caractéristiques de résistance à la corrosion qui en sont tirées (courant et potentiel de corrosion, résistance de polarisation, taux de corrosion) et ce en fonction des conditions expérimentales (densité de courant électrique, nature du bain, vitesse d'agitation du bain électrolytique, concentration d'alumine, rajout d'additifs).

IV.8.a) Influence de la vitesse d'agitation du bain électrolytique

Dans le but d'étudier plus profondément la résistance à la corrosion des revêtements, des tests de polarisation ont été menés particulièrement dans l'intervalle optimal de la densité de courant déterminé précédemment par les tests d'immersion, à savoir de 0,6 à 1,8 A/dm². En particulier la densité de courant électrique de 1,15 A/dm² a été considérée.

Des exemples de courbes de polarisation sont montrées dans la **figure IV.20** et ce pour la température optimale ($T = 323$ K) et pour différentes vitesses d'agitation du bain électrolytique chloruré.

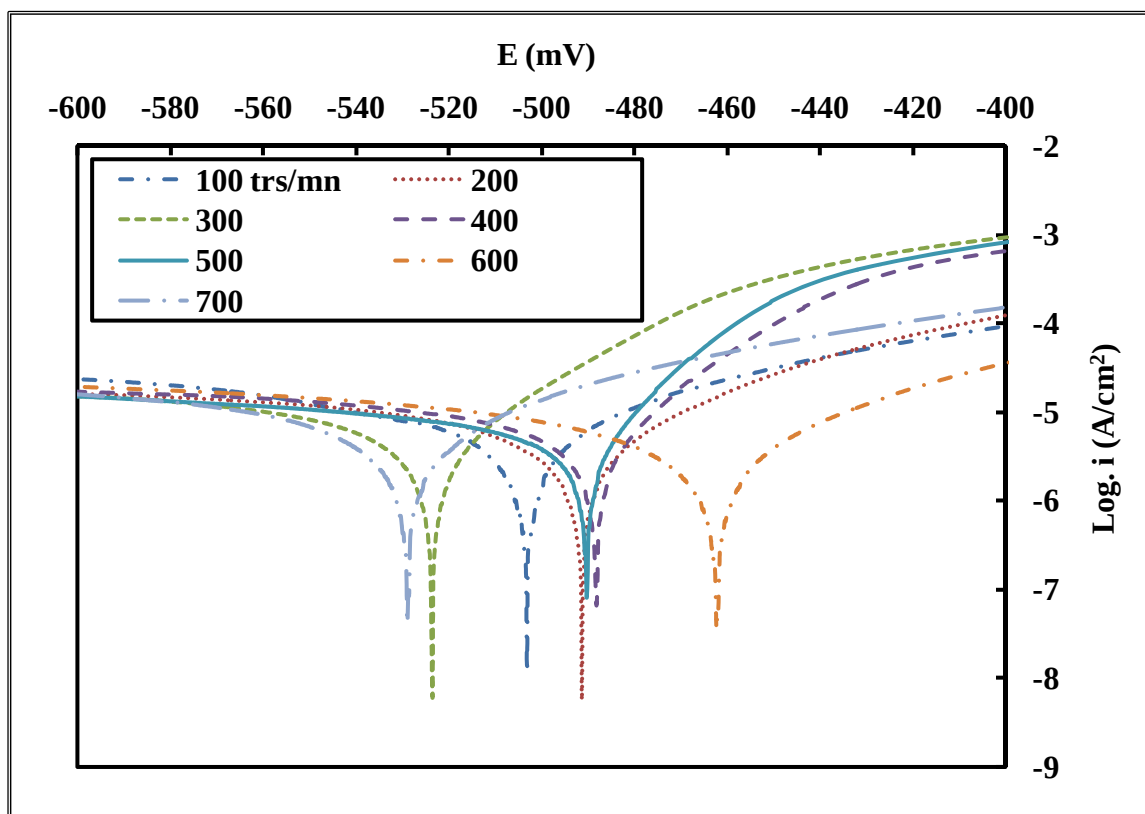


Figure IV.20 : Courbes de polarisation pour différentes vitesses d'agitation avec un pas de 100 tr/mn. Bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l.

Comme déjà mentionné ci-dessus, ce sont les vitesses d'agitation modérées qui permettent d'obtenir les meilleurs revêtements en termes de résistance à la corrosion. Ainsi, dans le but de trouver les valeurs des vitesses d'agitation optimales les plus précises possibles, le pas de vitesse a été raffiné et il a été abaissé de 100 à 50 trs/mn. Dans **la figure IV.21**, les courbes de polarisation dans l'intervalle des vitesses d'agitation modérées, s'étalant de 200 à 450 trs/mn, sont montrées.

Dans **la figure IV.22** le potentiel de corrosion (obtenu à partir des courbes de polarisation) est tracé en fonction de la vitesse d'agitation du bain chloruré. Il est clair que le potentiel maximal correspond à la vitesse d'agitation de 350 trs/mn.

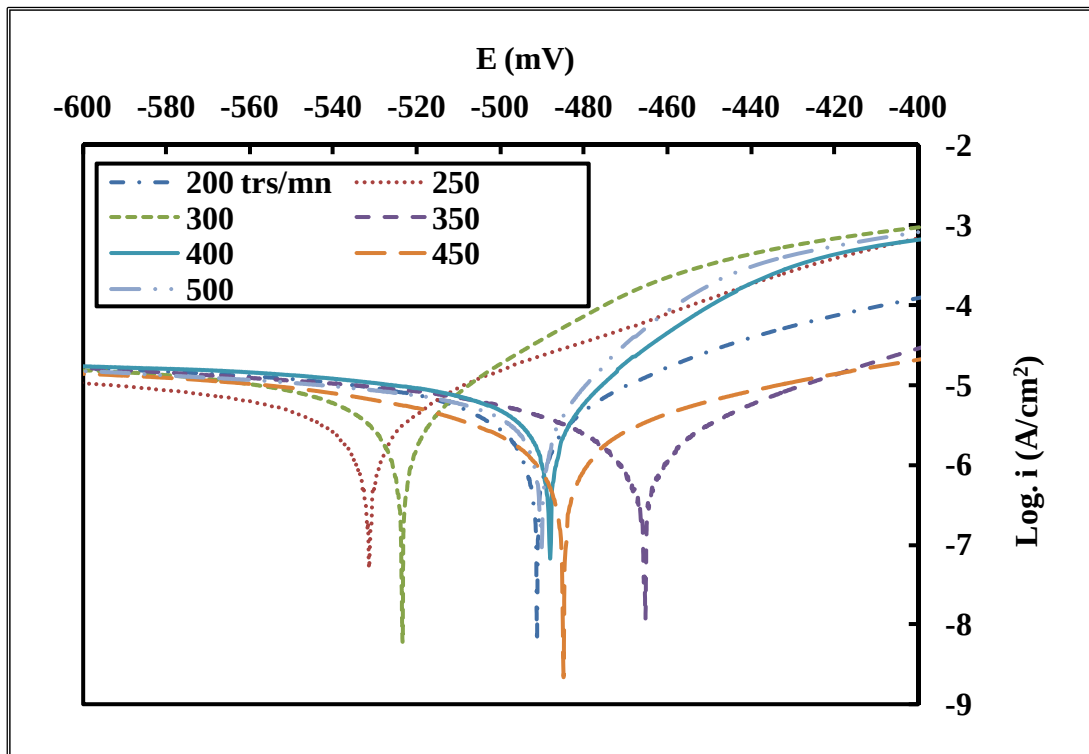


Figure IV.21. : Courbes de polarisation pour différentes vitesses d'agitation avec un pas de 50 tr/mn. Bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l.

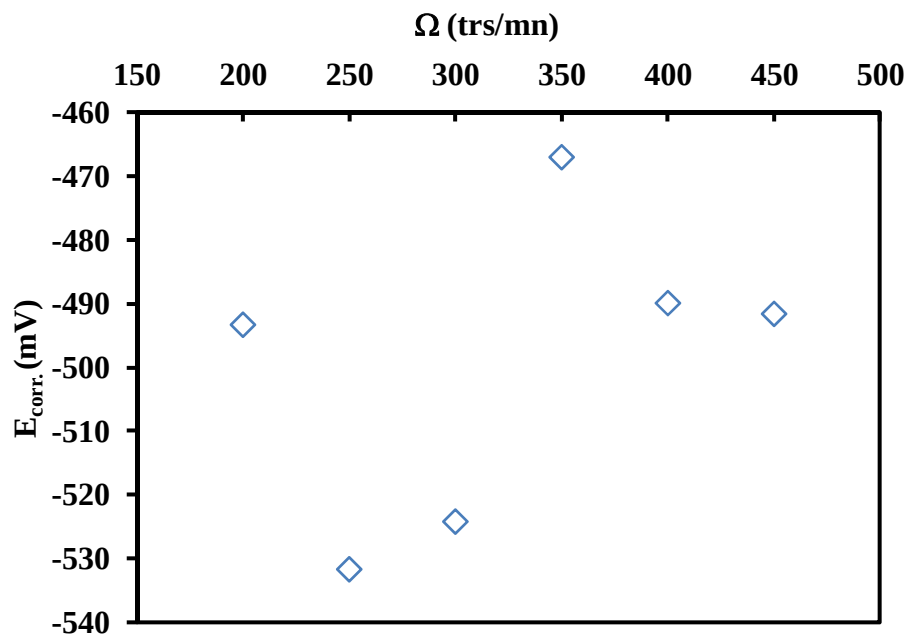


Figure IV.22. : Potentiel de corrosion en fonction de la vitesse d'agitation du bain chloruré.

Dans **la figure IV.23**, les courbes de polarisation dans l'intervalle des vitesses d'agitation modérées, s'étalant de 200 à 450 trs/mn, sont montrées. Dans ce cas le pas ayant été aussi raffiné et il est de 50 trs/mn et ce dans un bain sulfaté avec une concentration d'alumine de 15 g/l.

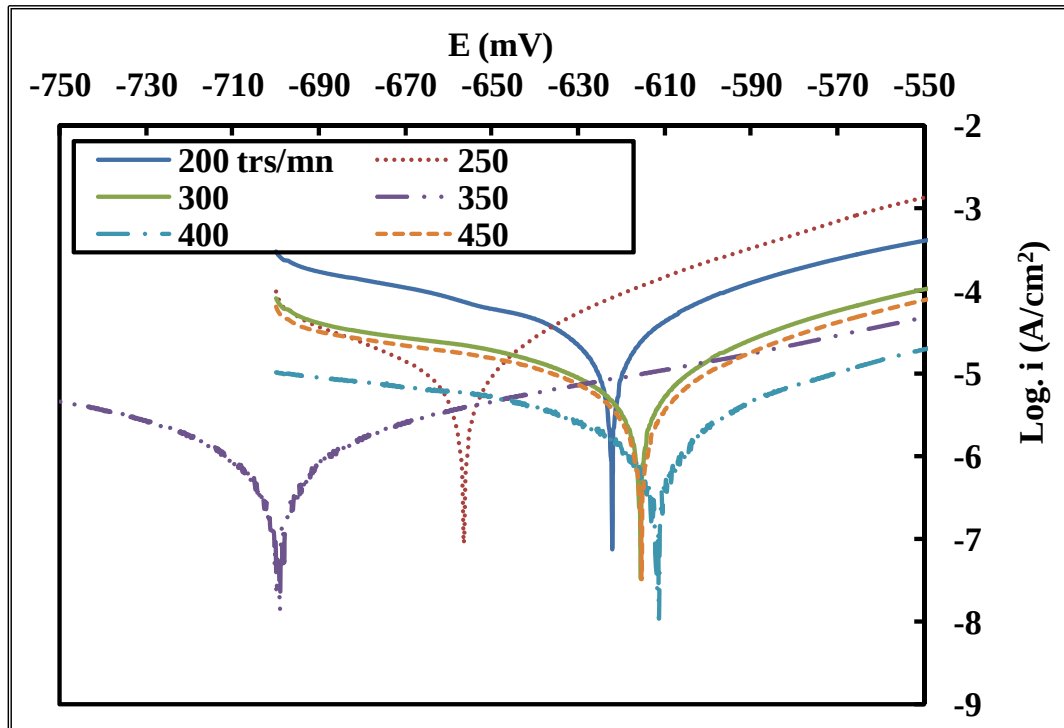


Figure IV.23. : Courbes de polarisation pour différentes vitesses d'agitation avec un pas de 50 tr/mn. Bain sulfaté avec avec une concentration d'alumine de 15 g/l.

Dans **la figure IV.24**, les taux de corrosion sont tracés en fonction de la vitesse d'agitation respectivement dans des bains chloruré ou sulfaté avec alumine avec pour concentration 15g/l, une température de bain de 323 K et une densité de courant d'électrodéposition de 1,15 A/dm². Les taux de corrosion pour les deux bains diminuent jusqu'à certaines valeurs minimales puis augmentent avec la vitesse d'agitation des bains. Il est clair que la vitesse optimale d'agitation, qui correspond aux taux minimaux de corrosion, est dans les deux cas de 350 trs/mn, ce qui confirme les résultats obtenus par les tests d'immersion.

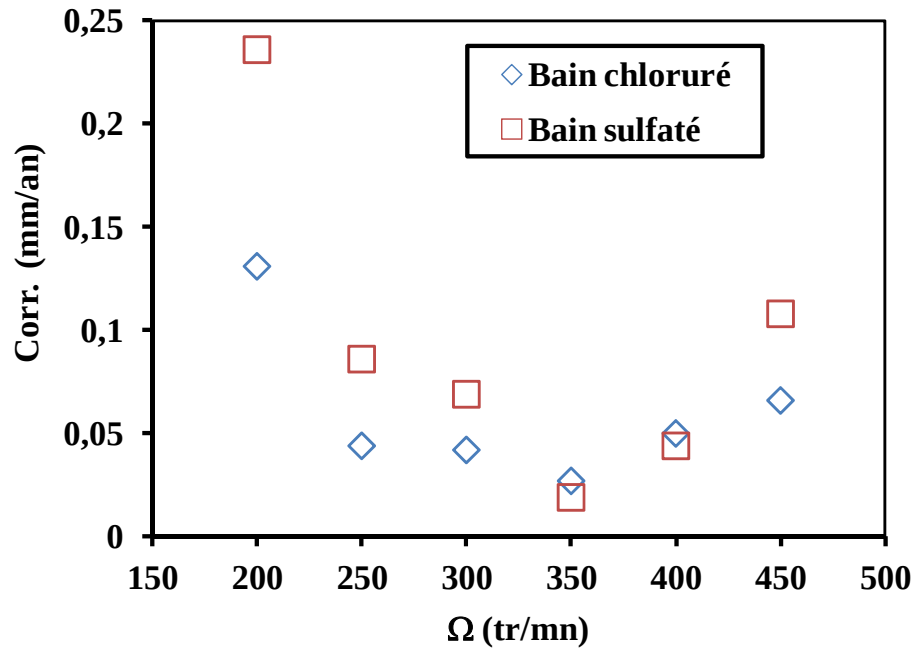


Figure IV.24. : Taux de corrosion en fonction de la vitesse d'agitation pour les deux bains (sulfaté ou chloruré). Concentration d'alumine de 15 g/l. $T = 323\text{ K}$, $i = 1,15\text{ A/dm}^2$.

Dans la figure IV.25 la résistance de polarisation, telle que définie dans le chapitre précédent (formule III.5), est tracée en fonction de la vitesse d'agitation des deux bains (chloruré ou sulfaté). Il est clair que les valeurs maximales de la résistance de polarisation (c'est-à-dire celles qui permettent d'obtenir les meilleurs revêtements en termes de résistance à la corrosion) correspondent à la vitesse d'agitation optimale de 350 trs/mn et ce pour les deux bains, ce qui confirme les résultats déjà mentionnés ci-dessus (taux de corrosion et potentiels de corrosion).

Pour étudier l'influence de la concentration d'alumine, dans la figure IV.26, les courbes de polarisation dans l'intervalle des vitesses d'agitation modérées s'étalant de 200 à 450 trs/mn sont montrées. Dans ce cas le pas ayant été raffiné et il est de 50 trs/mn et ce pour un bain sulfaté avec une concentration d'alumine de 25 g/l.

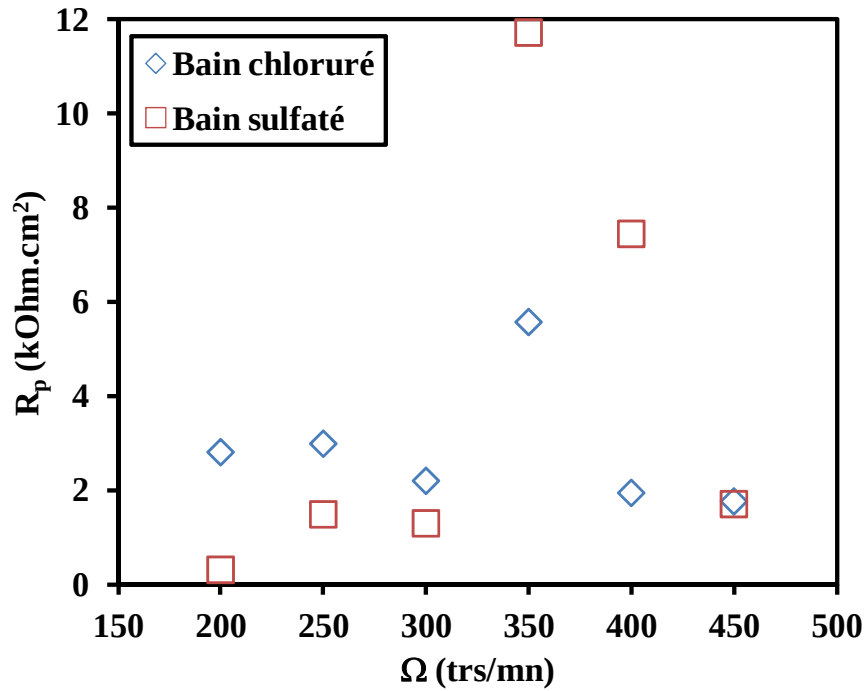


Figure IV.25. : Resistance de polarisation en fonction de la vitesse d'agitation pour les deux bains (sulfaté ou chloruré).

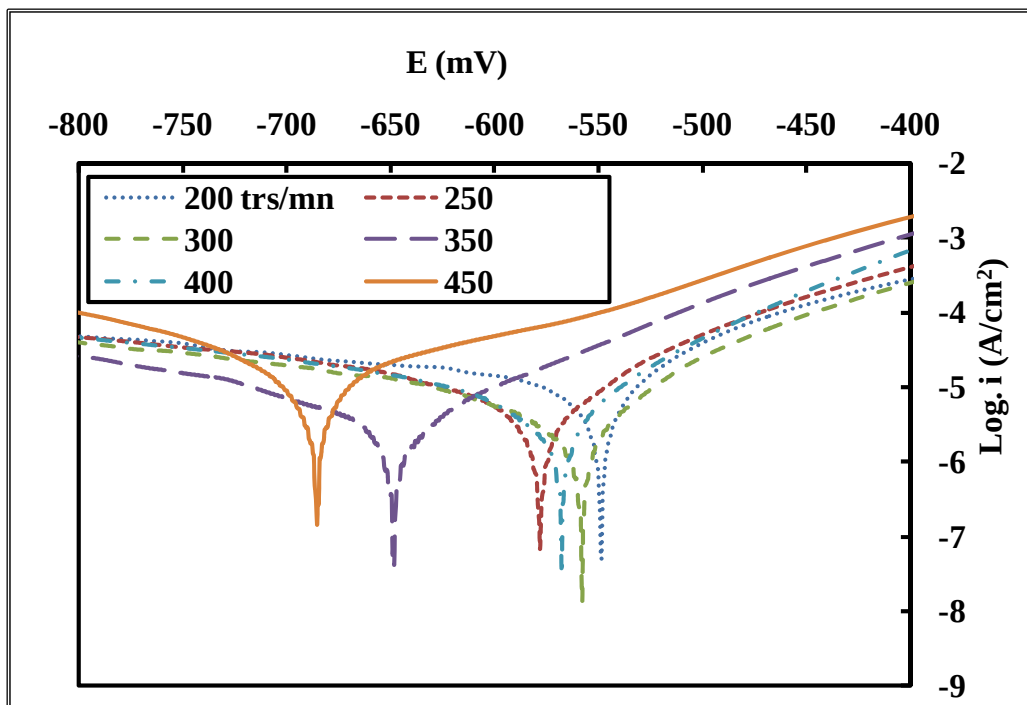


Figure IV.26. : Courbes de polarisation pour différentes vitesses d'agitation avec un pas de 50 tr/mn . Bain sulfaté avec une concentration d'alumine de 25 g/l .

Dans la **figure IV.27**, les taux de corrosion sont tracés en fonction de la vitesse d'agitation dans des bains sulfatés avec alumine avec respectivement pour concentrations 15 g/l et 25 g/l, une température de bain de 323 K et une densité de courant d'électrodéposition de 1,15 A/dm². Il est clair que la vitesse optimale d'agitation, qui correspond aux taux minimaux de corrosion, dépend de la concentration d'alumine, elle est de 300 trs/mn pour la concentration d'alumine de 25 g/l et de 350 trs/mn pour l'autre concentration (= 15 g/l). Quant à l'influence de la concentration d'alumine sur les taux de corrosion, et quoique les valeurs des taux de corrosion sont très proches, on peut distinguer deux comportements. Jusqu'à la vitesse d'agitation de 300 tr/mn, les revêtements dans les bains avec une concentration d'alumine de 25 g/l résistent mieux à la corrosion. Le phénomène inverse est observé pour les vitesses supérieures à 300 tr/mn.

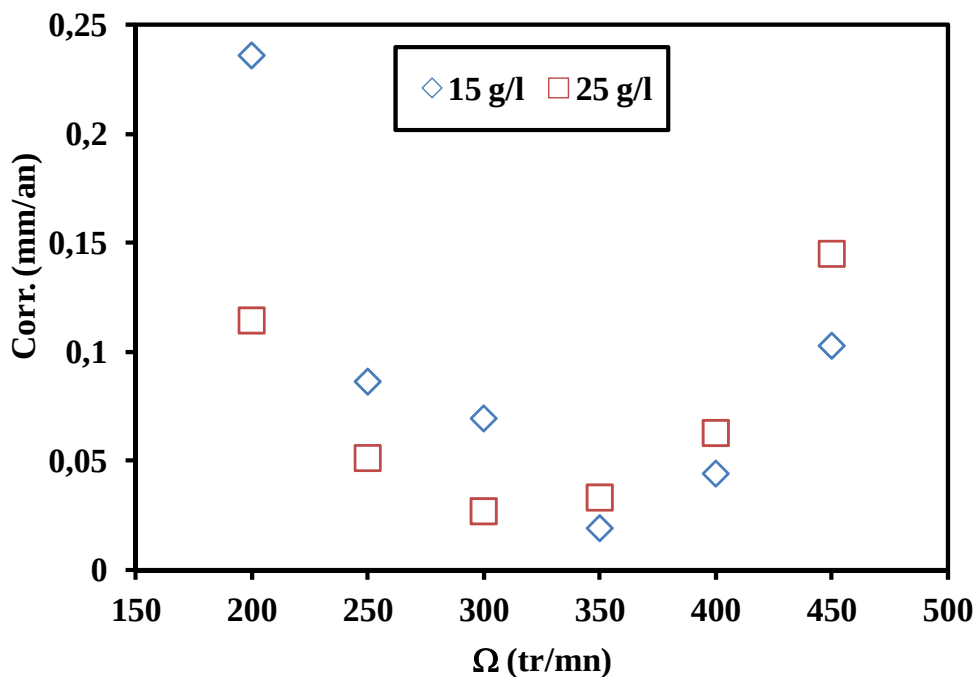


Figure IV.27. : Taux de corrosion en fonction de la vitesse d'agitation d'un bain sulfaté pour deux valeurs de la concentration d'alumine.

Dans la **figure IV.28**, la résistance de polarisation est tracée en fonction de la vitesse d'agitation du bain sulfaté et ce pour deux concentrations d'alumine. Il est clair que les meilleurs revêtements en termes de résistance à la corrosion avec les plus grandes valeurs de résistances de polarisations sont obtenues pour deux valeurs

voisines de la vitesse d'agitation, à savoir 300 trs/mn pour la concentration d'alumine de 25 g/l et elle est de 350 tr/mn pour l'autre concentration (15 g/l).

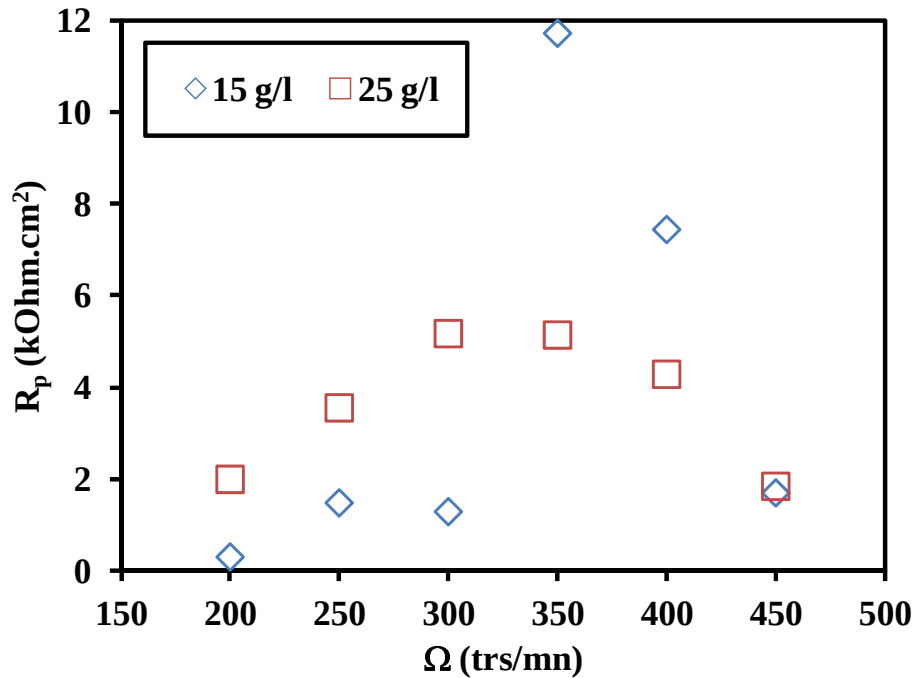


Figure IV.28. : Résistance de polarisation en fonction de la vitesse d'agitation d'un bain sulfaté pour deux valeurs de la concentration d'alumine.

IV.8.b) Influence de la température du bain électrolytique

Dans **la figure IV.29**, des exemples de courbes de polarisation sont montrées pour plusieurs valeurs de la température du bain électrolytique pour la même densité de courant électrique ($= 1,15 \text{ A/dm}^2$). La vitesse d'agitation est celle optimale de 300 trs/mn. Le bain étant celui sulfaté avec une concentration d'alumine de 25 g/l et plusieurs températures.

Dans **le tableau IV.4**, les grandeurs caractéristiques de la résistance à la corrosion tirées à partir des courbes de polarisation de **la figure IV.29** sont exposées. Il est clair, et on confirme encore une fois, que la température $T = 323 \text{ K}$ est l'optimale puisqu'elle correspond au taux de corrosion minimal et à la résistance de polarisation maximale.

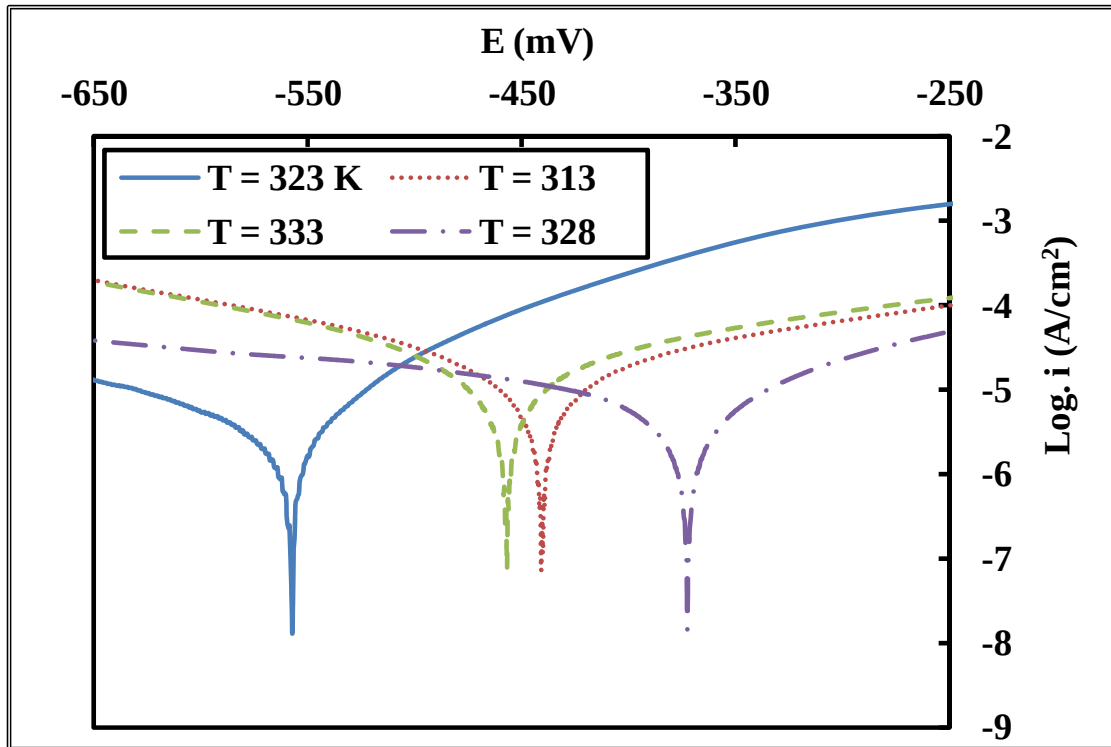


Figure IV.29. : Courbes de polarisation pour plusieurs température du bain sulfaté avec alumine de concentration 25 g/l et pour une densité de courant de 1,15 A/dm². $\Omega = 300$ trs/mn.

Tableau IV.4. : Grandeurs caractéristiques de la résistance à la corrosion des revêtements réalisés pour plusieurs température du bain sulfaté avec alumine de concentration 25 g/l et pour une densité de courant de 1,15 A/dm².

T (K)	$E_{\text{corr.}}(\text{mV})$	$i_{\text{corr.}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$R_p(\text{k}\Omega\text{cm}^2)$	Corr.(mm/an)
323	-558	2,2969	5,41	0,02686
313	-571,2	13,6162	1,01	0,159
328	-537,3	7,0039	2,27	0,081
333	-579,4	17,3534	0,91198	0,2029

IV.8.c) Influence de la densité du courant électrique

Dans **la figure IV.30**, des exemples de courbes de polarisation sont montrées pour plusieurs valeurs de la densité du courant électrique pour la même température de bain électrolytique (= 323 K). Le bain étant celui sulfaté avec une concentration d'alumine de 25 g/l et la vitesse optimale de 300 trs/mn.

Dans **le tableau IV.5**, les grandeurs caractéristiques de la résistance à la corrosion tirées à partir des courbes de polarisation de la **figure IV.30** sont exposées. Il est clair que la densité de courant de $1,15 \text{ A/dm}^2$ est l'optimale puisqu'elle correspond au taux de corrosion minimal et à la résistance de polarisation maximale.

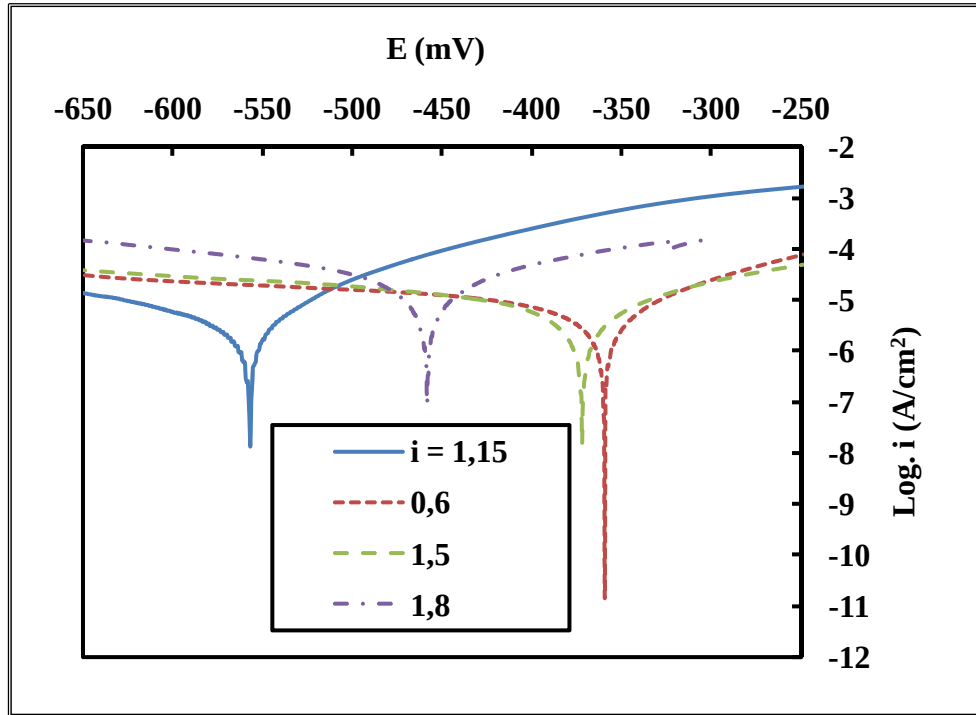


Figure IV.30. : Courbes de polarisation pour plusieurs densités de courant. Bain sulfaté avec alumine de concentration 25 g/l. T = 323 K, $\Omega = 300$ trs/mn.

Tableau IV.5. : Grandeurs caractéristiques de la résistance à la corrosion des revêtements réalisés pour plusieurs densités de courant. Bain sulfaté avec alumine de concentration 25 g/l et pour une température du bain de 323 K.

$i \text{ (A/dm}^2\text{)}$	$E_{\text{corr.}} \text{ (mV)}$	$i_{\text{corr.}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	$R_p \text{ (k}\Omega\text{m.cm}^2\text{)}$	Corr. (mm/an)
0,6	-531,1	7,37	2,12	0,0861
1,15	-558	2,2969	5,41	0,02686
1,5	-537,3	9,13	2,27	0,1068
1,8	-580	18,1739	0,67762	0,2125

En comparant les taux de corrosion obtenus avec ceux d'autres auteurs [8], des revêtements plus résistants à la corrosion ont été obtenus dans ce travail. En effet, les taux de corrosion sont dans l'intervalle 0,02 à 0,2 mm/an, alors que ceux reportés dans

[8] sont relativement élevés (de 0,645 à 0,705 mm/an). De tels résultats ont été obtenus car les conditions optimales d'électrodéposition ont été déterminées et utilisées dans le présent travail.

IV.8.d) Influence des additifs

Dans cette partie, on va considérer l'influence des concentrations de certains additifs, en l'occurrence le citrate de sodium et le sulfate de sodium, sur les propriétés anticorrosives des revêtements composites.

i) Additif 1 : Citrate de sodium

Dans la **figure IV.31**, les courbes de polarisations obtenues pour différentes valeurs de la concentration de l'additif citrate de sodium sont montrées et ce pour le bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l.

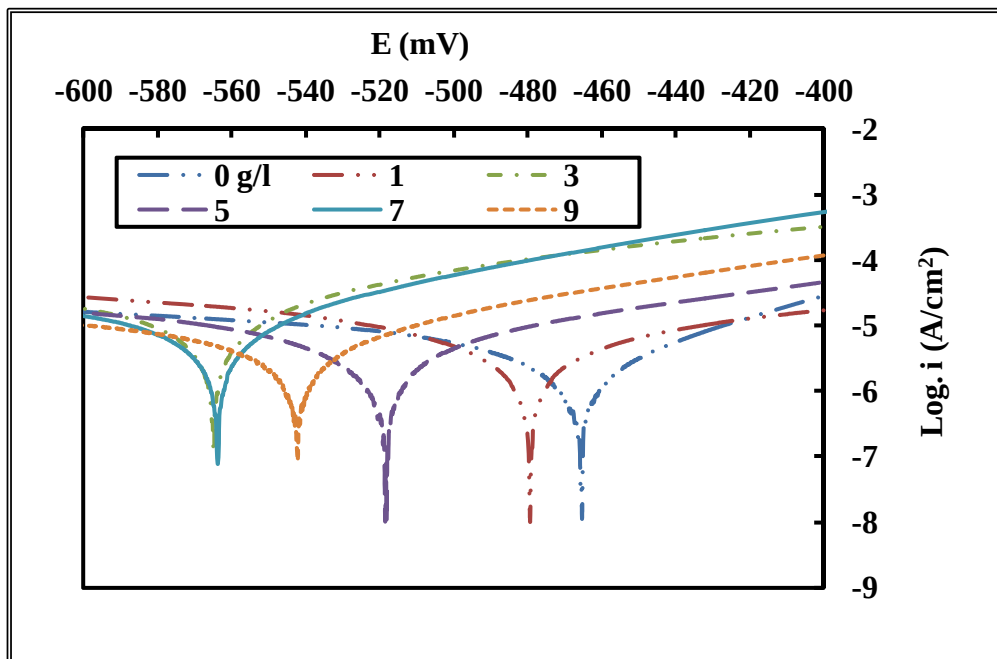


Figure IV.31. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'additif citrate de sodium en g/l. Bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l. $T = 323\text{ K}$, $\Omega = 350\text{ trs/mn}$, $i = 1,15\text{ A/dm}^2$.

Tableau IV.6. : Grandeurs caractéristiques de la résistance à la corrosion des revêtements réalisés pour plusieurs concentrations élevées de l'additif citrate de sodium. Bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l.

$C_{c.s.}$ (g/l)	$E_{corr.}$ (mV)	$i_{corr.}$ ($\mu A/cm^2$)	R_p (kOhm.cm ²)	Corr. (mm/an)
0	-467	2,2714	5,86	0,02656
1	-480	6,1075	4,26	0,07143
5	-519.2	4,8153	4,56	0,05632
9	-541.5	5,2465	4,17	0,06136

Dans le **tableau IV.6**, il est clair que les concentrations de l'additif citrate de sodium considérées font diminuer la résistance à la corrosion puisque le taux de corrosion a augmenté et la résistance de polarisation a diminué par rapport au revêtement obtenu sans additif, résultats qui confirment ceux obtenus par les tests d'immersion.

Dans la **figure IV.32**, des exemples de courbes de polarisations obtenues pour différentes valeurs de la concentration de l'additif citrate de sodium sont montrées et ce pour le bain sulfaté avec une concentration d'alumine de 25 g/l.

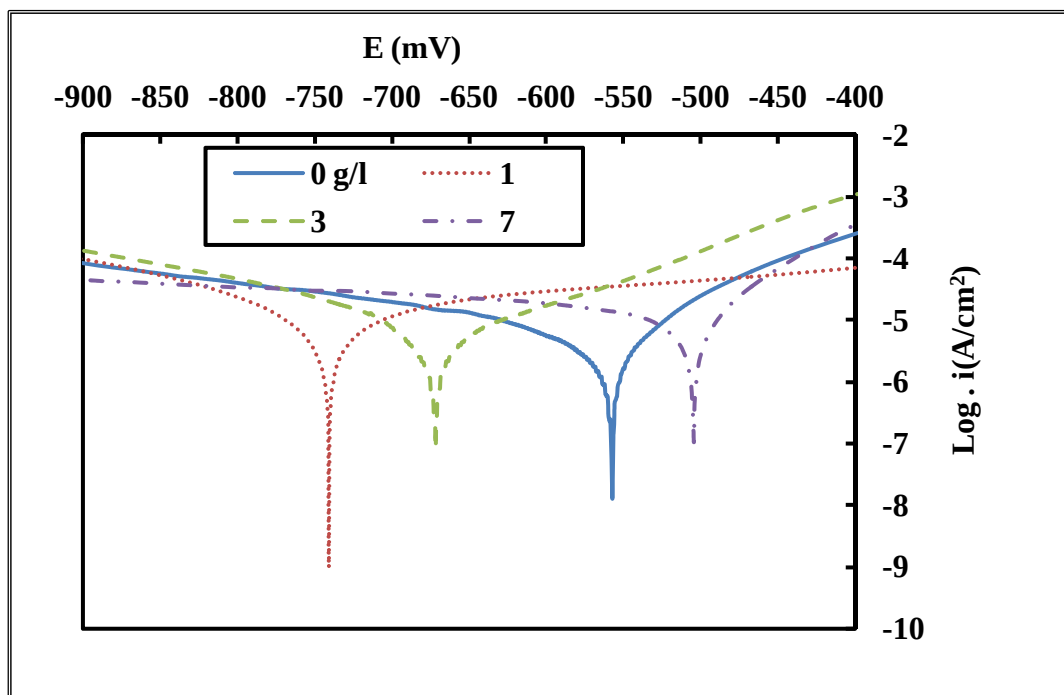


Figure IV.32. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'additif citrate de sodium en g/l. Bain sulfaté avec une concentration d'alumine de 25 g/l. $T = 323\text{ K}$, $\Omega = 300\text{ trs/mn}$, $i = 1,15\text{ A/dm}^2$.

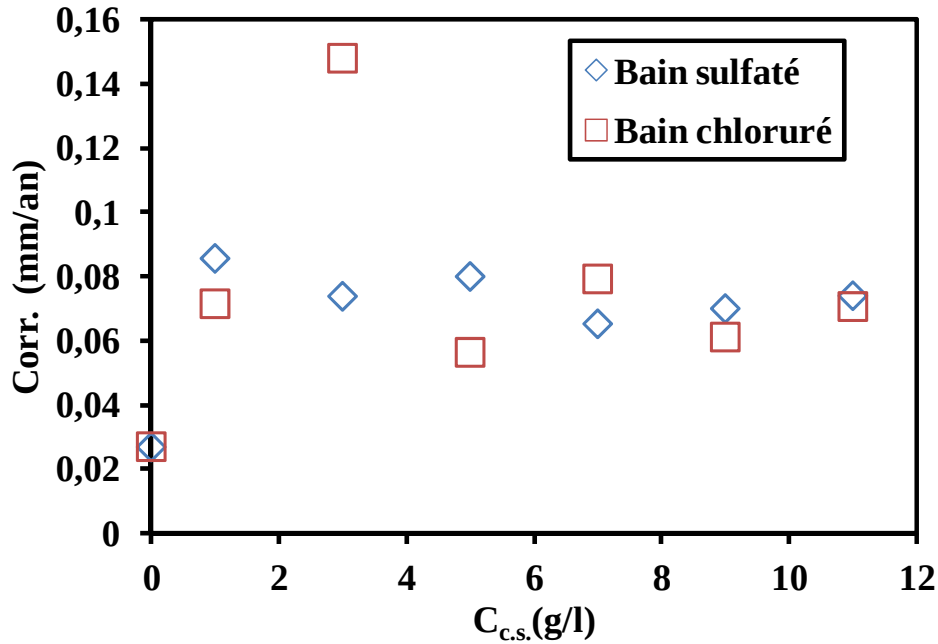


Figure IV.33. Taux de corrosion en fonction de la concentration de citrate de sodium. Deux bains (chloruré ou sulfaté). $T = 323\text{ K}$, $i = 1,15\text{ A/dm}^2$.

Dans la **figure IV.33**, les taux de corrosion sont tracés en fonction de la concentration de l'additif citrate de sodium et ce pour les deux bains (chloruré et sulfaté). On peut remarquer que pour le bain sulfaté, il y a peu d'influence de la concentration de l'additif. En ce qui concerne le bain chloruré, il y a augmentation du taux de corrosion jusqu'à une valeur maximale correspondant à une concentration d'additif de 3g/l et décroissance par la suite pour obtenir des valeurs qui fluctuent autour d'un taux de corrosion moyen de 0,07 mm/an.

Puisqu'on a constaté que les concentrations de l'additif citrate de sodium relativement élevées (supérieures ou égales à 1 g/l) ne permettent pas d'améliorer la résistance à la corrosion des revêtements, on a pensé à considérer des concentrations de citrate de sodium inférieures à 1 g/l, à savoir 0,25 ; 0,5 et 0,75 g/l respectivement. Les courbes de polarisation obtenues sont représentées dans la **figure IV.34** et les grandeurs qui en sont tirées regroupées dans le **tableau IV.7**. Les grandeurs relatives à la concentration d'1 g/l sont montrées pour pouvoir comparer. On peut remarquer que toutes les concentrations de citrate de sodium permettent des déviations vers les potentiels de corrosion positifs, ce qui dénote de l'amélioration de la résistance à la corrosion, comme déjà constaté par les résultats obtenus par les tests d'immersion.

Quant à la concentration de l'additif optimale, c'est celle de 0,5 g/l qui a permis d'obtenir la plus grande valeur de la résistance de polarisation et le plus petit taux de corrosion ainsi qu'une efficacité d'inhibition (déterminée en utilisant la **formule III-6**) IE de 38 %.

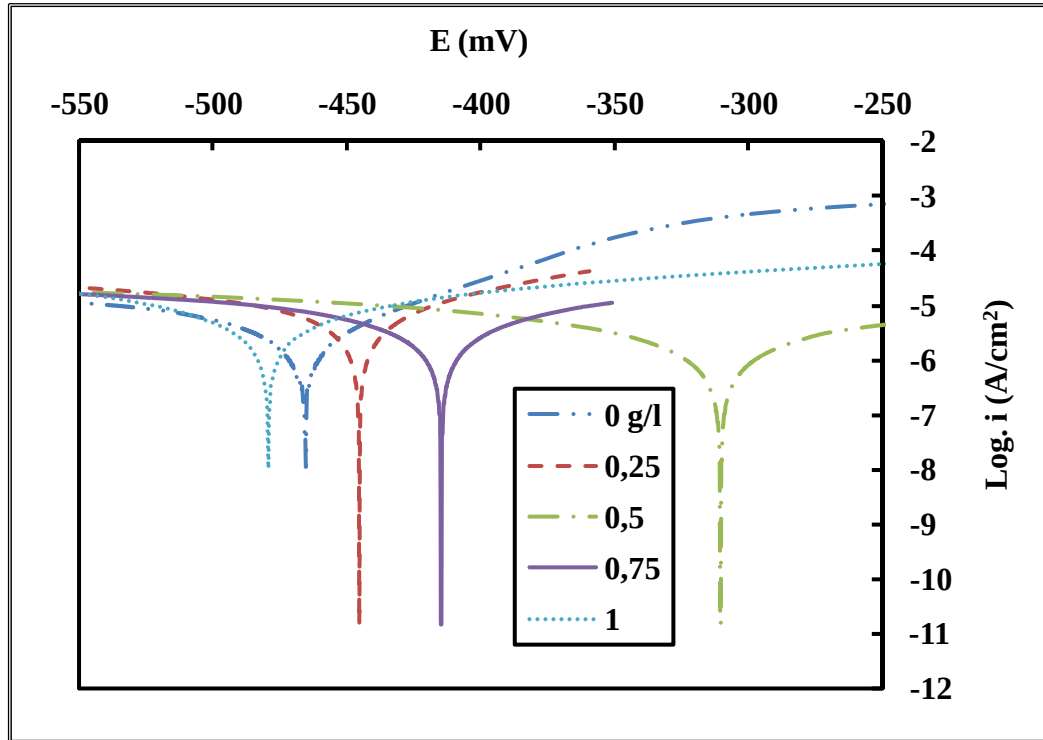


Figure IV.34. Courbes de polarisation pour de petites concentrations de l'additif citrate de sodium en g/l. Bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l. T = 323 K, i = 1,15 A/dm², Ω = 350 trs/mn.

Tableau IV.7. : Grandeurs caractéristiques de la résistance à la corrosion des revêtements réalisés pour plusieurs petites concentrations de l'additif citrate de sodium. Bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l. T = 323 K, i = 1,15 A/dm², Ω = 350 trs/mn.

C _{c.s.} (g/l)	E _{corr.} (mV)	i _{corr.} (μA/cm²)	R _p (kOhm.cm²)	Corr. (mm/an)
0	-467	2,2714	5,86	0,02656
0,25	-447,7	6,0962	3,27	0,0713
0,5	-313	1,4074	16,46	0,01646
0,75	-417	3,5368	5,89	0,04136
1	-480	6,1075	4,26	0,07143

ii) Additif 2 : Sulfate de sodium

Dans la **figure IV.35**, les courbes de polarisations obtenues pour différentes valeurs de la concentration de l'additif sulfate de sodium sont montrées et ce pour le bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l.

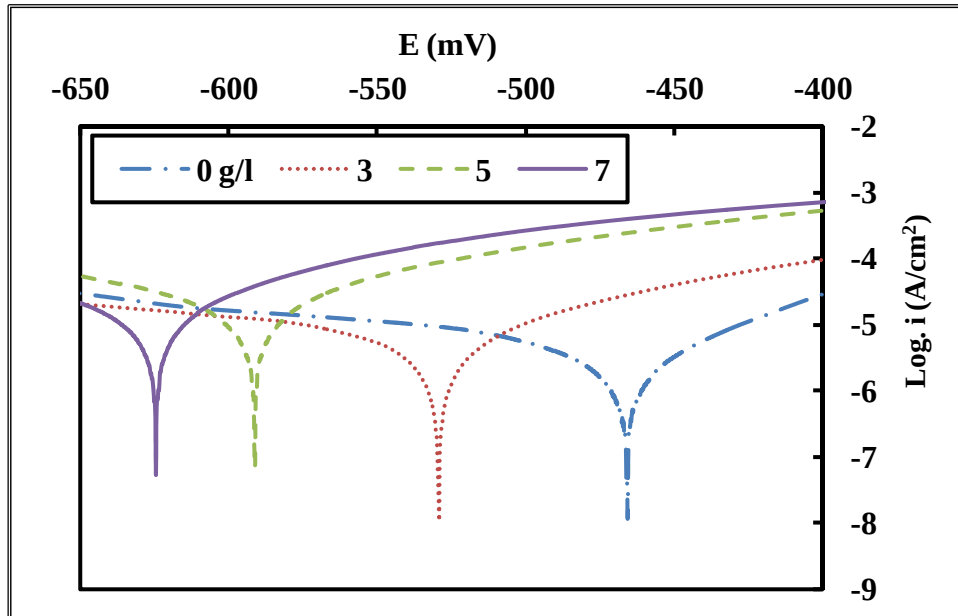


Figure IV.35. Courbes de polarisation pour différentes concentrations de l'additif sulfate de sodium en g/l. Bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l. $T = 323\text{ K}$, $i = 1,15\text{ A/dm}^2$, $\Omega = 350\text{ trs/mn}$.

iii) Comparaison de l'effet des deux additifs

Dans la **figure IV.36**, les taux de corrosion sont tracés en fonction des concentrations des deux additifs (citrate de sodium et sulfate de sodium) rajoutés dans un bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l. On peut remarquer que les taux augmentent jusqu'à certaines valeurs maximales pour décroître par la suite et atteindre des valeurs asymptotiques lorsque les concentrations d'additifs sont élevées.

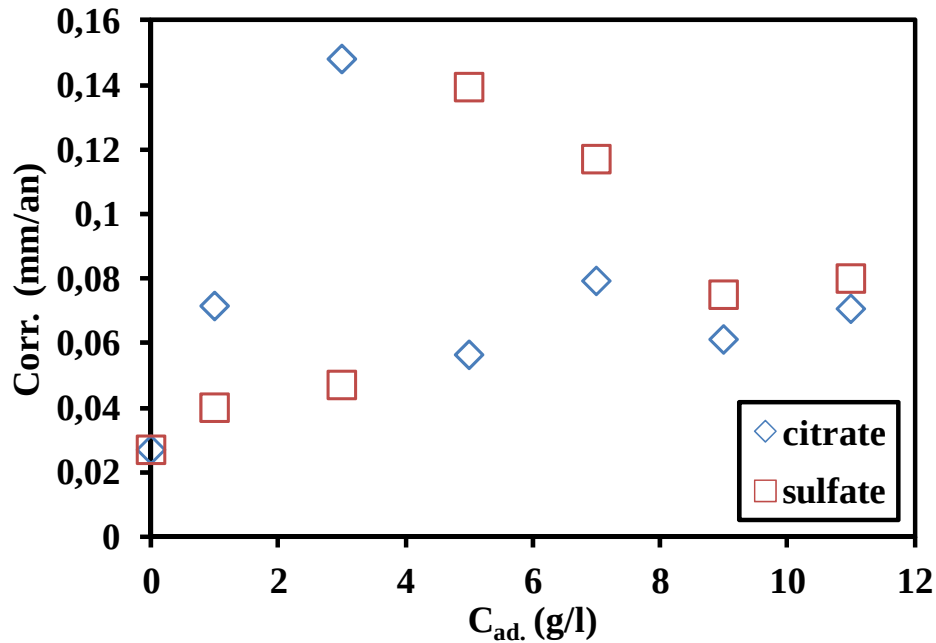


Figure IV.36. Taux de corrosion en fonction de la concentration des deux additifs. Bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l. $T = 323\text{ K}$, $i = 1,15\text{ A/dm}^2$, $\Omega = 350\text{ trs/mn}$.

iv.) Action conjuguée des deux additifs (citrate de sodium et sulfate de sodium)

Comme déjà mentionné dans la revue bibliographique, il est possible qu'une propriété particulière du revêtement (par exemple la résistance à la corrosion des revêtements) puisse résulter de la synergie des actions de deux ou trois additifs rajoutés dans le bain [18, 19]. Pour cela et dans le but d'optimiser d'avantage la procédure d'électrodéposition, on a considéré l'effet combiné et synergique de deux additifs (le citrate de sodium et le sulfate de sodium) sur les grandeurs caractéristiques du comportement anti-corrosif des revêtements réalisés. On a considéré la concentration optimale de citrate de sodium déterminée précédemment ($= 0,5\text{ g/l}$) et plusieurs petites valeurs de concentration de sulfate de sodium. Dans **la figure IV.37**, les courbes de polarisation obtenues pour diverses concentrations des additifs sont montrées. Les grandeurs caractéristiques du comportement anti-corrosif qui sont déduits de ces courbes sont rassemblées dans le **tableau IV.8**.

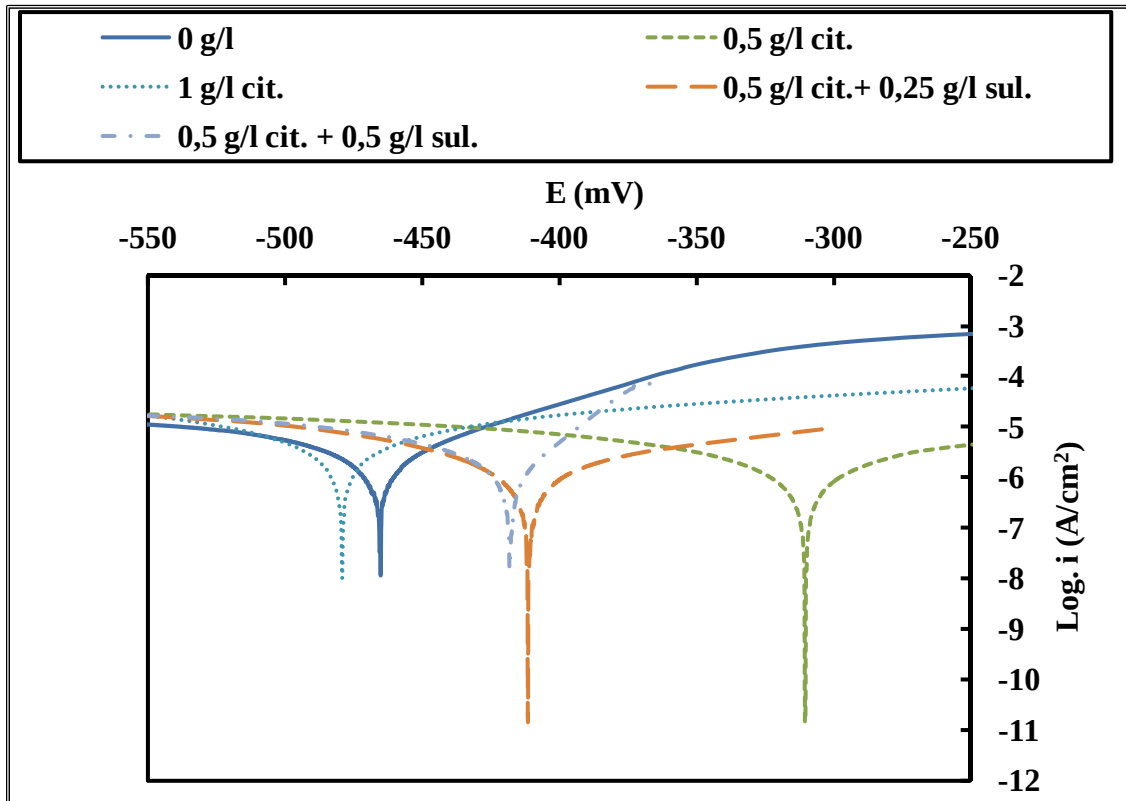


Figure IV.37. Courbes de polarisation pour de petites concentrations des additifs (citrate de sodium et sulfate de sodium). Bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l. $T = 323 \text{ K}$, $i = 1,15 \text{ A}/\text{dm}^2$, $\Omega = 350 \text{ tr}/\text{mn}$.

Tableau IV.8. : Grandeurs caractéristiques de la résistance à la corrosion des revêtements réalisés pour plusieurs petites concentrations des additifs (citrate de sodium ($C_{c.s.}$) et sulfate de sodium ($C_{s.s.}$)). Bain chloruré avec une concentration d'alumine de 15 g/l. $T = 323 \text{ K}$, $i = 1,15 \text{ A}/\text{dm}^2$, $\Omega = 350 \text{ tr}/\text{mn}$.

$C_{c.s.} + C_{s.s.}$ (g/l)	$E_{\text{corr.}}$ (mV)	$i_{\text{corr.}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Corr. (mm/an)
0 + 0	-467	2,2714	5,86	0,02656
0,5 + 0	-313	1,4074	16,46	0,01646
1 + 0	-480	6,1075	4,26	0,07143
0,5 + 0,25	-413,5	1,2856	13,03	0,01503
0,5 + 0,5	-420,5	0,8087	6,08	0,009458

On peut remarquer que l'effet conjugué des deux additifs a permis d'abaisser d'avantage le taux de corrosion des revêtements par rapport à l'action du seul citrate de sodium comme additif. En effet l'efficacité d'inhibition IE est de 43 % pour la combinaison (0,5 g/l de citrate et 0,25 g/l de sulfate de sodium) et elle est de 64 %

pour l'autre combinaison (0,5 g/l de citrate de sodium et 0,5 g/l de sulfate de sodium). En plus les résistances de polarisation de ces revêtements ainsi que leurs potentiels de corrosion sont plus grands que ceux du revêtement réalisé sans additif, ce qui dénote de leurs meilleures propriétés anti-corrosives.

Références bibliographiques

- [1] A.M. Rashidi, A. Amadeh, J. Mater. Sci. Technol. 26(1) (2010) 82.
- [2] D. K. Singh, V. B. Singh, Mater. Sci. Eng. A 532 (2012) 493.
- [3] L. Qin, J. Xu, J. Lian, Z. Jiang, Q. Jiang, Surface & Coating Technology 203 (2008) 142.
- [4] U. Sarac, C. Baykul, J. Mater. Sci. Technol. 28(11) (2012) 1004.
- [5] B. Szczgiel, M. Kolodziej, Electrochim. Acta 50 (2005) 4188.
- [6] M. Lekka, N. Kouloumbi, M. Gajo, P. L. Bonora, Electrochim. Acta 50 (2005) 4551.
- [7] A. Hamada, Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans un milieu agressif, mémoire de magistère, université de Batna (2009).
- [8] H. S. Karayianni, G. Batis, P. Vassiliou, Anti-corros. Method M. 46(1) (1999) 29.
- [9] J. X. Kang, W. Z. Zhao, G. F. Zhang, Surf. Coat. Technol. 203(13) (2009) 1815.
- [10] Q. Feng, T. Li, H. Teng, X. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, J. Jin, Surface & Coating Technology 202(17) (2008) 4137.
- [11] X.Y. Zhang, M. H. Shi, C. Li, N. F. Liu, Y. M. Wei, Materials Science and Engineering A 448 (2007) 259.
- [12] R. Winand, Electrochim. Acta 39 (1994) 1091.
- [13] J. W. Dini, Electrodeposition: The material science of coatings and substrates, Noyes Publications, 1993.
- [14] A. Cziraki, B. Fogarassy, I. Gerocs, E. Toth-Kadar, I. Bakony, J. Mater. Sci. 29 (1994) 4771.
- [15] F. Ebrahimi, Z. Ahmed, J. Appl. Electrochem. 337 (2003) 33.
- [16] F. Cai, C. Jiang, Appl. Surf. Sci. 292 (2014) 620.
- [17] M. E. Bahrololoom, R. Sani, Surf. Coat. Technol. 192 (2005) 154.
- [18] E. P. S. Schmitz, S. P. Quinaia, J. R. Garcia, C. K. De Andrade, M.C. Lopes, Int. J. Electrochem. Sci. 11 (2016) 983.
- [19] A. Ciszewski, S. Posluszny, G. Milczarek, M. Baraniak, Surf. Coat. Technol. 183 (2004) 127.

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans ce manuscrit une étude expérimentale des revêtements composites nickel-alumine a été menée. Pour cela, l'influence de différentes conditions expérimentales (température et vitesse d'agitation du bain, nature du bain, concentration d'alumine, densité de courant électrique appliquée, nature et concentration d'additifs) a été considérée et ce pour pouvoir optimiser la procédure d'électrodéposition.

Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des pièces cylindriques en acier, ont été caractérisés par plusieurs techniques, telles que la diffraction par rayons X et la microscopie électronique à balayage. Les épaisseurs des revêtements ont été également déterminées.

Ces revêtements ont été également soumis à un milieu agressif composé d'une solution de NaCl et ce dans le but d'étudier leurs résistances à la corrosion. La cinétique de corrosion a ainsi été déterminée par la méthode de polarisation pour tous les revêtements réalisés et les grandeurs caractéristiques (densité de courant et potentiel de corrosion, résistance de polarisation, taux de corrosion) du comportement anti-corrosif des revêtements déterminées.

Des tests d'immersion ont été également menés dans le but d'étudier l'influence des conditions expérimentales sur les taux de corrosion.

Grâce à cette étude, des résultats intéressants ont été obtenus et des conclusions en ont été tirées qui sont synthétisées ci-dessous:

- La structure cristalline du revêtement, déterminée par rayons X, est de type CFC et qui ne varie pas avec l'incorporation d'alumine et la nature du bain électrolytique. Les coefficients de texture et les tailles des cristallites ont été déterminés à partir des diffractogrammes.
- L'accroissement de la densité de courant électrique permet de faire croître les épaisseurs des revêtements.

- Le bain chloruré avec alumine permet d'obtenir des revêtements de meilleure qualité en termes d'homogénéité (observée par MEB), d'épaisseurs et de résistance à la corrosion.

- La température optimale du bain a été déterminée pour les deux bains (chloruré ou sulfaté), à savoir $T = 323 \text{ K}$.

- Les vitesses d'agitations optimales (qui permettent d'obtenir des taux de corrosion minimaux) ont été également déterminées et cela en fonction de la concentration d'alumine des bains électrolytiques.

- Les densités de courant d'électrodéposition les plus appropriées, qui permettent d'avoir des revêtements plus résistants à la corrosion, ont été également déterminées. Ainsi un intervalle de densité de courant, allant de $0,6$ à $1,8 \text{ A/dm}^2$, qui est attribué à un phénomène de passivation, a été déterminé. Quant à la variation du taux de corrosion en fonction de la densité de courant électrique, elle a été trouvée en concordance avec la littérature, à savoir décroissance suivie de croissance.

- Le rajout des additifs (citrate de sodium et sulfate de sodium), avec de petites concentrations, a permis d'améliorer les propriétés anti-corrosives des revêtements par rapport à ceux réalisés sans additifs.

On peut également mentionner la bonne concordance des résultats obtenus par polarisation et par les tests d'immersion. Les résultats obtenus dans ce travail ont été également trouvés logiques et en cohérence avec ceux de la littérature.

Quant aux perspectives, on propose de poursuivre ce travail, en considérant d'autres particules (de zircone, de carbure de silicium) ainsi que l'étude par d'autres techniques de caractérisation ou encore l'amélioration des propriétés des revêtements en faisant usage d'autres additifs ou encore de traitements thermiques. Enfin, la corrosion interne dans des cylindres creux, qui est d'intérêt pratique, peut être également considérée.

RESUME : Dans ce manuscrit, une étude expérimentale des revêtements composites nickel-alumine a été menée. Les revêtements, réalisés par électrodéposition dans un bain de type Watts, sur des pièces cylindriques en acier, ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et par diffraction de rayons X. L'influence de plusieurs conditions expérimentales a été considérée (type de bain : chloruré ou sulfaté, avec ou sans alumine; température du bain : de 313 à 343 K ; densité de courant électrique : de 0,25 à 3,6 A/dm²; vitesse d'agitation du bain de 100 à 700 trs/mn). Par la suite, ces revêtements ont été soumis à un milieu agressif constitué d'une solution de NaCl dans le but d'étudier leur résistance à la corrosion par des tests de polarisation et d'immersion. Ainsi les courbes de polarisation, reflétant les cinétiques de corrosion, et les taux de corrosion, ont été déterminées. Grâce à cette étude, entre autres résultats obtenus, la morphologie des revêtements a été visualisée par microscopie électronique, et leurs structures cristallographiques déterminées par rayons X ainsi que les tailles des cristallites. Les densités de courants d'électrodéposition optimales ont été déterminées. La température des bains électrolytiques la plus appropriée (T = 323 K), qui permet d'avoir les meilleures propriétés des revêtements, a été également obtenue. Les vitesses d'agitation optimales ont été également déterminées et qui sont modérées (300 et 350 trs/mn). Quant à l'influence du bain électrolytique, le bain chloruré permet d'obtenir des revêtements de meilleure qualité. Les concentrations des additifs (citrate de sodium et sulfate de sodium) qui permettent d'améliorer la résistance à la corrosion des revêtements ont été aussi obtenus.

Mots clés: Revêtement, Composites, électrodéposition, optimisation, caractérisation, additif, corrosion.

ملخص

في هذا العمل قمنا بإجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليفات المعدنية المركبة نيكل-أكسيد الألومنيوم. هذه التغليفات تم الحصول عليها باستعمال طريقة كهروكيميائية على قطع اسطوانية مصنوعة من الفولاذ. أخذت بعين الاعتبار في هذه الدراسة عدة متغيرات مثل شدة التيار الكهربائي، درجة الحرارة، سرعة التحريك ونوع الحمام المستعمل (كلورات النيكل و سولفات النيكل) وهذا في وجود أو غياب أكسيد الألومنيوم. استعملت في هذه الدراسة عدة طرق لاختبار التغليفات المنجزة كالاشعة السينية، المجهر الضوئي و المجهر ذو القوة الذرية، قياس مستوي الصلابة. بعد ذلك قمنا بوضع هذه القطع المغلفة تحت تأثير محلول شديد الملوحة وذلك بهدف استنتاج مدى مقاومة هذه التغليفات للصدأ و ذلك باستعمال طريقة الاستقطاب الساكن. بفضل هذه الاختبارات تعرفنا على بنية التغليفات وتركيبها الكريستالوغرافية. تمكنا أيضا من معرفة شدة التيارات الكهربائية، درجة الحرارة وسرعات الدوران المثالية التي تسمح باعطاء تغليفات أكثر مقاومة للصدأ. بينت الاختبارات أيضا ان إضافة أكسيد الألومنيوم الى الحمام يؤدي الى تحسين نوعية الغلاف في حد ذاته. اماميما يخص تأثير شدة التيار الكهربائي فالملاحظ ان الزيادة في قيمته تؤدي الى زيادة سمك التغليف و صلابته. تم كذلك التعرف على الكميات المثالية للمواد المضافة للمحلول.

كلمات مفتاحية – التغليفات، المركبة، كهروكيميائية، المثالية، اختبار، مادة مضافة، الصدا.

ABSTRACT: In this manuscript, an experimental study of the nickel-alumina composite coatings has been carried out. The coatings have been obtained, by electrodeposition in a Watts bath, on cylindrical parts made of steel. The influence of various experimental parameters has been considered (bath type: chloride or sulfate with or without alumina, bath temperature: from 313 to 343 K, electric current density: from 0.25 to 3.6 A/dm², bath stirring rate: from 100 to 700 rpm). Techniques (scanning electron microscopy and the X ray diffraction) have been used to characterize the coatings. The coating thicknesses have also been obtained. Subsequently, the coatings have been submitted to a solution of NaCl in order to study their resistance to corrosion by both polarization and immersion tests. The polarization curves, showing the corrosion kinetics and the corrosion rates, have been obtained. Some new interesting results have been obtained, such as the determination, by X ray diffraction, of the crystallographic structures and the sizes of the crystallites. The morphologies of the deposits have also been visualized by scanning electron microscopy. The optimum values of the electrical current densities (from 0.6 to 1.8 A/dm²), bath temperature (T = 323 K) and stirring rates (300 or 350 rpm), have also been determined. Concerning the influence of the electrolytic bath, it has been found that the chloride bath allows obtaining coatings with better properties. The optimal values of the concentrations of additives that improve the corrosion resistance have been also obtained.

Keywords: Coating, composite, electrodeposition, optimization, characterization, additives, corrosion.