

REBUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BATNA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE MECANIQUE

MEMOIRE

PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MAGISTERE

Spécialité: MECANIQUE

Option: Sciences des matériaux

PAR

HAMADA ABLA

THEME

RESISTANCE A LA CORROSION DES REVETEMENTS
COMPOSITES NICKEL-ALUMINE DANS UN MILIEU AGRESSIF

SOUTENU LE 22 Janvier 2009

Membres du jury:

Dr. A. ABBASSI	M.C.	Univ. Batna	Président
Dr. R. BENBOUTA	M.C.	Univ. Batna	Rapporteur
Dr. A. MIHI	M.C.	Univ. Batna	Co-rapporteur
Dr. H. BENTEMAM	C.C.	Univ. Biskra	Examineur
Dr. M. BRIOUA	M.C.	Univ. Batna	Examineur

REBUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BATNA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE MECANIQUE

MEMOIRE

PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MAGISTERE

Spécialité: MECANIQUE

Option: Sciences des matériaux

PAR

HAMADA ABLA

THEME

RESISTANCE A LA CORROSION DES REVETEMENTS
COMPOSITES NICKEL-ALUMINE DANS UN MILIEU AGRESSIF

SOUTENU LE 22 Janvier 2009

Membres du jury:

Dr. A. ABBASSI	M.C.	Univ. Batna	Président
Dr. R. BENBOUTA	M.C.	Univ. Batna	Rapporteur
Dr. A. MIHI	M.C.	Univ. Batna	Co-rapporteur
Dr. H. BENTEMAM	C.C.	Univ. Biskra	Examineur
Dr. M. BRIOUA	M.C.	Univ. Batna	Examineur

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail:

A ma petite famille,

A ma grande famille,

A mes amies.

Remerciements

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

Ensuite, Je tiens à remercier Drs. A. Mihi et R. Benbouda pour m'avoir proposé ce sujet, d'avoir mis à ma disposition les moyens qui m'ont permis de mener à terme ce travail et aussi pour leurs judicieux conseils et incessants encouragements.

Je tiens aussi à remercier Dr. A. Abassi 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 Drs. H. Bentemam et M. Brioua pour s'être intéressés à ce travail et avoir bien voulu m'honorer de leur présence dans ce jury.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé et m'ont permis de faire aboutir ce travail, en particulier Dr. S. Rahal pour son soutien inconditionnel et sans lequel ce mémoire n'aurait jamais pu être mené à bien.

La caractérisation des revêtements réalisés n'a été rendue possible qu'avec l'aimable aide de Dr. S. Messaadi et de Mlle Bennour de l'université de Batna et des Drs. B. Billia, C. Perrin, C. Abid, M. Eyraud ainsi que C. Chassigneux de Marseille, je tiens à leur témoigner tous mes sentiments de reconnaissance pour avoir bien voulu répondre à nos sollicitations d'aide avec beaucoup de célérité, de disponibilité et d'amabilité.

Je tiens également à remercier pour leur aide les techniciens Mrs. M. Benaouf, S. Rahem et N. Belloula du département de mécanique, ainsi que Mr. Nasser du département de chimie.

Mes remerciements vont également aux enseignants N. Bouzeghaia, M. Brioua, A. Bourih, C. Abdelhamid, M. Benyahia, C. Bougriou et S. Madani pour avoir bien voulu se rendre disponibles pour apporter leur aide ou pour me prodiguer des conseils.

Sommaire

Nomenclature générale	1
Introduction générale	3
Chapitre I: Généralités et Synthèse bibliographique.	
A. Généralités	5
I. 1. Introduction	5
I. 2. Formes de corrosion	5
I. 2. a) Corrosion généralisée	5
I. 2. b) Corrosion localisée	5
I. 2. c) Corrosion liée à des effets mécaniques	6
I. 3. Mécanismes de corrosion	6
I. 4. Thermodynamique électrochimique	7
I. 4. a) Tension de l'électrode à l'équilibre (Equation de Nernst)	7
I. 4. b) Conditions de la corrosion métallique	9
i) Condition des réactions électrochimiques	9
ii) Condition thermodynamique	10
I. 5. Cinétique électrochimique (vitesse de corrosion)	11
I. 5. a) Sur-tensions (relations de Tafel)	11
I. 5. b) Diagrammes d'Evans	13
I. 5. c) Phénomène de passivité	15
I. 6. Méthodes de protection contre la corrosion	16
I. 6. a) Corrosion endogène	16
I. 6. b) Corrosion exogène	16
I. 6. c) Les diverses méthodes de protection contre la corrosion	16
i. Les méthodes cinétiques	16
ii. Méthodes thermodynamiques	17

I.7. Protection par revêtements	17
I.7.a) Les revêtements métalliques	17
I.7.b) Les revêtements non métalliques	17
B. Synthèse bibliographique	18
Chapitre II: Procédure expérimentale et techniques de caractérisation.	
II.1. Introduction	21
II.2. Description des éprouvettes utilisées	21
II.3. Préparation des surfaces	22
II. 3. a) Prétraitement mécanique	22
II. 3. b) Décapage mécanique	23
II. 3. c) Dégraissage chimique	23
II. 3. d) Dégraissage aux ultrasons	23
II. 3. e) Dégraissage électrolytique	24
II. 3. f) Activant acide/décapage	24
II. 3. g) Polissage	24
II.4. Electrodeposition	24
II. 4.a) Nickelage électrolytique	25
II. 5. Propriétés des matériaux de revêtement	26
II. 5. a) Propriétés du Nickel	26
II. 5. b) Propriétés de l'alumine	28
II. 6. Dispositif expérimental	29
III.7. Conditions expérimentales	30
III.7.a) Composition des bains utilisés	30
i) Bain sulfaté	30
ii) Bain chloruré	30
III. 7.b) Réalisation des dépôts (Nickelage)	30

i) Nickelage dans le bain sulfaté sans alumine	31
ii) Nickelage dans le bain sulfaté avec alumine	31
iii) Nickelage dans le bain chloruré sans alumine	31
iv) Nickelage dans le bain chloruré avec alumine	31
III. 8. Techniques de Caractérisation des dépôts	31
II. 8. a) Examen à l'œil nu	31
II. 8. b) Examens microscopiques	32
i) Microscope optique	32
ii) Microscope à force atomique	32
II. 8. c) Examens par rayons X	35
II. 8.d) Examen de micro-dureté	37
III. 8.e) Tests de polarisation (courbes de polarisation)	39
Chapitre III: Résultats et interprétations.	
III.1. Introduction	42
III.2. Epaisseurs des dépôts	42
III.2.a) Influence de l'intensité de courant	44
III.2.b) Influence de l'alumine	46
III.2.c) Influence du bain électrolytique	47
III.3. Analyse par rayons X	48
III.3.a) Eprouvette revêtue dans un bain sulfaté sans alumine	48
III.3.b) Eprouvette revêtue dans un bain sulfaté avec alumine	49
III.3.c) Eprouvette revêtue dans un bain chloruré sans alumine	50
III.3.d) Eprouvette revêtue dans un bain chloruré avec alumine	50
III.3.e) Influence de l'alumine	51
III.3.f) Influence du bain électrolytique	52
III.4. Examens par microscopie optique	53

III.4.a) Influence de l'intensité de courant	53
III.4.b) Influence de l'alumine	54
i) Bain sulfaté	54
ii) Bain chloruré	55
III.4.c) Influence du bain électrolytique	56
i) Bain sans alumine	57
ii) Bain avec alumine	57
III.5. Examens par microscopie à force atomique	58
III.6. Tests de micro dureté	61
III.5.a) Influence du courant électrique	62
III.5.b) Influence de l'alumine	64
III.5.c) Influence du bain électrolytique	65
II.7. Courbes de polarisation et taux de corrosion	66
III.7.a) Bain sulfaté sans alumine	66
III.7.b) Bain sulfaté avec alumine	69
III.7.c) Bain chloruré sans alumine	71
III.7.d) Bain chloruré avec alumine	73
Conclusion générale	76
Références Bibliographiques	77

Nomenclature générale

Nomenclature générale

Symboles latins:

A : Masse atomique [g/mole].

a, b, c: Longueurs des arêtes de la maille cristalline [Å].

$a_{M^{z+}}$: Activité des ions M^{z+} .

b_a : Coefficient de Tafel des réactions anodiques.

b_c : Coefficient de Tafel des réactions cathodiques.

Corr. : Taux de corrosion [mm/an]

C_{Fa} : Constante de Faraday.

d : Distance inter-réticulaire [Å].

e : Epaisseur du dépôt [mm].

e_{th} : Valeur théorique de l'épaisseur du dépôt [mm].

e_c : Tension de la cathode [V].

e_a : Tension de l'anode [V].

e_F : Tension de Flode [V].

F : Force appliquée dans le test de micro-dureté [N].

hkl : Indices de Miller.

I : Intensité de courant électrolytique [A].

I_{corr} : Intensité de corrosion [A]

I_0 : Intensité de courant d'échange [A].

$I_{0,a}$: Intensité de courant d'échange des réactions anodiques [A].

$I_{0,c}$: Intensité de courant d'échange des réactions cathodiques [A].

m : Masse du dépôt [g].

n: Ordre de réflexion des rayons X.

P_{eq} : Poids équivalent du matériau qui se corrode [g].

Q : Quantité d'électricité traversant la cellule électrolytique [C].

R_{el} : Résistance électrique de l'électrolyte [Ohm].

S : Surface de la partie immergée de la pièce à revêtir [cm²].

S_a : Aire anodique [cm²].

S_c : Aire cathodique [cm²].

t : Temps [s].

z : Nombre d'électrons échangés.

Symboles grecs:

$\varphi_M - \varphi_S$: Tension absolue d'électrode [V].

ε : Tension relative d'électrode [V/ENH].

ε_a : Tension d'équilibre de l'anode [V/ENH].

ε_c : Tension d'équilibre de la cathode [V/ENH].

ε_R : Tension d'équilibre du système accepteur [V/ENH].

ε_M : Tension d'équilibre du système donneur [V/ENH].

$\varepsilon_{M/M^{z+}}^0$: Tension standard d'électrode [V/ENH].

η_a : Surtension anodique [V].

η_c : Surtension cathodique [V].

λ : Longueur d'onde des rayons X [Å].

ρ : Masse volumique [g/cm³].

θ : demi-angle de déviation des rayons X [deg].

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion désigne l'altération d'un objet par le milieu qui lui est environnant. Il faut en exclure les effets purement mécaniques (cela ne concerne pas, par exemple, la rupture sous l'effet de chocs). En effet, la corrosion intervient dans certaines formes d'usure des surfaces dont les causes peuvent être à la fois physico-chimiques et mécaniques.

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

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

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

Parmi les moyens qui sont fréquemment utilisés pour lutter contre les phénomènes corrosifs, on peut citer les revêtements des pièces à protéger. Les revêtements composites étant les plus efficaces. En effet, les revêtements composites connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières qui leurs sont conférées par l'incorporation de particules solides. Par exemple, les revêtements composites obtenus par co-déposition de nickel et de particules d'alumine sont utilisés par différents constructeurs comme revêtements anti-usure ou comme dépôts résistant à l'oxydation à hautes températures.

Dans ce travail on se propose d'étudier expérimentalement de tels revêtements qui sont réalisés sur des pièces en acier et ce pour différentes conditions expérimentales (deux bains électrolytiques: sulfaté et chloruré, différentes intensités de courant électrolytique, en

Introduction générale

présence ou non de particules d'alumine). Le but de ce travail étant de trouver les conditions optimales qui permettent d'obtenir des revêtements qui ont la plus grande résistance aux phénomènes de corrosion lorsqu'ils sont soumis à un environnement agressif. Pour cela plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées, telle les rayons X, la micro-dureté, la polarisation, etc.

Notre mémoire est composé de trois chapitres. Dans le premier chapitre, des généralités sur la corrosion et les moyens de protection sont exposées, on y trouvera également une synthèse bibliographique qui permettra de situer le travail qu'on se propose de mener par rapport aux travaux antérieurs. Dans le chapitre qui suit, la procédure expérimentale de préparation des surfaces et d'électrodéposition est décrite ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées. Dans le dernier chapitre, les résultats obtenus sont exposés et discutés. Enfin, les conclusions tirées de ce travail sont présentées.

*Chapitre I:
Généralités et Synthèse
bibliographique*

A. Généralités

I. 1. Introduction

La corrosion peut être définie comme une dégradation physique d'un matériau et l'altération de ses propriétés chimiques sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer. En effet, elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. Dans ce qui suit, on va rappeler certaines définitions et concepts qui sont nécessaires à notre travail et qui vont nous permettre de maîtriser les phénomènes qui sont en jeu et pouvoir ainsi interpréter les résultats obtenus.

I. 2. Formes de corrosion

Différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [1]:

I. 2. a) Corrosion généralisée

I. 2. b) Corrosion localisée

On en distingue les différents types cités ci-dessous.

- Corrosion galvanique ou bimétallique.
- Corrosion par piqûres.
- Corrosion inter-granulaire.
- Corrosion sélective.

- Corrosion caverneuse.
- Corrosion bactérienne.

I. 2. c) Corrosion liée à des effets mécaniques

On en distingue les différents types cités ci-dessous.

- Fissuration par corrosion sous contrainte.
- Effets de l'érosion, de l'abrasion, de la cavitation.
- Fatigue due à la corrosion.

I. 3. Mécanismes de corrosion

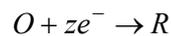
Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique.

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O)



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [1].

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous:

- corrosion du métal,
- immunité du métal,
- passivité du métal,
- recouvrement du métal par un composé minéral.

Pour expliquer ces divers comportements possibles, en étudier le déroulement, prévoir le comportement du matériau, etc., on a recours à des notions de thermodynamique et de cinétique électrochimique, la science de la corrosion qui en découlera permet actuellement de comprendre la plupart des phénomènes bien que certains problèmes restent encore à résoudre [2].

I. 4. Thermodynamique électrochimique

Dans ce qui suit, on va rappeler certaines notions de thermodynamique électrochimique que nous estimons nécessaires à notre étude.

I.4.a) Tension d'électrode à l'équilibre (Equation de Nernst)

Une électrode est une phase, qui est la plupart du temps métallique, mise en contact avec un électrolyte. L'ensemble métal-solution est souvent appelé électrode par extension. Par exemple, une plaque de cuivre en contact avec une solution de sel cuivrique constitue une électrode ou encore de l'hydrogène qui est adsorbé sur du platine en contact avec une solution acide constitue aussi une électrode.

Dans les deux cas, qui ne font intervenir qu'un seul système électrochimique ($Cu/Cu^{2+}, H_2/H^+$), s'établit spontanément une différence de potentiel (d.d.p.) entre le métal et la solution qui est appelée tension d'électrode à l'équilibre, caractéristique du système étudié.

Ce système électrochimique pouvant être décrit d'une manière générale à l'aide de l'électrode simple constituée par une plaque de métal (M) en contact avec une solution d'un de ses sels (M^{z+}). On la symbolisera par M/M^{z+} (**Figure I.1.a.**). La mise en équilibre du système conduit à une séparation de charges et à l'établissement d'une double couche électrochimique (**Figure I.1.b.**).

Cette séparation de charge dans la région interphase (globalement neutre) est associée à une d.d.p. aux bornes de la double couche (d'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres). Cette d.d.p. ($\varphi_M - \varphi_S$) s'appelle tension absolue d'électrode.

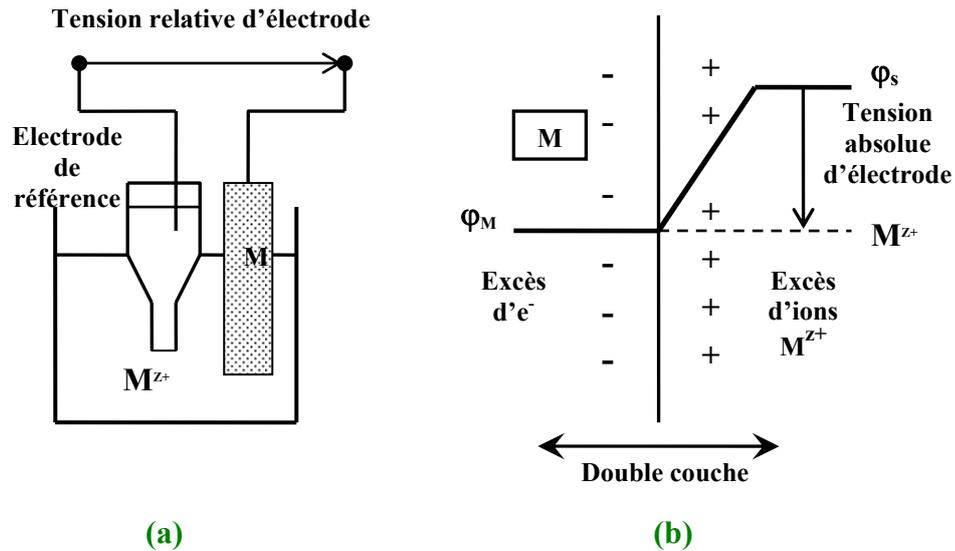
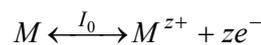


Figure I. 1. : Schéma d'établissement d'une double couche électrochimique.

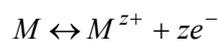
L'état d'équilibre obtenu est appelé équilibre électrochimique:



Il est fondamental de souligner que cet équilibre correspond effectivement à l'existence simultanée de deux réactions en sens inverses, intervenant à des vitesses égales et opposées. Les flux d'électrons (e^-) qui en résultent correspondent à deux courants électriques égaux et opposés dont l'intensité commune (I_0) est l'intensité de courant d'échange.

L'équilibre constaté est donc le résultat de l'établissement de $(\varphi_M - \varphi_S)$ d'une valeur telle que les deux flux soient justement égaux. A l'équilibre, le courant total $[I_0 + (-I_0)]$ est évidemment nul: électrode isolée.

Dans le cas de l'électrode simple (M/M^{z+}) correspondant à l'équilibre:



La tension d'électrode dépend de la nature du système (M/M^{z+}), de l'activité des ions (M^{z+}) en solution et de la température. La tension de l'électrode est donnée par l'équation de Nernst décrite ci-dessous.

Pour cela, nous notons (ε) la tension relative d'électrode et on aura alors :

$$\varepsilon = \varepsilon_{M/M^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad \text{(I-1)}$$

($a_{M^{z+}}$) étant l'activité des ions (M^{z+}) en solution et ($\varepsilon_{M/M^{z+}}^0$) la tension standard d'électrode (correspondant à $a_{M^{z+}} = 1$). Les tensions standard ne dépendent que de la nature du système considéré. Elles sont en général données par des tables. Quelques valeurs pour des systèmes (M/M^{z+}) sont citées ci-dessous.

Tableau I.1: Tension standard d'électrode de quelques systèmes (M/M^{z+}).

Systemes	ε^0 (V/ENH)
Au/Au ³⁺	+1.5
Hg/Hg ³⁺	+0.8
Ag/Ag ⁺	+0.79
Cu/Cu ²⁺	+0.34
H ₂ /H ⁺	0.00
Pb/Pb ²⁺	-0.13
Sn/Sn ²⁺	-0.14
Fe/Fe ²⁺	-0.44
Zn/Zn ²⁺	-0.76
Al/Al ³⁺	-1.33

I.4.b) Conditions de la corrosion métallique

Pour que la corrosion métallique puisse avoir lieu, des conditions d'ordre électrochimique et thermodynamique doivent être satisfaites. Ces conditions vont être brièvement rappelées ci-dessous, les détails pouvant être trouvés dans la référence [2].

i) Condition des réactions électrochimiques

Pour que les réactions électrochimiques puissent avoir lieu, certaines conditions doivent être satisfaites qu'on va détailler ci-dessous. Pour cela, considérons par exemple la cellule galvanique ($Zn/Zn^{2+}, Cu^{2+}/Cu$) schématisée dans la **Figure I.2**.

A l'électrode de Zn a lieu la réaction: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

A l'électrode de Cu a lieu la réaction: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Soit globalement: $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

L'électrode de Zn à laquelle a lieu une oxydation est une anode. L'électrode de Cu à laquelle a lieu une réduction est une cathode. L'anode de Zinc est progressivement mise en solution sous forme d'ions Zn^{2+} : elle subit donc une oxydation du métal.

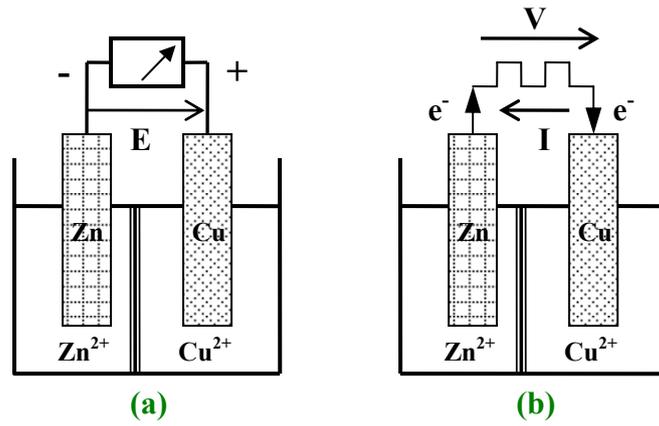


Figure I.2.: Schéma de principe d'une réaction électrochimique.

Cette oxydation ne peut avoir lieu que lorsque :

$$\varepsilon_{Cu/Cu^{2+}} > \varepsilon_{Zn/Zn^{2+}}$$

La comparaison au préalable des tensions d'électrodes des deux systèmes redox mis en jeu permet donc la prévision des réactions électrochimiques.

ii) Condition thermodynamique

Pour définir cette condition thermodynamique, considérons un système métallique constitué par une pièce en *Zn* accolée à une autre en *Cu*, mis en présence d'une solution contenant des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} [2]. Les phénomènes en présence sont donc:

- Le Zinc entre en solution sous forme d'ions Zn^{2+} et constitue l'anode du système,
- le Cuivre se dépose par réduction des ions Cu^{2+} au contact de la cathode de Cuivre.

Les électrons vont du *Zn* au *Cu* à travers la masse métallique (**Figure I.3.**).

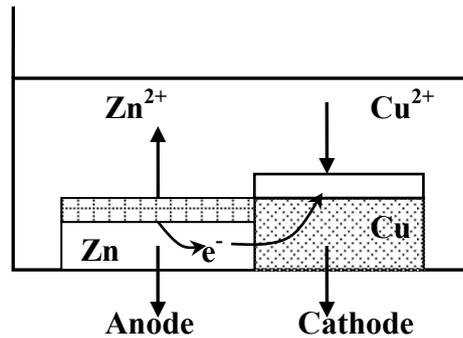


Figure I.3.: Schéma montrant la condition nécessaire à la corrosion.

La condition nécessaire pour qu'un métal se corrode (système donneur d'électrons) est donc l'existence d'un système accepteur d'électrons capable d'échanger des électrons avec ce métal. Il est important de noter que cette condition permet seulement de dire si la corrosion est possible ou non dans des conditions expérimentales précises. Elle n'indique en aucun cas la vitesse à laquelle aura lieu le phénomène de corrosion. Autrement dit, on pourrait avoir une condition thermodynamique favorable et ne constater aucune corrosion décelable du métal.

I. 5. Cinétique électrochimique (vitesse de corrosion)

Les approches décrites ci-dessus et qui consistent à comparer deux tensions d'électrodes à l'équilibre ne donnent aucune indication sur la vitesse de la réaction de corrosion, problème pratique fondamental; cette détermination est du domaine de la cinétique électrochimique dont nous donnons ci-dessous les notions principales [2].

I. 5.a) Surtensions (relations de Tafel)

Considérons la cellule galvanique ($Zn/Zn^{2+}, Cu^{2+}/Cu$) déjà étudiée ci-dessus:

Pour définir les surtensions, on fait en général débiter une charge extérieure dans cette cellule et on mesure simultanément le courant (I) et les tensions (e_c) et (e_a) de la cathode et de l'anode (**Figure I.4.**). Nous constatons que:

- (e_c) et (e_a) sont différentes des tensions d'équilibre (ε_a) et (ε_c) à courant nul.
- (e_c) et (e_a) dépendent du courant débité par la cellule.

Les courbes $e_c(I)$ et $e_a(I)$ étant respectivement les courbes de polarisation cathodique et anodique.

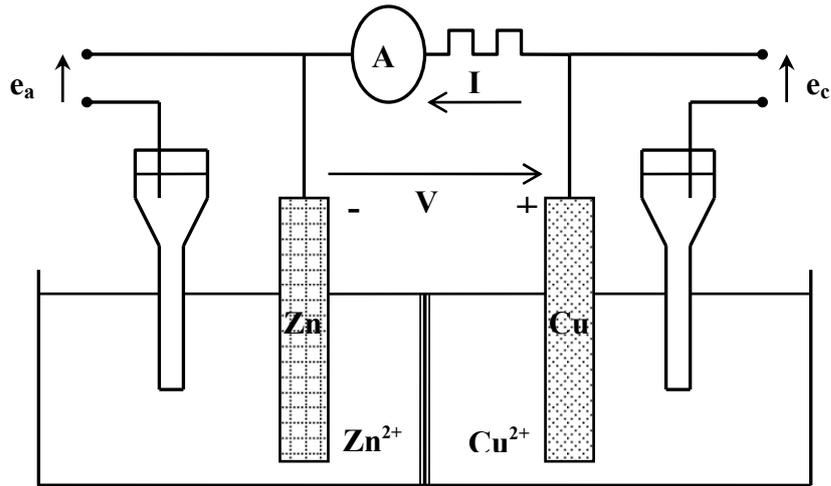


Figure I.4.: Schéma de principe de la mesure des tensions d'électrodes à courant non nul.

On introduit souvent la surtension (η):

$$\eta = e_{I \neq 0} - e_{I=0} \quad (\text{I-2})$$

La surtension anodique $\eta_a = e_a - \varepsilon_a$ étant toujours positive et la surtension cathodique $\eta_c = e_c - \varepsilon_c$ toujours négative.

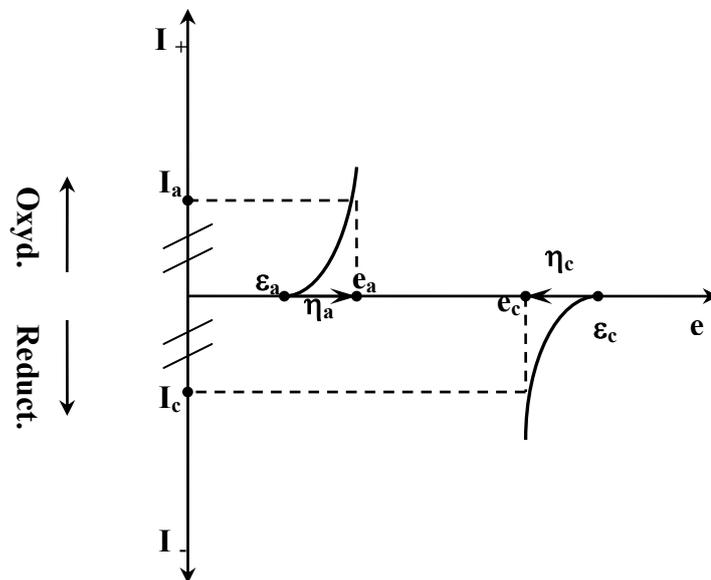


Figure I. 5. : Exemple de courbes de polarisation.

Les courbes de polarisation pouvant être aussi décrites par $\eta_a(I)$ et $\eta_c(I)$ (**Figure I.5.**). En s'éloignant suffisamment de l'équilibre, Tafel a trouvé une relation linéaire entre (η) et $\log(I)$. Dans ces conditions, souvent rencontrées en corrosion, on a:

$$\eta_a = b_a \log \frac{I}{I_{0,a}}, \quad (\text{I-3})$$

$$\eta_c = b_c \log \frac{I}{I_{0,c}} \quad (\text{I-4})$$

Avec $b_a > 0$ et $b_c < 0$: coefficients de Tafel des réactions anodique et cathodique.

Et $I_{0,a}$ et $I_{0,c}$: intensités des courants d'échange des réactions anodique et cathodique.

(b) et I_0 sont des paramètres cinétiques: les vitesses des réactions sont d'autant plus élevées que (b) est plus faible et les I_0 plus élevées. Ils dépendent non seulement du système électrochimique mais aussi du substrat sur lequel a lieu la réaction (surtout I_0): ce point étant fondamental en corrosion.

I. 5. b) Diagrammes d'Evans

Dans la plupart des cas, un système métallique simple soumis à corrosion est assimilable à une cellule galvanique en court circuit. Dans le cas où il n'y a qu'une seule réaction d'oxydation et une seule réaction de réduction (électrode double), la différence de potentiel (V) tend vers 0 et on aura:

$$\varepsilon_R - \varepsilon_M = \eta_a + |\eta_c| + R_{\text{él}} \cdot I_{\text{corr}} \quad (\text{I-5})$$

Où $R_{\text{él}}$ est la résistance électrique de l'électrolyte.

Le diagramme d'Evans d'un système sous corrosion est la représentation dans le plan e-log(I) ou e-(I) des courbes de polarisation anodique (oxydation de métal) et cathodique (réduction de l'accepteur).

Dans le cas où ($R_{\text{él}}$) est négligeable, le point de corrosion est donné par l'intersection des deux courbes dont les coordonnées sont (e_{corr}) et $\log(I_{\text{corr}})$. La **Figure I.6.** représente une telle situation dans le cas où les surtensions sont décrites par l'approximation de Tafel définie ci-dessus.

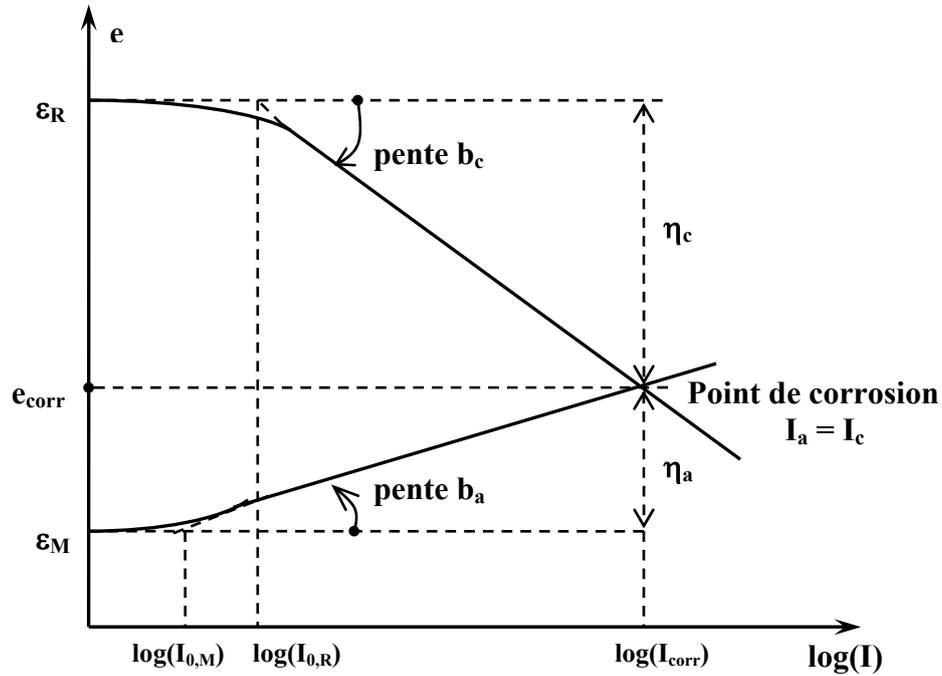


Figure I. 6. : Diagramme d'Evans $e\text{-}\log(I)$. Cas où $R_{el} \approx 0$.

Dans le cas où les aires anodique et cathodique sont séparées par un électrolyte conducteur (eau de mer, sol humide, etc.) il faut tenir compte de la chute ohmique ($R_{el} \cdot I_{corr}$) et la situation est représentée sur la **Figure I.7**. On constate que dans ce cas la tension d'électrode de l'aire anodique est différente de celle de l'aire cathodique.

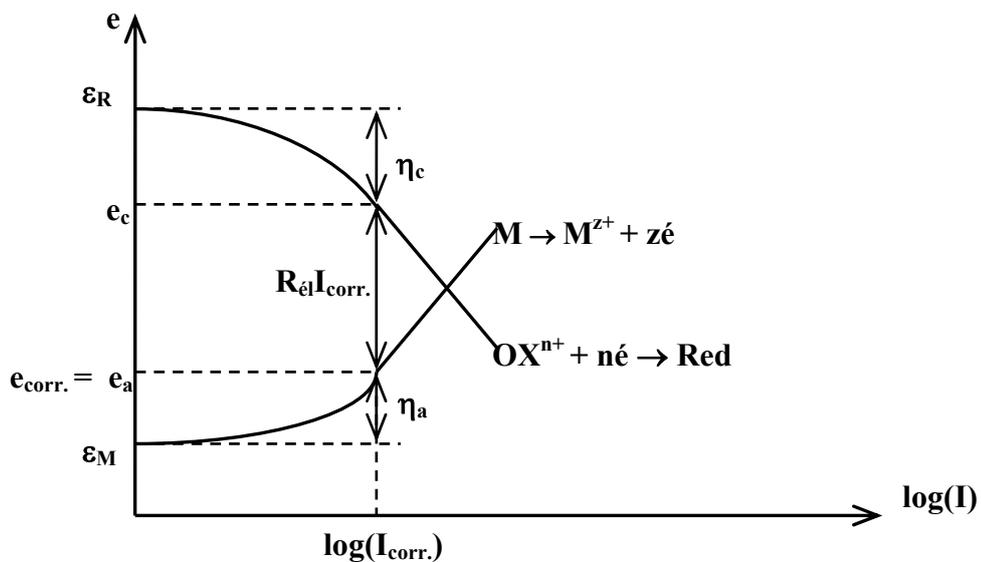


Figure I.7.: Diagramme d'Evans $e\text{-}\log(I)$. Cas où $R_{el} \neq 0$.

I.5.c) Phénomène de passivité

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi-inactive par formation d'une couche de passivation.

Si on admet que la couche de passivation est un oxyde, les diagrammes de Pourbaix (ϵ -pH) permettent de définir des domaines de passivité possible. Cependant cet oxyde étant souvent différent d'un composé stable, thermodynamiquement défini, les diagrammes (ϵ -pH) ne peuvent être considérés comme rigoureux: ils permettent malgré tout de fournir une vue d'ensemble des propriétés de passivité et de corrosion des métaux.

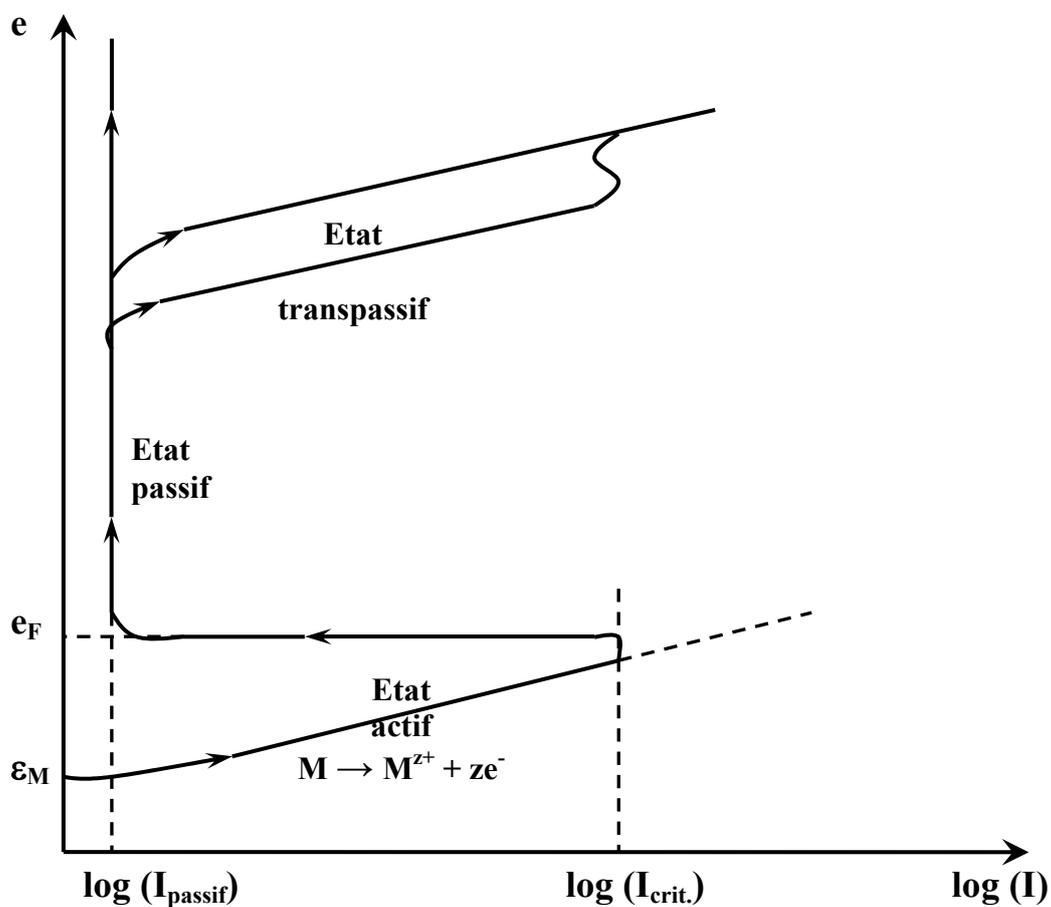


Figure I.8. : Schéma des caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

Pour amener un métal dans son domaine de passivation, on peut utiliser un potentiostat imposant au matériau une tension de valeur convenable. On peut aussi utiliser un oxydant dans des conditions telles que le point de corrosion du système soit dans le domaine de

passivation du métal: la corrosion ne se fera alors qu'avec une vitesse très faible correspondant à (I_{passif}) et en général négligeable (**Figure I.8.**). Dans ce cas il faut que :

* $\varepsilon_R > e_F$ et que (I) ait pu atteindre la valeur ($I_{\text{crit.}}$) avant de se fixer à (I_{passif}).

I. 6. Méthodes de protection contre la corrosion

Les méthodes à utiliser pour protéger les matériaux contre la corrosion dépendent des types de corrosion, qui sont en général au nombre de deux grandes catégories, à savoir les corrosions endogène et exogène qui sont définies brièvement ci-dessous [3].

I.6.a) Corrosion endogène

Corrosion qui est propre au métal utilisé. Elle peut se manifester sous forme de corrosion uniforme dans le cas des métaux monophasés suffisamment homogènes ou dans le cas où les hétérogénéités sont réparties uniformément dans des matériaux polyphasés. Elle peut aussi se manifester sous forme de corrosion localisée lorsque les hétérogénéités (inclusions,..) sont suffisamment étendues pour fixer de manière permanente des aires anodiques en des points discrets de la surface du métal (par exemple: corrosion par piquuration).

I.6.b) Corrosion exogène

Pour ce type de corrosion, les causes ne sont pas à rechercher dans le métal lui-même mais dans des facteurs extérieurs. Cette corrosion se manifeste souvent par l'existence de zones anodiques et cathodiques localisées. Existence qui est causée par:

- les imperfections lors de la mise en œuvre du métal : défauts de surface (rayure,...), écrouissages locaux (cintrage des tubes,...) etc.,
- les défauts de conception de la structure tels que par exemple le couplage galvanique entre deux parties de l'appareil en métaux différents.

I.6.c) Les diverses méthodes de protection contre la corrosion

On en distingue en général deux grandes familles de méthodes, celles dites cinétiques et les autres appelées thermodynamiques.

i. Les méthodes cinétiques

Ces méthodes permettent d'agir directement sur les paramètres cinétiques, à savoir la densité de courant d'échange anodique et cathodique ($I_{0,a}$) et ($I_{0,c}$), les coefficients de Tafel

respectivement anodique et cathodique (b_a , b_c), les aires anodique et cathodique (S_a et S_c).

Citons dans cette catégorie:

- L'emploi des inhibiteurs,
- l'emploi des revêtements,
- et la passivation anodique.

ii. Méthodes thermodynamiques

Ces méthodes consistent à diminuer la différence des tensions standard ($\epsilon_R - \epsilon_M$) en utilisant la méthode des anodes sacrificielles ou à placer le matériau à protéger dans sa zone d'immunité par protection cathodique.

Dans notre travail, on va s'intéresser plus particulièrement à la protection contre la corrosion par l'emploi des revêtements.

I.7. Protection par revêtements

Les revêtements constituent une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. En apparence de protection idéale, leur efficacité dépend en fait de la qualité des revêtements et de leur comportement propre vis-à-vis du milieu agressif.

On en distingue deux types qui sont décrits ci-dessous [3].

I.7.a) Les revêtements métalliques

En fonction du métal de revêtement, les méthodes suivantes sont utilisées:

- par électrolyse: zinc, nickel, chrome, cuivre;
- par immersion: zinc, aluminium;
- par diffusion d'un élément d'alliage: chromisation (Cr), aluminisation (Al), shérardisation (Zn), siliciuration (Si);
- par projection: zinc, aluminium (procédé Schoop);
- par placage: aciers inoxydables, laiton, nickel, cupro-nickel, cuivre.

I.7.b) Les revêtements non métalliques

Pour cela, on utilise les méthodes suivantes:

- peinture, vernis contenant éventuellement des inhibiteurs de corrosion;

- émaux, verres;
- matières plastiques, caoutchoucs... ;
- phosphatation: par immersion dans des solutions de dihydrogénophosphates de Mn ou Zn ou Na;
- oxydation anodique (par aluminium) ou chimique (par magnésium).

Dans ce mémoire, le type de revêtement étudié est celui obtenu en utilisant le nickel co-déposé ou non avec des particules d'alumine. Dans la synthèse bibliographique qui suit on va répertorier les travaux qui ont été consacrés à l'étude de ce type de revêtements et de situer ainsi l'étude qu'on se propose de mener par rapport à celles de la littérature.

B. Synthèse bibliographique

La plupart des études menées récemment sur la co-déposition sont celles consacrées au nickelage avec du silicium, des particules de « PTEF » ou des fibres de carbone [4-18]. Peu d'articles ont été consacrés aux revêtements composites nickel- alumine ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) alors que ces revêtements ont une grande résistance à l'abrasion et aux hautes températures, ont de bonnes propriétés anti-corrosives et par conséquent peuvent être une bonne alternative aux revêtements à chrome. Comme exemples de domaines d'application, les revêtements $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont utilisés dans des pièces qui subissent de sévères sollicitations thermo-mécaniques tel que dans les pièces d'avions, dans les cylindres des moteurs ou dans les valves à haute pression [19].

L'intérêt porté par les chercheurs au domaine des nano-matériaux, en particulier aux revêtements nano-composites, a fait aussi que des travaux de co-déposition et les moyens d'amélioration des propriétés des revêtements à base de nickel par l'addition de particules d'alumine (Al_2O_3) avec des tailles inférieures à 100 nm, ont été réalisés [20-25]. Ces revêtements ont des propriétés magnétiques, mécaniques, chimiques et optiques exceptionnelles. Les revêtements nano-composites ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) sont utilisés surtout pour augmenter la résistance à l'abrasion des surfaces métalliques des micro-composants. Malgré les rapides progrès des recherches menées sur les revêtements composites, certains problèmes concernant l'uniformité de la distribution des nanoparticules dans la matrice de nickel et le contrôle de la composition du revêtement restent encore à résoudre [22-25].

Bien que les revêtements composites $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ augmentent la résistance aux températures élevées et ont une grande dureté, il est essentiel de s'assurer que leurs propriétés

anti-corrosives restent préservées en particulier lorsqu'ils sont soumis à un environnement agressif. En effet, les particules présentes dans le bain électrolytique et par conséquent dans le revêtement sont responsables du comportement anti-corrosif des revêtements. Les particules d'oxyde d'alumine peuvent aussi avoir un effet de barrière puisqu'en se dispersant bien dans le métal de revêtement (nickel), elles réduisent la surface de contact entre la matrice du métal et le milieu corrosif. Ces particules changent les conditions (porosité, masse volumique) de la surface du revêtement, induisent les contraintes, et peuvent causer des défauts et un désordre de la structure cristallographique. Par conséquent, la qualité et la quantité des substances incorporées, les impuretés que contient l'alumine ainsi que la finesse de ses particules, déterminent comment et à quel point elle peut affecter la matrice métallique et ses propriétés [19-27]. Donc, il est essentiel que les particules d'alumine soient uniformément distribuées dans la matrice métallique.

Les particules d'alumine présentes dans le bain électrolytique du nickel affectent aussi la cristallisation du métal, en effet, elles peuvent perturber la croissance normale des cristaux de nickel et causer ainsi l'apparition de nouveaux sites de nucléation. La structure du revêtement formé devient plus finement cristalline ce qui améliore ses propriétés anti-corrosives. Mais la perturbation de la matrice métallique due à ces particules, co-déposées avec le nickel peut induire des fissures, des pores et des contraintes internes, particulièrement à l'interface. Par conséquent la probabilité d'existence de pics de corrosion augmente [5, 28, 29].

Parmi les études les plus récentes on peut citer les travaux menés dans les références [30-32]. Dans la référence [30], les revêtements composites nickel-alumine ont été électrodéposés dans un bain de Watts. Ils ont constaté que la co-déposition d'alumine avec le nickel perturbe la structure surfacique régulière du nickel, elle (alumine) fait croître sa micro-cristallinité et sa rugosité de surface. Pour déterminer la résistance à la corrosion, les revêtements ont été soumis à une solution de Na_2SO_4 et ils ont constaté que la résistance des revêtements composites est meilleure que ceux avec seulement du nickel. En effet, ils ont trouvé que les revêtements en nickel seulement corrodent trois fois plus vite que ceux avec l'alumine.

On peut également signaler que récemment des modifications du dispositif expérimental classique d'électrodéposition ont été opérées en vue d'améliorer ses performances [31, 32]. Dans la référence [31], l'influence d'un courant électrique pulsé sur la dureté et la résistance des revêtements composites nickel-alumine a été étudiée. Ils ont ainsi

constaté que le courant électrique pulsé permet d'avoir des revêtements plus durs et plus résistants que ceux obtenus par un courant continu. Dans la référence [32], ils ont utilisé une cathode en rotation à 350 tr/mn. pour électrodeposer des revêtements nickel-alumine d'une manière uniforme sur toutes les faces d'une pièce de section octogonale.

Le fait que les particules de seconde phase affectent la morphologie de la surface de revêtement et les propriétés protectrices de diverses manières et à différents degrés est la raison pour laquelle les résultats des tests menés sur les revêtements Ni/Al₂O₃ cités dans la littérature ne sont pas pour la plupart du temps consistants. En effet, les recherches se sont focalisées sur la détermination du taux de corrosion et il y a un manque d'études sur les causes des changements dans les propriétés protectrices, et comment elles sont liées aux changements structuraux. D'autre part, à notre connaissance, aucune étude n'a été menée pour décrire le mécanisme de détérioration par corrosion de tels revêtements composites.

Quant à notre étude, elle consiste à étudier expérimentalement le comportement des revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés dans différentes conditions expérimentales (variation du courant d'électrodeposition, différents bains électrolytiques: sulfaté ou chloruré) et qui ont été soumises à l'attaque d'un milieu agressif constitué d'une solution de NaCl.

Chapitre II:
Procédure expérimentale et
techniques de caractérisation

II.1. Introduction

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

II.2. Description des éprouvettes utilisées

Les pièces utilisées pour l'élaboration des revêtements sont en acier. Les pièces sont de forme cylindrique avec 6 mm de diamètre et 6 cm de longueur (**Figure II.1**).

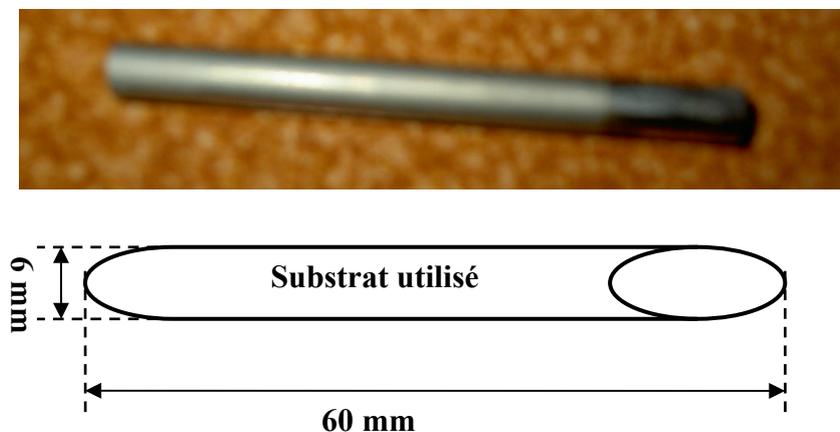


Figure II.1.: Dimensions et forme des pièces utilisées.

Ces pièces ont été réalisées au niveau du hall de technologie du département de mécanique de l'université de Batna. Les fils d'acier sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse de sorte à obtenir des échantillons de 60 mm de longueur, ensuite les échantillons ont été centrés sur un tour à commande numérique afin qu'elles puissent être polies. La composition chimique de l'acier utilisé, qui a pour référence commerciale SAE 1008 AFCS et qui est destiné pour répondre aux requis de la norme ASTM A568, étant mentionnée dans le tableau qui suit.

Tableau II. 1. Composition chimique de l'acier utilisé.

Constituant	Teneur (%)
C	0.08 à 0.12
Mn	0.45 à 0.70
P	< 0.025
S	< 0.025
Si	< 0.25

II.3. Préparation des surfaces

Un bon diagnostic de l'état de surface initial du matériau, le choix judicieux de la méthode de préparation de cette surface ainsi que sa bonne exécution sont des paramètres primordiaux dans l'efficacité et la durée de vie de la protection choisie. En effet, la préparation des surfaces à revêtir est une étape décisive qui gouverne l'adhérence et par conséquent la longévité d'un revêtement anti-corrosif. Il est bien connu que les meilleurs revêtements peuvent donner de mauvais résultats lorsqu'ils sont appliqués sur un support sale, défectueux, mal préparé ou dans de mauvaises conditions de mise en œuvre.

Dans cette partie du chapitre, on va décrire les différentes méthodes de préparation des surfaces usuellement utilisées et plus particulièrement celles qu'on a utilisé pour préparer les surfaces des pièces qu'on se propose de revêtir.

Avant de procéder au revêtement superficiel de la pièce, un traitement préalable de préparation de la surface est donc requis en vue d'éliminer tous les restes de graisse et d'oxydes que celle-ci contient. En général, ces restes proviennent du traitement de formage mécanique des pièces.

Les méthodes de préparation des pièces sont très variées et sont fonction du matériau de base et de la nature des restes à éliminer. Selon l'état de surface initial de la pièce à préparer pour le revêtement, on doit utiliser une ou plusieurs méthodes successives. Parmi ces méthodes, voici les plus fréquemment utilisées [3]:

- prétraitement mécanique,
- décapage mécanique,
- dégraissage chimique,
- dégraissage aux ultrasons,
- dégraissage électrolytique,
- activant acide/décapage,
- polissage.

II. 3. a) Prétraitement mécanique

Le prétraitement mécanique se fait généralement en deux étapes: préliminaire et finale. Le prétraitement préliminaire consiste à éliminer mécaniquement des éléments bruts et résiduaux présents à la surface des pièces, tels que des restes de pâtes à polir, poussières,

graisse, gouttes d'huile, tâches d'oxyde, etc. Le prétraitement final n'élimine, par des moyens mécaniques, que le gros des restes d'huiles et de graisse.

Dans n'importe quel cycle de prétraitement, dans lequel les pièces à traiter présentent autant de reste d'huiles que d'oxyde, c'est une bonne pratique d'éliminer mécaniquement ces polluants avant d'introduire les pièces directement dans la ligne de traitement, celle-ci facilitant ultérieurement l'élimination d'une façon plus uniforme des huiles et des oxydes.

II. 3. b) Décapage mécanique

Il consiste à projeter à grande vitesse, par air comprimé, un matériau agressif à l'état solide (sable de silice, scories, grenaille d'acier, etc.) sur la surface en question. Avec ce système, on élimine progressivement les couches d'impuretés adhérant à la surface à traiter. Le choix du matériau agressif à utiliser dépend de différents facteurs tels son rendement, la possibilité de sa récupération, l'aspect désiré de la finition ainsi que le matériau de base de la pièce à préparer.

II. 3. c) Dégraissage chimique

Dans ce cas, on procède à l'immersion de la surface à traiter dans une solution chimique, durant un temps préétabli, en employant des solvants, des détergents ou bien par électrolyse. Dans le dégraissage aux solvants, ceux-ci sont utilisés autant dans la phase vapeur que sous forme liquide. Ils éliminent les graisses, les peintures et les vernis. Dans la phase vapeur, on utilise généralement des solvants chlorés que l'on fait évaporer dans le bain pour produire les vapeurs dissolvantes.

Les solvants les plus utilisés de nos jours pour effectuer le dégraissage sont:

- trichloroéthane, trichloroéthylène et perchloroéthylène,
- chlorure de méthylène,
- trichlorofluoréthane,
- chloroforme.

II. 3. d) Dégraissage aux ultrasons

Cette méthode est basée sur un système générateur d'ultrasons qui crée un effet d'impact sur la surface de la pièce en contribuant au lavage mécanique de celle-ci.

II. 3. e) Dégraissage électrolytique

Un des systèmes les plus utilisés est le dégraissage électrolytique consistant à soumettre les pièces, agissant comme cathodes, à l'action d'une solution alcaline. Les graisses sont attaquées sous l'action de la solution alcaline, et l'hydrogène résultant de l'électrolyse sur la cathode favorise la libération des graisses de la pièce. Avec ce système, les oxydes métalliques se dégagent aussi du fait de leur réduction par l'hydrogène.

II. 3. f) Activant acide/décapage

Dans cette méthode, on élimine surtout les oxydes métalliques de la surface à revêtir.

En fonction du type d'oxyde à éliminer, on utilise des bains acides à froid ou à chaud. Parmi les bains les plus utilisés, on peut citer les suivants:

- acide chlorhydrique,
- acide sulfurique,
- agents inhibiteurs.

Après le décapage, la surface contient des produits chimiques résultant de l'action des acides sur les oxydes. Ensuite, ces produits sont donc éliminés en procédant à leur neutralisation et en les nettoyant à l'eau courante.

II. 3. g) Polissage

Le polissage peut faciliter le traitement protecteur en supprimant les rayures (traces d'outils) et les défauts de mise en forme (moulage, matriçage, emboutissage). Lors de ce traitement, les pièces sont présentées à la face de disques tournants en bois ou en feutre garnis d'abrasifs. Le polissage au tonneau dans lequel les pièces sont mêlées à des billes d'acier et à une pâte abrasive est économique mais moins efficace.

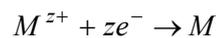
Dans le but de préparer les surfaces des pièces en acier qu'on se propose de revêtir, on a utilisé les procédés de dégraissage chimique, le décapage mécanique et enfin le polissage.

II.4. Electrodeposition

Une fois l'opération de préparation des surfaces des pièces terminée, on peut procéder à leurs revêtements anti-corrosifs en nickel. Il existe principalement deux méthodes qui permettent un dépôt de nickel: le nickelage chimique et le nickelage électrolytique. La différence majeure tient à l'apport des électrons dans le processus réduction-oxydation. Pour le premier, ils proviennent de l'oxydation d'un réducteur présent en solution, et pour le

second ils sont apportés par un courant électrique. En effet, le nickelage chimique est une technique qui permet le dépôt de nickel par réaction électrochimique à l'interface de la pièce métallique et de la solution contenant le nickel [33]. Quant au nickelage électrolytique utilisé dans notre étude, les revêtements sont réalisés par la technique dite d'électrodéposition dont le principe est brièvement décrit ci-dessous.

La pièce à revêtir est introduite dans le bain électrolytique approprié qui contient les ions du métal à déposer. La pièce à recouvrir constituant la cathode de la cuve électrolytique. D'un autre côté, l'anode est formée par des barres d'une grande pureté du métal de dépôt, dont la mission est de maintenir constante la concentration des ions métalliques de l'électrolyte. La polarisation des électrodes va donc provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. Les ions métalliques sont neutralisés par les électrons fournis par la cathode et se déposent sur celle-ci sous forme de métal (M) suivant la réaction ci-dessous :



Pour notre configuration, le métal (M) étant le nickel. Le substrat étant une des pièces cylindriques en acier.

II. 4.a) Nickelage électrolytique

Le nickel peut être employé afin de galvaniser (nickeler) des pièces en fer (qui s'oxydent à l'air), en cuivre ou en laiton (qui perdent facilement leur éclat). De la même manière que pour la préparation des surfaces des pièces en acier qui sont à revêtir, les barres de nickel à déposer doivent être également soigneusement préparées. Les barres en nickel passent par une phase préliminaire de nettoyage qui se compose de trois sous étapes: le polissage, le dégraissage et le décapage. Méthodes qui ont été décrites précédemment.

Le nickelage par voie électrolytique a lieu dans un bain de sel de nickel en général associé à un sel alcalin d'ammoniaque ou de soude. Parmi les bains les plus utilisés, on peut citer: le bain de Watts, le bain d'Adams ou celui de Roseleur. Les compositions de ces bains sont indiquées ci-dessous.

Tableau II.2. Différents bains électrolytiques avec leurs compositions.

Bain de Watts	- Sulfate de nickel. - Chlorure de nickel. - Acide borique. - Agent d'addition.	330 à 400 g/l 45 à 55 g/l 35 à 40 g/l 0,5 g/l	Conditions : pH : 3,8 (+/- 0,6) température: 40°C (+/-5°C)
Suivant la qualité de dépôt que l'on souhaite (mat, brillant ou entre les deux), on choisira un agent d'addition différent. Ce sont en général des composés organiques neutres.			
Bain d'Adams	- Chlorure double de nickel et d'ammoniaque + eau distillée ou - Sulfate double de nickel et d'ammoniaque + eau distillée	100g/l d'eau	
Bain de Roseleur	- Sulfate double de nickel et d'ammoniaque - Carbonate d'ammoniaque - Eau	400 g 300 g 10 l	

La pièce à revêtir est placée en cathode. Les anodes sont en nickel pur et doivent avoir une surface égale au double de la pièce à nickeler. L'épaisseur de la protection est généralement inférieure à 10 micromètres [2]. Pour notre étude, on a utilisée comme bain électrolytique le bain de Watts.

II. 5. Propriétés des matériaux de revêtement

Comme dans notre étude on a réalisé des revêtements uniquement en nickel et d'autres composites (constitués de matrices métalliques en nickel avec des particules solides d'alumine qui sont incorporées dans le bain électrolytique), on se doit de donner quelques propriétés du nickel et de l'alumine.

II.5.a) Propriétés du nickel

Le nickel est un métal de couleur blanche argentée à cassure fibreuse. Il est malléable et ductile et est le plus dur de tous les métaux usuels. Il est ferromagnétique jusqu'à 355 °C (point de Curie) et bon conducteur de chaleur et d'électricité. Ses qualités magnétiques et chimiques sont similaires à celles du fer et du cobalt, les éléments qui le précèdent dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev. S'il est protégé par une mince couche d'oxyde, le nickel ne se corrode presque pas à l'air. Ce haut degré de résistance explique

notamment son emploi dans les industries chimique et navale. Il est à noter aussi que le nickel est peu attaqué par les solutions salines et alcalines non oxydantes de même que par la plupart des acides et les composés organiques que l'on rencontre dans l'industrie alimentaire. C'est pourquoi il peut être employé dans le cadre du dessalement de l'eau de mer ou dans l'hydrogénation des huiles [34]. Quelques propriétés physico-chimiques du nickel sont répertoriées dans le **tableau II.3**.

Tableau II.3. Propriétés physico-chimiques du Nickel.

Symbole chimique	Ni
Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71
Structure cristalline	cubique à face centrée (a = 0,352 nm)
Masse volumique (à 20°C)	8,902 g/cm ³
Température de fusion	1452 °C
Température d'ébullition	2732 °C
Résistivité électrique à 20°C	6,9 µohm.cm
Conductibilité thermique (0-100°C)	90,9 W/(m.K)

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

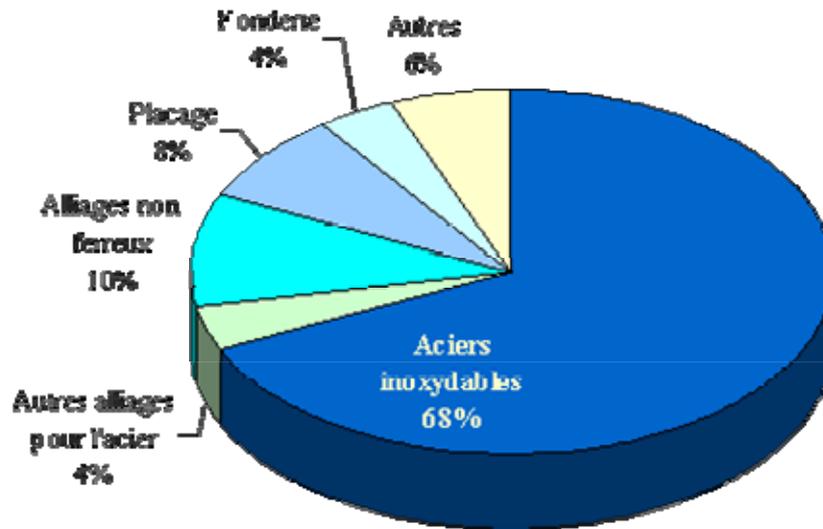


Figure II.2.: Proportions d'utilisation du nickel.

II.5.b) Propriétés de l'alumine

L'alumine, ou *oxyde d'aluminium* (Al_2O_3), est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer. L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé *procédé Bayer* inventé par l'Autrichien Karl Josef Bayer. L'alumine est connue pour avoir de très bonnes propriétés [35] et qui sont rappelées ci-dessous, à savoir:

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

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

Tableau II.4. Certaines propriétés physiques de l'alumine.

Propriété	Valeur
Masse volumique (g/cm ³)	3.9
Poids moléculaire (g/mole)	102
Température maximale d'utilisation sous air (°C)	1700-1800
Dureté (Mohs)	9
Module de Young (GPa)	300-400
Coefficient de Poisson	0.25
Résistance à la flexion (MPa)	380
Tenacité (MPa.m ^{1/2})	2-3

II. 6. Dispositif expérimental

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

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



Figure II. 3. : Dispositif expérimental d'électrodéposition utilisé.

III.7. Conditions expérimentales

III.7.a) Composition des bains utilisés

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, et leurs compositions chimiques sont les suivantes:

i) Bain sulfaté

Constituant	Teneur (g/l)
$\text{NiSO}_4+6\text{H}_2\text{O}$	13.1425
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	39.642
$\text{Na}_2\text{SO}_4+10\text{H}_2\text{O}$	14.204
H_3BO_3	6.183

ii) Bain chloruré

Constituant	Teneur (g/l)
$\text{NiCl}_2+6\text{H}_2\text{O}$	11.885
NH_4Cl	12.303
NaCl	4.091
H_3BO_3	6.183

III. 7.b) Réalisation des dépôts (Nickelage)

Les conditions opératoires du procédé de nickelage sont les suivantes.

i) Nickelage dans le bain sulfaté sans alumine

- Température du bain = **50°C**,
- pH = **4**,
- agitation **modérée**,
- temps du dépôt = **60 mn**.

ii) Nickelage dans le bain sulfaté avec alumine

- Température du bain = **50°C**,
- pH = **4**,
- Agitation **modérée**,
- Concentration de l' Al_2O_3 = **25g/l**,
- Temps du dépôt = **60 mn**.

iii) Nickelage dans le bain chloruré sans alumine

- Température du bain = **50°C**,
- pH = **4**,
- Agitation **modérée**,
- Temps du dépôt = **60 mn**.

iv) Nickelage dans le bain chloruré avec alumine

- Température du bain = **50°C**,
- pH = **4**,
- Agitation **modérée**,
- Concentration de l' Al_2O_3 = **15g/l**,
- Temps du dépôt = **60 mn**.

Les concentrations d'alumine utilisées dans ce travail ont été choisies en se basant sur le travail dans [36] qui a trouvé que ces valeurs permettent d'obtenir les meilleurs revêtements. Quant à la température et au pH ainsi que le temps de dépôt, on a pris les mêmes valeurs que dans [37] et ce dans un but de comparer nos résultats avec les leurs.

III. 8. Techniques de Caractérisation des dépôts

Dans ce qui suit, on va décrire brièvement les différentes techniques de caractérisation qu'on a utilisé pour étudier les revêtements réalisés.

II. 8. a) Examen à l'œil nu

Cet examen est le plus simple car il se base seulement sur l'apparence du revêtement obtenu, en particulier sa couleur et son état de surface.

II. 8. b) Examens microscopiques

Ce type d'examen sert à observer la qualité du revêtement, on s'intéressera en particulier à des propriétés telles que: la compacité, la finesse des grains et le raffinement de la surface du revêtement ainsi que la répartition des particules d'alumine dans le revêtement.

Les microscopes utilisés dans la caractérisation des dépôts sont les suivants :

i) Microscope optique:

La microscopie optique a été réalisée avec l'appareil Shimadzu HMV-M appartenant au département de physique de l'université de Batna. Un exemple de visualisation d'un revêtement composite nickel-alumine qu'il permet d'obtenir avec un agrandissement de 40 est montré dans la **figure II.4.**

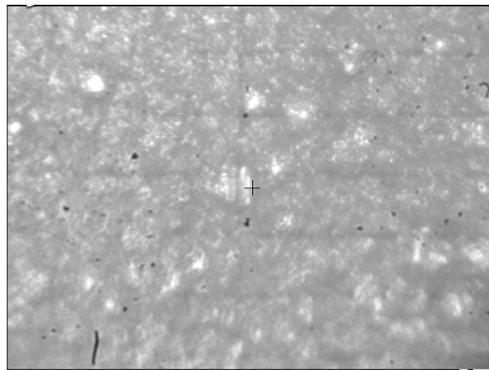


Figure II. 4. : Image par microscopie optique d'une pièce revêtue en nickel avec alumine dans un bain chloruré ($I = 280 \text{ mA}$).

ii) Microscope à force atomique:

Le microscope à force atomique (ou AFM pour atomic force microscope) est un dérivé du microscope à effet tunnel (ou Scanning Tunneling Microscope, STM), qui peut servir à visualiser 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 l'on agit sur sa hauteur selon un mécanisme de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface étudiée.

La différence entre l'AFM et le STM réside dans la mesure prise en compte pour la rétroaction utilisée: le STM utilise le courant tunnel, l'AFM utilise la déviation du levier, c'est-à-dire indirectement les forces d'interactions entre la pointe et la surface.

Chapitre II: Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

Si la microscopie à force atomique est la seule méthode permettant de réaliser une telle cartographie tridimensionnelle ou de caractériser les propriétés physiques d'un matériau à l'échelle nanométrique, c'est aussi l'une des plus délicates à mettre en œuvre : son principe se reposant sur la détection des forces atomiques s'exerçant entre la surface de l'échantillon et un palpeur très particulier: une pointe d'à peine quelques micromètres de hauteur...

Il est bien connu que les atomes ont souvent tendance à s'attirer; lorsque l'affinité des atomes est grande, ils se lient pour former une molécule ou un cristal, mais dans la plupart des cas, cette attraction est très faible et n'est perceptible qu'à très faible distance (il s'agit de la force de Van der Waals). A l'inverse, lorsqu'ils sont très proches, les atomes se repoussent du fait de la soumission des électrons du cortège électronique à la répulsion électrostatique. Il y aura donc une sorte de « distance d'équilibre » : si les atomes s'éloignent, une force les rappelle, et s'ils se rapprochent, une force les repousse. On exploite donc dans la microscopie à force atomique cette attraction/répulsion entre les atomes surfaciques et la pointe sondeuse.

La pointe est montée sur un levier très flexible; la mesure de la flexion du levier (dans un sens ou dans l'autre) donne une mesure directe de la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe. Il existe plusieurs façons de mesurer la déviation du levier. La plus courante, et de loin, est la mesure via réflexion d'un laser (**Figure II.5**). La pointe est alors montée sur un levier réfléchissant. Un rayon laser se réfléchit sur le levier. Si le rayon laser dévie, c'est que le levier s'est infléchi (dans un sens ou dans l'autre), et donc est révélateur des forces d'interactions entre la pointe et la surface. La mesure de la déviation de la pointe passe donc par celle de la position du faisceau laser réfléchi, ce qui s'effectue au moyen d'un quadrant de photodiodes (c'est-à-dire une photodiode circulaire divisée en quatre parts égales, selon deux diamètres). Quand le faisceau n'est pas dévié, il frappe au centre du quadrant, et donc illumine également les 4 photodiodes. Si le faisceau laser vient à être dévié vers le haut, les deux photodiodes du haut recevront plus de lumière que celles du bas, et il apparaît donc une différence de tension. C'est cette différence de tension que l'on utilise pour la rétroaction.

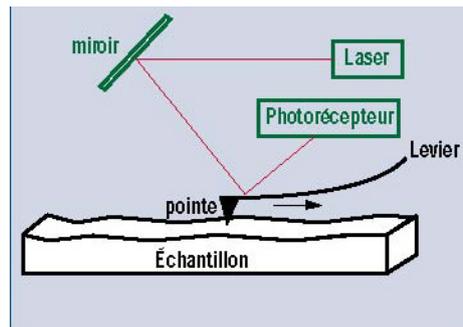


Figure II.5. : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

La résolution latérale de la microscopie à force atomique est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de l'ångström: on peut donc aisément visualiser des marches atomiques. Enfin, la surface visualisable peut aller de la centaine de nanomètres à environ 150 micromètres.

Le microscope à force atomique utilisé dans ce travail est de type "Veeco autoprobe Cp, Park scientific instruments" (**Figure II.6.**) et qui appartient à l'université de Provence (Marseille, France).



Figure II.6. : Microscope à force atomique de type "Veeco autoprobe Cp".

II. 8. c) Examens par rayons X

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

En effet, les rayons X permettent même de reconnaître des matériaux qui ont la même composition chimique brute, mais qui sont de formes de cristallisation différentes, par exemple la diffractométrie permet de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferrique, austénite...) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon/alumine α , γ , δ , θ ...).

Le système de diffraction par rayons X, utilisé au niveau de l'université de Provence (Marseille, France), est de type Philips X'Pert MPD (**Figure II.7**), avec un goniomètre théta-théta. Le rayonnement X est produit par un tube à source en cuivre. Les deux longueurs d'ondes prépondérantes sont: $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1.5443 \text{ \AA}$. La procédure d'examen par rayons X est la suivante: on prépare l'échantillon sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes:

- Diagramme entre $[30.025-69.975^\circ]$, pas de 0.05° , comptage de 5s/pas.
- Ouverture des fentes côté émission: automatique (= 10 mm).
- Ouverture des fentes côté détecteur: automatique (= 10 mm).
- Fente de résolution (= 1 mm).

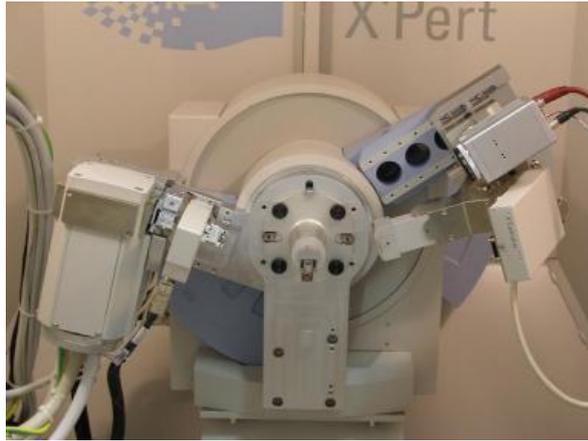


Figure II. 7. : Le système de diffraction par rayons X utilisé de type Philips X'Pert MPD

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

$$2d_{hkl} \sin \theta = n.\lambda \quad (\text{II-1})$$

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:

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

Un exemple d'un diffractogramme obtenu par l'analyse d'une pièce revêtue est montré dans la figure ci-dessous.

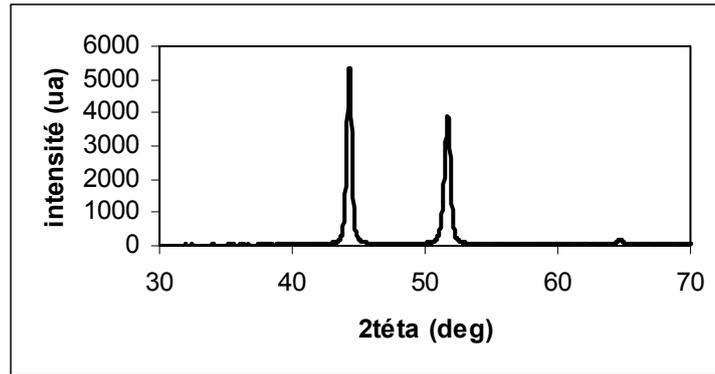


Figure II. 8. : Diffractogramme d'une éprouvette revêtue dans un bain sulfaté sans alumine, (I = 70 mA).

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 nous permettra de connaître la structure du revêtement.

II. 8.d) Examen 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 caractériser les revêtements en mesurant leurs microduretés. Pour cela, on utilise généralement des essais de rebondissement ou de pénétration. Dans notre cas, on a utilisé des essais de pénétration. Ces essais ont l'avantage d'être plus simples à réaliser et de donner des résultats reproductibles.

Réalisés sous très faible charge, les essais de microdureté permettent des mesures très localisées (sur environ $100 \mu\text{m}^2$). A l'aide d'un micro-duromètre, on peut par exemple déterminer la dureté d'une phase donnée dans un échantillon polyphasé ou celle d'un échantillon très fragile et mince. Le micro-duromètre qu'on a utilisé est de type Shimadzu HMV-M appartenant au département de physique de l'université de Batna (**Figure II.9**).



Figure II.9. : Micro-duromètre de type Shimadzu HMV-M utilisé pour les mesures de dureté.

Pour nos mesures on a utilisé la méthode Vickers. La mesure de dureté Vickers (H_v) se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° (Figure II.10). L'empreinte a donc la forme d'un carré et on mesure les deux diagonales (d_1) et (d_2) de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur (d) en effectuant la moyenne de (d_1) et (d_2). C'est cette valeur (d) qui sera utilisée pour le calcul de la dureté. La force (F) et la durée de l'appui sont également normalisées. Le degré de dureté est ensuite lu sur un abaque.

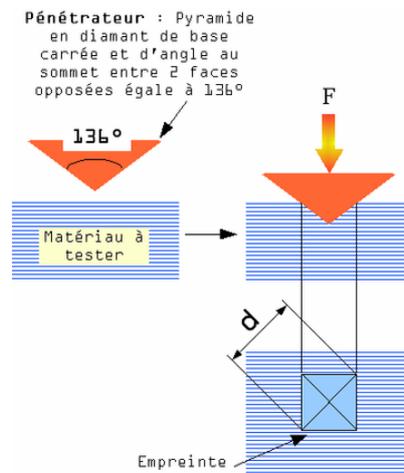


Figure II.10. : Schéma de principe de la mesure de la micro-dureté par la méthode Vickers.

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

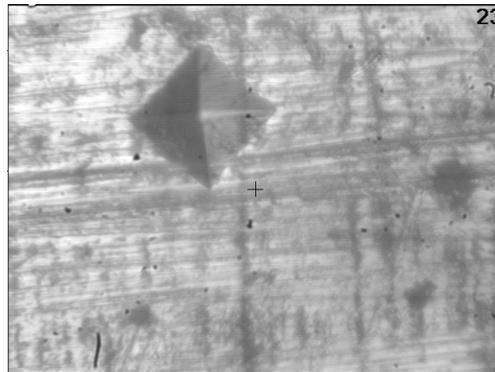


Figure II. 11. : Empreinte réalisée sur une éprouvette.

III. 8.e) Test de polarisation (courbes de polarisation)

Ce test consiste à immerger les éprouvettes revêtues dans un milieu corrosif dans le but de déterminer le taux de corrosion, et par conséquent la résistance à la corrosion de ces éprouvettes. Pour réaliser ce test, on a utilisé comme milieu agressif (corrosif) une solution de chlorure de sodium de concentration 35 g/l

Pour ce qui est des courbes de polarisation, selon la loi de Faraday, la densité de courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrodes en jeu. Selon la méthode employée, contrôle de potentiel ou contrôle de courant, on obtient respectivement les courbes de polarisation potentiostatique ou galvanostatique.

Le dispositif de polarisation (Voltalab 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 (**Figure II.12.a.**), est relié directement à un ordinateur équipé d'un logiciel (Voltmaster 1 version 3.04) qui sert à tracer et traiter les courbes $I = f(e)$.
- **Bécher:** contenant le réactif qui est dans ce cas la solution de NaCl à 35g/l où les électrodes, de travail (ET) (l'éprouvette), de référence (ER) (calomel saturé), auxiliaire (EA) (platine), sont immergées (**Figure II.12.b.**) et connectées directement au potentiostat.



(a)



(b)

Figure II.12. Dispositif de polarisation. (a) Potentiostat, (b) Bécher.

Une des deux faces des éprouvettes doit être polarisée est laissée nue, l'autre face doit être recouverte par une couche de vernis. Pour déterminer la courbe de polarisation, il suffit d'appliquer à l'aide du potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ensuite, on mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Un exemple de courbe de polarisation obtenue est montré dans la figure ci-dessous. On peut également noter dans cette figure les informations qu'on peut en tirer. Le logiciel VoltMaster permet notamment de calculer l'important paramètre appelé taux de corrosion (Corr.) selon la formule qui suit [38].

Chapitre II: Procédure expérimentale et techniques de caractérisation

$$Corr.(mm/an) = \frac{I_{corr.}(A/cm^2) \cdot P_{eq.}(g.)}{\rho(g/cm^3)} \cdot 3270 \quad (II-3)$$

$$(3270 = 0,01 \cdot \frac{lan(en\ sec\ ondes)}{96497,8(=1Faraday)})$$

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

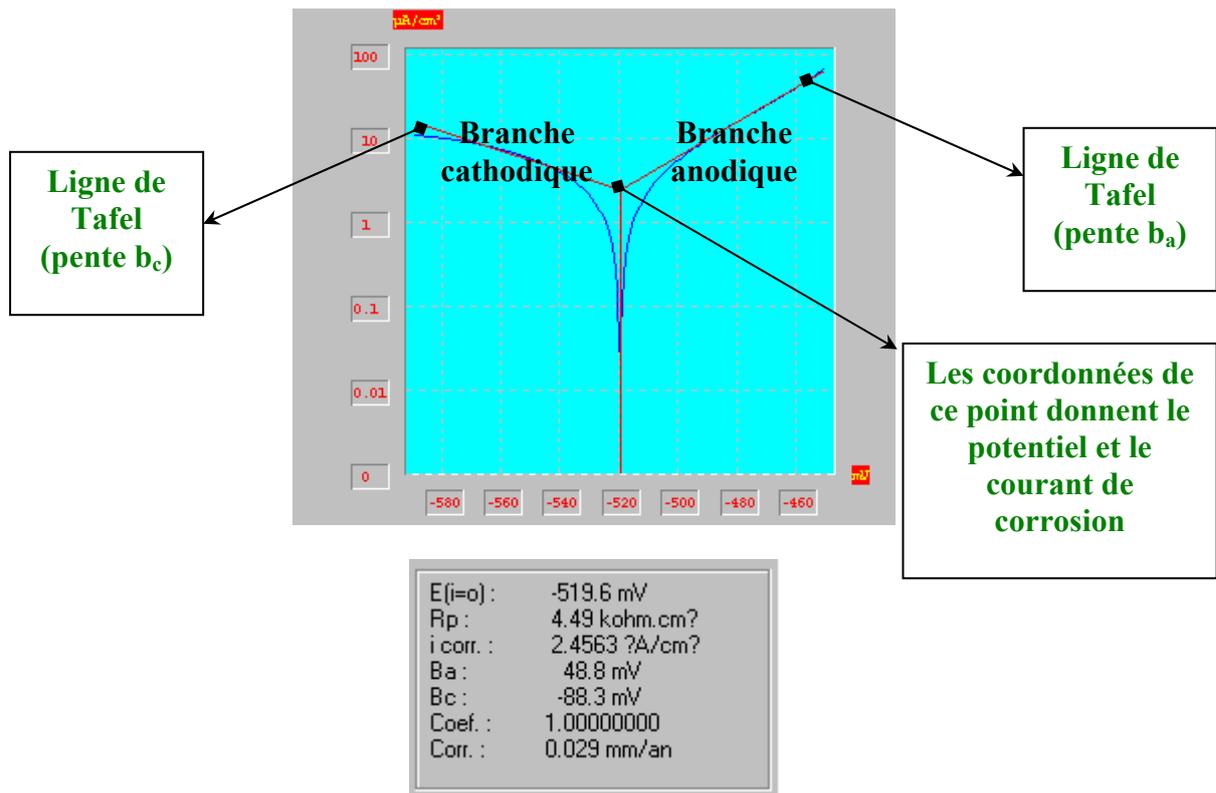


Figure II. 13: Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement.

Chapitre III:
Résultats et interprétations

III.1. Introduction

Dans ce chapitre on va présenter les résultats obtenus en menant notre étude expérimentale. Cette étude a pour but de caractériser les revêtements réalisés par électrodéposition en utilisant plusieurs techniques (rayons X, micro-dureté, etc.) et ce en fonction des différentes conditions expérimentales (nature du bain électrolytique, intensité de courant, présence ou non d'alumine). L'objectif étant de déterminer les conditions qui permettent d'avoir les revêtements qui résistent le mieux à la corrosion.

III.2. Epaisseurs des dépôts

Pour calculer l'épaisseur des dépôts, on a utilisé la loi de Faraday qui stipule que la masse (m) du dépôt est proportionnelle à la quantité d'électricité (Q) qui a traversé la cuve électrolytique. Ainsi, si la cuve est traversée par un courant d'intensité constante (I) pendant un temps (t), la quantité d'électricité (Q) est donnée par la formule suivante:

$$Q = I.t \tag{III-1}$$

Les lois de Faraday donnant la masse (m) peuvent être donc résumées par la relation suivante :

$$m = \frac{A.I.t}{C_{Fa} \cdot z} \tag{III-2}$$

Avec (A) la masse atomique du nickel, (z) le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction et (C_{Fa}) étant la constante de Faraday.

D'autre part la masse (m) déposée est exprimée par la relation suivante:

$$m = \rho.S.e_{th} \tag{III-3}$$

(ρ) étant la masse volumique du nickel et (S) représente la surface de la partie immergée de l'éprouvette cylindrique en acier. (e_{th}) représente la valeur théorique de l'épaisseur du dépôt.

Des deux formules (III-2) et (III-3) on peut tirer l'expression de l'épaisseur (e):

$$e_{th} = \frac{1}{C_{Fa}} \cdot \frac{A.I}{z.S.\rho} . t \tag{III-4}$$

La formule (III-4) donnant l'épaisseur du revêtement (e_{th}) correspond au cas idéal (c'est-à-dire lorsque le rendement du bain est égal à 1), mais en réalité ce rendement est inférieur à 1 et l'épaisseur réelle (e) du revêtement est donnée par la formule suivante:

$$e = \eta \cdot e_{th} \tag{III-5}$$

Avec $\eta = 0.98$ qui correspond au rendement d'un bain de nickel.

Dans les tableaux ci-dessous, on expose les résultats des calculs des épaisseurs menés en utilisant les équations (III-4) et (III-5). Quant à la masse de dépôt (Δm), elle a été calculée en utilisant les masses (m_1) et (m_2) obtenues en pesant nos éprouvettes avant et après les revêtements.

Tableau III.1: Epaisseurs et masses des dépôts réalisés dans le bain sulfaté sans alumine.

$I(mA)$	$m_1(g)$	$m_2(g)$	$\Delta m(g)$	$e(mm)$
20	11.6431	11.6903	0.0472	0.0277
70	12.3832	12.4443	0.0611	0.0359
90	11.5494	11.6280	0.0786	0.0462
140	12.3868	12.4843	0.0975	0.0573
210	12.3113	12.4355	0.1242	0.0730
280	11.5466	11.7540	0.208	0.1223

Tableau III.2: Epaisseurs et masses des dépôts réalisés dans le bain sulfaté avec alumine.

$I(mA)$	$m_1(g)$	$m_2(g)$	$\Delta m(g)$	$e(mm)$
20	12.1147	12.1317	0.0170	0.00996
70	12.4663	12.5335	0.0672	0.0395
90	12.4536	12.5309	0.0773	0.0454
140	12.2927	12.3834	0.0907	0.0533
210	11.7579	11.8776	0.1197	0.07038
280	11.4523	11.6320	0.1797	0.1056

Tableau III.3: Epaisseurs et masses des dépôts réalisés dans le bain chloruré sans alumine.

$I(mA)$	$m_1(g)$	$m_2(g)$	$\Delta m(g)$	$e(mm)$
23	11.9070	11.9424	0.0354	0.02081
47	11.5678	11.6095	0.0417	0.02451
94	11.4914	11.5937	0.1023	0.06015
140	11.8172	11.9735	0.1563	0.09190
210	11.7394	11.9241	0.1847	0.1086
280	11.7010	11.9529	0.2519	0.1481

Tableau III.4: Epaisseurs et masses des dépôts réalisés dans le bain chloruré avec alumine.

$I(mA)$	$m_1(g)$	$m_2(g)$	$\Delta m(g)$	$e(mm)$
23	12.1088	12.1310	0.0222	0.01305
47	12.1050	12.1607	0.0557	0.03275
94	11.9939	12.0765	0.0827	0.04862
140	12.2366	12.3703	0.1337	0.07861
210	11.9843	12.1923	0.2080	0.12230
280	12.2327	12.4993	0.2666	0.15670

III.2.a) Influence de l'intensité de courant

Les variations des épaisseurs en fonction de l'intensité du courant électrique pour chacune des conditions expérimentales (bains chloruré ou sulfaté, revêtements avec ou sans alumine) sont reportées dans les figures qui suivent.

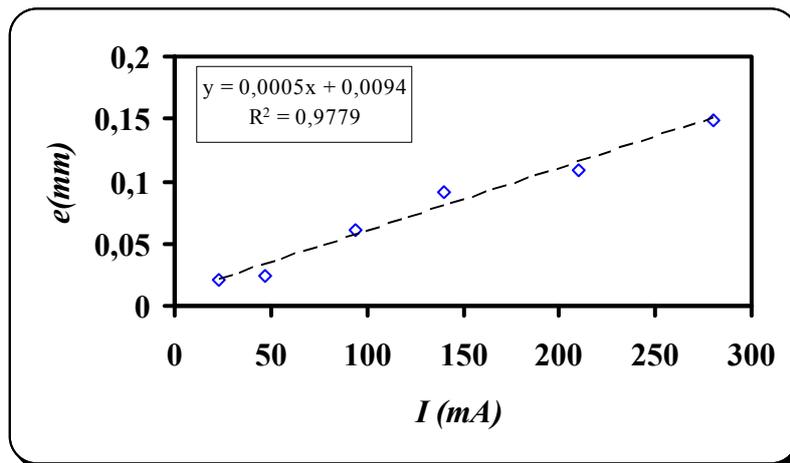


Figure III. 1.: Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans un bain chloruré sans alumine.

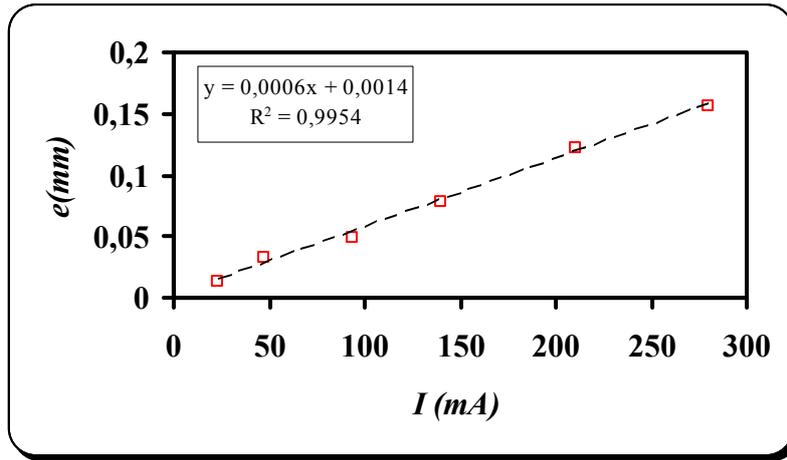


Figure III. 2.: Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans un bain chloruré avec alumine.

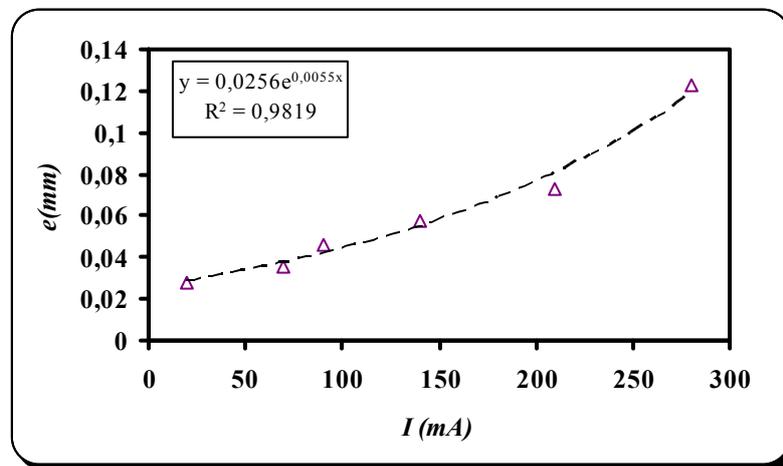


Figure III. 3.: Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans un bain sulfaté sans alumine.

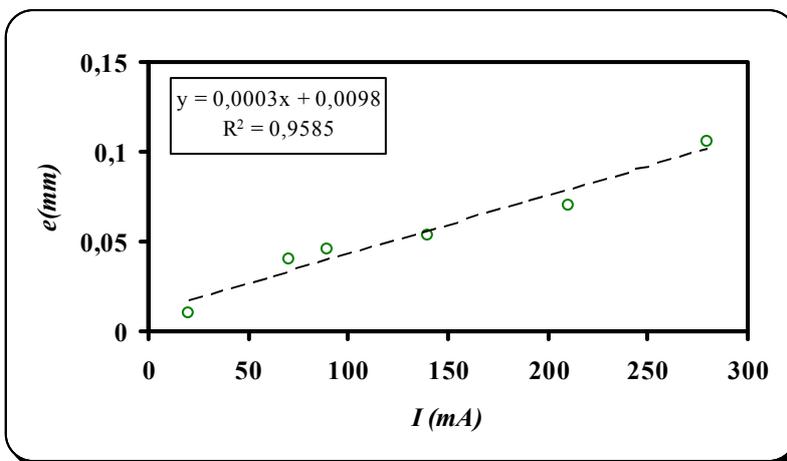


Figure III. 4.: Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans un bain sulfaté avec alumine.

III.2.b) Influence de l'alumine

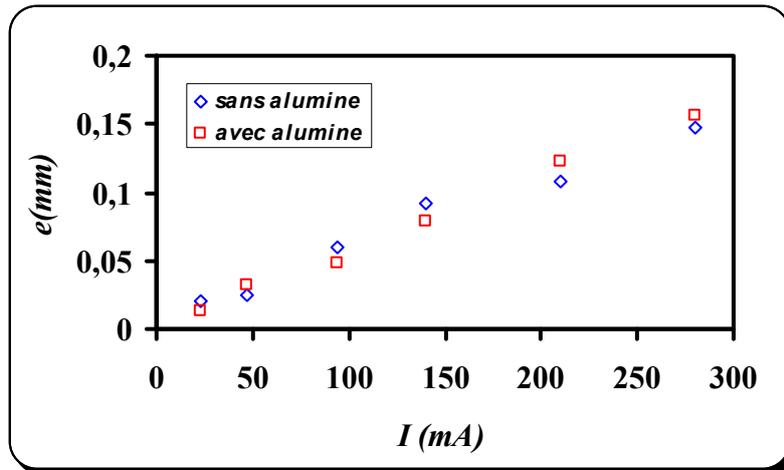


Figure III. 5.: Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans un bain chloruré avec et sans alumine.

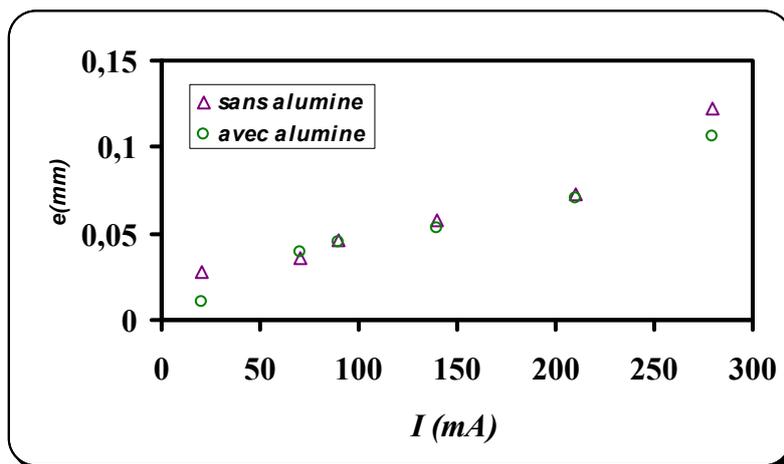


Figure III. 6.: Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans un bain sulfaté sans et avec alumine.

III.2.c) Influence du bain électrolytique

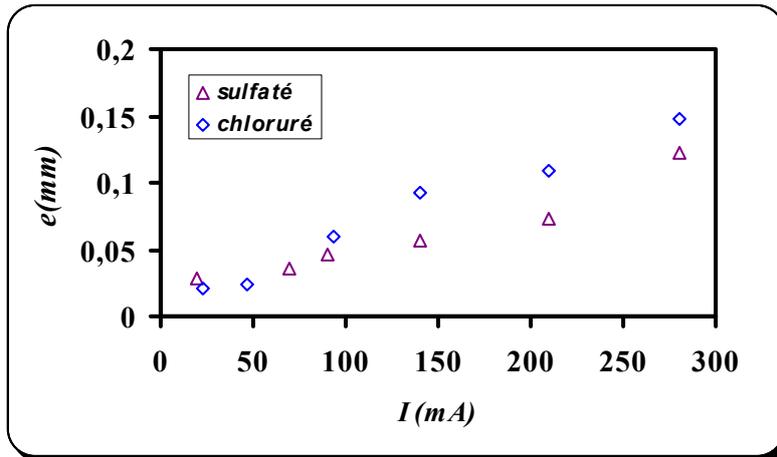


Figure III. 7.: Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans les bains sulfaté et chloruré sans alumine.

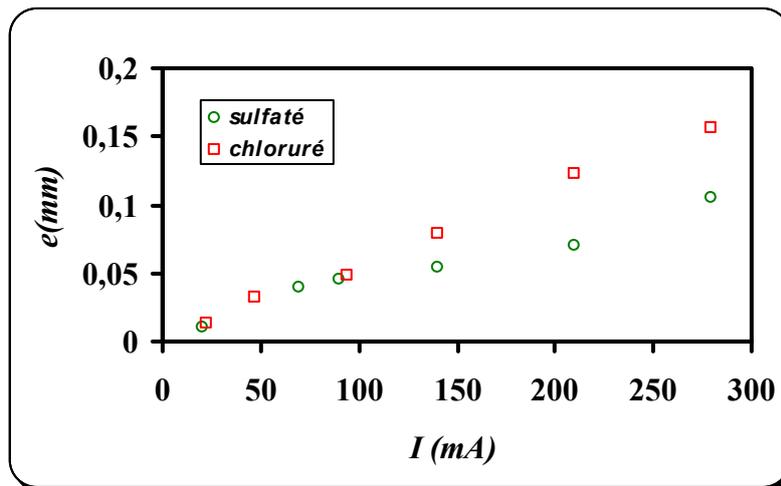


Figure III. 8.: Epaisseur du revêtement en fonction de l'intensité du courant électrique, éprouvettes revêtues dans les bains sulfaté et chloruré avec alumine.

Les courbes exposées ci-dessus ont été tracées parce que dans la caractérisation du revêtement, les choix de l'intensité de courant et du type d'électrolyte ont une grande influence sur l'épaisseur du revêtement. En effet, les variations de l'intensité de courant et du type d'électrolyte tout en fixant la température, le temps de dépôt et le pH, induisent des variations de l'épaisseur du revêtement. Donc, les graphes qu'on a tracé permettent de choisir l'intensité et le bain les plus appropriés pour obtenir le meilleur revêtement du point de vue épaisseur.

Des courbes exposées ci-dessus, on peut tirer les conclusions suivantes:

- l'épaisseur du revêtement croît avec l'accroissement du courant électrique pour toutes les conditions expérimentales considérées.
- Les épaisseurs des revêtements formés dans le bain chloruré sont plus importantes que celles obtenues dans le bain sulfaté et ceci aussi bien pour les dépôts avec ou sans alumine.
- Pour un même bain (sulfaté ou chloruré), l'introduction de l'alumine n'a pas une grande influence sur les épaisseurs des revêtements.

III.3. Analyse par rayons X

L'analyse par diffractométrie a été réalisée sur quatre éprouvettes. Deux d'entre elles ont été revêtues dans un bain sulfaté avec et sans alumine et pour un courant électrique de 70 mA. Les deux autres l'ont été dans un bain chloruré pour un courant électrique de 47 mA.

Les diffractogrammes obtenus ainsi que les informations qu'on peut en tirer sont exposés ci-dessous. En effet, et comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, les diffractogrammes nous permettent de déterminer les plans réticulaires et la structure du métal de revêtement ainsi que le réseau cristallin des grains du revêtement formé et ceci pour les différentes conditions expérimentales considérées. Pour cela, les calculs sont menés à l'aide **des équations (II-1) et (II-2)** et pour chaque diffractogramme analysé, un tableau de résultat est dressé.

III.3.a) Epreuve revêtue dans un bain sulfaté sans alumine

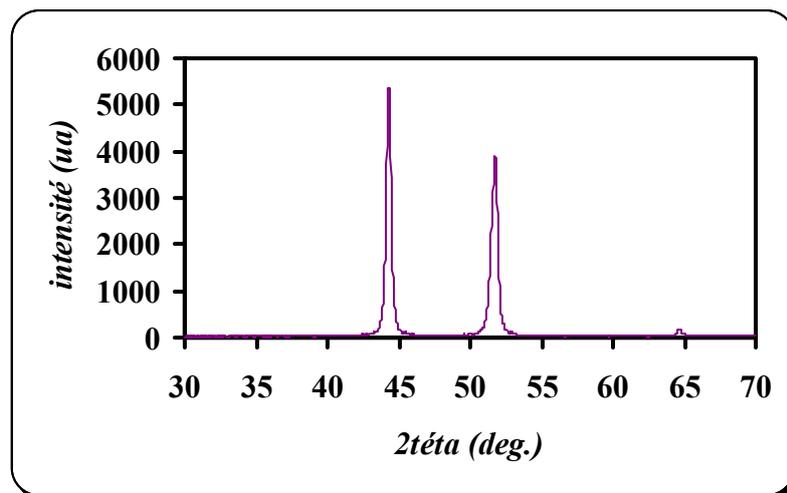


Figure III. 9. : Diffractogramme de l'éprouvette revêtue dans le bain sulfaté sans alumine, $I = 70$ mA.

Tableau III.5 : Résultats d'analyse du diffractogramme de l'éprouvette revêtue dans le bain sulfaté sans alumine, I =70 mA.

N° de pic	2θ	$I(u.a)$	$d_{hkl} = n\lambda/2\sin\theta$	$N = h^2 + k^2 + l^2$	(hkl)
1	44.275	5366	2.05	3	(111)
2	51.725	3888	1.77	4	(200)
3	64.775	164	1.43	8	(220)

III.3.b) Eprouvette revêtue dans un bain sulfaté avec alumine

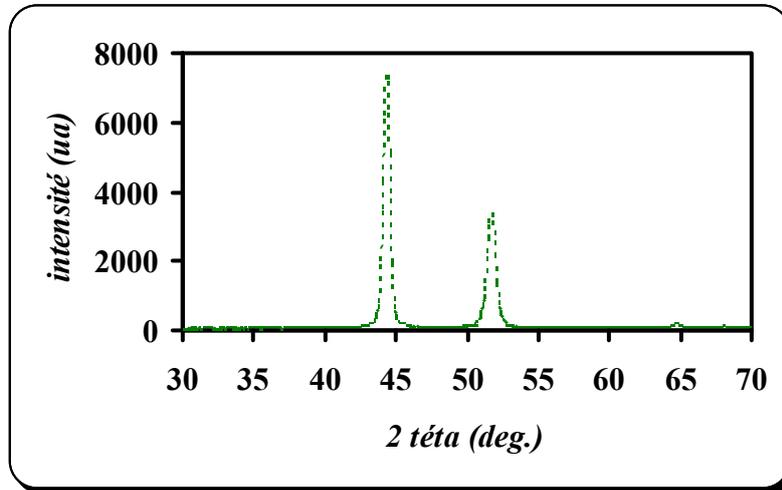


Figure III. 10. : Diffractogramme de l'éprouvette revêtue dans le bain sulfaté avec alumine, I = 70mA.

Tableau III.6 : Résultats d'analyse du diffractogramme de l'éprouvette revêtue dans le bain sulfaté avec alumine, I = 70 mA.

N° de pic	2θ	$I(u.a)$	$d_{hkl} = n\lambda/2\sin\theta$	$N = h^2 + k^2 + l^2$	(hkl)
1	44.375	7388	2.05	3	(111)
2	51.775	3395	1.77	4	(200)
3	64.775	175	1.43	8	(220)

III.3.c) Eprouvette revêtue dans un bain chloruré sans alumine

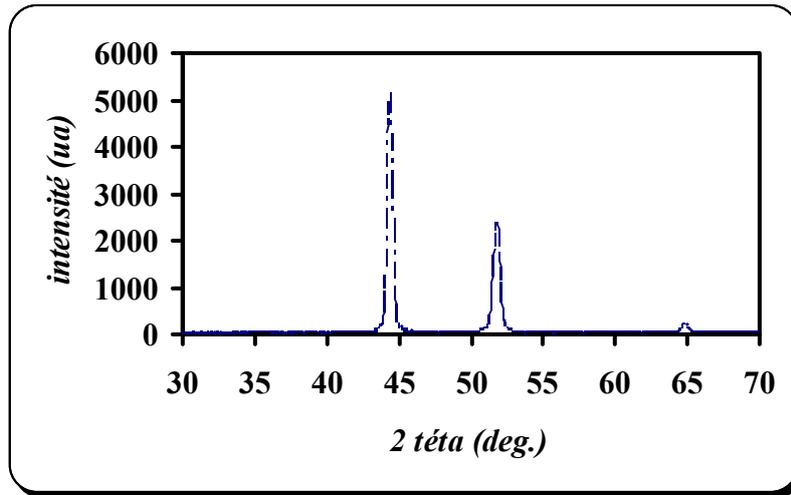


Figure III. 11. : Diffractogramme de l'éprouvette revêtue dans le bain chloruré sans alumine, $I = 47\text{mA}$.

Tableau III.7 : Résultats d'analyse du diffractogramme de l'éprouvette revêtue dans le bain chloruré sans alumine, $I = 47\text{ mA}$.

N° de pic	2θ	$I(u.a)$	$d_{hkl} = n\lambda/2 \sin \theta$	$N = h^2 + k^2 + l^2$	(hkl)
1	44.375	5160	2.05	3	(111)
2	51.775	2368	1.77	4	(200)
3	64.825	213	1.43	8	(220)

III.3.d) Eprouvette revêtue dans un bain chloruré avec alumine

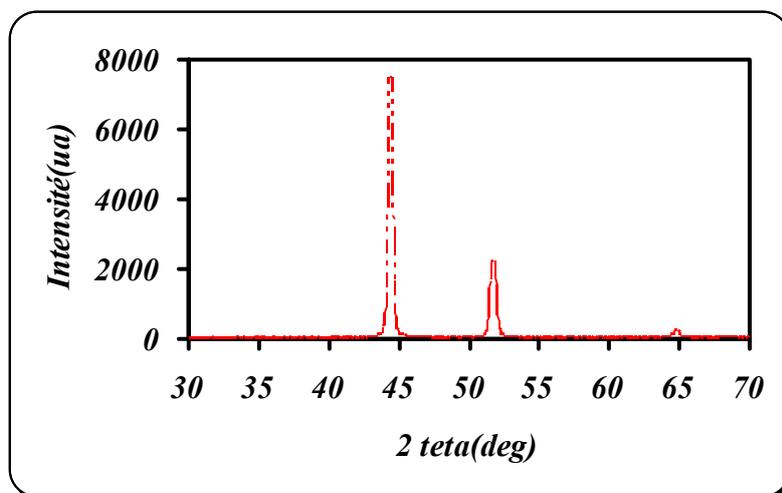


Figure III. 12.: Diffractogramme de l'éprouvette revêtue dans le bain chloruré avec alumine, $I = 47\text{mA}$.

Tableau III.8 : Résultats d'analyse du diffractogramme de l'éprouvette revêtue dans le bain chloruré avec alumine, I = 47 mA.

N° de pic	2θ	$I(u.a)$	$d_{hkl} = n\lambda/2\sin\theta$	$N = h^2 + k^2 + l^2$	(hkl)
1	44.425	7501	2.05	3	(111)
2	51.725	2251	1.77	4	(200)
3	64.775	222	1.43	8	(220)

Des valeurs de (d_{hkl}) et des (hkl) et en utilisant l'équation (II-2), on peut déduire les valeurs de (a, b, c) et connaître ainsi la structure du revêtement analysé qui est dans nos cas de type CFC ($a \approx b \approx c$). En effet, des tableaux III-5 à III-8, on peut conclure qu'on a les mêmes plans réticulaires et donc la même structure cristalline qui correspond à celle du nickel. L'addition de l'alumine et la nature du bain n'ont apparemment aucune influence sur cette structure. Par contre, on peut constater leurs influences au niveau des intensités comme détaillé ci-dessous.

III.3.e) Influence de l'alumine

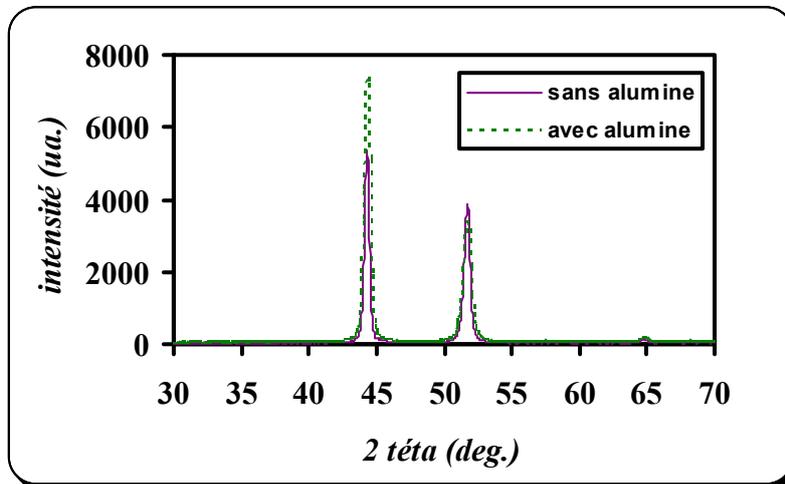


Figure III. 13. : Diffractogrammes des éprouvettes revêtues dans le bain sulfaté sans et avec alumine, I = 70 mA.

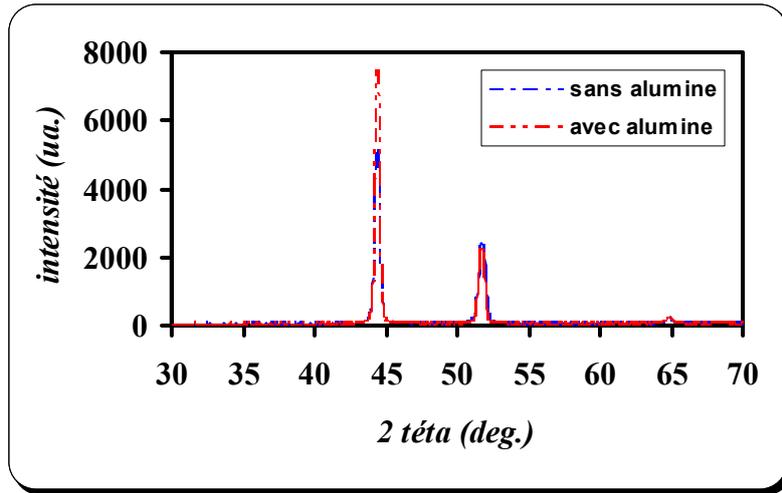


Figure III. 14. : Diffractogrammes des éprouvettes revêtues dans le bain chloruré sans et avec alumine, $I = 47 \text{ mA}$.

On peut remarquer que pour les deux bains, l'addition de l'alumine permet de faire croître l'intensité du premier pic dans les diffractogrammes.

III.3.f) Influence du bain électrolytique

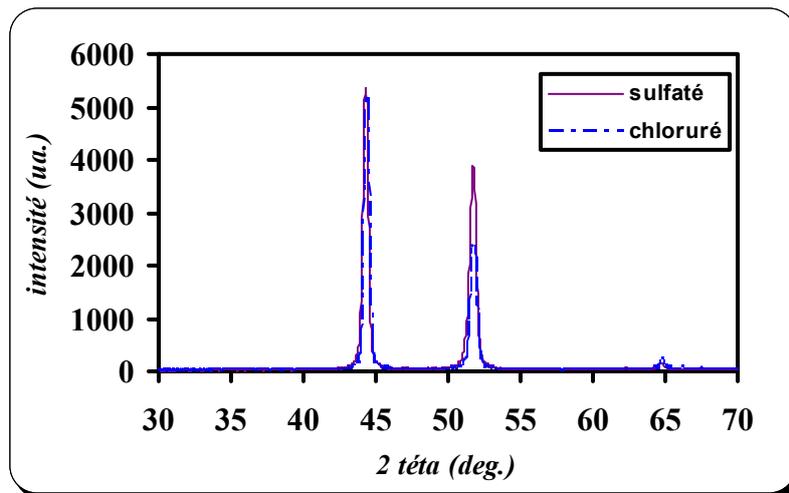


Figure III. 15. : Diffractogrammes des éprouvettes revêtues dans les bains sulfaté et chloruré sans alumine.

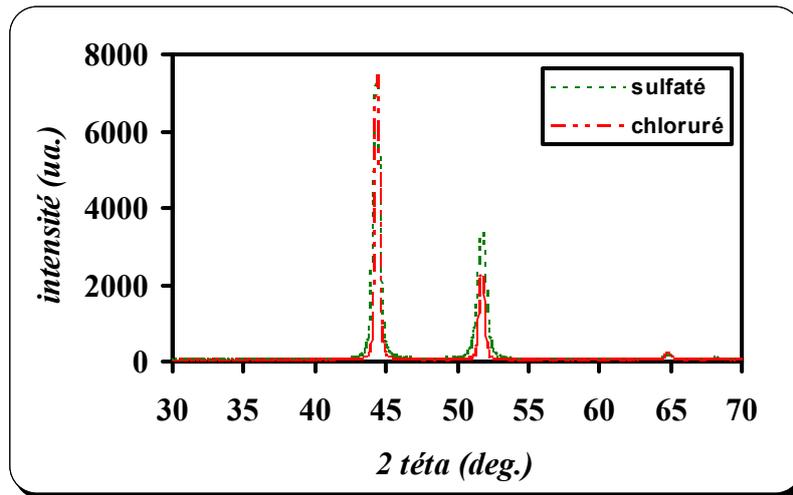


Figure III. 16. : Diffractogrammes des éprouvettes revêtues dans les bains sulfaté et chloruré avec alumine.

On peut remarquer que les deuxièmes pics dans les diffractogrammes correspondant au bain sulfaté sont plus accentués que dans le bain chloruré. On peut également noter que les largeurs des pics varient indiquant un changement dans la taille des grains en fonction des bains électrolytiques.

III.4. Examens par microscopie optique

Le but de l'utilisation de la microscopie est l'examen de la qualité des revêtements réalisés, à savoir l'existence de pores dans les revêtements avec nickel et l'uniformité de la distribution de l'alumine dans les cas des revêtements composites. On peut également examiner l'influence des conditions expérimentales (bains électrolytiques, intensité de courant) sur ces propriétés qui sont primordiales dans la résistance des revêtements à la corrosion.

III.4.a) Influence de l'intensité de courant

On montre ci-dessous, comme exemple, des images obtenues par microscopie optique et ce pour différentes intensités de courant électrique. On peut remarquer qu'il y a une influence notable de l'intensité sur les revêtements réalisés.

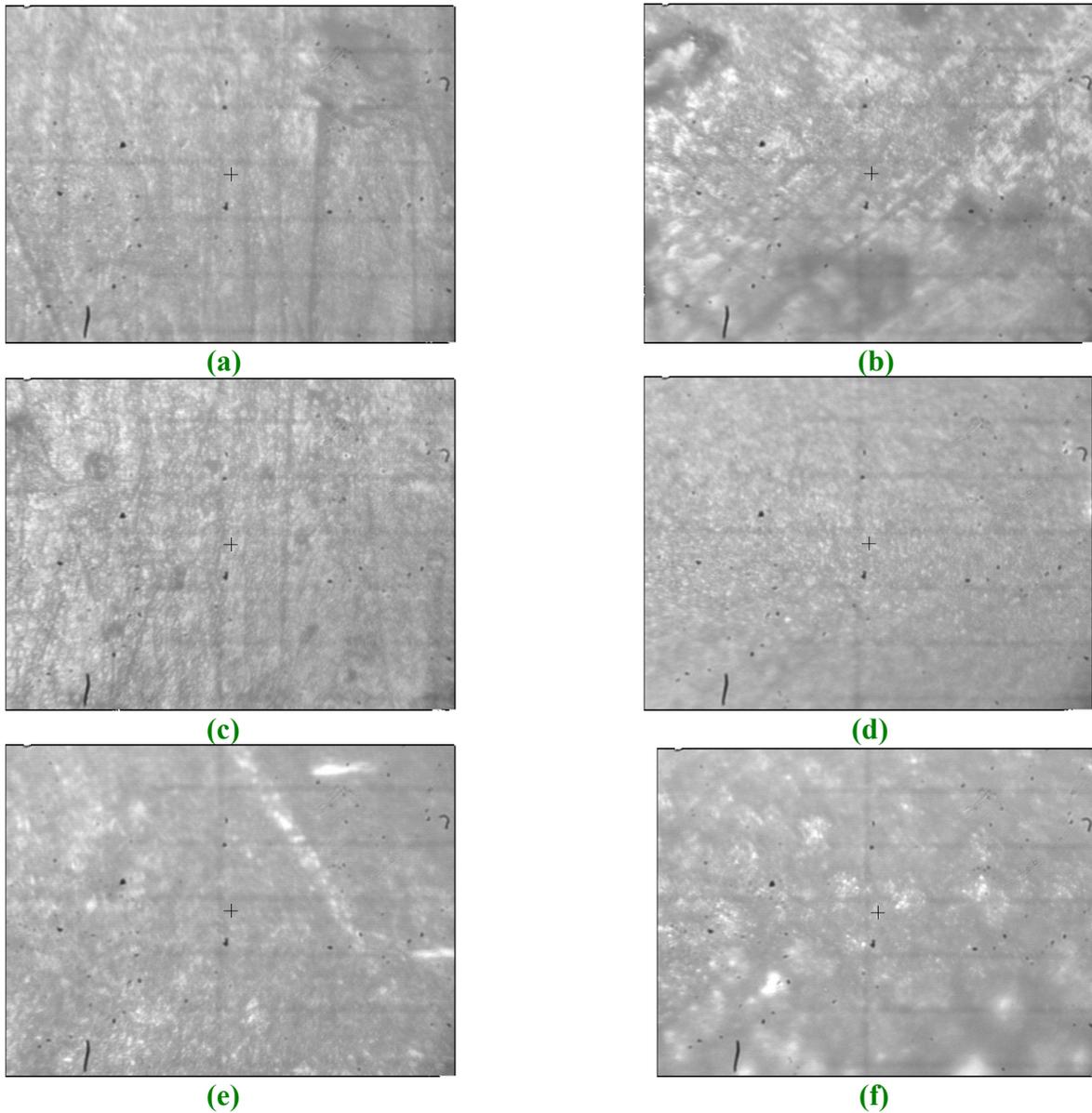


Figure III.17. : Images par microscopie optique pour différentes intensités de courant (a: $I = 20$ mA, b: $I = 70$ mA, c: $I = 90$ mA, d: $I = 140$ mA, e: $I = 210$ mA, f: $I = 280$ mA), pièces revêtues en nickel sans alumine dans un bain sulfaté.

III.4.b) Influence de l'alumine

Dans ce paragraphe, on va montrer des images de microscopie obtenues en présence ou non d'alumine dans les deux bains considérés (sulfaté ou chloruré).

i) Bain sulfaté

Dans la figure ci-dessous, on montre les images obtenues par microscopie des revêtements réalisés dans un bain sulfaté. Les **images (a), (c) et (e)** correspondent au bain

sans alumine alors que **celles de (b), (d) et (f)** correspondent au bain contenant de l'alumine et cela respectivement pour différentes intensités de courant ($I = 70, 140$ et 210 mA).

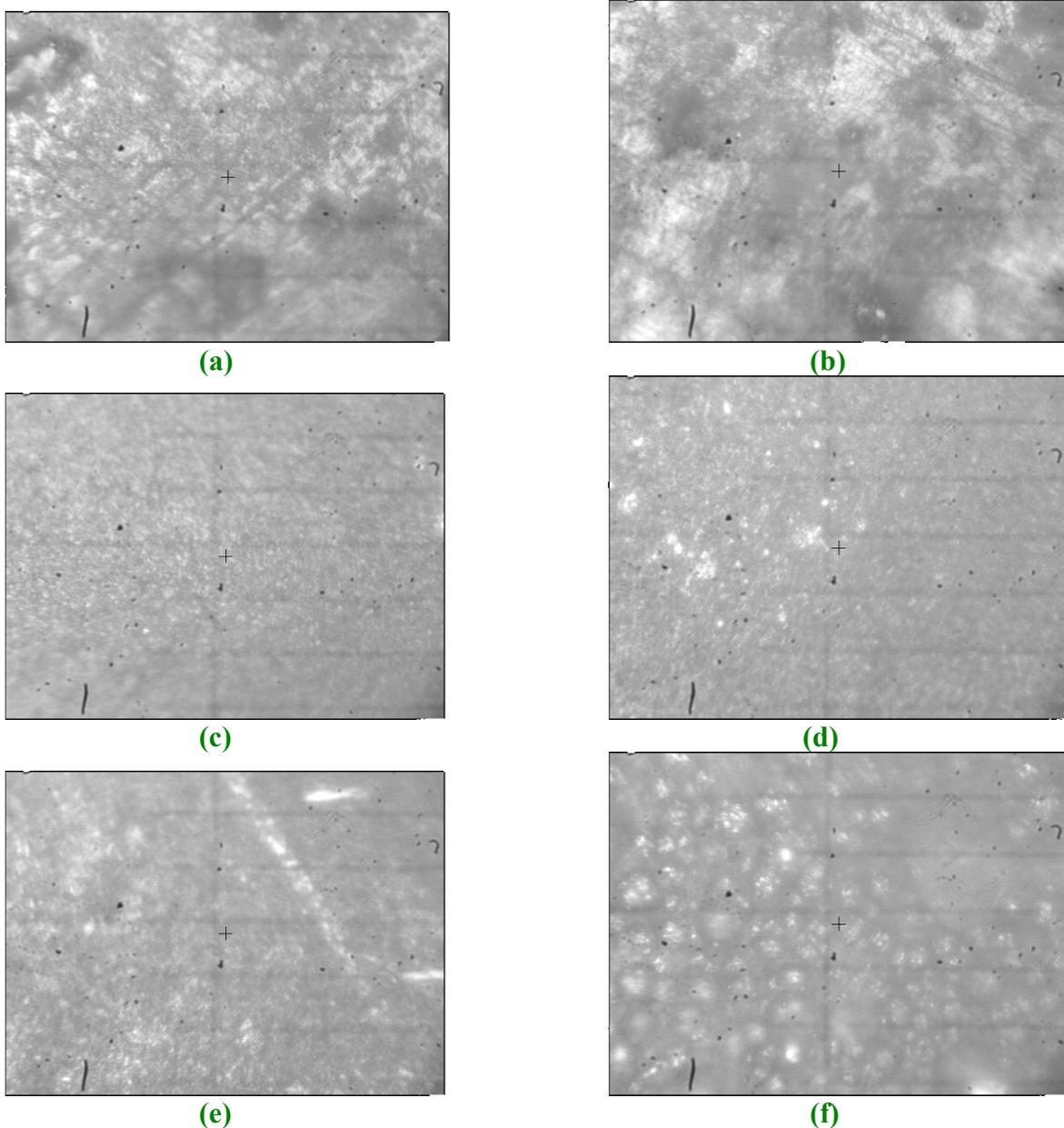


Figure III.18. : Images par microscopie optique de pièces revêtues dans un bain sulfaté, sans alumine (a: $I = 70$ mA, c: $I = 140$ mA, e: $I = 210$ mA), avec alumine (b: $I = 70$ mA, d: $I = 140$ mA, f: $I = 210$ mA).

ii) Bain chloruré

Dans la **figure III.19**, on montre les images obtenues par microscopie des revêtements réalisés dans un bain chloruré. Les **images (a), (c) et (e)** correspondent au bain sans alumine alors que **celles de (b), (d) et (f)** correspondent au bain contenant de l'alumine et cela respectivement pour différentes intensités de courant ($I = 94, 210$ et 280 mA).

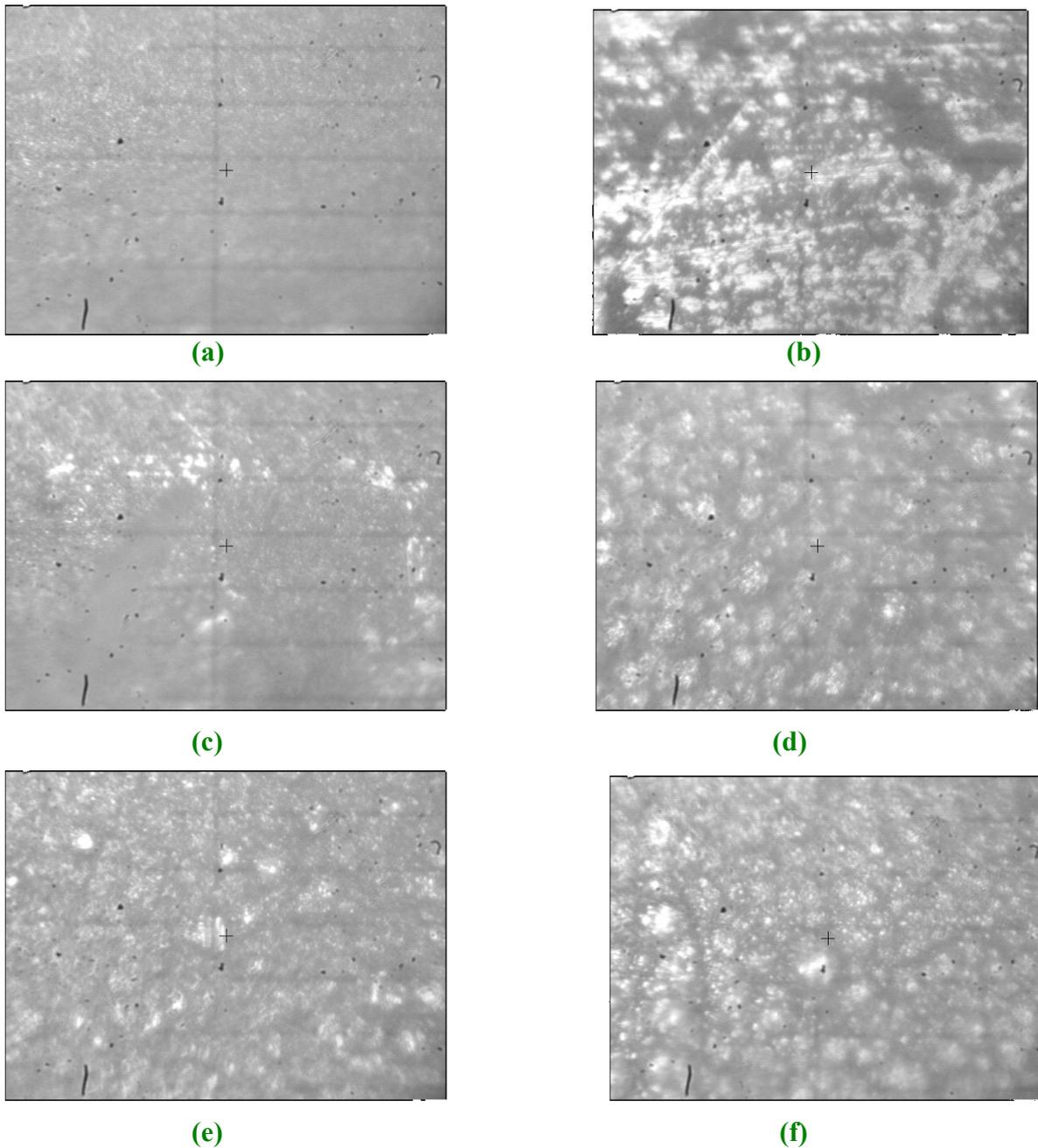


Figure III.19. : Images par microscopie optique de pièces revêtues dans un bain chloruré, sans alumine (a: $I = 94$ mA, c: $I = 210$ mA, e: $I = 280$ mA), avec alumine (b: $I = 94$ mA, d: $I = 210$ mA, f: $I = 280$ mA).

III.4.c) Influence du bain électrolytique

Dans ce qui suit, on va montrer l'influence du bain électrolytique (sulfaté ou chloruré) sur les revêtements, en exposant les images obtenues par microscopie optique et cela en présence ou non de l'alumine dans les bains.

i) Bains sans alumine

Dans la figure ci-dessous, on montre les images obtenues par microscopie des revêtements réalisés dans des bains sans alumine. **Les images (a) et (c)** correspondent au bain sulfaté alors que **celles de (b) et (d)** correspondent au bain chloruré et cela respectivement pour deux intensités de courant ($I = 210$ mA et 280 mA).

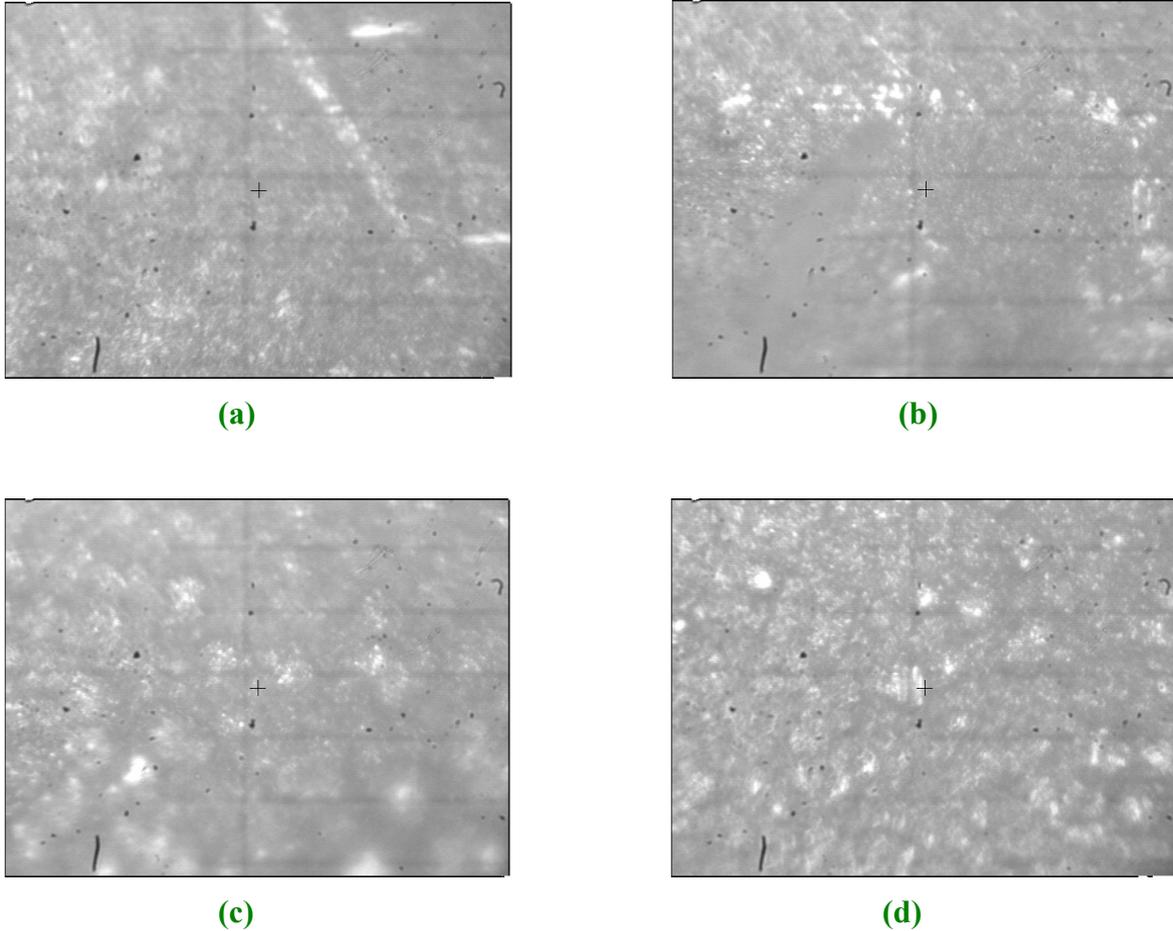


Figure III.20. : Images par microscopie optique de pièces revêtues dans des bains sans alumine, bain sulfaté (a: $I = 210$ mA, c: $I = 280$ mA), bain chloruré (b: $I = 210$ mA, d: $I = 280$ mA).

ii) Bains avec alumine

Dans la **figure III.20**, on montre les images obtenues par microscopie des revêtements réalisés dans des bains avec alumine. **Les images (a) et (c)** correspondent au bain sulfaté alors que **celles de (b) et (d)** correspondent au bain chloruré et cela respectivement pour deux intensités de courant ($I = 140$ mA et 210 mA).

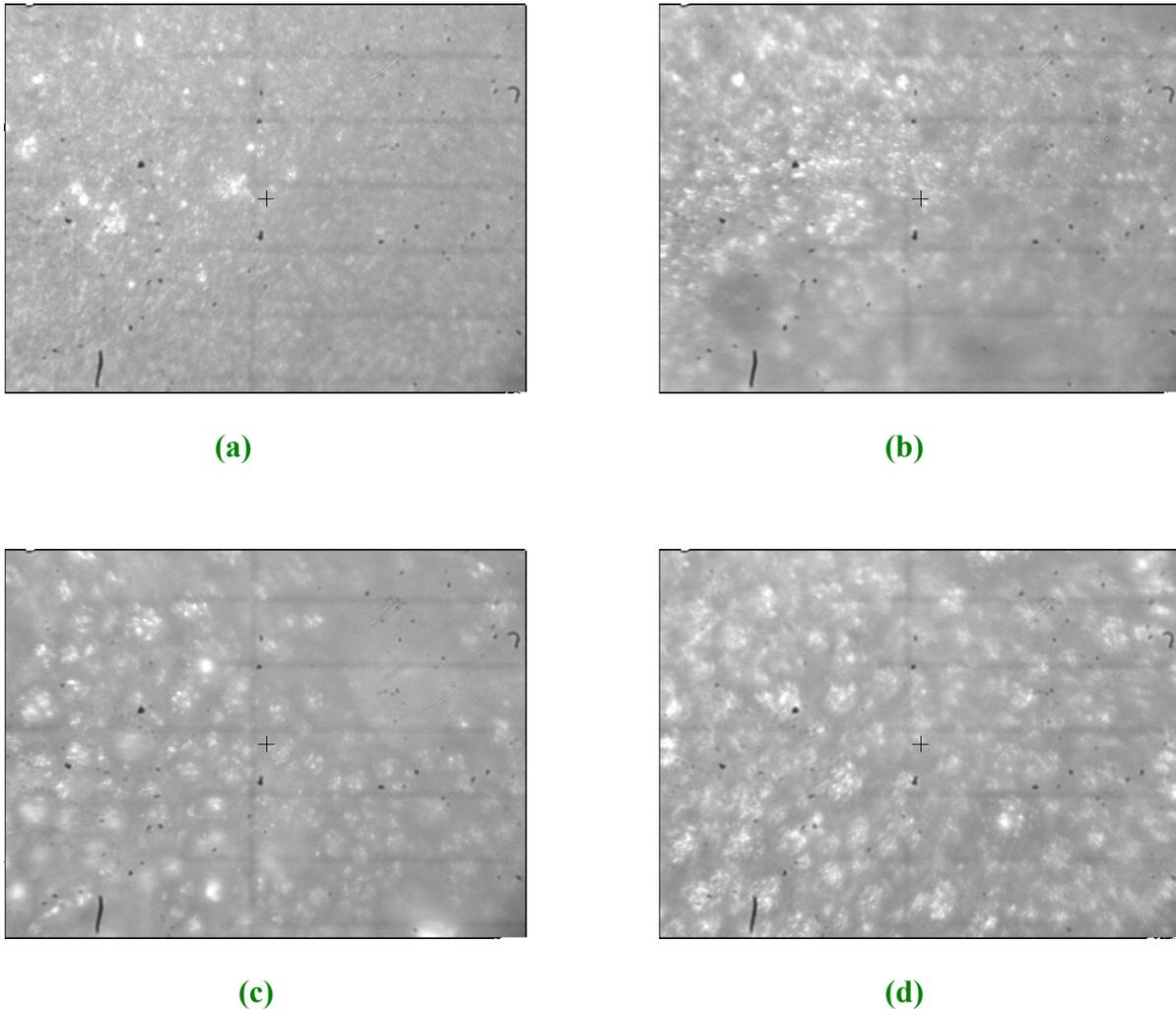


Figure III.20. : Images par microscopie optique de pièces revêtues dans des bains avec alumine, bain sulfaté (a: $I = 140$ mA, c: $I = 210$ mA), bain chloruré (b: $I = 140$ mA, d: $I = 210$ mA).

III.5. Examens par microscopie à force atomique

Pour s'assurer encore plus de la qualité des revêtements réalisés et reconnaître leurs morphologies, l'analyse par microscopie à force atomique a été réalisée sur l'un des échantillons ; à savoir, celui qui a été revêtu dans le bain chloruré en présence d'alumine et pour l'intensité de courant électrique de 280 mA.

Pour cela, différentes zones du revêtement ont été observées (**Figure III.21**) et on a pu ainsi constater que l'aspect est homogène à la surface avec un revêtement qui présente une morphologie en "chou-fleur" (**Figure III.21.a**). 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 III.22**. 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 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$) avec une différence entre zone haute et basse d'environ $2.8 \mu\text{m}$.

La rugosité assez élevée du revêtement contraint les zones de balayage à une surface d'environ $50 \mu\text{m}$. Au delà, l'observation est difficile et cela est lié au principe même de la microscopie à force atomique tel que décrit dans le chapitre précédent.

Grâce à la caméra optique branchée au dessus du microscope nous avons pu observer des points qui apparaissent plus brillants distribués un peu partout sur la surface (**Figure III.21.c**). Ils ont des tailles d'environ $10 \mu\text{m}$ (**Figure III.21.d**) et apparaissent brillants car ils présentent une surface très lisse. Nous pensons que ces points brillants représentent les particules d'alumine puisque la même observation a été constatée dans [37] sur des images obtenues par microscopie électronique à balayage.

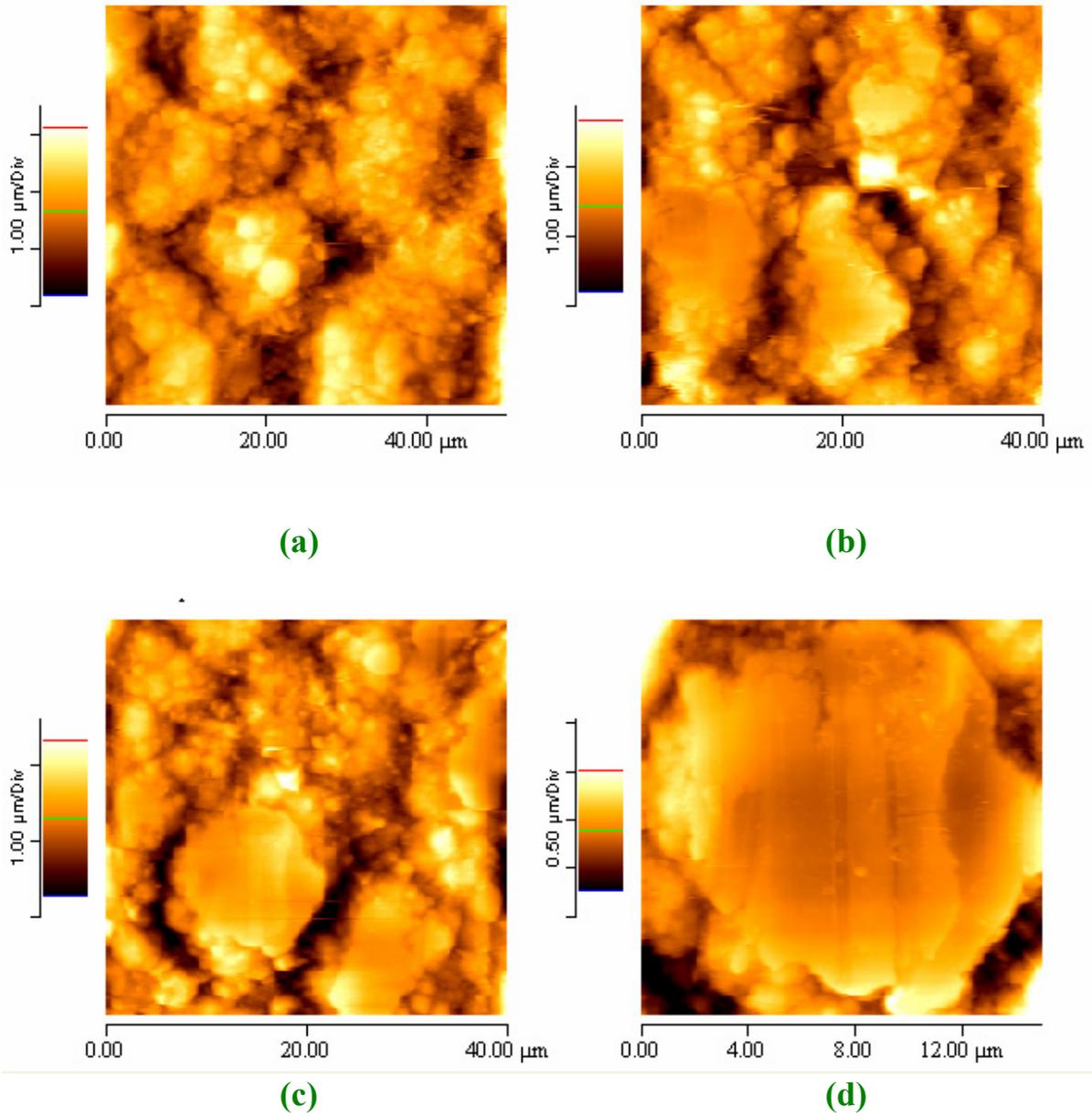


Figure III.21. : Images obtenues par microscopie à force atomique réalisée sur un revêtement obtenu dans le bain chloruré en présence d'alumine et pour un courant électrique de 280 mA.

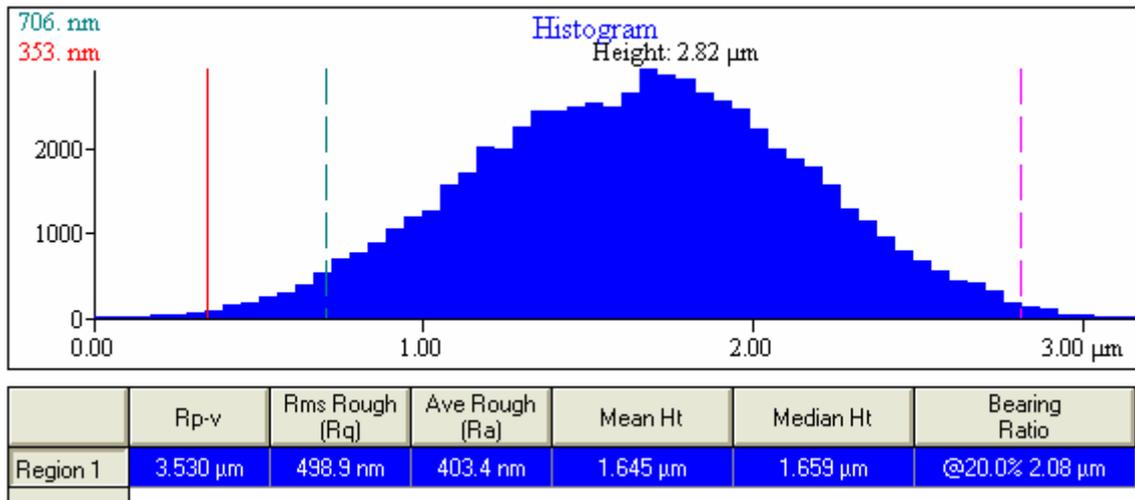


Figure III.22. : Histogramme des hauteurs du revêtement obtenu sur une image de 50x50 μm².

III.6. Tests de microdureté

Les tests de microdureté ont été menés au niveau du département de physique de l'université de Batna en utilisant le micro-duromètre décrit dans le chapitre précédent et selon la procédure détaillée dans le même chapitre. Les résultats obtenus, en fonction de l'intensité de courant, pour les revêtements réalisés avec et sans alumine et ce pour les deux types de bains (chloruré et sulfaté) sont exposés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau III.9: Microdureté des éprouvettes revêtues dans un bain chloruré sans alumine.

Intensité de courant (mA)	Microdureté (Vickers)
23	242.7
47	230.5
94	271.7
140	323
210	387.8
280	474.2

Tableau III.10: Microdureté des éprouvettes revêtues dans un bain chloruré avec alumine.

Intensité de courant (mA)	Microdureté (Vickers)
23	237
47	254.5
94	277.8
140	372.9
210	390.4
280	593.2

Tableau III.11: Microdureté des éprouvettes revêtues dans un bain sulfaté sans alumine.

Intensité de courant (mA)	Microdureté (Vickers)
20	237
70	232.9
90	287
140	300.9
210	352.1
280	370.5

Tableau III.12: Microdureté des éprouvettes revêtues dans un bain sulfaté avec alumine.

Intensité de courant (mA)	Microdureté (Vickers)
20	245.3
70	290.6
90	300.9
140	294
210	297
280	303

III.6.a) Influence du courant électrique

Les valeurs de la microdureté sont tracées en fonction de l'intensité du courant électrique dans les graphes qui suivent.

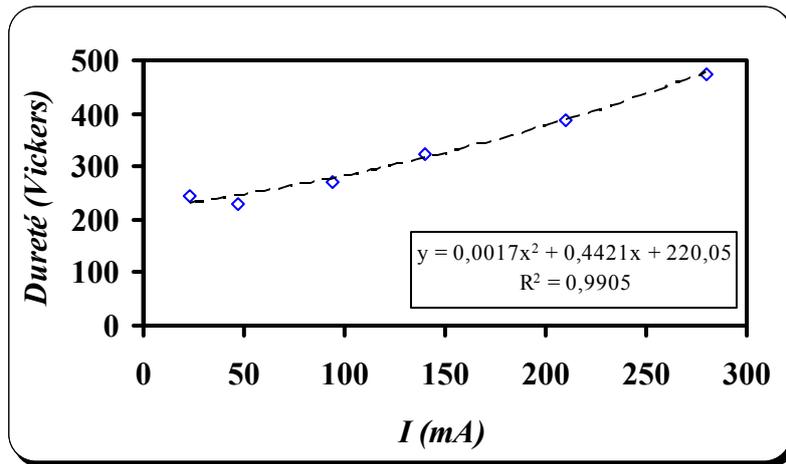


Figure III.23.: Microdureté en fonction de l'intensité de courant, éprouvettes revêtues dans un bain chloruré sans alumine.

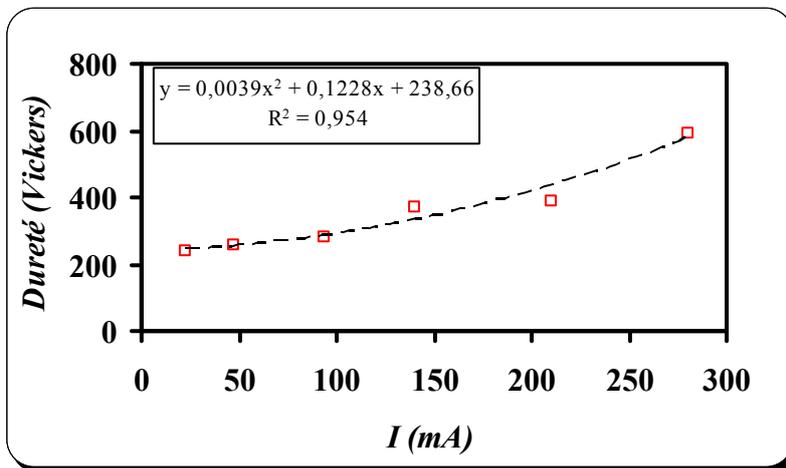


Figure III.24.: Microdureté en fonction de l'intensité de courant, éprouvettes revêtues dans un bain chloruré avec alumine.

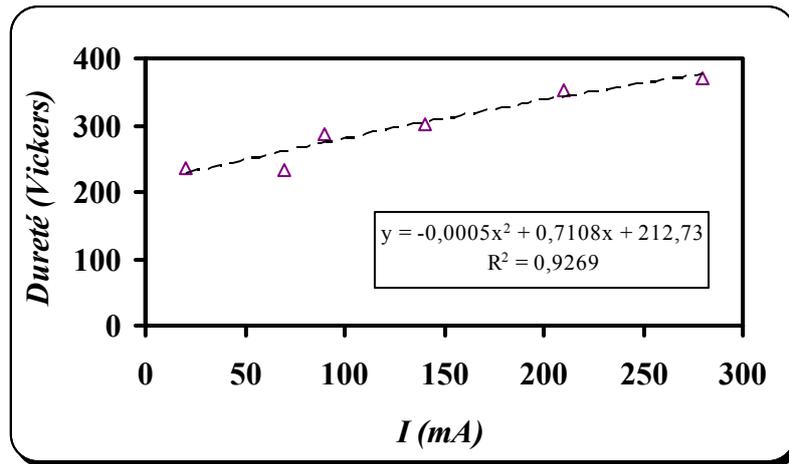


Figure III.25.: Microdureté en fonction de l'intensité de courant, éprouvettes revêtues dans un bain sulfaté sans alumine.

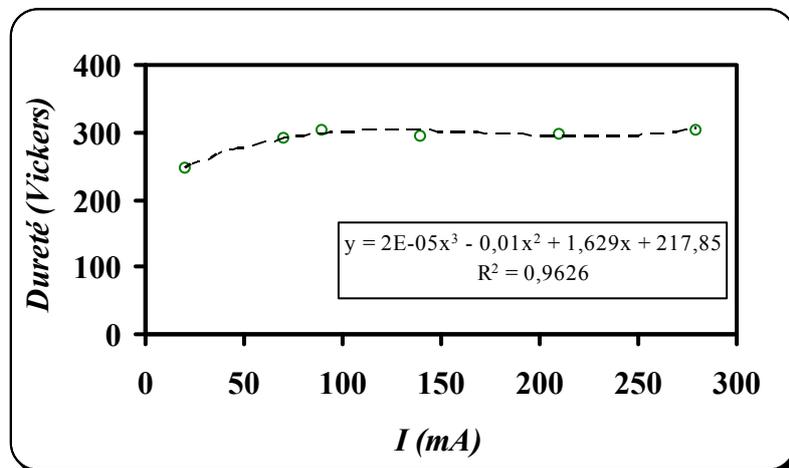


Figure III.26.: Microdureté en fonction de l'intensité de courant, éprouvettes revêtues dans un bain sulfaté avec alumine.

En examinant les figures exposées ci-dessus, on peut conclure que globalement la micro-dureté est une fonction croissante de l'intensité de courant électrique et ce pour toutes les conditions expérimentales considérées. Les croissances sont par contre plus accentuées dans le bain chloruré que dans celui sulfaté. On peut également remarquer que pour les revêtements dans le bain sulfaté avec alumine, la micro-dureté semble atteindre un pallier autour de 300 Vickers pour les intensités de courant supérieures à 70 mA.

III.6.b) Influence de l'alumine

Dans cette partie, on étudie l'influence de l'introduction de l'alumine sur la dureté des revêtements réalisés et ce pour les deux bains (sulfaté et chloruré).

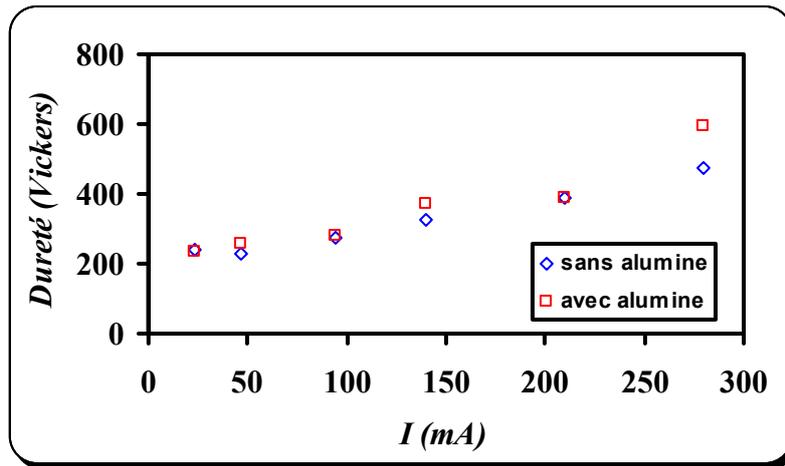


Figure III.28.: Microdureté en fonction de l'intensité de courant, éprouvettes revêtues dans un bain chloruré sans et avec alumine.

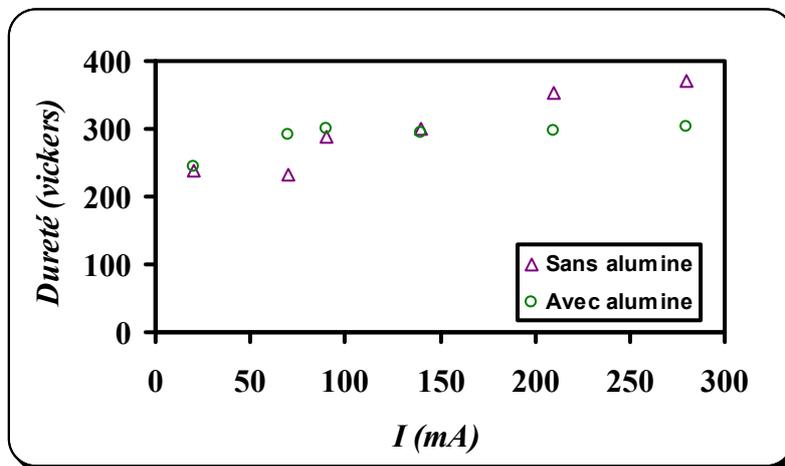


Figure III.29.: Microdureté en fonction de l'intensité de courant, éprouvettes revêtues dans un bain sulfaté sans et avec alumine.

L'examen de ces deux figures permet de dire que l'introduction de l'alumine dans le bain chloruré fait croître légèrement la dureté du revêtement alors que pour le bain sulfaté on a deux comportements, pour les petites intensités de courant, la microdureté croît avec l'introduction de l'alumine alors que pour les courants élevés (> 140 mA) le comportement inverse est observé.

III.6.c) Influence du bain électrolytique

Dans ce qui suit on va étudier l'influence du bain électrolytique sur la microdureté des revêtements et cela pour les deux cas, à savoir les bains (sulfaté ou chloruré) avec et sans alumine.

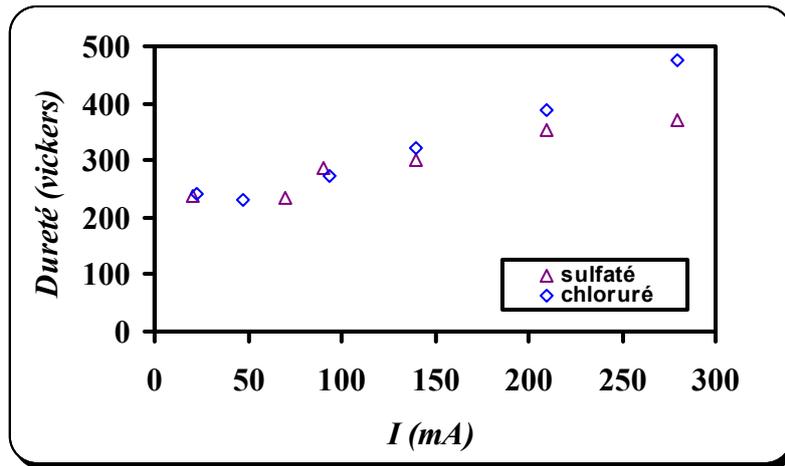


Figure III.29.: Micro-dureté en fonction de l'intensité de courant, éprouvettes revêtues dans les bains sulfaté et chloruré sans alumine.

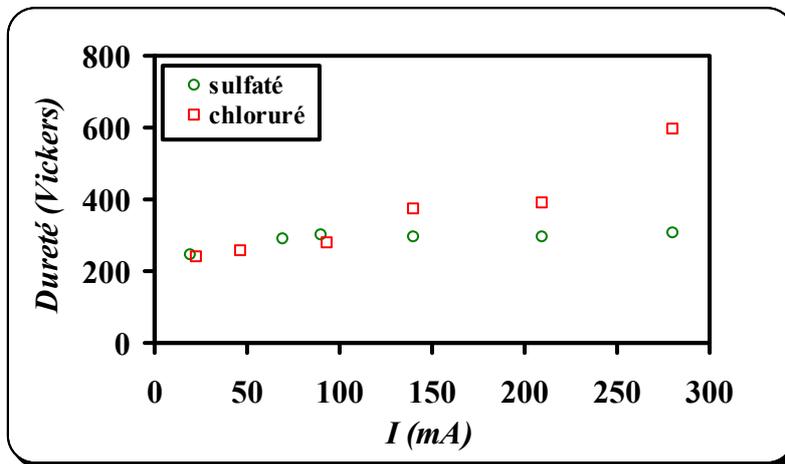


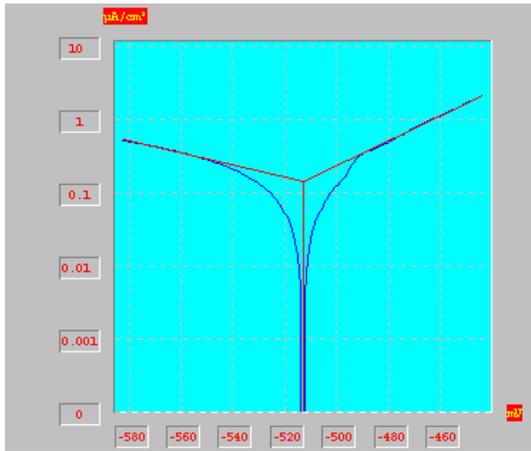
Figure III.30.: Micro-dureté en fonction de l'intensité de courant, éprouvettes revêtues dans les bains sulfaté et chloruré avec alumine.

L'examen de ces deux figures permet de conclure qu'en général les revêtements réalisés dans le bain chloruré ont de plus grandes duretés que ceux obtenus dans le bain sulfaté.

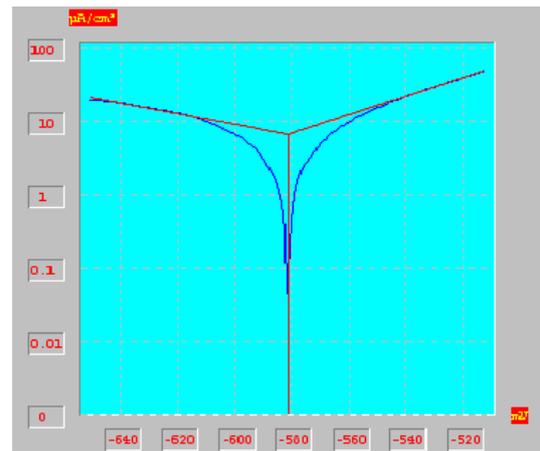
II.7. Courbes de polarisation et taux de corrosion

Dans cette partie on va exposer les résultats des tests de polarisation, à savoir les courbes de polarisation et les taux de corrosion qui en sont tirés et ce en fonction des conditions expérimentales (intensité de courant, nature du bain, présence ou non d'alumine).

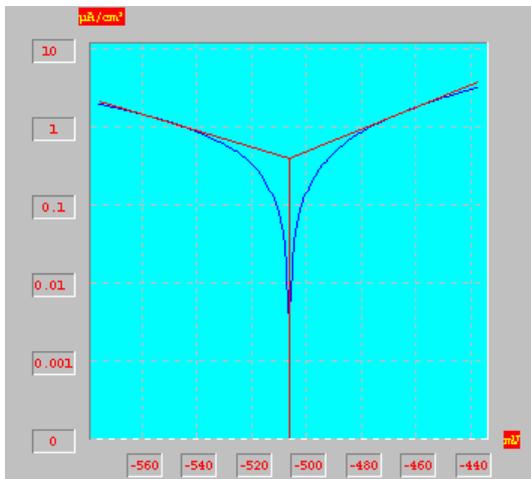
III.7.a) Bain sulfaté sans alumine



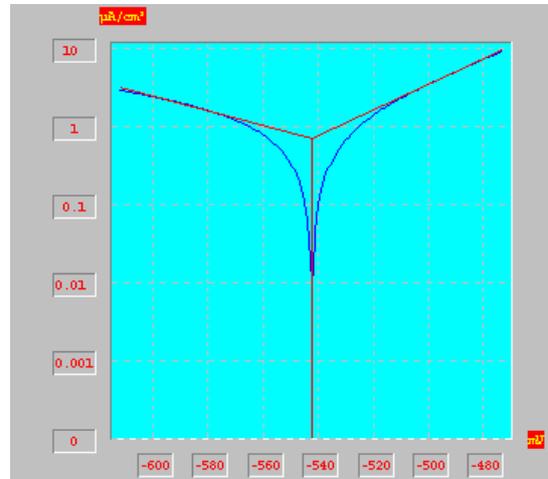
(a)



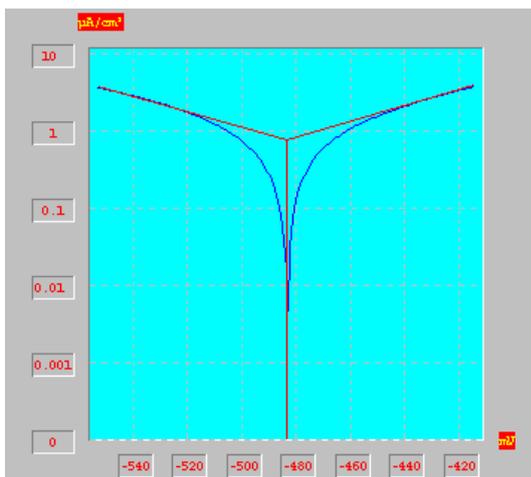
(b)



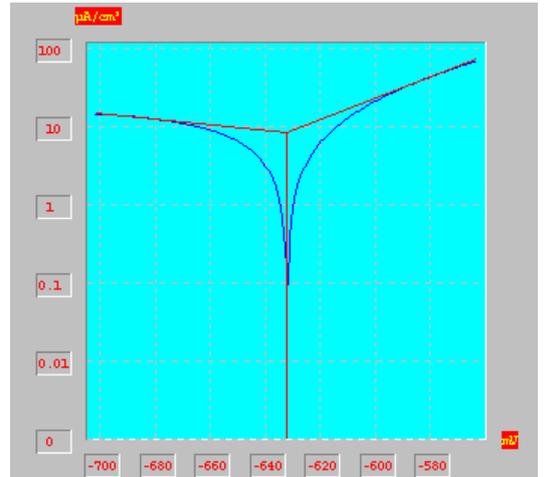
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure III.31. : Courbes de polarisation pour différentes intensités de courant (a: $I = 20$ mA, b: $I = 70$ mA, c: $I = 90$ mA, d: $I = 140$ mA, e: $I = 210$ mA, f: $I = 280$ mA), pièces revêtues dans un bain sulfaté sans alumine.

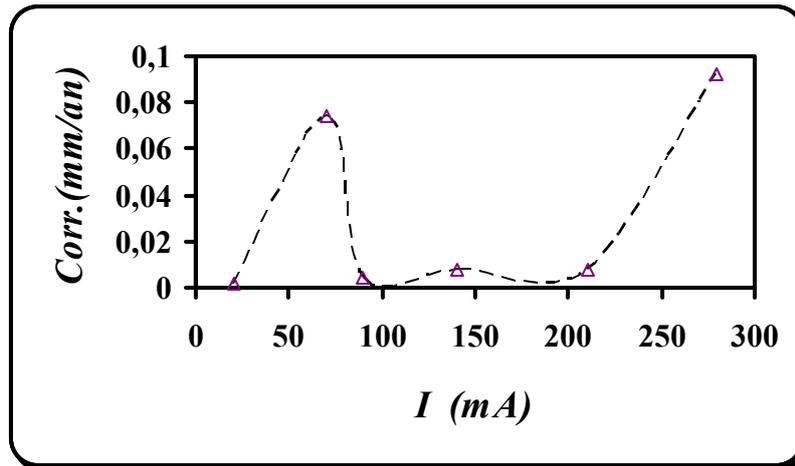
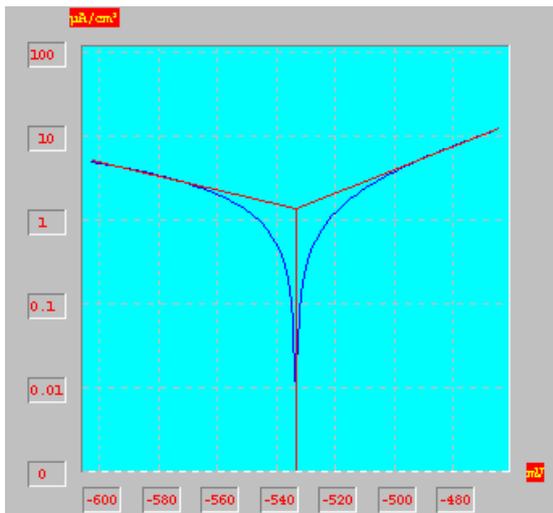


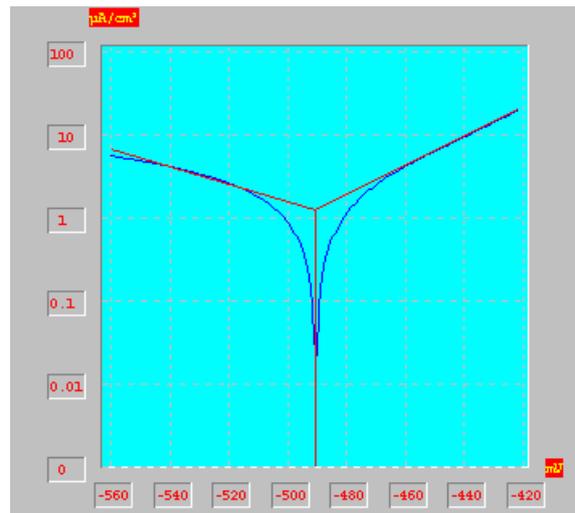
Figure III.32. : Taux de corrosion en fonction de l'intensité de courant, bain sulfaté sans alumine.

Dans la **figure III.32**, on peut constater que le taux de corrosion minimal, qui correspond au revêtement le plus résistant au milieu agressif, qui est constitué de la solution de NaCl, est obtenu pour un courant électrique d'électrodéposition de 20 mA (densité de courant = $0,255 \text{ A/dm}^2$) et la valeur de ce taux est de 0.002 mm/an alors que les courants les plus défavorables sont ceux de 70 mA et 280 mA qui induisent des taux de corrosion assez élevés. La valeur du taux de corrosion de 0,002 mm/an permet de conclure que le revêtement en nickel réalisé à 20 mA a permis de réduire de 50 fois le taux de corrosion de la pièce en acier non revêtu (qui est de 0,1 mm/an), amélioration qui est significative.

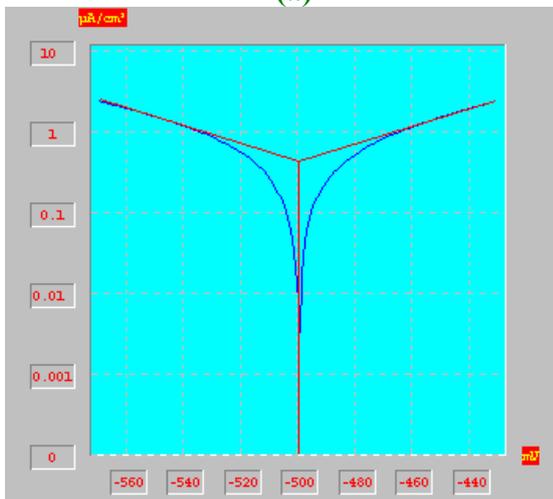
III.7.b) Bain sulfaté avec alumine



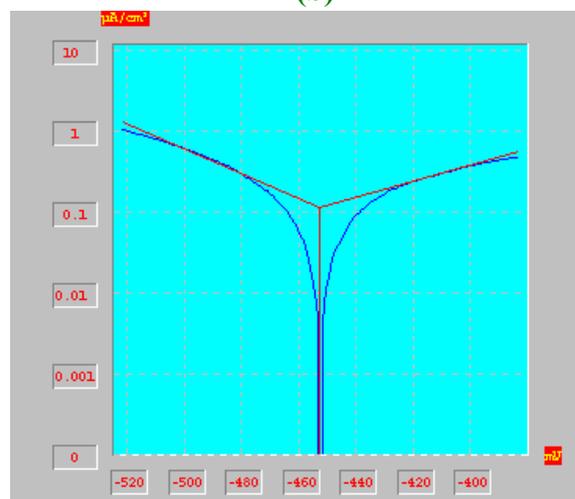
(a)



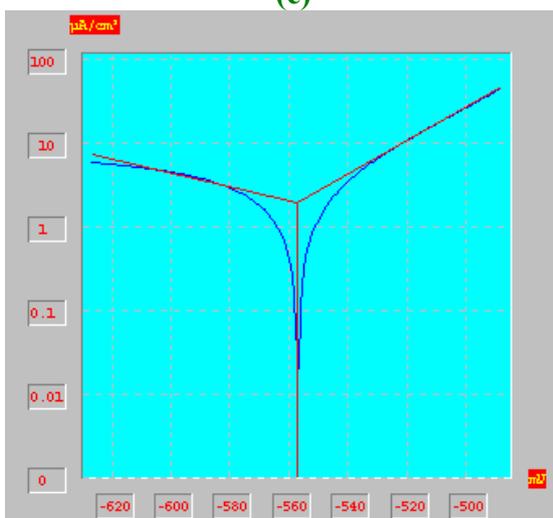
(b)



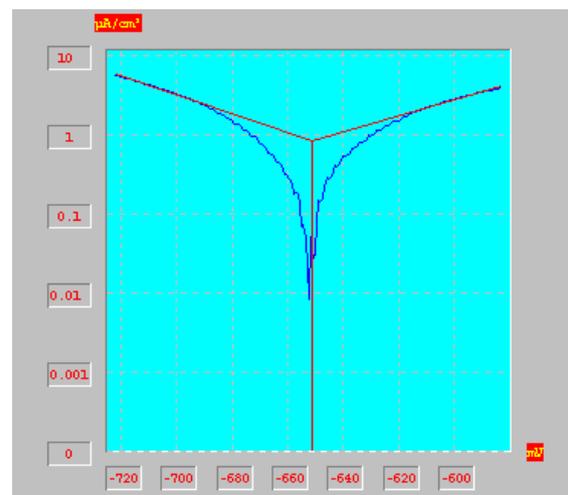
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure III.33. : Courbes de polarisation pour différentes intensités de courant (a: $I = 20$ mA, b: $I = 70$ mA, c: $I = 90$ mA, d: $I = 140$ mA, e: $I = 210$ mA, f: $I = 280$ mA), pièces revêtues dans un bain sulfaté avec alumine.

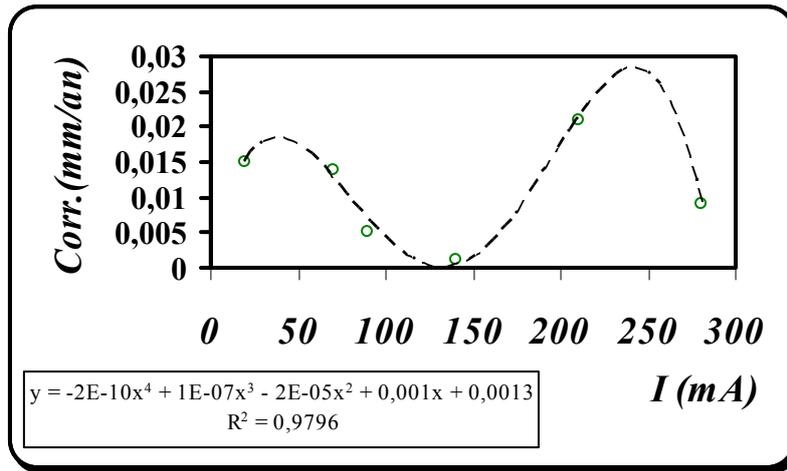
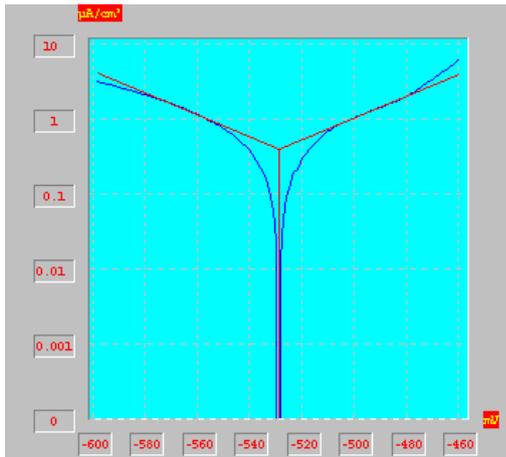


Figure III.34. : Taux de corrosion en fonction de l'intensité de courant, bain sulfaté avec alumine

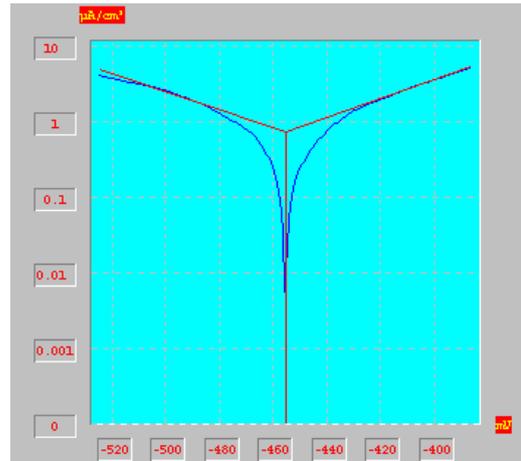
Dans la figure III.34, on peut constater que tous les courants électriques permettent d'avoir de bons revêtements en terme de résistance à la corrosion puisque le taux de corrosion varie de 0,001 à 0,021 mm/an. Le taux de corrosion minimal (= 0.001 mm/an), qui correspond au revêtement le plus résistant dans le bain sulfaté avec alumine, étant obtenu pour un courant électrique d'électrodéposition de 140 mA (densité de courant = 1,79 A/dm²) alors que le courant le plus défavorable est celui de 210 mA. Les courants électriques les plus appropriés ne sont donc pas les mêmes pour les revêtements réalisés dans le bain sulfaté en présence ou non d'alumine, ce fait a été également constaté dans [37]. On a pu également constater que les densités de courant correspondant aux taux minimaux de corrosion dans notre travail sont inférieures à celles requises dans [37] et cela aussi bien sans ou avec alumine.

Le revêtement réalisé dans le bain sulfaté avec alumine pour le courant de 140 mA a permis donc de faire diminuer le taux de corrosion de la pièce non revêtue de 100 fois. Quant à la pièce revêtue en nickel sans alumine avec le courant électrique de 140 mA, son taux de corrosion, en présence d'alumine, a été divisé par 8 puisqu'il passe de 0,008 mm/an à 0.001 mm/an.

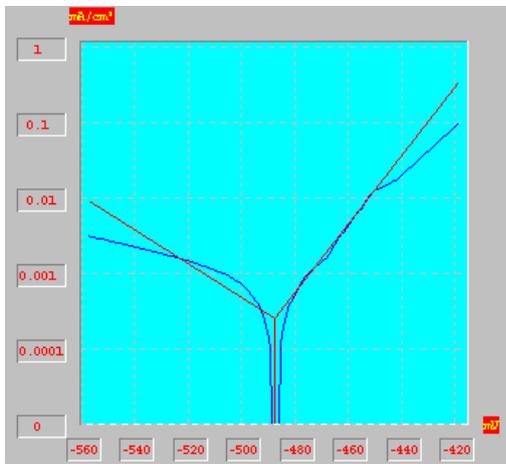
III.7.c) Bain chloruré sans alumine



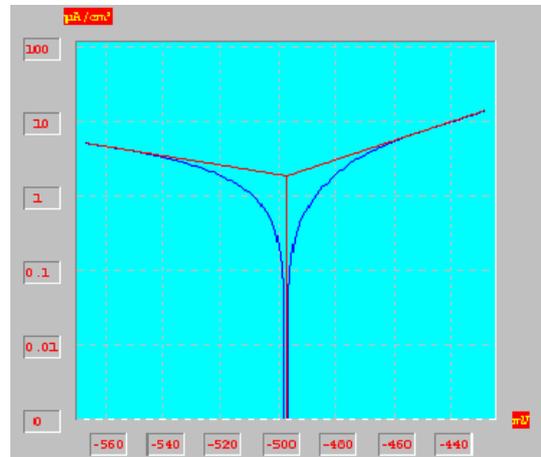
(a)



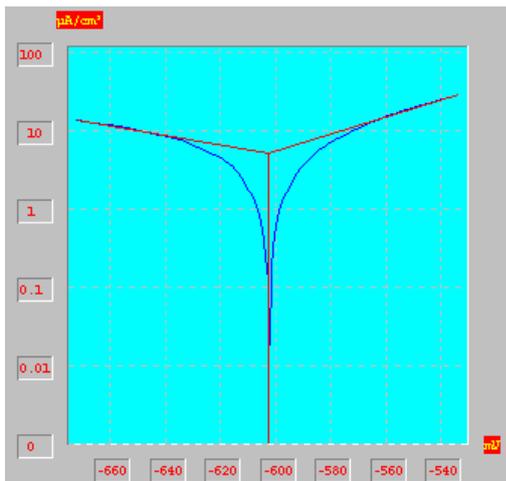
(b)



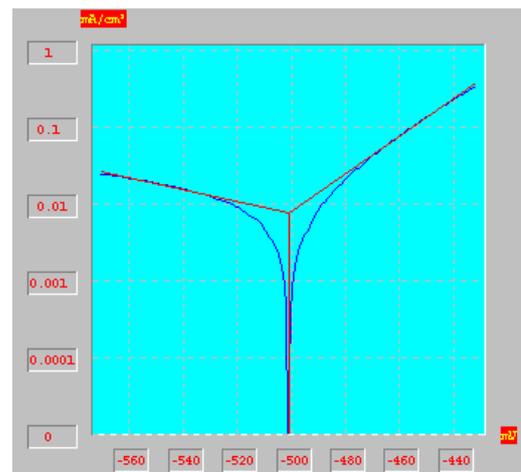
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure III.35.: Courbes de polarisation pour différentes intensités de courant (a: $I = 23$ mA, b: $I = 47$ mA, c: $I = 94$ mA, d: $I = 140$ mA, e: $I = 210$ mA, f: $I = 280$ mA), pièces revêtues dans un bain chloruré sans alumine.

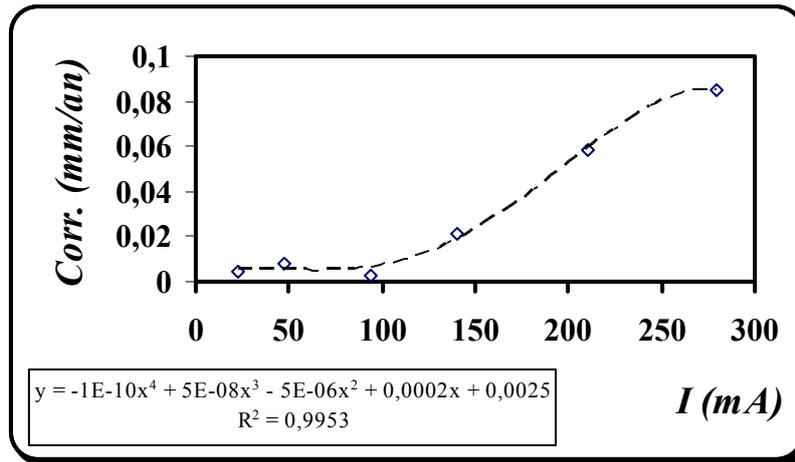
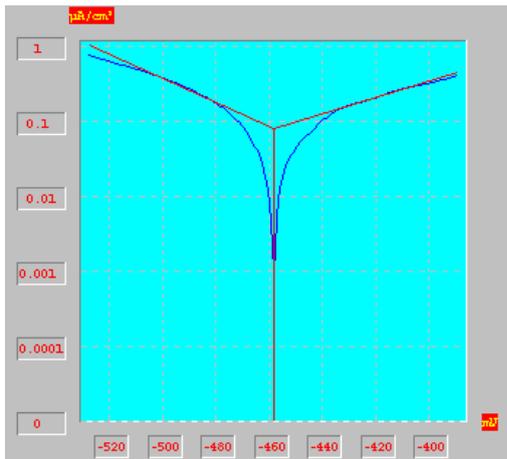


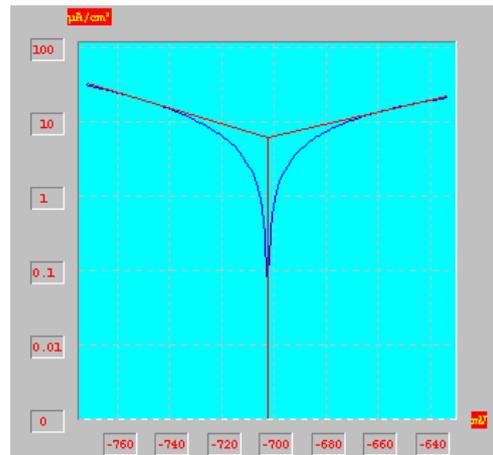
Figure III.36. : Taux de corrosion en fonction de l'intensité de courant, bain chloruré sans alumine

Dans la **figure III.36**, on peut constater que le taux de corrosion est une fonction globalement croissante de l'intensité du courant électrique et sa valeur minimale est obtenue pour le courant d'électrodéposition de 94 mA (densité de courant = 1,2 A/dm²). Ce taux est de 0,003 mm/an alors que le courant le plus défavorable est celui de 280 mA. On peut donc dire que le revêtement en nickel dans un bain chloruré sans alumine permet de réduire jusqu'à 33 fois le taux de corrosion de la pièce non revêtue.

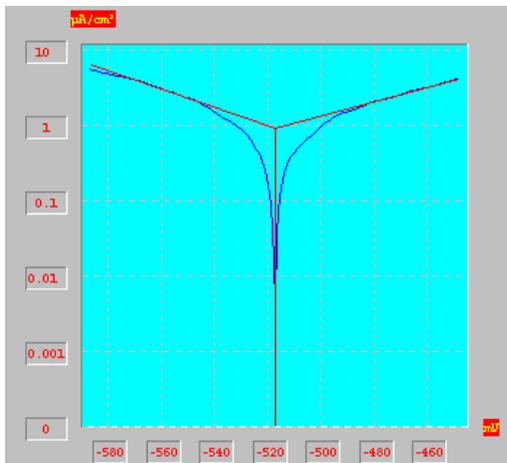
III.7.d) Bain chloruré avec alumine



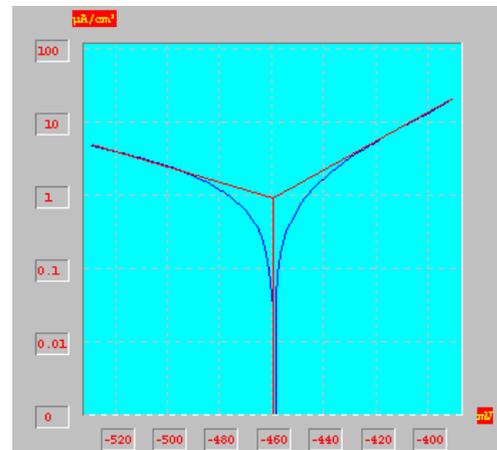
(a)



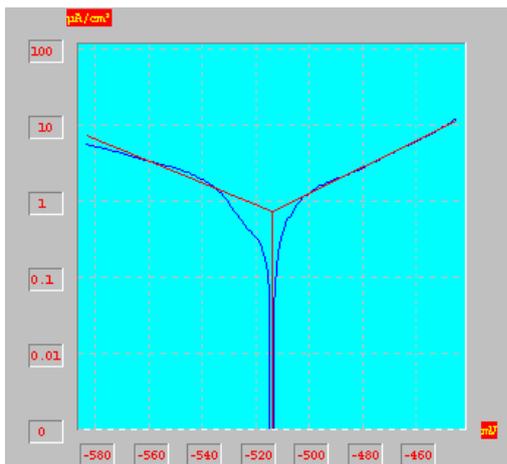
(b)



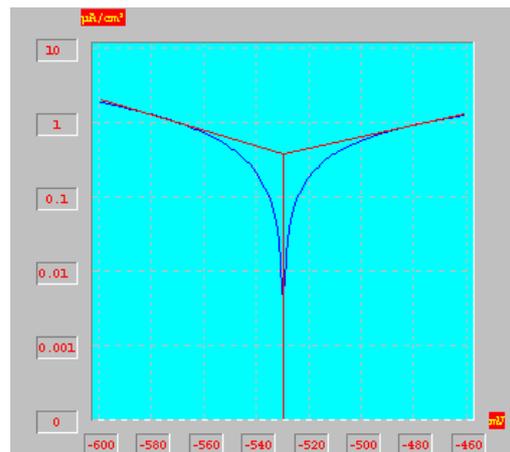
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure III.37. : Courbes de polarisation pour différentes intensités de courant (a: $I = 23$ mA, b: $I = 47$ mA, c: $I = 94$ mA, d: $I = 140$ mA, e: $I = 210$ mA, f: $I = 280$ mA), pièces revêtues dans un bain chloruré avec alumine.

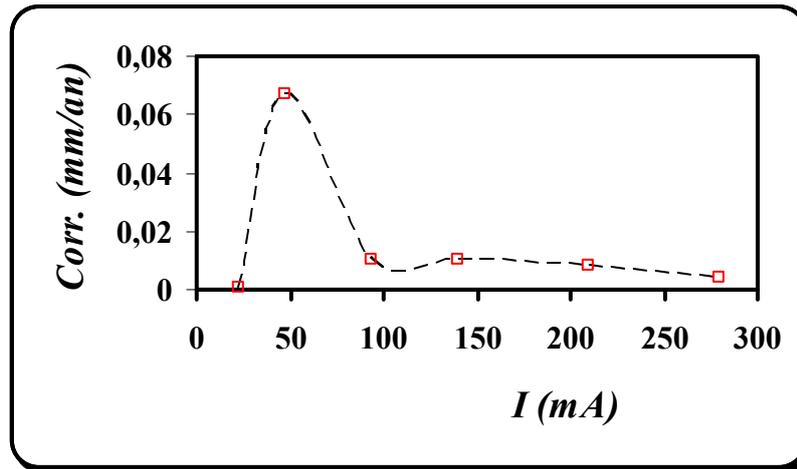


Figure III.38. : Taux de corrosion en fonction de l'intensité de courant, bain chloruré avec alumine.

Dans la **figure III.38**, on peut constater que le taux de corrosion atteint sa valeur minimale, qui correspond au revêtement le plus résistant, pour la plus petite valeur du courant électrique, à savoir 23 mA (densité de courant = $0,29 \text{ A/dm}^2$). Ce taux étant de 0,001 mm/an alors que le courant le plus défavorable est celui de 47 mA. De même que pour le bain sulfaté dans notre travail et les résultats obtenus dans [37], les courants électriques les plus appropriés ne sont pas les mêmes pour les revêtements réalisés dans le bain chloruré en présence ou non d'alumine. Comme déjà constaté pour le bain sulfaté, les densités de courant correspondant aux taux minimaux de corrosion dans notre travail sont inférieures à celles requises dans [37] et cela aussi bien pour le bain chloruré sans alumine qu'avec.

La valeur du taux de corrosion de 0,001 mm/an permet de dire que le taux de corrosion de la pièce non revêtue a été diminué de 100 fois par le revêtement réalisé dans le bain chloruré avec alumine. Quant à la pièce revêtue en nickel sans alumine avec le courant électrique de 23 mA, son taux de corrosion, en présence d'alumine, a été divisé par 4 puisqu'il passe de 0,004 mm/an à 0,001 mm/an.

Les deux bains (sulfaté et chloruré) en présence d'alumine permettent donc d'obtenir les mêmes taux minimaux du taux de corrosion mais pour des courants électriques différents.

Pour conclure nos résultats de polarisation, le plus petit taux de corrosion (= 0,001 mm/an) a été obtenu dans le bain sulfaté avec alumine pour $I = 140 \text{ mA}$ alors que pour le bain chloruré avec alumine ce taux de corrosion a été obtenu pour $I = 23 \text{ mA}$.

Par comparaison avec les résultats contenus dans [36, 37], on a pu obtenir dans ce travail des revêtements plus résistants à la corrosion, puisqu'on a pu atteindre des taux de corrosion de l'ordre de 0,002-0,001 mm/an alors que les taux minimaux obtenus dans [36] ont été de 0,005-0,006 mm/an et dans [37] les taux de corrosion obtenus par polarisation sont assez élevés et peuvent même atteindre pour certaines conditions 0,645-0,705 mm/an.

On a pu donc dans ce travail compléter les résultats de polarisation obtenus dans [36], qui ont permis de trouver les bonnes concentrations d'alumine, en déterminant les courants d'électrodéposition les plus appropriés pour rendre les revêtements encore plus résistants à la corrosion.

Pour ce qui est du bain le plus approprié, dans [36], deux comportements en fonction de la concentration d'alumine ont été observés, un premier pour lequel le bain sulfaté est le plus approprié et l'inverse pour les concentrations les plus élevées, quant aux valeurs minimales du taux de corrosion, quoiqu'elles sont très proches, la plus petite a été obtenue (= 0.005 mm/an) dans le bain sulfaté. Dans [37], ils ont constaté, par des tests d'immersion, que le bain chloruré permet d'obtenir des revêtements plus résistants à la corrosion.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail une étude expérimentale des revêtements composites nickel-alumine a été menée. Pour cela, l'influence des différentes conditions expérimentales a été considérée, telles que l'intensité du courant électrique, la nature du bain électrolytique (sulfaté ou chloruré) et la présence ou non d'alumine dans les bains.

Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des pièces cylindriques en acier, ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles la diffraction par rayons X, les microscopies optique et celle à force atomique, la mesure de micro-duretés.

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.

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, de type CFC, ne varie pas avec la nature des bains et l'incorporation ou non d'alumine.
- La morphologie des revêtements de type "chou-fleur" a été obtenue ainsi que la rugosité du revêtement.
- Les pièces revêtues dans le bain chloruré sont de meilleure qualité des points de vue épaisseur et microdureté.
- L'incorporation de l'alumine dans les bains permet de faire croître l'épaisseur et la dureté des revêtements.
- L'accroissement du courant électrique permet de faire croître les épaisseurs des revêtements ainsi que leurs duretés.
- Les courants d'électrodéposition les plus appropriés, qui permettent d'avoir des revêtements plus résistants à la corrosion, ont été également déterminés et ce en fonction de la nature du bain et en présence ou non d'alumine.

Références bibliographiques.

Références Bibliographiques:

- [1] N. Le Bozec, *Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle*, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale (2000).
- [2] J. Barralis et G. Maeder, *Précis de métallurgie : élaboration, structures-propriétés et normalisation*, 5^e édition, Nathan (1990).
- [3] A. Dupont et A. Castell, *Technologie professionnelle générale*, édition Desgorges (1978).
- [4] I. Garcia, J. Fransaer, J. P. Celis, *Surf. Coat. Technol.*, **148** (2001) 171.
- [5] V. Medeliene, *Surf. Coat. Technol.*, **154** (2002) 104.
- [6] R. S. Sajfullin, *Physical Chemistry of Inorganic Polymeric and Composite Materials*, Ellis Horwood Ltd., London, (1992).
- [7] A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Takadom, P. Bercot, *Surf. Coat. Technol.* **137** (2001) 92.
- [8] L. Orlovskaja, N. Perienne, M. Kurtinaitiene, G. Bikulcius, *Surf. Coat. Technol.* **105** (1998) 8.
- [9] L. Orlovskaja, N. Periene, M. Kurtinaitiene, S. Surviliene, *Surf. Coat. Technol.* **111** (1999) 234.
- [10] K. H. Hou, M. D. Ger, L. M. Wang, S. T. Ke, *Wear* **253** (2002) 994.
- [11] I. Garcia, A. Conde, G. Langelaan, J. Fransaer, J. P. Celis, *Corros. Sci.* **45** (2003) 1173.
- [12] L. Benea, P.L. Bonora, A. Borello, S. Martelli, *Wear* **249** (2002) 995.
- [13] Y.S. Huang, X.T. Zeng, I. Annergren, F.M. Liu, *Surf. Coat. Technol.* **167** (2003) 207.
- [14] Q. Zhao, Y. Liu, H. Muller-Steinhagen, G. Liu. *Surf. Coat. Technol.* **155** (2002) 279.
- [15] E. Pena-Munoz, P. Bercot, A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Pagetti, *Surf. Coat. Technol.* **107** (1998) 85.
- [16] P. Bercot, E. Pena-Munoz, J. Pagetti, *Surf. Coat. Technol.* **157** (2002) 282.
- [17] W.X. Chen, J.P. Tu, H.Y Gan, Z.D. Xu, Q.G. Wang, J.Y. Lee, Z.L. Liu, X.b. Zhang, *Surf. Coat. Technol.* **160** (2002) 68.
- [18] X. H. Chen, F. Q. Cheng, S.L. Li, L.P. Zhou, D.Y. Li, *Surf. Coat. Technol.*, **155** (2002) 274.

Références bibliographiques.

- [19] S. Steinhauser, B. Wielage, *Surf. Eng.*, **13(4)** (1997) 289.
- [20] I. Shao, P. M. Vereecken, C. L. Chien, P.C. Searson, R.C. Cammarata, *J. Mater. Res.* **17(6)** (2002) 1412.
- [21] I. Shao, P.M. Vereecken, R.C. Cammarata, P.C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* **149(11)** (2002) 610.
- [22] A. B. Vidrine, E. J. Podlaha, *J. Appl. Electrochem.* **31(4)** (2001) 461.
- [23] S.L. Kuo, Y.C. Chen, M.D. Ger, W.H. Hwu, *Mater. Chem. Phys.* **86** (2004) 5.
- [24] J. Steinbach, H. Ferkel, *Scripta Mater.* **44** (2001) 1813.
- [25] F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, S. Steinhauser, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3063.
- [26] J. Bielinski, W. Gluszewski, W. Stokarski, J. Przyluski, *Galvanotechnik* **86(1)** (1995) 81.
- [27] B. F. Levin, J. N. Dupont, A. R. Marder, *Wear* **238** (2000) 160.
- [28] N. K. Shrestha, K. Sakurada, M. Masuko, T. Saji, *Surf. Coat. Technol.*, **140** (2001) 175.
- [29] N. Periene, A. Cesuniene, L. Taicas, *Plat. Surf. Finish.* **80** (1993) 73.
- [30] B. Szczgiel, M. Kolodziej, *Electrochimica Acta*, **50** (2005) 4188.
- [31] M. E. Bahrololoom, R. Sani, *Surf. Coat. Technol.*, **192** (2005) 154.
- [32] Y. S. Dong, P. H. Lin, H. X. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2006) 3633.
- [33] L. Lacourcelle, *Nickelage chimique, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques*, (1995).
- [34] R. Lehoucq, R. Mochkovitch, *L'épopée du nickel, pour la science*, N° **264** (1999).
- [35] P. Voisin, *Métallurgie extractive de l'aluminium*, Technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques.
- [36] N. Bouzeghaia, *Caractérisation des dépôts composites nickel-alumine sur des aciers de construction par des tests de corrosion et des examens micrographiques*, *Mémoire de Magistère, Université de Batna* (2002).
- [37] H. S. Karayianni, G. Batis, P. Vassiliou, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **46(1)** (1999) 29.

Références bibliographiques.

[38] Manuel de VoltaMaster 1-Version 3.04 (RADIOMETER, Copenhagen).

Résumé:

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale des revêtements composites nickel-alumine. Ces revêtements ont été réalisés par électrodéposition sur des pièces cylindriques en acier. L'influence des différentes conditions expérimentales a été considérée en faisant varier l'intensité du courant électrique ainsi que le bain électrolytique (sulfaté ou chloruré) et ceci en présence ou non d'alumine. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pour étudier ces revêtements, à savoir la diffraction par rayons X, les microscopies optique et celle à force atomique, la mesure de micro-duretés. Par la suite ces revêtements ont été soumis à un milieu agressif composé d'une solution de NaCl pour étudier leurs résistances à la corrosion. Pour cela, la cinétique de corrosion a été déterminée par la méthode de polarisation et ce pour tous les revêtements réalisés. Grâce à cette étude, entre autres résultats, on a pu obtenir la morphologie des revêtements ainsi que leurs structures cristallographiques. Les courants d'électrodéposition les plus appropriés qui permettent d'avoir des revêtements plus résistants à la corrosion ont été également déterminés. On a constaté que l'addition de l'alumine dans les bains électrolytiques permet également d'améliorer la qualité des revêtements. Quant à l'influence de la variation du courant électrique, son accroissement permet de faire croître les épaisseurs des revêtements ainsi que leurs duretés.

في هذا العمل قمنا باجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليفات المعدنية المركبة نيكل-اوكسيد الالومنيوم. هذه التغليفات تم الحصول عليها باستعمال طريقة كهروكيميائية على قطع اسطوانية مصنوعة من الفولاذ. اخذت بعين الاعتبار في هذه الدراسة عدة متغيرات مثل شدة التيار الكهربائي و نوع الحمام المستعمل (كلورات النيكل و سولفات النيكل) وهذا في وجود او غياب اوكسيد الالومنيوم. 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 ايضا من معرفة شدة التيارات الكهربائية التي تسمح باعطاء تغليفات اكثر مقاومة للصدأ. بينت الاختبارات ايضا ان اضافة اوكسيد الالومنيوم الى الحمام يؤدي الي تحسين نوعية الغلاف في حد ذاته. اما فيما يخص تأثير شدة التيار الكهربائي فالملاحظ ان الزيادة في قيمته تؤدي الى زيادة سمك التغليف و صلابته.

Abstract:

In this work, an experimental study of the nickel-alumina composite coatings has been carried out. The coatings have been electrodeposited on cylindrical parts made of steel. The influence of the various experimental conditions has been considered by varying the electrical current intensity and the electrolytic baths (sulphate and chloride). Various techniques of characterization have been used to study the coatings, namely the X ray diffraction, the optical and atomic force microscopies, the micro-hardness. Subsequently, the coatings have been submitted to a solution of NaCl in order to study their resistance to corrosion. For that purpose, the kinetics of corrosion has been determined using the polarization method. Thanks to this work, we have reached some interesting conclusions, such as the morphology as well as the structure of the coatings. The most appropriate electrical currents to obtain more resistant coatings have also been obtained. The alumina added in the bath allows improving the quality of the coatings. As for the influence of the electrical current, when it is increased, both the depth and the hardness of the coatings increase.