

PROPRIETES MECANQUES ET ANTICORROSIVES DES REVETEMENTS ELECTRODEPOSES A BASE DE NICKEL RENFORCES PAR DES NANOPARTICULES DE TiO₂

C. SIAD, S. LARDJANI, A. MEKKAOU

Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications
Université de Biskra, BP 145 RP, 07000 Biskra
chahnez71@yahoo.fr

RESUME

Le besoin d'améliorer les revêtements pour de meilleures propriétés, a permis le développement des dépôts électrolytiques composites, par l'incorporation de particules solides dans la structure du nickel, tels que l'oxyde de titane connu par sa dureté remarquable et sa stabilité chimique.

L'objet de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des dépôts composites nickel- oxyde de titane, sur un substrat en acier doux E34. Ces dépôts sont obtenus à partir de bains de watts d'électrodéposition sulfatés.

La caractérisation est faite par des méthodes conventionnelles telles que la diffraction des RX et la microscopie électronique à balayage MEB pour les caractérisations morphologiques et structurales. Les mesures mécaniques et les tests de corrosion dans une solution de 3,5 % NaCl viennent pour confirmer la faisabilité des couches déposées. Les techniques utilisées sont celles de masse la perdue et de la polarisation. Les résultats obtenus ont révélé une résistance à la corrosion élevée des dépôts composites.

MOTS-CLÉS : Corrosion, nickel, oxyde de Titane, électrodéposition.

ABSTRACT

The need for improved the coatings with better properties has developed the requirement for the use of composite electrodeposits, by embedding solid particles in the structure of nickel, such as titanium oxide (TiO₂) which is a hard compound, chemically stable and irreducible.

The objective of this work is the characterization of the composite deposits nickel titanium on mild steel substrate E 34. These deposits are obtained from watts bath of electrodeposition chlorinated.

The characterization has been carried out by XR diffraction and scanning electronic microscopy SEM for the structural and morphological characterization. Mechanical measurements and corrosion tests in a 3,5 % NaCl solution are used to confirm the riability of the deposited films. The techniques used are the weight loss and polarization. The results have revealed a higher corrosion resistance of the composite deposits.

KEYS WORDS: corrosion, nickel, titanium oxide, electrodeposition.

1 INTRODUCTION

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple : la pièce à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse pour jouer le rôle d'une cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques. L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique et cela, aussi bien en ce qui concerne sa structure que ses propriétés. Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont la dureté et la résistance à la corrosion.

2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

2.1 Préparation des dépôts

Les revêtements de Ni-TiO₂ sont déposés sur substrat plan d'un acier doux utilisé comme cathode. La surface

immergée dans le bain et exposée au dépôt est de 1 cm². Les substrats sont mécaniquement polis, dégraissés dans une solution alcaline et traités dans HCl (10 %). L'anode utilisée est le nickel pur (99,99 %). L'électrodéposition est réalisée à 50 °C dans une solution contenant : NiCl₂ - 6H₂O 0,1 mol/l ; NH₄Cl 0,4 mol/l ; NaCl 0,1 mol/l, et l'acide borique 0,3 mol/l. Le pH de cette solution est égal à 4. La densité de courant utilisée est de 4 A/dm². Le temps de dépôt est d'environ 30 min.

Les dépôts composites sont préparés par addition de TiO₂ dans l'électrolyte selon une gamme de 0 à 15 g/l et un pas de 5 g/l. On ajoute les nanoparticules et on laisse remuer pendant 48 h pour assurer une bonne dispersion. Le pH de la solution est contrôlé par addition des solutions aqueuse HCl ou NaOH.

2.2 Caractérisation des dépôts

2.2.1 Caractérisation structurale et morphologique

L'examen de la morphologie des dépôts électrodéposés, obtenus à partir du bain de chlorure de nickel pour une

densité de courant $J = 4 \text{ A/dm}^2$ pendant de 30 minutes, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 1. On observe que la morphologie des dépôts de nickel, obtenus en présence des différentes concentrations de nanoparticules de TiO_2 dans les bains de nickelage, change après l'incorporation des nanoparticules dans le dépôt [1]. La granulation des dépôts devient plus fine, grâce aux nanoparticules incorporées qui assurent plusieurs sites de nucléation et ralentissent le processus de croissance des cristaux.

Une diminution de la taille des grains de nickel est aussi observée avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 . Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, cette tendance de diminution peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du TiO_2 [2, 3].

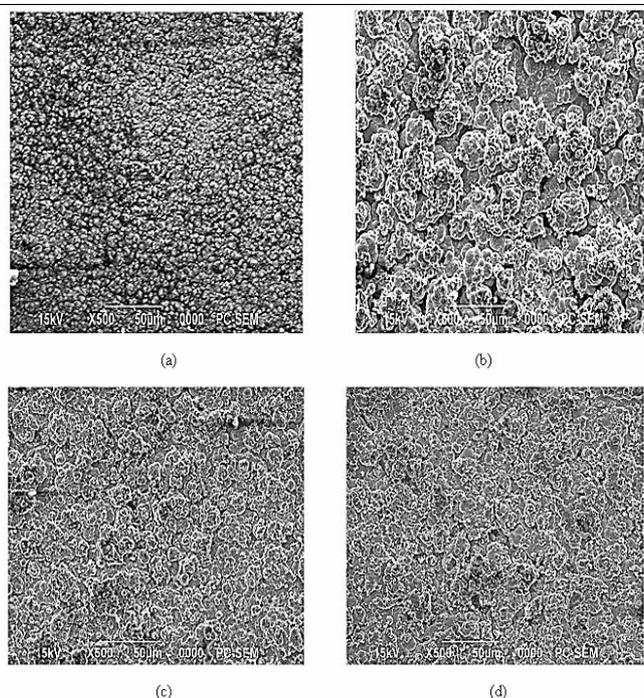


Figure 1: Morphologie d'un dépôt électrolytique de (a) Nickel pur, (b) Ni-5 g/l TiO_2 , (c) Ni-10 g/l TiO_2 , (d) Ni-15 g/l TiO_2

La Figure 2.a montre un spectre de DRX obtenu à partir d'un revêtement de nickel pur. Les orientations préférentielles des pics sont (111) et (200).

Les Figures (2.b), (2.c) et (2.d) représentent successivement les revêtements obtenus pour des concentrations de 5 g/l, 10 g/l et 15 g/l. En présence du TiO_2 dans le bain de nickelage, l'orientation préférentielle des cristaux de Ni change, le pic de diffraction (200) de Ni diminue, tandis que le pic (111) augmente en intensité par rapport au dépôt de Ni pur (fig. 2.a). On constate une diminution remarquable des intensités des pics avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 . Ceci est dû probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur [2, 4]. Les pics de TiO_2 sont difficilement détectables pour toutes les concentrations de TiO_2 .

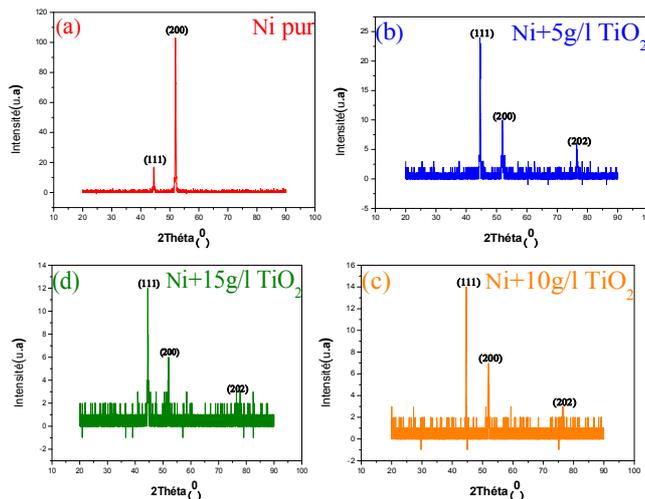


Figure 2 : Spectres de diffraction des rayons X des revêtements de nickel en fonction des différentes concentrations de TiO_2

2.2.2 Tests d'immersion

L'électrolyte est une solution de chlorure de sodium à 3,5 %, avec un pH proche de 6. Les échantillons ont été pesés avant immersion. La surface devant être immergée est délimitée par un vernis de bobinage, jouant le rôle d'un isolant.

2.2.3 Tests de polarisation électrochimique

L'intérêt des méthodes électrochimiques tient au fait qu'il est possible en quelques heures de réaliser ces essais, dont les principes sont basés sur la mesure des courants i en fonction de la variation de la tension appliquée à l'échantillon. La courbe de polarisation dans un milieu aqueux est la somme de deux réactions électrochimiques [5] :

- sur la courbe cathodique, celle de la réduction des ions ;
- sur la courbe anodique, celle de l'oxydation.

Pour la détermination de la courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (E_T) (à étudier) et l'électrode de référence (E_R) au calomel saturé. Ensuite, on mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode ou électrode auxiliaire (EA) qui est généralement une électrode de platine. Le potentiostat est relié à un ordinateur, à l'aide d'un logiciel (Voltalab 21). Les courbes $i=f(E)$ (courant en fonction du potentiel), sont tracées. Le milieu utilisé est une solution à 3.5 % NaCl.

3 RESULTATS ET INTERPRETATIONS

3.1 Résultats de la dureté

La figure 3 montre que, les revêtements préparés à partir du bain choisi possèdent une bonne dureté. L'addition de particules solides (TiO_2) dans la matrice de nickel augmente la microdureté. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement, et par conséquent les propriétés mécaniques des dépôts sont améliorées.

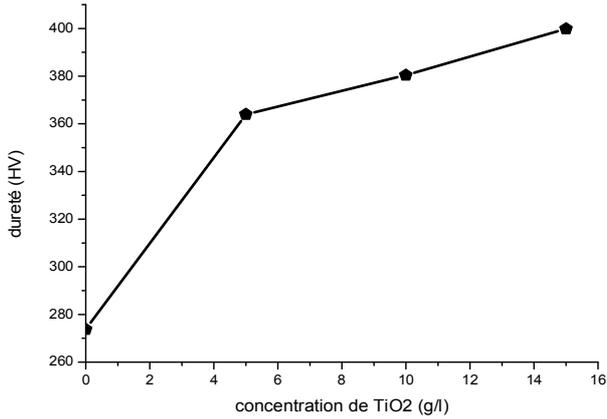


Figure 3: Variation de la microdureté des dépôts composites électrodéposés en fonction de la concentration de particules solides TiO₂

3.2 Résultats de la masse perdue

Suite aux observations à l'œil nu sur les échantillons, après immersion dans une solution à 3,5 % NaCl, et vue la nature du revêtement de nickel sur acier (revêtement cathodique), la forme de corrosion rencontrée dans ce cas est une corrosion par piqûres. Elle résulte en des attaques locales du film passif dues à la présence de pores sur les dépôts effectués. Ces pores constituent des micropiles, sur la surface du substrat, engendrées par la différence entre les potentiels de dissolution du fer (substrat) et du nickel (couche), tel que :

$$E_{Fe} < E_{Cu} < E_{Ni} \text{ dans un milieu NaCl [6] Où :}$$

E_{Ni} : potentiel de dissolution du nickel.

E_{Fe} : potentiel de dissolution du fer.

Les essais effectués sont illustrés sur la figure 4. Nous constatons une décroissance progressive du taux de corrosion en fonction de la concentration d'oxyde de titane ajoutée [7] et ce jusqu'à un maximum correspondant à une concentration de 15 g/l de TiO₂. Cette décroissance s'explique par la présence de particules d'oxyde de titane dans la matrice de nickel. Elle est de l'ordre de 82 %, par rapport au revêtement sans ajout d'oxyde de titane qui remplit les pores existants dans celle-ci et ce dans l'intervalle [0, 15] g/l.

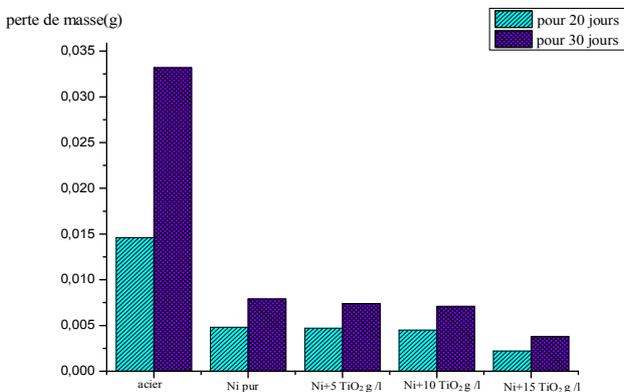


Figure 4: Taux de corrosion des éprouvettes revêtues en fonction de la concentration de TiO₂, (bains de nickel)

3.3 Résultats de la polarisation électrochimique

La figure 5 illustre la variation du courant et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de TiO₂. A partir de cette figure on peut remarquer une diminution de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ dans le bain électrolyte. Ce qui signifie une diminution de la vitesse de corrosion [8]. Les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}) sont moins négatives chaque fois qu'on augmente la concentration de TiO₂ Dans le bain. Soit une diminution de la réaction anodique. Ceci est dû à l'incorporation des particules de TiO₂ dans les pores de la couche de Nickel qui va réduire le phénomène de corrosion [9].

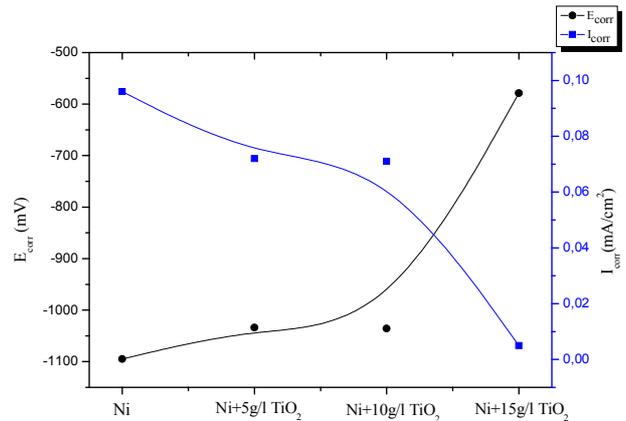


Figure 5: Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de TiO₂

La figure 6 présente la variation de la résistance de polarisation R_p en fonction de la concentration de TiO₂. On remarque bien une augmentation de la résistance de polarisation (R_p) avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ dans le bain qui est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et de la vitesse de corrosion. Une relation importante montre qu'il y'a une corrélation entre les variations des valeurs de résistance de polarisation R_p et la porosité débouchante des dépôts. Pour une grande résistance de polarisation, il résulte un meilleur revêtement avec une densité de défauts de moins et vice versa [6].

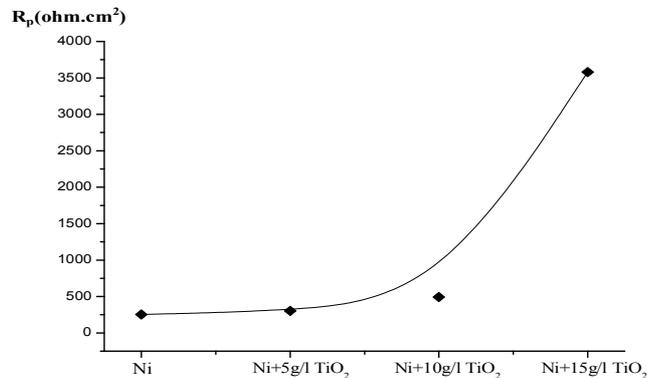


Figure 6: Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de TiO₂

4 CONCLUSION

Dans ce travail une étude expérimentale des revêtements composites nickel-dioxyde de titane a été menée. Pour cela, l'influence des concentrations de TiO_2 sur les propriétés structurales, mécaniques et anticorrosives a été étudiée. Les revêtements ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats d'acier préalablement traités.

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

- La diffraction de rayons X a montré que la structure est bien cristalline et elle est de type C.S. La cristallisation est parfaite et les pics sont très bien résolus. Le dépôt de nickel pur montre des orientations préférentielles des pics (111) et (200). Une diminution des intensités des pics avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 a été remarquée. Ceci est probablement dû à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur.
- La morphologie des dépôts, examinée par microscopie électronique à balayage, possède une structure métallique homogène et compacte. De plus, pour les revêtements codéposés, il apparaît qu'aux conditions d'élaboration choisies, un haut degré de codéposition est obtenu. Tout le substrat est recouvert de façon homogène par des particules solides (TiO_2) dispersées dans la matrice métallique.
- Les mesures de microdureté sur les différents revêtements électrodéposés, ont révélé une bonne dureté, qui augmente avec l'addition de particules solides dans la matrice métallique. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement, et qui a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques des dépôts.

- Les résultats obtenus après les tests de corrosion nous indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion grande dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Ni pur, étant confirmé l'effet bénéfique de l'incorporation du TiO_2 dans la matrice de Ni. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 15 g/l de TiO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Valsa, S. Varvara, A. Pop, C. Bulea, L.M. Muresan, *J. Of Applied electrochemistry*, 2010, 40 (8), p. 1519
- [2] M. A. A. Valsa, thèse de doctorat, Université Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie et Université de Franche-Comté, Besançon, France, 2011
- [3] C. M. Praveen Kumar, T. V. Venkatesha, *Phys. Scr.* 86 (2012) 015804, p.8
- [4] W. Shao, D. Nabb, N. Renevier, I. Sherrington, J. k. Luo, *International Conf. on Structural, nanocomposites, NANOSTRUC 2012*, Cranfield University, UK.
- [5] D. Landot, *Corrosion et traitements de surfaces des métaux*, Presses Polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993
- [6] T. Brokar, *These Bachelor of engineering in mechanical engineering*, Mumbai University, Maharashtra, India, 2007
- [7] L. A. Goodman, *RCA Rev.*, 35 (1974) 613
- [8] H. Ben Temam, *Thèse de doctorat*, Université de Biskra, 2007
- [9] J. Bockris, B. E. Conway, *Electrochemica Acta*, 3 (1961) p. 340