



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**



**Département Sciences de la matière**

N° de série :.....

## **Mémoire de fin d'études**

*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

**Filière : Physique**

**Spécialité : Physique des matériaux**

# **Résistance à la corrosion des revêtements composite Ni-P dans un milieu agressif**

Réalisé par : - BELGROUNE Ahlam  
- HADFI Nadjet

Dirigé par : M. Lekmine Farid

Membres de jury :

S.YAICH            Dr. Présidente  
L.AISSANI        MCB Examineur

Présenté le : 06/07/2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَمَا أُوتِيَ شَيْئًا مِنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

## REMERCIEMENT

*«La connaissance est la seule chose qui s'accroît lorsqu'on la partage»*

*Premièrement, je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.*

*La grand merci à mon encadreur Dr. LAKMINE Farid pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continu tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils et remarques.*

*Je remercie Dr S.YAJCH pour l'attention qu'il a manifesté à ce travail et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Je souhaite également remercier Mm LAJSSANI d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce modeste travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Dr. M. Naoun, du laboratoire de corrosion du département de Génie Mécanique à l'Université de Batna2*

*J'exprime bien entendu mes sincères remerciements aux membres du laboratoire de recherche physique à l'Université de Khenchela et Batna (Walid, Sana dans lequel j'ai réalisé mon travail.*

*Mes remerciements à mes parents et ma petite famille pour leurs aides et le soutien moral*

*Je remercie également tous les enseignants qui n'ont pas lésiné sur leurs efforts et leur temps pour m'aider durant ma formation de master.*

*Enfin Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à tous mes amis et collègues :*

*Khadidja, Alima,' Djaafar', Kheireddene, Sabrina, Kamilia... pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers leurs conseils et leur soutien moral*

*et à toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.*



# DEDICACES

A MES PARENTS

A TOUS CEUX ET TOUTES CELLES

QUI M'ONT ACCOMPAGNE ET SOUTENU

DURANT CETTE ANNEE D'ETUDE A MES

FRERES ET SOEURS

A TOUTE MA FAMILLE ET TOUS MES AMIS.

AHLAM

NADJET

# SOMMAIRE

---

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

*Liste des symboles et unités*

*Liste des abréviations*

*Introduction général* .....1

## PARTIE THEORIQUE

\*\*\*\*\* **Chapitre I** \*\*\*\*\*

\*\*\*\*\* **Généralité sur la corrosion** \*\*\*\*\*

**I.1/ Définition de la corrosion** .....3

**I.2/ Importance économique de la corrosion** .....5

**I.3/ Processus de corrosion** .....5

    I.3.1/ Processus chimique .....5

    I .3.2/ Processus biochimique .....6

    I .3.3/ Processus électrochimique.....6

**I .4/Les formes de corrosion** .....7

    I .4.1/Corrosion uniforme.....7

    I .4.2/Corrosion localisée.....8

        I .4.2.1/ Corrosion par piqure.....8

        I .4.2.2/La corrosion intergranulaire .....9

        I .4.2.3/Corrosion par crevasse.....9

        I .4.2.4/La corrosion galvanique (bimétallique) .....10

        I .4.2.5/Corrosion frottement (tribocorrosion) .....11

        I .4.2.6/La corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion .....11

        I .4.2.7/La corrosion érosion .....12

**I .5/Facteurs de corrosions** .....12

**I .6/Protection et lutte contre la corrosion** .....13

    I .6.1/Protection électrochimique .....13

        I.6.1.1/ Protection cathodique .....13

        I.6.1.2/ Protection anodique .....14

    I .6.2/Protection par inhibiteurs de corrosion .....14

    I.6.3/ Protection par isolation ou par recouvrement du matériau.....15

# SOMMAIRE

---

I.6.3.1/Conversion de la surface .....	15
I.6.3.2/ Protection par revêtements .....	15
I.6.3.2.1/Technique d'élaboration des revêtements métalliques .....	16
<b>***** Chapitre II *****</b>	
<b>***** Revêtement Ni-p et Méthodes de caractérisations *****</b>	
<b>II .1/Caractéristiques physico-chimique du nickel .....</b>	<b>18</b>
<b>II.2/Préparation de surface .....</b>	<b>19</b>
II.2.1/Dégraissage.....	19
II.2.2/Décapage .....	19
II.2.3/Polissage .....	20
II.2.4/Rinçage .....	21
<b>II .3/Mécanisme d'électrodéposition du nickel .....</b>	<b>21</b>
<b>II.4/ principe de nicklage chimique .....</b>	<b>21</b>
II.4.1/Les procédés par déplacement .....	21
II.4.2/ Procédés par contact.....	22
II.4.3 /Procédés par réaction chimique.....	22
<b>II.5/Nickelage chimique à partir de l'hypophosphite .....</b>	<b>22</b>
<b>II.6/ Les paramètres qui influence sur un dépôt électrolytique.....</b>	<b>22</b>
II.6.1/Effet de pH .....	22
II.6.2/Influence de la température .....	23
II.6.3/Effet de la concentration en phosphore du bain .....	23
II.6.4/la densité de courant .....	23
II.6.5/agitation de l'électrolyse .....	23
II.6.6/métal de base .....	24
<b>II.7/Caractéristiques des dépôts .....</b>	<b>24</b>
II.7.1/Epaisseur .....	24
II.7.2/Dureté .....	24
II.7.3/Adhérence .....	24
II.7.4/résistance aux frottements .....	24
II.7.5/Aspect .....	24
II.7.6/Résistance à la corrosion .....	25
<b>II.8/Les techniques de caracterisations.....</b>	<b>25</b>
II.8.1/Techniques d'analyse de surface.....	25
II.8.1.1/Microscopie Electronique à Balayage(MEB) .....	25

# SOMMAIRE

II.8.1.2/ La microscopie optique .....	26
II.8.1.3/Diffraction des rayons X (DRX) .....	26
II.8.2/Techniques d'évaluation de la corrosion .....	27
II.8.2.1/Test d'immersion (La méthode de la masse perdue).....	27
II.8.2.2/ Techniques électrochimiques.....	28
A/Les méthodes stationnaires.....	28
A.1/droites de Tafel .....	30
A.2/la résistance de polarisation.....	31
B/ Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique ..32	

## PARTIE PRATIQUE

### \*\*\*\*\* Chapitre III \*\*\*\*\*

### \*\*\*\*\* Etude expérimentales, Résultats et Discussion \*\*\*\*\*

#### Etude expérimentales :

<b>III.1/ L'acier utilisé.....</b>	<b>33</b>
<b>III.2/Préparation de la surface de l'acier.....</b>	<b>33</b>
III.2.1/ Dégraissage .....	33
III.2.2/ Décapage .....	34
III.2.3/Polissage.....	34
III.2.4/ Rinçage .....	35
<b>III.3/L'électrodéposition Ni-P :.....</b>	<b>35</b>
III.3.1/Matériels utilisés .....	36
III.3.2/Préparation de solution (Bain électrolytique) .....	37
<b>III.4/ Méthodes d'évaluation de la corrosion de l'acier (la polarisation) .....</b>	<b>37</b>
III.4.1/ Dispositif expérimental.....	37
III.4.2/Inhibiteur utilisé.....	38
III.4.3 /Milieux expérimentaux .....	39
III.4.3.1/solution saline (3.5%NaCl) .....	39
III.4.3.2/solution saline (3.5%NaCl) + inhibiteur.....	39
III.4.3.3/ Solution acide (1M HCl).....	40
III.4.3.4/ Solution acide (1M HCl) + inhibiteur .....	41

#### Résultats et Discussion :

1/Epaisseur des dépôts .....	42
2/ Milieu de 3.5%NaCl .....	43

## SOMMAIRE

---

2.1/Comportement électrochimique de l'acier X52 dans un milieu 3.5%NaCl contenant différentes concentrations de DMDTT .....	43
2.2/ Comportement électrochimique des dépôts Ni-P dans un milieu 3.5% NaCl .....	46
3/ Milieu de 1M HCL.....	48
3.1/ Comportement électrochimique de l'acier X52 dans un milieu 1M HCL contenant des différentes concentrations de DMDTT .....	48
3.2/ Comportement électrochimique des dépôts dans un milieu 1M HCl.....	51
<b>Conclusion général</b> .....	54
<b>Références bibliographiques</b> .....	55

## LISTE DES FIGURES

<b>Fig(I.1):</b> Des exemples de l'effet de la corrosion sur le coût de certains produits.....	5
<b>Fig(I.2):</b> Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.....	6
<b>Fig (I.3) :</b> Corrosion électrochimique.....	7
<b>Fig(I.4):</b> Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés .....	8
<b>Fig(I.5):</b> Corrosion par piqûre de l'aluminium.....	8
<b>Fig(I.6) :</b> Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.....	9
<b>Fig(I.7) :</b> Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.....	10
<b>Fig(I.8):</b> Echelle galvanique.....	10
<b>Fig(I.9):</b> Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents robinet en cuivre et conduit en acier galvanisé .....	11
<b>Fig(I.10) :</b> La tribocorrosion .....	11
<b>Fig(I.11) :</b> La corrosion sous contrainte.....	12
<b>Fig(I.12) :</b> Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.....	12
<b>Fig(II.1):</b> Vue schématique du Microscope Electronique à Balayage.....	25
<b>Fig(II.2) :</b> Microscope optique métallographique.....	26
<b>Fig(II.3) :</b> Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	27
<b>Fig(II.4):</b> diffractomètre du type BRUKER-AXS type D.....	27
<b>Fig(II.5) :</b> Schéma du dispositif expérimental de la masse perdue.....	28
<b>Fig(II.6):</b> Schéma de principe pour une chaîne électrochimique.....	29
<b>Fig(II.7) :</b> Evolution des densités du courant en fonction du potentiel à l'échelle linéaire ...	30
<b>Fig(II.8) :</b> détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	30
<b>Fig(II.9):</b> Courbe de la résistance de polarisation.....	31
<b>Fig(II.10):</b> Principe générale de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	32
<b>Fig(II.11):</b> Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique.....	32
<b>Fig(III.1):</b> Polisseuse (FORCIPOL 1M).....	34
<b>Fig(III.2):</b> l'acier après le polissage.....	34
<b>Fig(III.3):</b> Rinçage des échantillons par l'eau distillé.....	35
<b>Fig(III.4):</b> Schéma du dispositif expérimental de l'électrodéposition.....	36
<b>Fig(III.5):</b> Dispositif expérimental de l'électrodéposition Ni-P.....	36
<b>Fig(III.6):</b> Agitation de solution .....	37
<b>Fig(III.7) :</b> Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation. ET: électrode de travail,ER:	

électrode de référence, CE: contre électrode, C : cellule électrochimique, P :potentiostat.....	38
<b>Fig(III.8):</b> (a) : électrode de référence au calomel saturé(ER), ( b): électrode de travail(ET) et (c): contre électrode (CE).....	38
<b>Fig(III.9):</b> Dissolution de l'inhibiteur par le DMF.....	39
<b>Fig(III.10):</b> Préparation de l'électrolyte (3.5%NaCl).....	39
<b>Fig(III.11) :</b> Masse de NaCl préparé.....	40
<b>Fig(III.12):</b> Solution de NaCl + inhibiteur.....	40
<b>Fig(III.13):</b> Courbe de l'épaisseur en fonction le courant.....	43
<b>Fig(III.14):</b> Courbes de polarisation de l'acier X52 dans 3.5% NaCl échelle linéaire $I=f(E)$ , (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel.....	44
<b>Fig(III.15):</b> Courbes de polarisation de l'acier 3.5%NaCl avec différentes concentration de DMDTT.....	45
<b>Fig(III.16):</b> Courbes de polarisation de l'acier en 3.5%NaCl avec différentes dépôts.....	47
<b>Fig(III.17) :</b> Courbes de polarisation de l'acier X52 dans 1M HCl ; échelle linéaire $I=f(E)$ , (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel.....	48
<b>Fig (III.18):</b> Courbes de polarisation de l'acier 1M HCl avec différentes concentration de DMDTT.....	50
<b>Fig(III.19):</b> Courbes de polarisation de l'acier dans 1M HCl avec différentes dépôts.....	51
<b>Fig (III.20) :</b> Courbes de polarisation pour NiP(0.10A) et inhibiteur( $10 \cdot 10^{-5}$ mol/l) dans 3.5%NaCl.....	53
<b>Fig (III.21):</b> Courbes de polarisation pour NiP(0.10A) et inhibiteur( $8 \cdot 10^{-5}$ mol/l) dans 1M HCl.....	53

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tab(II.1)</b> : Propriétés physico-chimiques du Nickel.....	18
<b>Tableau(III.1)</b> : Composition chimique d'acier au carbone X52.....	33
<b>Tab(III.2)</b> : Les compositions de Bain électrolytique.....	37
<b>Tab( III.3)</b> :les compositions de Bain (3.5%NaCl +inhibiteur) .....	40
<b>Tab( III.4)</b> :les compositions de Bain (HCl+inhibiteur).....	41
<b>Tab(III.5)</b> : Les épaisseurs des revêtements NiP.....	42
<b>Tab(III.6)</b> : Paramètres électrochimiques de l'acierX52 dans NaCl 3.5%.....	45
<b>Tab (III.7)</b> : Paramètres électrochimique de l'acier X52 dans 3.5%NaCl avec différentes concentrations de DMDTT.....	46
<b>Tab(III.8)</b> : Paramètres électrochimiques de la corrosion des dépôts à différentes densités de courants dans 3.5%NaCl.....	47
<b>Tab(III.9)</b> : Paramètres électrochimiques de l'acierX52 dans HCl 3.5%.....	49
<b>Tab(III.10)</b> : Paramètres de corrosion obtenus à partir de mesures électrochimiques en 1M HCL contenant une différente concentration de (DMDTT).....	51
<b>Tab(III.11)</b> : Paramètres électrochimiques de la corrosion des dépôts à différentes densités de courants dans 1M HCl.....	52

## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS

Symbole	Signification	Unité
$I_a$	Intensité de courant anodique.	A
$I_c$	Intensité de courant cathodique.	A
$P_{\%}$	Efficacité de l'inhibiteur.	–
$I$	Densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur.	$\mu\text{m}/\text{an}$
$I_{\text{inhi}}$	Densité de courant de corrosion en presence d'inhibiteur.	$\mu\text{m} / \text{an}$
$d$	Distance séparant les plans.	Å
$\Theta$	Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau.	deg
$n$	Ordre de la réfraction.	–
$\lambda$	Longueur d'onde du faisceau de rayons X.	Å
$\epsilon_{\text{corr}}$	Taux de corrosion.	$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{j}$
$m_1$	Masse initiale de l'échantillon avant l'immersion.	mg
$m_2$	Masse finale de l'échantillon après l'immersion.	mg
$S$	Surface de l'échantillon immergé dans le milieu corrosif.	$\text{cm}^2$
$t$	Temps d'immersion.	j
$n$	Nombre d'électrons échangés globalement dans la solution.	–
$F$	Constante de Faraday.	96500 C/mole
$E$	Potentiel appliqué à l'électrode.	mV
$b_a, b_c$	Pentes de Tafel anodique et cathodique	–
$i_{\text{corr}}$	Densité de courant de corrosion.	$\text{A}/\text{cm}^2$
$Z$	Impédance électrique.	$\Omega/\text{cm}^2$
$V_{\text{corr}}$	Vitesse de corrosion.	$\text{mm}/\text{an}$
$E_{\text{corr}}$	Potentiel de corrosion.	mV
$M$	Masse molaire du métal.	$\text{g}/\text{mol}$
$\rho$	Masse volumique du métal.	$\text{g}/\text{cm}^3$
$t$	Durée de l'immersion du métal dans la solution.	s
$n$	Nombre d'électrons échangés globalement dans la solution.	–
$R_p$	Résistance de polarisation.	$\Omega$
$f$	Fréquence.	Hertz
$\Delta$	Différence.	–
$hkl$	Indices de Miller.	–
$J$	Densité de courant.	$\text{A}/\text{dm}^2$

I	Intensité de courant.	A
S	Surface de l'échantillon.	dm <sup>2</sup>
r	Rayon de cylindre.	dm
h	Hauteur de cylindre.	dm
e <sub>th</sub>	Epaisseur théorique du dépôt	mm
e	Epaisseur réelle du dépôt	mm
η	Rendement du bain de Nickel	
Δm	Masse de dépôt	g
Z	Nombre des électrons.	-
A	Masse atomique.	-

### **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

Abréviation	Signification
PH	Potentiel d'Hydrogène
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
ECS	Electrode au Calomel Saturée.
DMF	Di-Methyl-Formamide
ET	Electrode de Travail
ER	Electrode de Référence



*Introduction*

*Générale*



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

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 la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue [1]. Alors que 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 la corrosion, ce qui représente l'équivalent de 2% du produit brut mondial [2].

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.

Les problèmes résultant de la corrosion ont mené au développement de diverses méthodes de contrôle qui incluent l'introduction d'inhibiteurs de corrosion qui s'est avérée être une méthode pratique et économique.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et former une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs.

Dans l'industrie pétrolière, les inhibiteurs organiques à base d'amine sont les plus employés en raison de leur efficacité et leur disponibilité.

Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface acier-solution se produit. Le mécanisme d'inhibition est accompagné d'un changement de la différence de potentiel entre l'acier et la solution dû à une distribution non uniforme des charges électriques à l'interface métal - solution.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Le but de ce travail étant de trouver les conditions optimales qui permettent d'obtenir des meilleurs revêtements et efficacités d'inhibiteur qui sont les plus efficaces contre les phénomènes de corrosion lorsqu'ils sont soumis à un environnement agressif. Pour cela on utilise la technique de la polarisation comme une méthode de caractérisation et évaluation de corrosion.

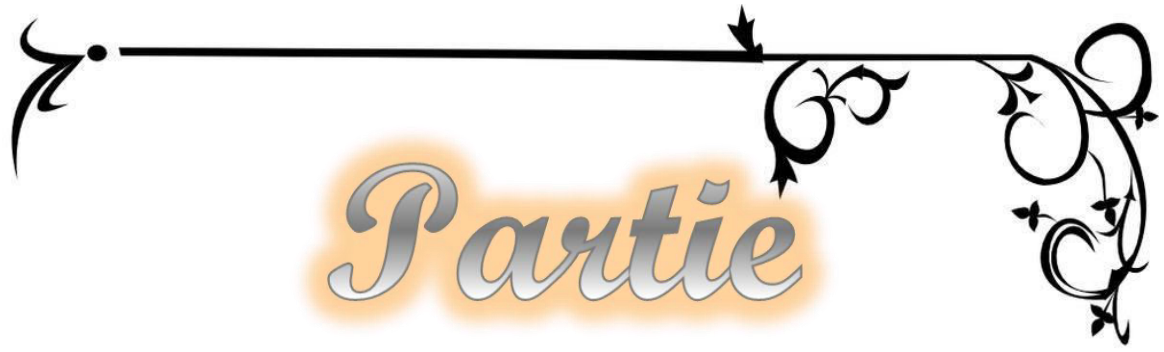
Le travail que nous présentons dans ce mémoire est divisé en trois chapitres et une conclusion générale :

Dans le premier chapitre, des généralités sur la corrosion et les moyens de protection sont exposés, 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 du dépôt (MEB,DRX...)et aussi les techniques d'évaluation de corrosion(perte de masse, polarisation....)

Dans le dernier chapitre, concerné l'étude expérimental et présente l'ensemble des résultats obtenus accompagnés de leurs interprétations.

Enfin. Les principaux résultats de ce travail et des perspectives seront présentés dans la conclusion générale.



*Partie*



*Thiorique*

# CHAPITRE



Dans ce chapitre nous nous décrétons les principes de base de la corrosion qui sont normalement valables pour tous les métaux. Une première partie explique la thermodynamique des réactions de corrosion. Mais, l'aspect thermodynamique seul ne permet pas d'interpréter les faits expérimentaux. Il y a d'autres phénomènes qui interviennent comme la cinétique électrochimique qui est l'étude de la vitesse des réactions électrochimiques. Une réaction électrochimique, est une réaction d'oxydo-réduction qui a lieu à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Deux processus complémentaires interviennent comme le transfert de charge entre l'électrode, l'électrolyte et le transfert de matière des espèces redox de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Ce transport de matière peut avoir lieu par diffusion, convection et migration. La deuxième partie explique la cinétique des réactions de corrosion qui détermine le taux de cette dernière.

Nous devons à présent définir les moyens préventifs et curatifs pour protéger les structures métalliques. Nous fournirons donc dans ce chapitre quelques bonnes méthodes que l'on pourra, observer afin de protéger les ouvrages métalliques en contact avec un milieu agressif, ou dont l'assemblage pourrait éventuellement être cause de dégradation des métaux.

### **I.1/ Définition de la corrosion :**

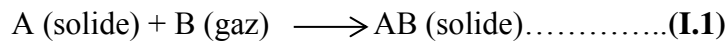
Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant.[4] ,les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), tels la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton) , fissuration d'un laiton en présence d'ammoniac....

- Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais.
- En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation selon le milieu :

**I.1.1/ la corrosion sèche :** la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux [5,6], il s'agit ici d'une corrosion des métaux par le dioxygène gazeux

Deux cas sont possibles:

- la couche d'oxyde forme une pellicule protectrice sur le métal, qui ne subit plus d'oxydation ultérieure (cas de l'aluminium, du nickel, du chrome, ...).
- la couche d'oxyde est poreuse, et n'empêche pas l'oxydation en profondeur du métal (cas du fer, ...), la réaction qui se produit est de la forme : [7]



**I.1.2/ Corrosion humide :** on parle de corrosion humide quand les agents oxydants sont en solution (aqueuse en pratique). La corrosion humide fonctionne comme une pile qui constitue alors un phénomène électrochimique.

Elle diffère de la corrosion sèche par le fait que le milieu corrosif participe au déplacement d'ions de la solution vers le métal. Les principaux oxydants sont :

- Les protons solvates.
- L'oxygène dissous.
- On trouve aussi les cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ), les anions ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) et les gaz dissous ( $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) ... [8].

Les participants à la corrosion d'un métal appartiennent à 3 phases :

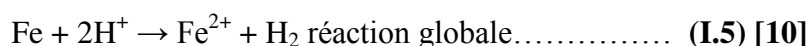
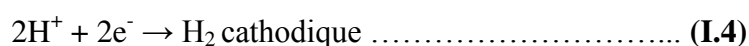
- a- la phase métallique, solide, où se déplacent les électrons.
- b- la phase aqueuse, où se déplacent les ions.
- c- la phase gazeuse, qui contient l'oxydant [7].

**I.1.3/ Réaction de corrosion :**

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique:



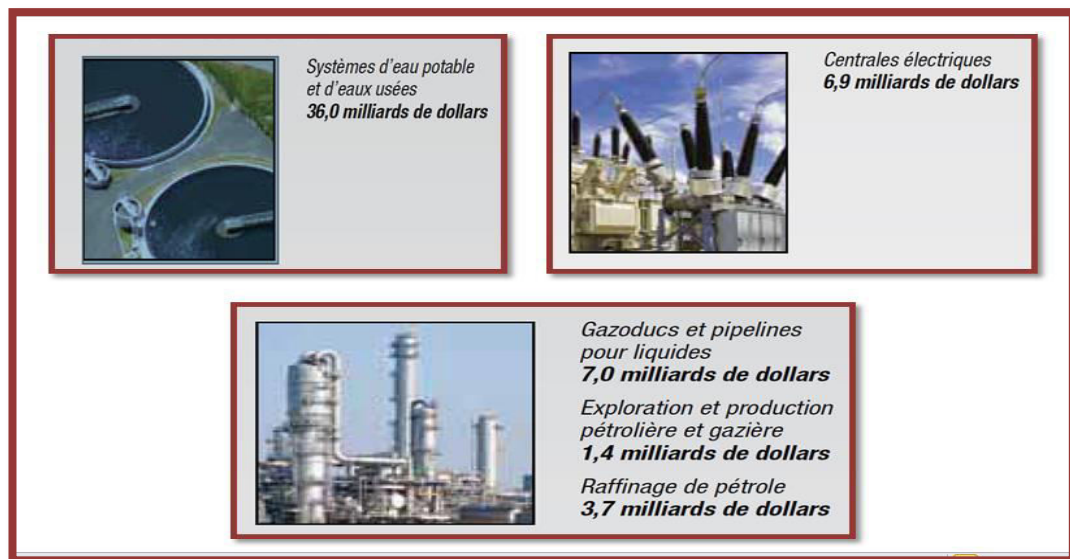
**I.2/ Importance économique de la corrosion :**

L'importance économique est énorme également: on considère que chaque année, la corrosion humide provoque la destruction de 150 millions de tonnes de fer ou d'acier,

soit environ le cinquième de la production mondiale, Les effets directs ou indirects de la corrosion sont résumés ci-après :

- augmentation des coefficients de sécurité.
- contamination du produit par les produits de corrosion,
- coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique).
- coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.

Exemple :



**Fig. (I.1): Des exemples de l'effet de la corrosion sur le coût de certains produits**

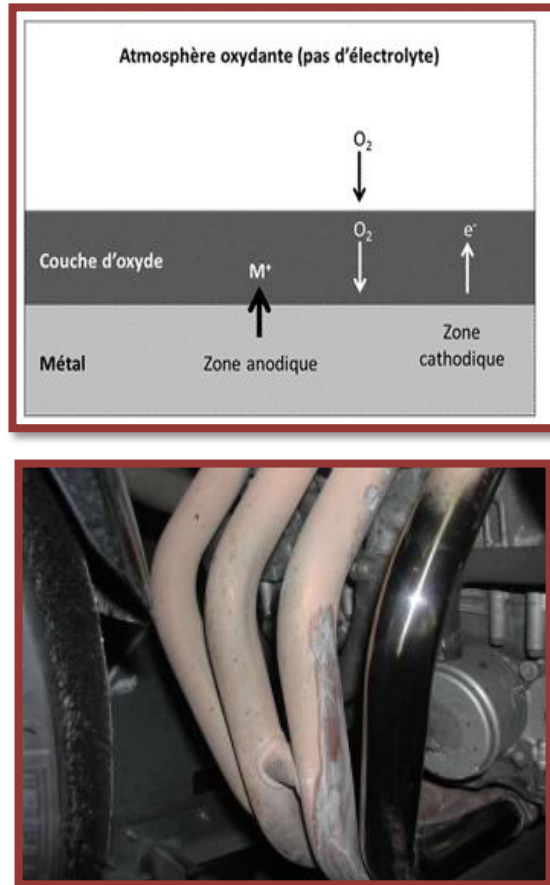
**Alors La prévision des phénomènes de corrosion et la protection des métaux corrodables est donc un objectif industriel prioritaire [11].**

### **I.3/ Processus de corrosion :**

Les phénomènes de la corrosion sont régis par des réactions hétérogènes ayant lieu à la surface de séparation métal-milieu ambiant. D'après leurs caractères physicochimiques, les processus de corrosion peuvent être chimiques, biochimiques ou électrochimique [12].

#### **I.3.1/ Processus chimique :**

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux (c'est le cas de l'oxygène qui a été le plus étudié), apparaît un phénomène de la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [13].



**Fig. (I.2) : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement[4].**

**I .3.2/ Processus biochimique :**

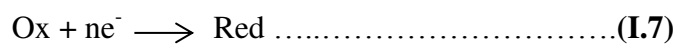
Il est généralement spécifique les matériaux entrés tels que les canalisations. Il se résume dans l'attaque de telles structures par certains types de bactéries. Ces dernières utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour leurs transformations métaboliques où secrètent des produits chimiques, de nature agressive et qui attaquent les zones du voisinage [14].

**I .3.3/ Processus électrochimique:**

La corrosion électrochimique fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :



Et la réaction cathodique ou réaction de réduction :



Ces réactions d'oxydoréduction engendrent un courant anodique d'intensité  $I_a$  correspondant à l'oxydation du métal et un courant cathodique, d'intensité  $I_c$  correspondant à la réduction de l'espèce en solution. à l'équilibre, ces deux intensités de courant sont égales en valeur absolue

( $I_a = I_c$ ), il s'agit de la corrosion naturelle [5].

Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique.

Comme toutes les piles, les piles de corrosion se composent d'une partie anodique (potentiel le plus bas ou pôle négatif) et d'une partie cathodique (potentiel le plus haut ou pôle positif) connectées entre elles et en contact avec un électrolyte.

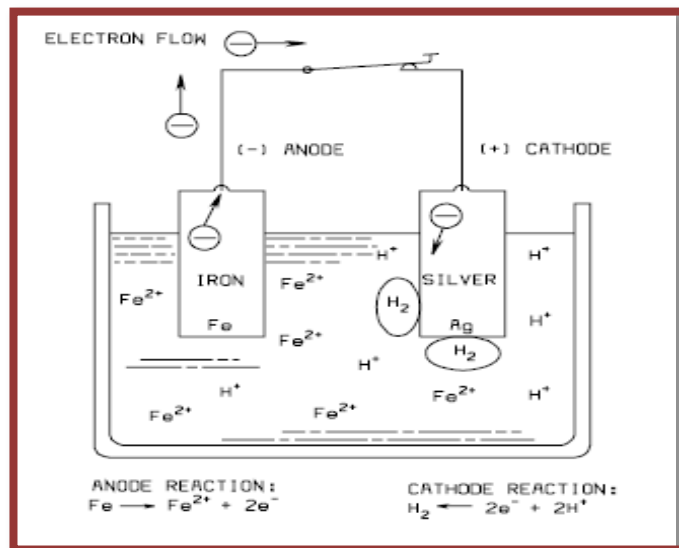


Fig. (I.3) : Corrosion électrochimique [5]

#### I .4/Les formes de corrosion :

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion :

##### I.4.1/Corrosion uniforme:

Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée, appelée aussi corrosion généralisée. Elle survient dans le cas d'un environnement homogène (la température, de pression ou de concentration sont ont les mêmes valeurs sur le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).



**Fig. (I.4): Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.**

Exemples de corrosion généralisée :

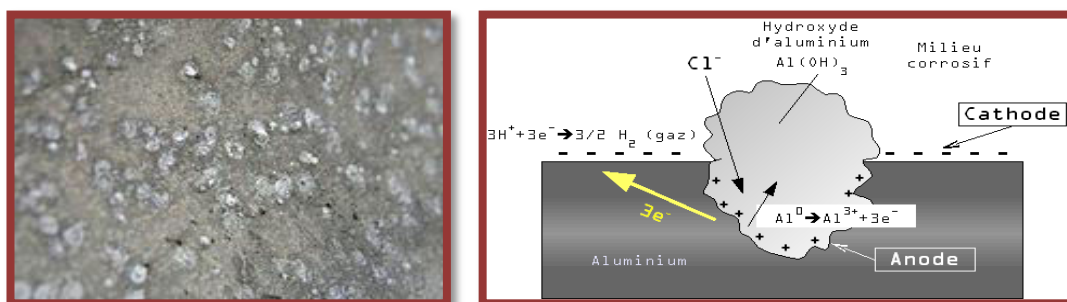
- acier au carbone immergé dans une solution d'acide sulfurique diluée
- acier au carbone en présence d'air humide
- acier au carbone en présence d'eau de mer [15].

**I.4.2/Corrosion localisée:**

Ce terme implique que certaines parties de la surface du métal se corrodent plus que d'autres grâce à l'hétérogénéité de la surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble [16].

**I .4.2.1/Corrosion par piqure:**

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif. Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse [4].



**Fig. (I.5) : Corrosion par piqûre de l'aluminium[4]**

#### I .4.2.2/La corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.)[17].

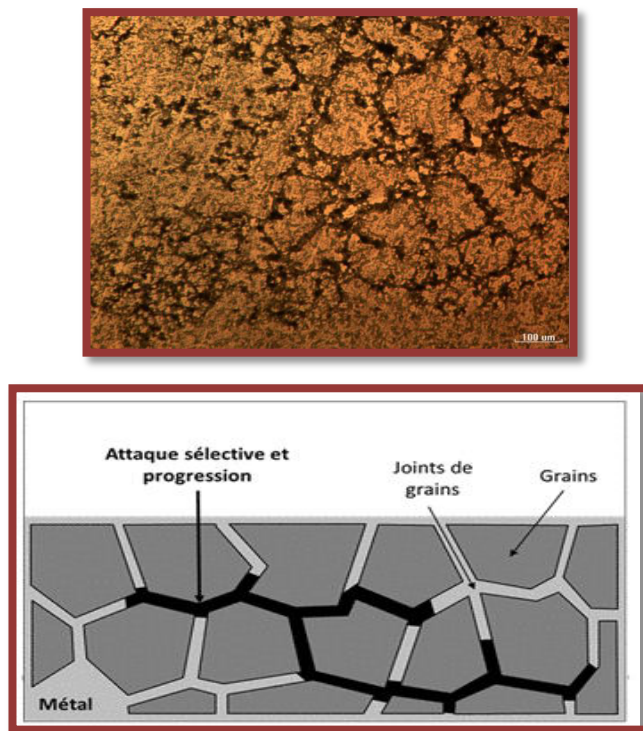
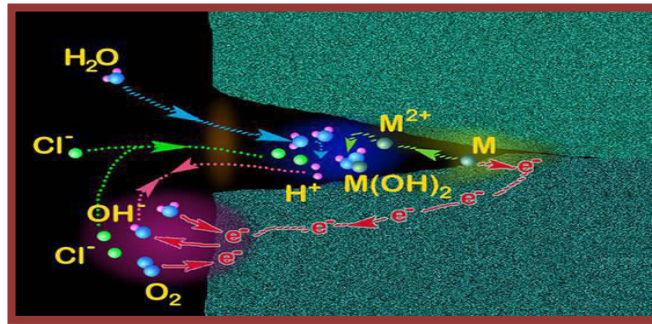


Fig. (I.6) : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique [4].

#### I .4.2.3/Corrosion par crevasse:

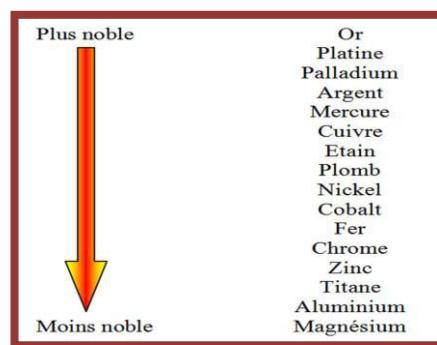
Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène [15]. La corrosion caverneuse la plus typique se produit sur les matériaux qui sont passifs préalablement, ou des matériaux qui peuvent facilement être passivés (acier inoxydable, aluminium, alliages d'acier non allié ou faiblement allié dans des milieux plus ou moins alcalins, etc.), lorsque ces matériaux sont exposés à des espèces agressives (par exemple les chlorures) qui peuvent conduire à une rupture locale de la couche d'oxyde de surface [18].



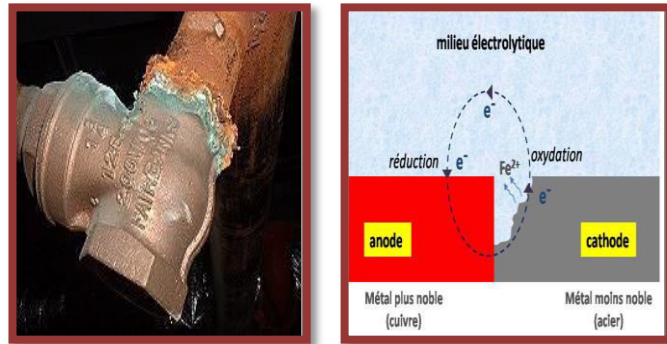
Fig(I.7) : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

**I .4.2.4/La corrosion galvanique (bimétallique) :**

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps [17].



Fig(I.8) : Echelle galvanique



**Figure (I.9) : Corrosion galvanique résultante du plus noble au moins noble d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduit en acier galvanisé.**

#### **I .4.2.5/Corrosion frottement (tribocorrosion) :**

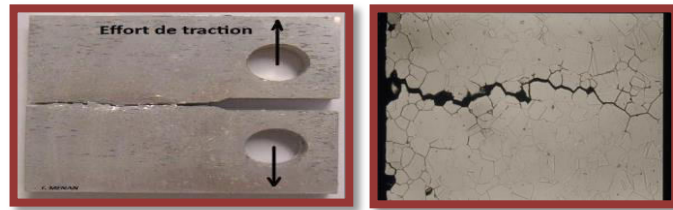
La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion [4].



**Fig. (I.10) : La tribocorrosion [4].**

#### **I .4.2.6/La corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion :**

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif.

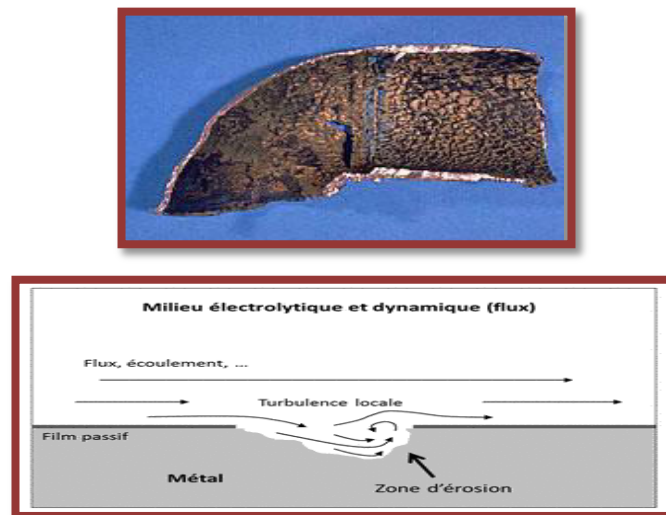


**Fig(I.11) : La corrosion sous contrainte.**

Un autre phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, il s'agit de la fatigue-corrosion. La différence étant que la sollicitation est alors cyclique (ex : les roues des trains en service). La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour [4].

#### **I .4.2.7/La corrosion érosion :**

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a lieu, souvent, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (air, eau, etc.). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables) [4].



**Fig(I.12) : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.**

#### **I .5/Facteurs de corrosion :**

Le phénomène de corrosion dépend d'un nombre de facteurs généralement en relation les uns avec les autres. Ces facteurs peuvent être d'origine interne ou externe, à savoir :

- a- Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque : T, P, pH, teneur en O<sub>2</sub>, teneur en impuretés, etc [4].
- \* Temperature: généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [19].
- \*La vitesse de corrosion est affectée par le pH de la solution, il est connu que la corrosion des métaux augmente à un pH bas. Et nous pouvons savoir le PH, qui est pour le un métal devient inerte ou acquis une immunité contre la corrosion lorsque nous revenons à (Diagramme de Pourbaix ) ; Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension. Ces diagrammes, sont établis généralement à 25<sup>0</sup>C.
- b- Facteurs métallurgiques : composition chimique du matériau (alliage métallique), traitements thermiques, etc.
- c- Facteurs définissant les conditions d'emploi (du service) : état de surface, forme des pièces, sollicitation, etc.
- d- Facteurs dépendant du temps : vieillissement, mode de diffusion d'oxygène ou d'autres gaz (CO<sub>2</sub>), modification des revêtements protecteur (peintures). [4]

### **I .6/Protection et lutte contre la corrosion :**

La lutte contre la corrosion doit être envisagée depuis la phase de planification jusqu'à la réalisation des projets. Elle peut revêtir l'une deux formes suivantes [20] :

- \*Prévention par une forme adaptée des pièces.
- \*Prévention par choix judicieux des matériaux ;
- \*Prévention par action sur le milieu.

Dans le cas où les mesures préventives ne sont pas suffisantes pour maximiser la durée de vie des matériaux, des mesures protectrices doivent être mises en place, elles peuvent être classées en trois catégories électrochimiques, inhibitrices et d'isolation ou de recouvrement du matériau.

**I.6.1/Protection électrochimique :**

Elle fait de deux manières, protection cathodique ou protection anodique.

**I.6.1.1/ Protection cathodique :**

Le principe de la protection cathodique consiste en l'apport des électrons nécessaires à la structure métallique à protéger, pour supprimer ou réduire sa dissolution. Cet apport se fait par deux méthodes, soit par un courant imposé à partir d'une source extérieure de courant continu, soit par couplage galvanique (anode sacrificielle) avec un métal moins noble qui se corrode à la place de la structure à protéger. Dans les deux cas, le potentiel du métal à préserver est déplacé vers les valeurs négatives, ce qui permet de diminuer ou d'éviter les réactions anodiques de dissolution [7].

**I.6.1.2/ Protection anodique :**

Ce type de protection est réservé aux matériaux possédant un domaine de passivation anodique sur leurs courbes intensité-potentiel. Le principe consiste à maintenir le métal dans ce domaine anodique par application d'un potentiel correspondant. Dans ce cas, le courant de corrosion est fortement réduit [7]. Il est généralement assuré par une source extérieure de courant.

**I.6.2/Protection par inhibiteurs de corrosion :**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui ajouté par petites quantités, diminue de façon significative la vitesse de corrosion [21]. Il existe trois types d'inhibiteurs suivant leurs modes d'action sur les réactions électrochimiques: les inhibiteurs anodiques qui agissent sur les réactions anodiques, les inhibiteurs cathodiques agissent sur les réactions cathodiques et enfin les inhibiteurs mixtes qui modifient les vitesses des deux réactions partielles ; anodique et cathodique [8]. Les inhibiteurs sont surtout caractérisés par leurs souplesses d'utilisation (avant ou en cours de fonctionnement) et par leurs pouvoirs d'action élevée. Ils s'adsorbent et forment un film mince, ou un film de précipitation massif ou un film passif sur le métal. Le degré ou l'efficacité d'inhibition caractérisent le ralentissement de la corrosion dû à la présence de l'inhibiteur. Il dépend de la concentration de l'inhibiteur et généralement exprimé par :

$$P\% = 100 \times \frac{I_{\text{inhib}} - I}{I_{\text{inhib}}} \dots \dots \dots (I.8)$$

Où :

P% :l'efficacité de l'inhibiteur en pourcentage.

I : la densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur.

I<sub>inhib</sub> : la densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur.

**I.6.3/ Protection par isolation ou par recouvrement du matériau :**

Elle se pratique soit par conversion de la surface, soit par application d'un revêtement extérieur.

**I.6.3.1/Conversion de la surface :**

Les différentes couches de conversion sont suivant le procédé de fabrication la passivation, l'anodisation, la phosphatation et la chromatisation[8].

**a) La passivation :**

Après traitement de l'acier dans une solution d'acide nitrique concertée, les propriétés de la surface sont modifiées de telle façon qu'elle ne réagit plus avec des solutions moins concentrées c'est le phénomène de passivation [22]. autrement dit, la passivation est la formation d'un film d'oxyde métallique en surface qui constitue un écran séparant le métal de son milieu.

**b) L'anodisation :**

Procédé pratique surtout sur l'aluminium, le titane et leurs alliages, il consiste à renforcer la couche d'oxyde naturelle déjà existante, par une oxydation anodique [8]. Il se forme à la surface du substrat une couche d'oxyde épaisse et parfaitement adhérente par le passage d'un courant électrique entre la structure à protéger qui est placée en anode et une cathode qui est généralement en nickel ou en plomb. La solution d'électrolyse est une solution d'acide sulfurique, chromique ou oxalique [23].

**c) La phosphatation :**

Elle concerne principalement l'acier, le zinc, l'aluminium, le cadmium et leurs alliages [23]. Ce procédé consiste en l'immersion du métal à protéger dans une solution aqueuse d'acide d'un phosphate primaire, le produit de l'attaque corrosive sur le métal précipite à la surface de ce dernier en formant une couche de phosphate. L'épaisseur de la couche formée est suivant les cas, mince lors de son utilisation comme couche d'accrochage pour les peintures, et épaisse lors de son utilisation comme couche protectrice contre la corrosion [8]. Ce type de traitement est aussi appliqué pour éviter le grippage et l'usure des pièces mécaniques qui subissent des frottements[24].

**d) La chromatisation :**

Elle s'applique principalement au zinc et à l'aluminium. Le procédé consiste en l'immersion du métal à protéger dans une solution acide de chromate ou de bichromate, une couche d'oxyde de chromate se forme à la surface. ce traitement est complémentaire à la phosphatation ou à l'anodisation pour renforcer leurs effets [8].

### **I.6.3.2/ Protection par revêtements**

L'un des procédés les plus anciens pour la protection et le prolongement de la durée de vie d'un métal est l'élaboration de revêtements protecteurs, qui peuvent être métalliques ou ne pas tenir compte. Les premiers sont de deux types : organiques, engendrant les revêtements en bitume, polymériques, les peintures et les vernis, et non organiques tel que l'émail, le ciment et les céramiques réfractaires. Les dépôts métalliques sont aussi divers que variés allant du simple étamage jusqu'aux les dépôts des métaux précieux d'argent ou de d'or.

\* Selon leurs comportements à la corrosion par rapport au substrat, il existe deux types de revêtements métalliques ; anodique (sacrificiel) et cathodique. Un revêtement est dit cathodique lorsque le substrat est moins noble, dans le cas contraire, il est dit anodique [8].

#### **I.6.3.2.1/Technique d'élaboration des revêtements métalliques**

Les techniques les plus usuelle dans l'élaboration des revêtements métalliques se résument dans ce qui :

##### **a- Dépôt au pistolet :**

Les dépôts au piston se font sur différents substrats métalliques. Le principe de ces dépôts est la projection à grande vitesse du métal protecteur après son passage à travers une de chaleur qui le transforme d'une forme solide poudreuse ou en fils en une forme fondue. les dépôts obtenus ont un aspect granuleux et poreux mais ne sont ni du point de vu dimension du substrat ni du point de vu épaisseur [25].

##### **b- Dépôt par immersion :**

Les métaux à déposer sont caractérisés par une faible température de fusion, ce sont principalement le zinc, l'aluminium, l'étain, le plomb et leurs alliages. le substrat est plongé dans un bain du métal ou de sels métalliques fondus. ce procédé simple, donne des couches de bonne adhérence et de faible porosité [26]. La structure du dépôt est assez complexe vu les phénomènes de diffusion entre le substrat et le revêtement [27].

##### **c- Dépôt chimique en phase vapeur :**

Dans ce procédé, un mélange de gaz contenant un composé volatil du métal à déposer et un réducteur sont introduits dans une enceinte réactionnelle où le composé volatil se réduit à la surface de substrat. Cette technique permet la déposition des matériaux réfractaires, des carbures, des borures, des siliciures, des nitrures et des oxydes avec des épaisseurs importantes [27].

**e- Dépôt physique en phase vapeur**

Les dépôts physiques en phase vapeur constituent un ensemble de procédés qui conduisent à la formation de dépôt à de très faibles pressions en trois étapes : la vaporisation du métal à déposer, le transport sous forme vaporisée jusqu'à la surface à revêtir et enfin la condensation et la croissance du dépôt [27].

**e- L'électrodéposition**

ce procédé consiste en l'immersion de la structure à protéger dans une solution contenant le métal à déposer et de faire passer un courant entre cette structure et une autre électrode [7].le substrat conducteur d'électricité ou rendu superficiellement conducteur, est branché comme cathode dans la cellule d'électrolyse.

**f-Dépôt chimique**

L'élaboration des revêtements par technique chimique, est un procédé de plus attractif dans l'industrie, il a lieu, sans apport extérieur de courant, dans une solution aqueuse contenant le sel du métal à déposer .les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques sont fournis selon deux processus ; la méthode dite par déplacement où la surface du substrat est ionisée par passage du métal dans la solution sous forme ionique, puis est recouverte par le métal à déposer qui passe de la solution sous forme ionique à la surface sous forme métallique [28].

# CHAPITRE

## II



Dans ce deuxième chapitre, nous présentons la technique d'élaboration des revêtements de nickel- phosphore étudié lors de cette mémoire, l'électrodéposition .Nous présentons également les techniques de caractérisation que nous avons utilisés pour déterminer leurs propriétés physico - chimiques et techniques d'évaluation de la corrosion.

**II .1/Caractéristiques physico-chimique 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. Quelques propriétés physico-chimiques du nickel sont répertoriées dans le tab(II.1)[29].

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 <sup>3</sup>
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)

**Tab(II.1) : Propriétés physico-chimiques du Nickel.**

**II.2/Préparation de surface :**

**II.2.1/Dégraissage :**

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

### **II.2.1.1/Dégraissage chimique :**

Il est très souvent utilisé, mais pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur. Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories. D'une part, les dégraissants à base de solvants organiques (trichloréthylène, perchloréthylène, benzène,...) qui assurent un prédégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude ...) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe.

### **II.2.1.2/ Dégraissage électrolytique :**

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

### **II.2.2/Décapage :**

#### **II.2.2.1/Décapage mécanique :**

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou des revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Les vocables spécifiques de décalaminage, dérochage, dé passivation, désoxydation, dérouillage, avivage, activation, sont souvent utilisés en pratique industrielle .Le décapage mécanique, réalisé par brossage, grattage, sablage, grenailage, microbillage... s'effectue soit à sec, soit en phase humide (sablage humide).

#### **II.2.2.2/ Décapage chimique :**

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

#### **II.2.2.3/Décapage électrochimique :**

Dans le bain, généralement acide, la pièce est placée en situation d'anode. En plus de l'effet mécanique favorable du dégagement gazeux, ce procédé permet un meilleur contrôle des conditions de décapage et un gain de productivité [30].

### **II.2.3/Polissage :**

#### **II.2.3.1/Le polissage mécanique :**

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

#### **II.2.3.2/Le polissage chimique :**

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

#### **II.2.3.3/Le polissage électrochimique :**

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

Il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique, « perturbent » la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales. [31].

### **II.2.4/Rinçage :**

Les échantillons sont suivis d'un rinçage avec l'eau distillée et l'acétone pour éviter le reste des oxydes adhérents sur le substrat.

## **II .3/Mécanisme d'électrodéposition du nickel :**

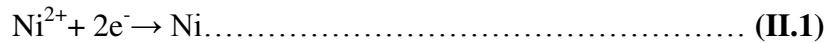
L'électrodéposition de nickel est similaire à d'autres procédés d'électroformage qui emploient des anodes métalliques solubles; autrement dit, le courant continu est amené à circuler entre deux électrodes immergées dans une solution conductrice, aqueuse de sels de nickel. Le flux de courant continu provoque l'une des électrodes (l'anode) pour dissoudre et l'autre électrode (la cathode) pour se couvrir par le nickel. Le nickel en solution est présent sous la forme de bivalent, ions chargés positivement ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Quand

le courant passe, les ions positifs réagissent avec deux électrons ( $2e^-$ ) et sont converties en nickel métallique (Ni) à la surface de la cathode. L'inverse se produit à l'anode où le nickel métallique est dissous pour former bivalent, les ions chargés positivement qui entrent dans la solution. Les ions de nickel déchargés à la cathode sont ainsi reconstitués par ceux formés à l'anode [32].

**II.4/ principe de nicklage chimique :**

Le nicklage fait partie des dépôts métalliques réalisés à partir de solutions aqueuses ; ils peuvent être divisés en deux groupes :

- 1- Les dépôts électrolytiques pour lesquels intervient une source extérieure de courant et où La formation du dépôt est obtenue grâce à la réduction des ions métalliques présents dans la solution, à l'aide d'électrons provenant d'une anode



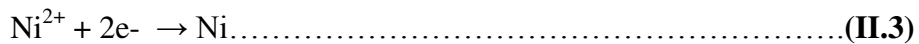
- 2- Les dépôts chimiques pour lesquels la réduction des ions métalliques est réalisée dans la solution même par réduction électrochimique ou chimique et sans apport de courant [33].

Il existe trois possibilités différentes pour réaliser les dépôts sans courant extérieur :

**II.4.1/Les procédés par déplacement :**

Le principe de ce procédé est basé sur l'échange d'électrons entre deux métaux  $M_1$  et  $M_2$  possédant des potentiels électrochimiques différents, comme par exemple le fer qui est moins noble que le nickel.

Si l'on plonge un morceau de fer dans une solution acidifiée de sel de nickel, sa surface libère des électrons qui réduisent les ions métalliques  $Ni^{2+}$  de la solution en Ni métal qui va se déposer sur le fer. Suivant les deux réactions d'oxydoréduction:



Dès que le fer est entièrement recouvert de nickel, la réaction s'arrête d'elle-même puisque la différence de potentiel s'annule. Ces procédés ne donnent que des revêtements très minces, d'épaisseur inférieure au micron [34].

**II.4.2/ Procédés par contact:**

Dans ce cas, en plus de deux métaux  $M_1$  et  $M_2$ , un troisième métal  $M_3$ , moins noble, donc plus électronégatif que les deux premiers, appelé métal de contact, peut

remplir le rôle de donneur d'électrons. Le zinc par exemple, qui est très électronégatif convient très bien comme métal de contact.

Bien que le dépôt obtenu soit légèrement plus épais que dans le premier cas, le grand inconvénient de cette méthode est qu'il se forme également un dépôt sur le métal de contact, ce qui provoque l'arrêt de la réaction dès que ce dernier est entièrement recouvert.

**II.4.3 /Procédés par réaction chimique:**

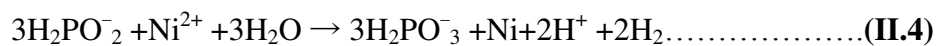
Pour ces dépôts, les électrons nécessaires à la réaction sont fournis par un agent réducteur mélangé à une solution de sel du métal à déposer [34].

Pour le Nickel on distingue trois réducteurs principaux:

- \*L'hypophosphite de nickel.
- \* Les composés du bore.
- \*L'hydrazine ou les sels d'hydrazine.

**II.5/Nickelage chimique à partir de l'hypophosphite :**

La réaction qui conduit à la formation d'un dépôt de nickel chimique à partir d'hypophosphite est décrite par l'équation bilan suivante:



Cette dernière réaction entraîne une diminution du pH ce qui favorise la formation de phosphore dans le dépôt selon :[36]



**II.6/ Les paramètres qui influence sur un dépôt électrolytique :**

**II.6.1/Effet de pH :**

Les dépôts chimiques du nickel s'effectuent dans un large domaine de pH. Varie en fonction du type de bain, de la concentration de ses constituants, et des ajouts effectués. Dans des solutions à pH<3, l'hypophosphite s'adsorbe à la surface du substrat mais la réaction d'oxydation n'a pas lieu, la vitesse de cette oxydation augmente avec le pH jusqu'à déposition du métal. Le pH a une influence primordiale sur le taux de phosphore présent dans le dépôt. Les dépôts de nickel chimique ont un aspect blanc et brillant dans les bains acides, alors qu'ils deviennent sombres à pH=10.5 et noir à pH=11 [35].

Les bains acides donnent des dépôts ayant un meilleur aspect sont beaucoup plus stables que ceux basiques mais sont couteux et le pH est moins critique [36].

**II.6.2/Influence de la température :**

La température a une grande influence sur la cinétique des dépôts chimiques et à un moindre effet, sur le potentiel mixte qui augmente légèrement avec la température [37]. Il n'existe pas généralement des dépôts chimiques de nickel en dessous d'une température de 40 °C [35]. La vitesse de dépôt augmente avec la température de façon exponentielle [33]. A partir d'une température de 90°C, le bain de nickelage devient instable et il y a réduction du nickel dans la solution, la température optimale est de 80°C.

### **II.6.3/Effet de la concentration en phosphore du bain :**

Ce paramètre est probablement le plus étudié. Un grand nombre d'auteurs ont mis en évidence l'effet d'une augmentation en acide phosphoreux sur la teneur en phosphore de l'alliage. [33-38]. Ces auteurs s'accordent à dire que le pourcentage de phosphore de l'alliage Ni-P augmente lorsque la quantité de précurseur phosphoreux du bain augmente.

### **II.6.4/la densité de courant :**

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [39].

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

### **II.6.5/agitation de l'électrolyse :**

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [40].

### **II.6.6/métal de base :**

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [41].

### **II.7/Caractéristiques des dépôts :**

**II.7.1/Épaisseur :**

La caractéristique la plus importante et celle de la régularité des épaisseurs pour autant que toutes les parties des pièces soient en contact avec la solution et que celle-ci soit correctement renouvelée [38].

**II.7.2/Dureté :**

Les dépôts bruts de bain sont des structures amorphes. La dureté d'un dépôt nickel phosphore varie entre 480 et 550 HV en sortie du bain [38]. L'examen métallographique révèle la présence de couches alternativement sombres et claires qui correspondent à des concentrations plus ou moins élevées de phosphore. Grâce à des traitements thermiques appropriés, il est possible de faire apparaître des composés qui précipitent finement sous forme de phosphore de  $Ni_3P$  et qui augmentent la dureté.

**II.7.3/Adhérence :**

Les dépôts de nickel chimique adhèrent correctement aux substrats, dès lors que les surfaces soient au préalable correctement préparées. Les résultats sont en tout point comparable à ceux obtenus avec les dépôts électrolytiques du même genre. Ils sont fonction également de la nature du substrat, de son état de surface...etc[42].

**II.7.4/résistance aux frottements :**

Contrairement au nickel qui a un très mauvais coefficient de traitement, les alliages nickel-phosphore sont extrêmement intéressants. La présence du phosphore grâce aux précipités de phosphorures induit un accroissement significatif de dureté apparente globale de la couche et donc améliore sensiblement sa résistance à l'usure notamment abrasive [42].

**II.7.5/Aspect :**

Selon le type de bain utilisé, le dépôt peut être mat, semi-brillant ou brillant, l'état de surface initial influe notablement sur le résultat final [38].

**II.7.6/Résistance à la corrosion :**

Le nickel chimique a un comportement satisfaisant en présence des agents atmosphériques et une meilleure résistance que le nickel en présence des acides minéraux non oxydants et en solutions aqueuse diluées. [43].

**II.8/Les techniques de caractérisations:**

**II.8.1/Techniques d'analyse de surface:**

Les différents dépôts obtenus par électro déposition sont caractérisés par différentes techniques tels que : la qualité d'adhérence, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX)...

### II.8.1.1/Microscopie Electronique à Balayage(MEB) :

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence des défauts. Cette technique nous permet aussi de déterminer l'épaisseur de nos couches en exploitant les images de la coupe perpendiculaire de la couche mince.

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière où l'échantillon est bombardé par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV) [44]. La présentation schématique du principe est illustrée sur la figure (II.1).

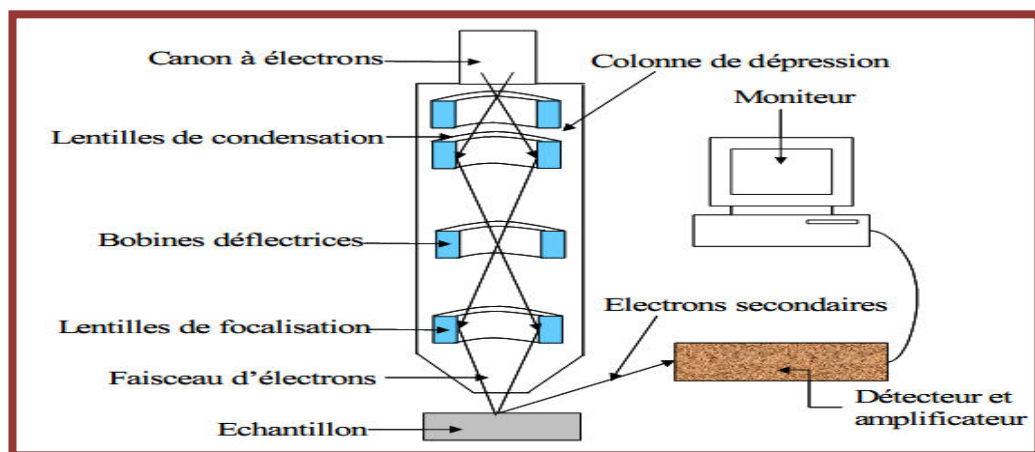


Fig. (II.1): Vue schématique du Microscope Electronique à Balayage [44].

### II.8.1.2/ La microscopie optique :

La métallographie est utilisée afin, de déterminer la structure métallographique d'une part, et d'autre part, de caractériser l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion.



Fig. (II.2). Microscope optique métallographique.

**II.8.1.3/Diffraction des rayons X (DRX) :**

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées.

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.2). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d(hkl) \cdot \sin\theta = n \lambda \dots\dots\dots(II.6)$$

Avec :

$d(hkl)$ : Distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

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

$n$ : Ordre de la réfraction.

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

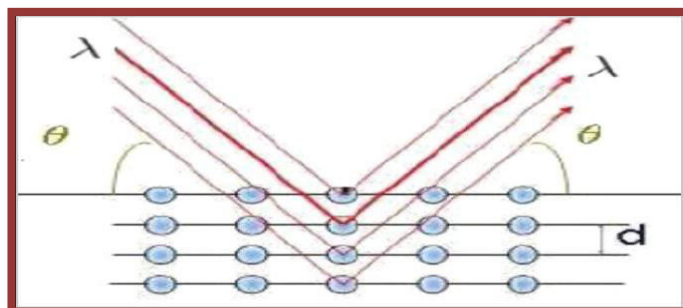


Fig. (II.3) : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [45].

La relation de Bragg comporte trois paramètres :  $d_{hkl}$ ,  $\Theta$  et  $\lambda$ . Le terme  $d_{hkl}$  est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX [46]:

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

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

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



Fig. (II.4): diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8.

**II.8.2/Techniques d'évaluation de la corrosion :**

**II.8.2.1/Test d'immersion (La méthode de la masse perdue)**

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps d'immersion  $t$  dans une solution corrosive. Le taux de corrosion est donné par la relation suivante [47] :

$$\epsilon_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S.t} \dots\dots\dots \text{(II.7)}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots\dots\dots \text{(II.8)}$$

Ou:

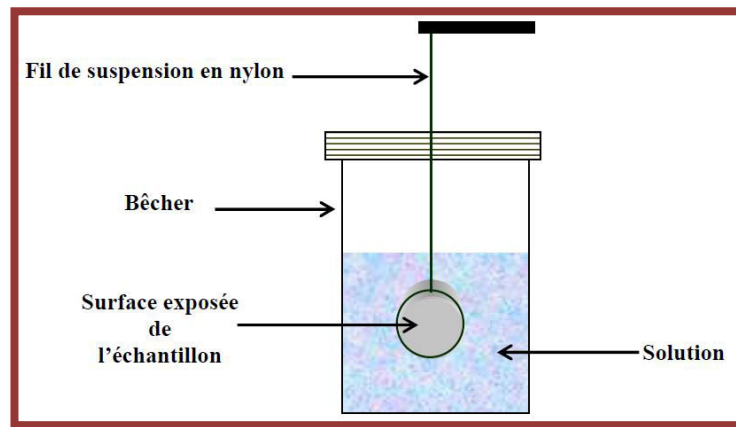
$\epsilon_{\text{corr}}$  : taux de corrosion ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{j}$ ).

$m_1$  : masse initiale de l'échantillon avant l'immersion (mg).

$m_2$  : masse finale de l'échantillon après l'immersion en (mg).

$S$  : surface de l'échantillon immergé dans le milieu corrosif ( $\text{cm}^2$ ).

$t$  : temps d'immersion (j).



Fig(II.5) : Schéma du dispositif expérimental de la masse perdue.

### II.8.2.2/ Techniques électrochimiques:

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- a- Méthodes stationnaires.
- b- Méthodes transitoires.

#### A/ Les méthodes stationnaires:

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte les couples redox dans la solution [48]. Les mesures électrochimiques permettent de déterminer les réactions limitantes des phénomènes de corrosion : diffusion, transfert de charge, formation d'un film protecteur...

Cette méthode est basée sur le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer le courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues soit par la méthode potentiocinétique ou par la méthode intensiocinétique.

Avec la méthode galvanostatique ( $E = f(I)$ ) ; c'est le courant qui est imposé et la variation de potentiel de l'échantillon est mesurée pour chaque valeur de courant correspondant [49].

La méthode potentiocinétique ( $I = f(E)$ ) ; consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire. Ces deux méthodes exigent l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes:

#### \* Electrode de travail:

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et constitue donc le cœur de tous les systèmes électrochimiques. [50]

**\* Electrode de référence:**

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de la cellule électrochimique.

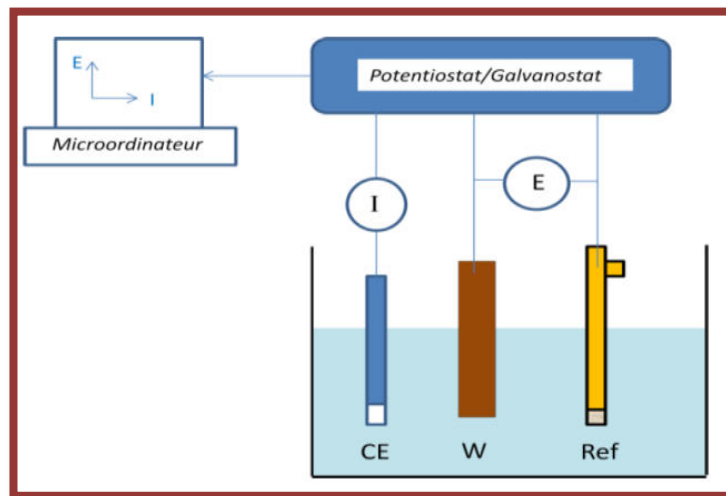
Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode de référence la plus utilisée est l'électrode au calomel saturée (ECS):  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , dont le potentiel standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène est 241 mV.

**\*Electrode auxiliaire (ou contre électrode):**

L'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la cellule électrochimique.

Elle est usuellement en platine ou en carbone [51].

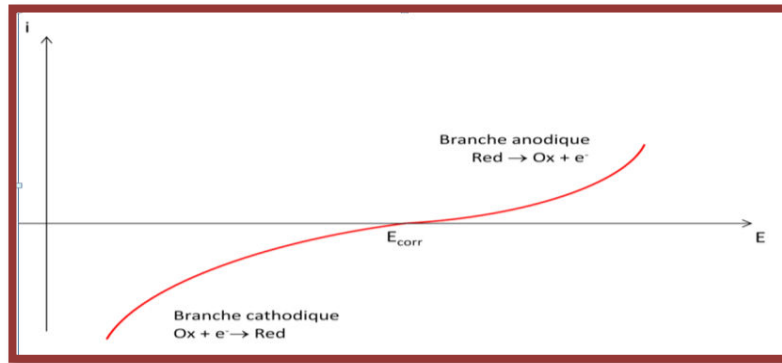
Les potentiostat-galvanostat actuellement dans les laboratoires par les électrochimistes sont pilotés par des micro-ordinateurs, l'ensemble (potentiostat - galvanostat + la cellule électrochimique) est généralement connu sous le nom de chaîne électrochimique [4].



**Fig. (II.6): Schéma de principe pour une chaîne électrochimique [4].**

- Le micro-ordinateur qui permet de tracer les différentes courbes  $E=f(I)$  et  $I=f(E)$  de polarisation et de déterminer ainsi le courant et le potentiel de corrosion à partir

de ces courbes comme il est indiqué par la figure (III.6)

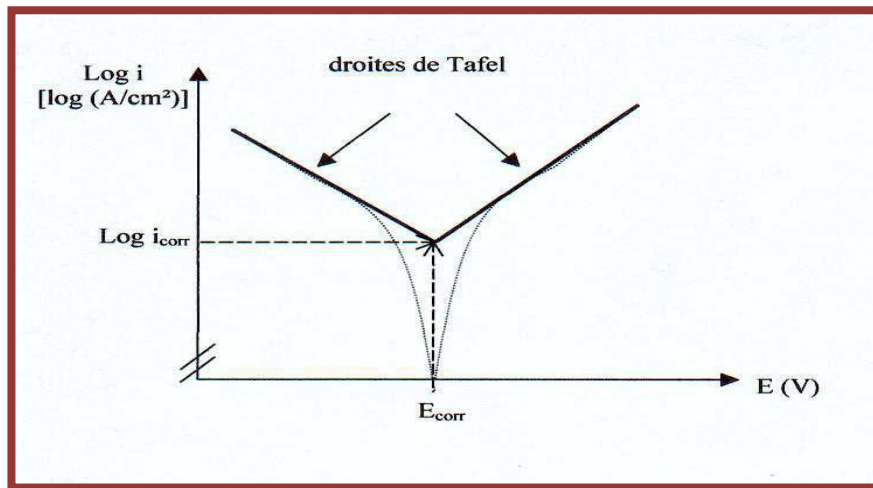


**Fig. (II.7) : Evolution des densités du courant en fonction du potentiel à l'échelle Linéaire [4].**

**A.1/droites de Tafel : [52]**

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation  $i=f(E)$  de Butler-Volmer la plus simple. Elle est de la forme :

$$i=i_{corr}[\exp 2.3(E-E_{corr})/b_a - \exp -2.3(E-E_{corr})/b_c] \dots \dots \dots (II.9)$$



**Fig. (II.8) : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel [4].**

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log i$  (densité de courant)=  $f(E)$ (Fig. 2.1.4), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  (A.cm<sup>-2</sup>)[53].

A partir de la loi de Faraday, et en faisant l'hypothèse que les corrosions observées sont uniformes, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion [53] :

$$V_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \cdot t \cdot M / n \cdot F \cdot \rho \dots \dots \dots \text{(II.10)}$$

Où :

M : la masse molaire du métal (g/mol)

P : la masse volumique du métal (g/cm<sup>3</sup>)

t : la durée de l'immersion du métal dans la solution (seconde)

n : le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution

F : le Faraday (96500 C/mole).

**A.2/la résistance de polarisation:**

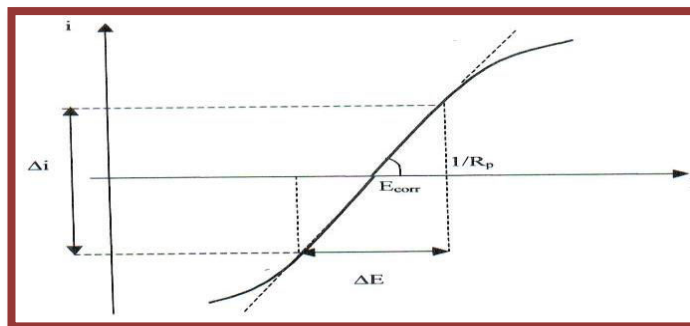
La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔV autour du potentiel naturel de la corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant (Fig. 2.1.5). La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R<sub>p</sub> inverse de la pente). Elle est définie par la formule classique de Stern et Geary [54-55]:

$$I_{\text{corr}} = [b_a \cdot b_c / 2.3(b_a + b_c)] \cdot \Delta i / \Delta E \dots \dots \dots \text{(II.11)}$$

Soit :

$$1/R_p = \Delta i / \Delta E = 2.3(b_a + b_c) \cdot i_{\text{corr}} / b_a \cdot b_c$$

Expression dans laquelle b<sub>a</sub> et b<sub>c</sub> représentent respectivement les pentes anodique et cathodique des droites de Tafel, Δi/ΔE étant la pente des courbes i=f(E) au potentiel de corrosion.

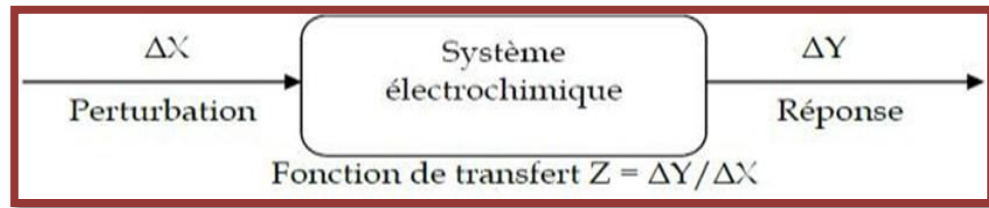


**Fig(II.9): Courbe de la résistance de polarisation.**

**B/ Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique :**

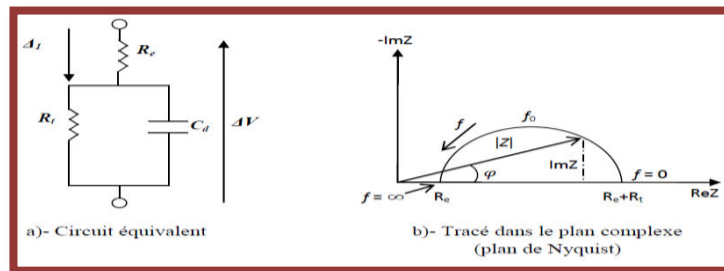
Cette méthode consiste à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation 2πf (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été

utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence  $f$  du potentiel sinusoïdal.[32]




**Fig. (II.10): Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.**



Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation  $2\pi f$ , par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté  $Z(2\pi f)$ , qui dépend de la pulsation  $2\pi f$ . [32]



**Fig. (II.11): Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique.**



*Partie*



*Pratique*

# CHAPITRE

## III



Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales ; l'électrodéposition et l'électrochimie (polarisation) utilisées dans ce mémoire, une description des matériaux de les électrolytes et des montages effectués est également donnée, puis présenter l'ensemble des résultats obtenus accompagnés de leurs interprétations.

### III.1/ L'acier utilisé:

L'acier utilisé dans ce travail est un acier de type API 5L-X52, sa composition chimique est illustrée dans le tableau (III.1):

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.1038	0.1261	0.971	<0.0021	<0.0021	<0.0100
Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb
<0.005	<0.0050	<0.0320	<0.0500	<0.0100	0.0419
Ti	V	W	Sn	Fe	
0.0025	<0.005	<0.0500	<0.0050	<98.7	

Tab(III.1):Composition chimique de l'acier au carbone X52

### III.2/Préparation de la surface de l'acier:

La préparation des surfaces des pièces à revêtir est une étape importante dont dépend la qualité du revêtement (adhérence, recouvrement et uniformité).

Le comportement d'un matériau vis-à-vis de la corrosion dépend fortement de sa composition chimique et des propriétés de la surface en contact avec le milieu corrosif.

#### III.2.1/ Dégraissage :

le dégraissage a eut lieu à une température de 80 C° dans une solution alcaline dont la composition est la suivante :

- ✓ Soude caustique (NaOH) 30g/l
- ✓ Carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 10g/l
- ✓ Méta silicate de sodium (Na<sub>3</sub>SiO<sub>3</sub>) 10g/l
- ✓ Phosphate tri sodique (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) 5g/l

Le phosphate trisomique Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O joue le rôle de complexant des impuretés métallique.

Les trois autres composants du bain contribuent aux dégraissages suivant différents modes d'action. Le carbonate de sodium joue le rôle de tensioactif, il abaisse la tension interfaciale de la pièce, assure son mouillage et facilite le découlement des salissures.

L'ensemble des graisses saponifiables est décomposé à chaud par la soude, alors que les huiles et graisses saponifiables sont émulsionnées par l'agent émulsifiant ; le méta silicate de sodium.

### III.2.2/ Décapage :

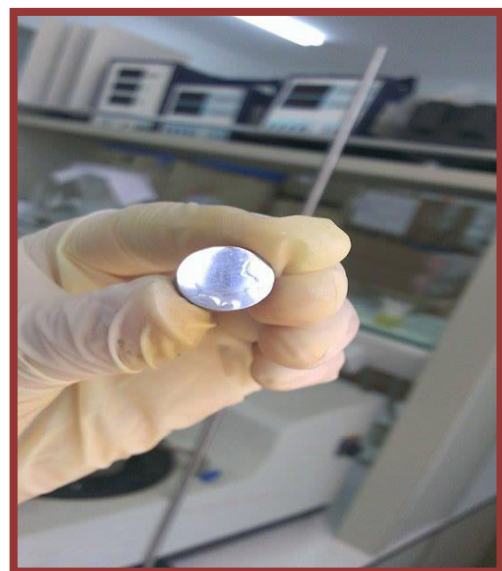
Cette étape a pour but l'activation et l'élimination des couches d'oxydes de la surface de substrat. Elle est réalisée dans une solution d'acide chlorhydrique (37%,  $d=1.1$ ) d'une concentration 340mol/l pendant 20 minutes et une température variant entre 35 et 45°C.[33]

### III.2.3/Polissage:

Le polissage mécanique de l'acier X52 est réalisé avec du papier abrasif sur une polisseuse rotative à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométries : (120, 240, 400, 600, 800, 1000 et 1200/4000) , C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante (l'aspect d'un miroir) en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés, ensuite l'électrode est nettoyée à chaque fois à l'aide de l'acétone ou bien avec de l'eau distillée.



Fig(III.1):Polisseuse (FORCIPOL 1M)



Fig(III.2):l'acier après polissage.

**III.2.4/Rinçage :**Une fois, les échantillons polis, on les rince immédiatement avec l'eau distillée.



**Fig(III.3):Rinçage des échantillons par l'eau distillée.**

Une fois l'opération de préparation des surfaces des pièces terminée, on procède à leurs revêtements anticorrosifs de nickel.

**III.3/L'électrodéposition Ni-P :**

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique figIII.4.

\*on utilise six échantillons d'acier X52 (substrat) de forme cylindrique comme cathode, alors que pour l'anode nous avons utilisé deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre, le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodéposition.

L'électrodéposition s'effectue à des différentes densités de courant de (1,3,5,7,9) A/dm<sup>2</sup>et à une température d'environ de(70-85) °C et un ph=2,5.

Pour déterminer les courants qui il faut imposée on utilise la relation suivant :

$$J = \frac{I}{S} \dots \dots \dots (III.1)$$

Alors

$$I = J \times S \dots \dots \dots (III.2)$$

Tel que :

La surface cylindrique :

$$S = 2\pi r^2 + 2\pi r h \dots \dots \dots (III.3)$$

J :densités de courant en (A/dm<sup>2</sup>)

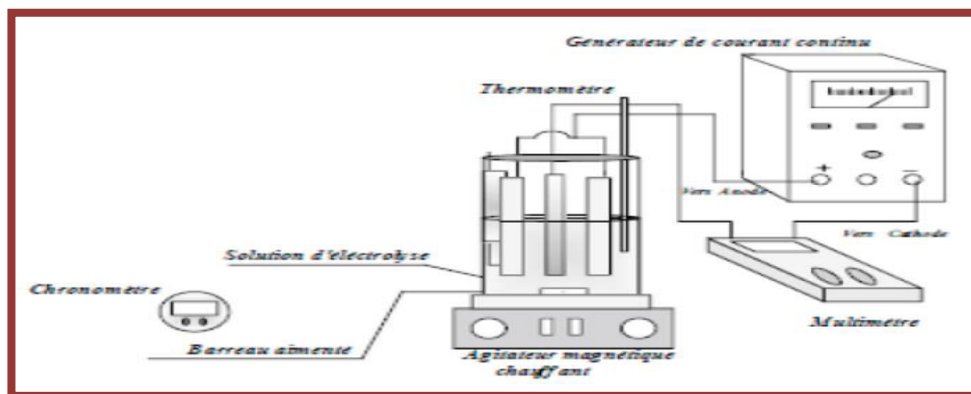
I : le courant en (A)

S : la surface de l'échantillon en (dm<sup>2</sup>)

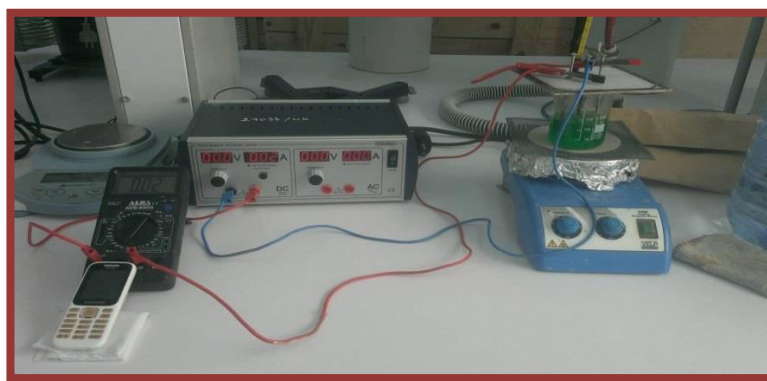
r : le rayon de cylindre en (dm)

$h$  : hauteur de cylindre en (dm)

L'électrodéposition se fait pendant 30 min pour chaque dépôt.



**Fig(III.4):** Schéma du dispositif expérimental de l'électrodéposition.



**Fig(III.5):** Dispositif expérimental de l'électrodéposition Ni-P.

### III.3.1/Matériels utilisés :

- Générateur de courant continu (Frederken)
- Multimètre.
- Thermomètre.
- Bêcher.
- Balance analytique(Sertorius BL 60S)
- Eprouvette.
- Creuset.
- Agitateur magnétique chauffant.
- Chronomètre.
- Spatule.
- Pied à coulisse.

### III.3.3/Préparation de solution (Bain électrolytique) :

Le bain électrolytique utilisé est un mélange d'espèces solubles du métal à déposer, la composition est donnée dans le tableau ci-dessous tab **III.2**:

Composition	Masse (g)
Sulfate de nickel( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	7.88
Hypophosphite de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ )	3.95
Acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	3.71
Saccharine	0.14
Chlorure de sodium( $\text{NaCl}$ )	6.13

**Tab(III.2):** Compositions du bain électrolytique.



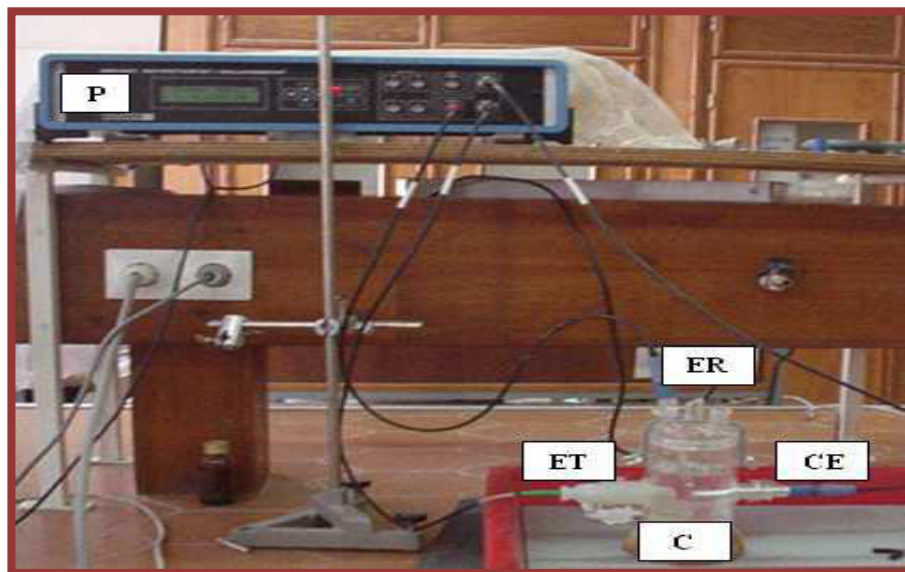
**FigIII.6:** Agitation de la solution.

### **III.4/Méthode d'évaluation de la corrosion (la polarisation):**

#### **III.4.1/Dispositif expérimental :**

Un Potentiostat/Galvanostat (Potentiostat Voltalab PGP 201) est utilisé avec une cellule électrochimique. Les potentiels de corrosion et les densités de courant de corrosion sont calculés directement des courbes de polarisation par le VoltMaster1.

La cellule électrochimique est composée de trois électrodes: Une électrode de référence au calomel saturé  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}$  (SCE), une contre électrode en platine et l'électrode de travail.



**Fig(III.7):**Dispositif de polarisation. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode, C : cellule électrochimique et P: potentiostat.



**Fig(III.8):** (a) : électrode de référence au calomel saturé(ER),( b) : électrode de travail(ET) et (c): contre électrode (CE).

#### III.4.2/Inhibiteur utilisé :

L'inhibiteur de corrosion est :

- DMDTT (4,5 Diméthyle -1,3- dithiole-2thione).
- $M=162.296$  g/mol.
- La formule chimique est :  $C_5H_6S$ .

Ce type d'inhibiteur est dissous avec du DMF est :

- (N,N-Dimethylformamide) .
- La formule chimique est :  $C_3H_7NO$ .
- On prend de 25ml de DMF pour différentes masses d'inhibiteurs.



**Fig(III.9):** Dissolution de l'inhibiteur par le DMF.

### III.4.3/Milieus expérimentaux :

**III.4.3.1/solution saline (3.5% NaCl) :** Pour 200ml d'eau distillé on prend 7g de NaCl, l'électrolyte est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.



**Fig(III.10):** Préparation de l'électrolyte (3.5% NaCl).

**III.4.3.2/solution saline (3.5% NaCl)+inhibiteur:** l'électrolyte est de 300ml (9.6250g NaCl dans 275ml d'eau distillé + différentes concentration de l'inhibiteur dans 25ml DMF).



Fig(III.11):Masse de NaCl préparé.



Fig(III.12):Solution de NaCl + inhibiteur.

Concentrations( $10^{-5}$ mol/l)	300(ml)			
	Masse d'inhibiteur(g)	DMF(ml)	NaCl(g)	H <sub>2</sub> O(ml)
2	0.00097	25	9.625	275
4	0.00194	25	9.625	275
6	0.00292	25	9.625	275
8	0.00389	25	9.625	275
10	0.00486	25	9.625	275

Tab(III.3):Compositions de l'électrolyte (3.5% NaCl +inhibiteur).

**III.4.3.3/ Solution acide(1MHCl):** le bain est de 300ml(24.84ml HCl + 275ml d'eau distillée).

**III.4.3.4/ Solution acide 1M HCl + inhibiteur** : le bain est de 300ml(24.84ml HCl + différentes concentrations d'inhibiteur dans 25ml DMF+250ml d'eau distillée).

300(ml)				
Concentrations $10^{-5}$ mol/l)	Masse d'inhibiteur(g)	DMF(ml)	HCl(ml)	H <sub>2</sub> O(ml)
2	0.00097	25	24.84	250
4	0.00194	25	24.84	250
6	0.00292	25	24.84	250
8	0.00389	25	24.84	250
10	0.00486	25	24.84	250

**Tab(III.4) : Compositions de l'électrolyte (HCl + inhibiteur).**

**Résultats et Discussions :****1/Epaisseur des dépôts :**

Pour calculer l'épaisseur des dépôts on utilise la loi de Faraday stipule que la masse(g)

Du dépôt est proportionnelle ou courant I(A) qui a traversé la cuve électrolytique pendant un temps(30 minutes) :

$$\Delta m = \frac{A.I.t}{F.Z} = \rho.S.e_{th} \dots \dots \dots (III.4)$$

$$e = \eta.e_{th} = \frac{1}{F} \cdot \frac{A.I}{Z.S.\rho} \cdot t = \frac{\Delta m}{\rho.S} \dots \dots \dots (III.5)$$

Tel que :

$e_{th}$  : l'épaisseur théorique du dépôt (mm)

$e$  : l'épaisseur réelle du dépôt (mm)

$\eta$  : rendement du bain de Nickel (0.98)

$\Delta m$  : masse de dépôt(g)

F : constante de Faraday

Z : nombre des électrons.

I : le courant(A).

A : masse atomique.

$\rho$  : masse volumique.

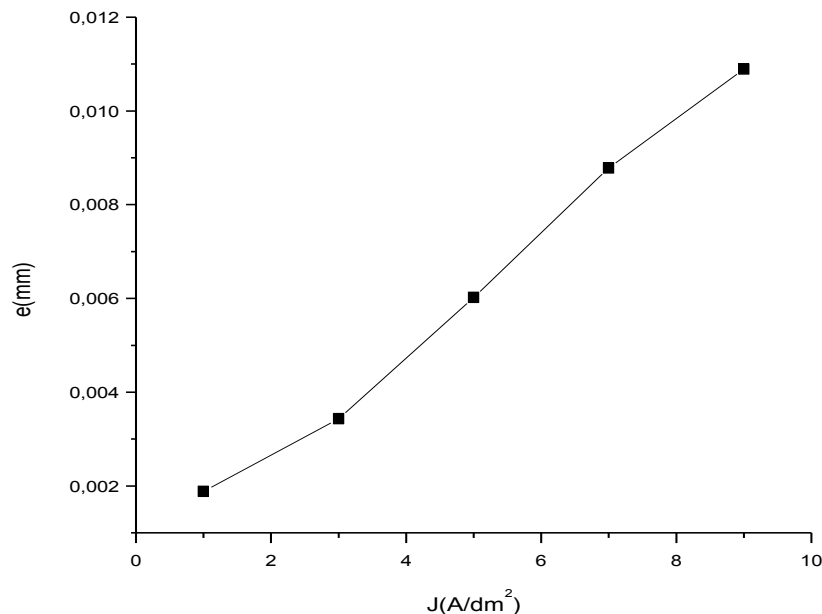
S : la surface immergée dans le bain (dm<sup>2</sup>).

Les résultats des revêtements Nickel phosphore sont présentés dans le tableau suivant :

J(A/dm <sup>2</sup> )	I (A)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	$\Delta m$ (g)	e (mm)
1	0.02	7.0084	7.0189	0.0105	0.001878
3	0.05	6.5531	6.5723	0.0192	0.003434
5	0.10	6.8906	6.9243	0.0337	0.006025
7	0.17	6.5473	6.5964	0.0491	0.008780
9	0.22	6.2016	6.2625	0.0609	0.010890

**Tab(III.5): Les épaisseurs des revêtements Ni-P**

A partir de tableau en résulte que la valeur de l'épaisseur est augmentée avec l'augmentation de courant (relation proportionnelle entre l'épaisseur et le courant imposé) comme il est indiqué dans la figure ci-dessous.



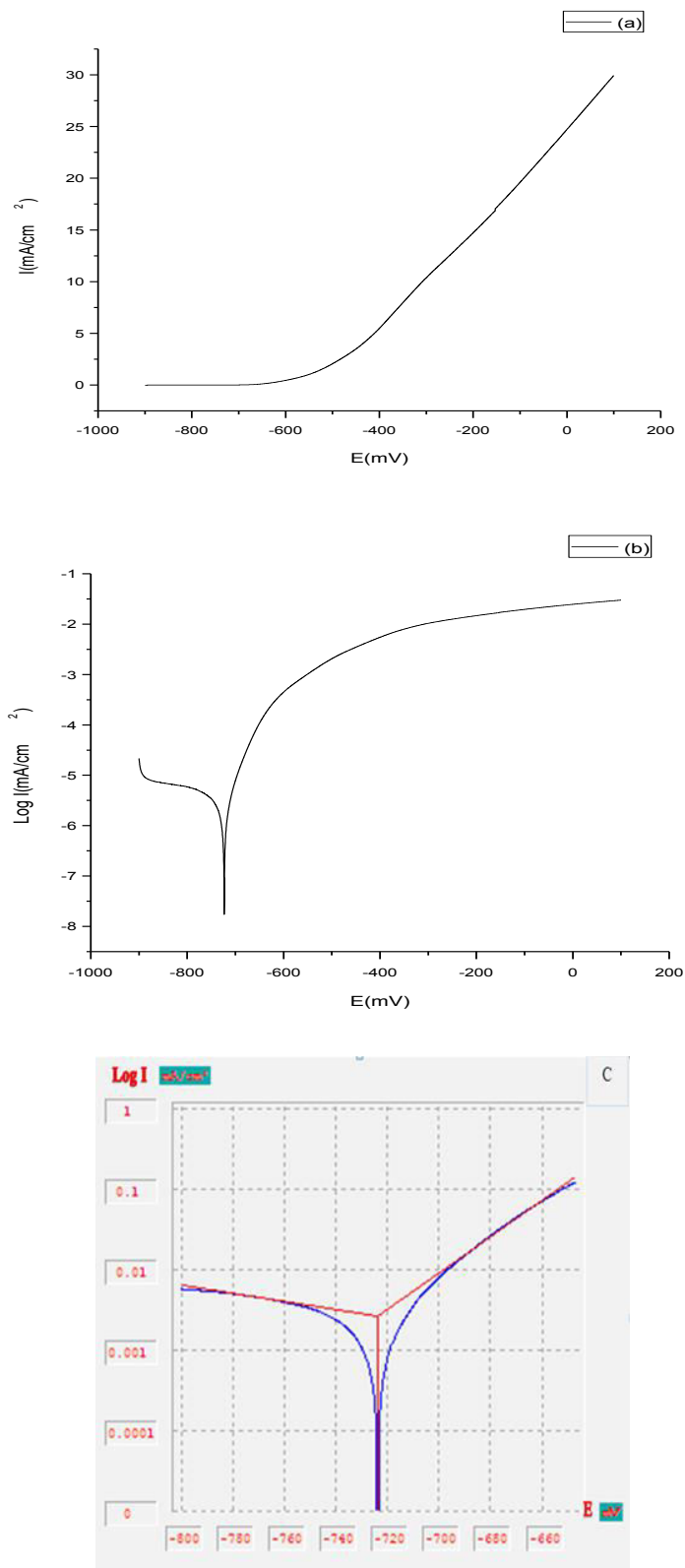
**Fig(III.13):** Courbe de l'épaisseur en fonction de densité de courant.

L'étude du comportement à la corrosion a été menée dans les milieux : 3.5%NaCl et 1M HCl, la technique utilisée est la polarisation ( $I = f(E)$ ), les tests menés dans cette partie permettent d'estimer la tenue à la corrosion de l'acier X52.

## **2/ Milieu de 3.5% NaCl :**

### **2.1/Comportement électrochimique de l'acier X52 dans un milieu 3.5% NaCl contenant différentes concentrations de DMDTT :**

Avant tout, il est important d'exposer les résultats relatifs au comportement de l'acier. Ceci permet de les considérer comme référence dans les tests effectués. Du point de vue le potentiel d'équilibre de l'acier dans la solution de travail, s'établit vers (-699 mV) par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS), alors que la densité de courant relevée de la courbe  $E = f(\log i)$  est de  $0.0027 \text{ mA/cm}^2$ .



**Fig(III.14):** Courbes de polarisation de l'acier X52 dans 3.5% NaCl  
 (a) échelle linéaire ,(b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel.

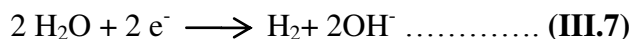
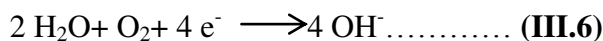
Les paramètres cinétiques obtenus à partir de ces courbes sont rassemblés dans le Tableau(III.6)

Acier X52 (Blanc)	$E_{corr}$	$I_{corr}(mA/cm^2)$	$Ba(mV/dm)$	$Bc(mV/dm)$
	-723	0.0027	44.2	-188.8

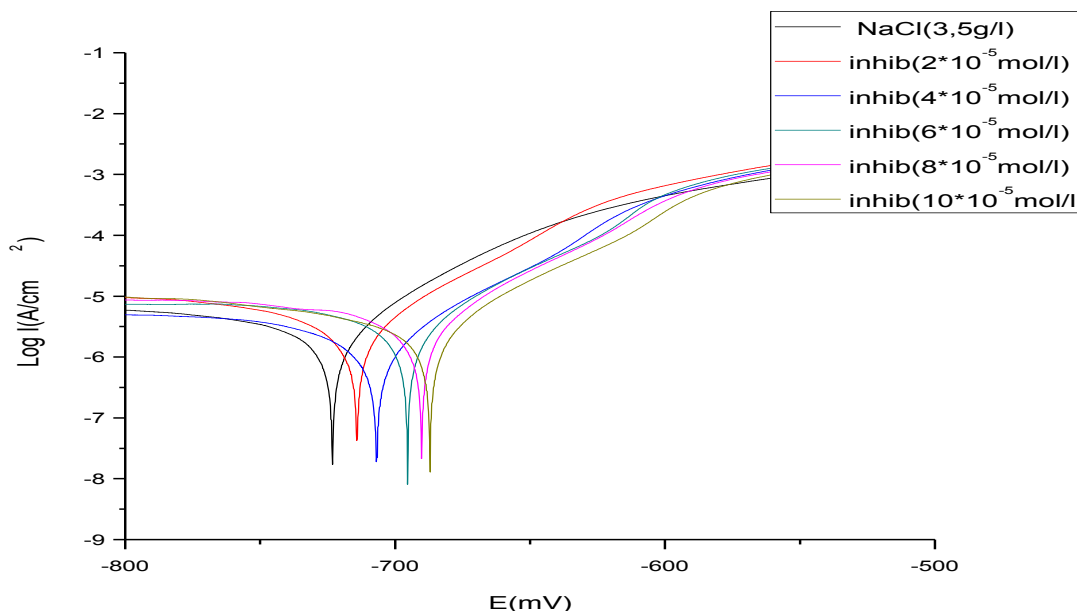
**Tab(III.6): Paramètres électrochimiques de l'acierX52dans NaCl 3.5%**

Dans ce cas, le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ -723mV (FigIII.14.c), les courbes de polarisation montrent deux domaines de potentiel (Fig III.14.b) :

\*Un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène et l'eau selon le bilan réactionnel :



\* Un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier suivant la réaction :



**Fig(III.15):Courbes de polarisation de l'acier 3.5% NaCl avec différentes concentration de DMDTT**

La figure ci-dessus montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs électropositives lors de l'ajoute de l'inhibiteur.

Nous observons aussi que l'allure de la courbe dans les domaines cathodique et anodique d'inhibiteur à différentes concentration n'a pas été modifiée par rapport à celle tracée en absence d'inhibiteur (acier de référence).

le DMDTT n'influence pas par les réactions de réduction cathodique et l'oxydation anodique, il agit par la formation d'une barrière par ces molécules entre le métal et le milieu agressif (inhibiteur mixte).

D'après les résultats rassemblés dans le tableau (III.7) montre que la concentration optimale de DMDTT est égale à  $10 \cdot 10^{-5}$  mol/l.

Les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau(III.7) suivant :

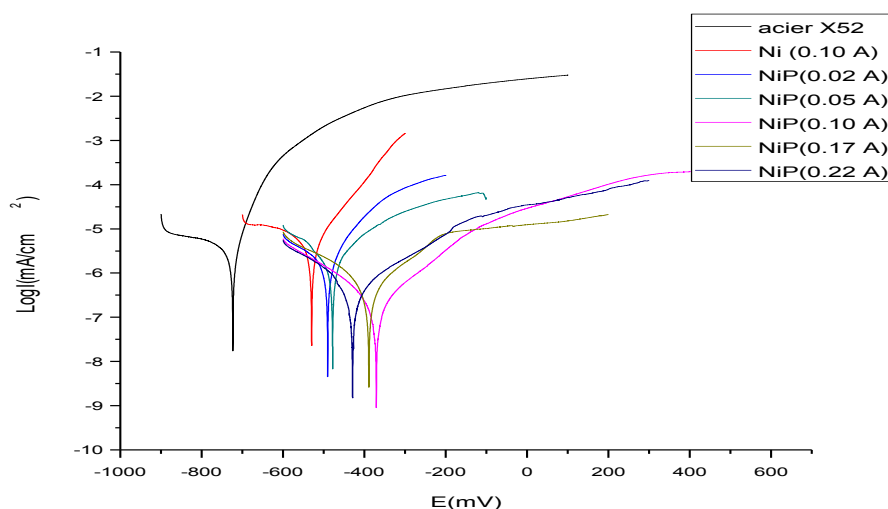
Concentration de DMDTT( $10^{-5}$ mol/l)	Droite de Tafel				
	$E_{corr}$	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Ba(mV/dm)	Bc(mV/dm)	P%
Blanc	-723	0.0027	44.2	-188.8	-
2	-714.3	0.0026	43.9	-133.5	3.703
4	-707.1	0.0025	46	-218.5	7.407
6	-695.1	0.0023	48.5	-231.4	14.81
8	-690.5	0.0026	42.4	-109.8.	3.703
10	-686.7	0.0020	44.7	-146.8	25.92

**Tab (III.7) : Paramètres électrochimique de l'acier X52 dans 3.5% NaCl avec différentes concentrations de DMDTT.**

## 2.2/Comportement électrochimique des dépôts Ni-P dans un milieu 3.5% NaCl :

La figure au-dessous montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs électropositives lors de l'augmentation de densité de courant du part, et d'autre part la densité de courant de corrosion est diminué (relation inverse proportionnel entre les densités d'élaboration des dépôts et densités des corrosions).

Par la comparaison de  $E_{\text{corr}}$  de dépôt Ni avec les différents dépôts Ni-P on résulte que la bonne propriété anticorrosion est celle de Ni-P, ces derniers due aux changements morphologique et structurale par la présence de phosphore. Le meilleur dépôt qui résiste bien la phénomène de corrosion est celui qui électro-déposé à  $j = 5 \text{ A/dm}^2$ , aussi que l'allure de la courbe dans les domaines cathodique et anodique à différents dépôts n'a pas été modifiée.



**Fig(III.16):** Courbes de polarisation de l'acier en 3.5% NaCl avec différents dépôts.

Les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau (III.8) suivant :

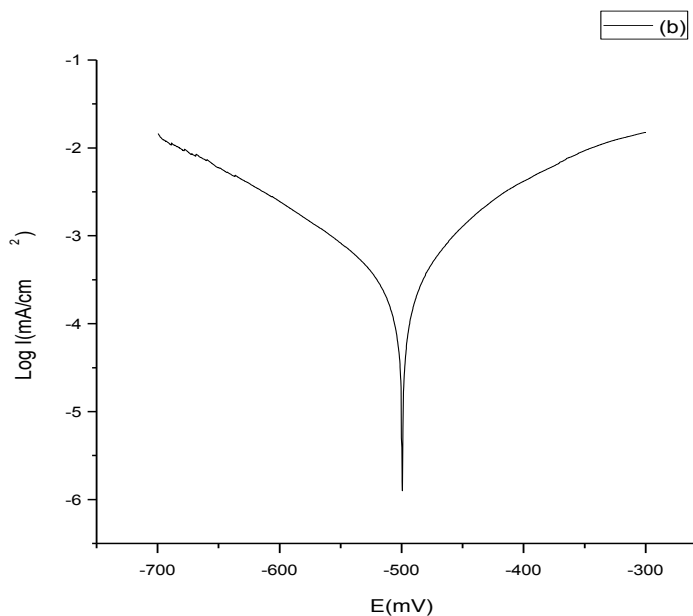
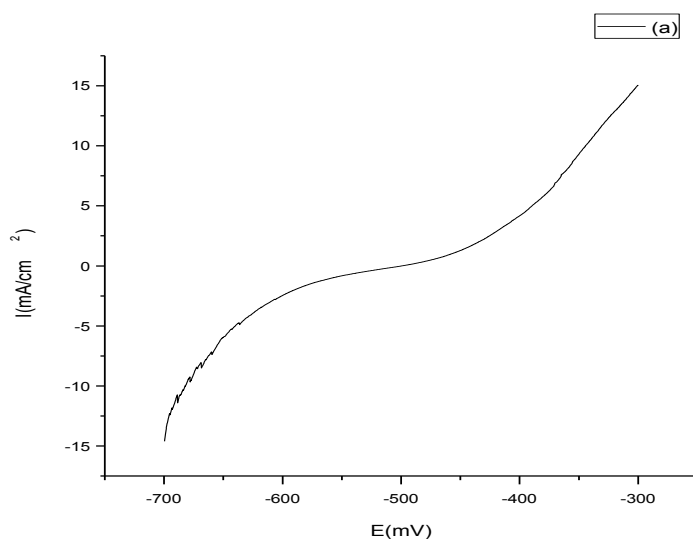
La densité de courant ( $\text{A/dm}^2$ )	Droites de Tafel			
	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$I(\text{mA/cm}^2)$	$B_a(\text{mV/dm})$	$B_c(\text{mV/dm})$
blanc	-723	0.0027	44.2	-188.8
Ni(5)	-530.1	0.0023	56.6	-85.9
1	-490	0.0019	91.5	-197.7
3	-478.7	0.0014	101.8	-116.8
5	-371.1	0.0002	129.1	-129
7	-389.5	0.0003	155.9	-124.6
9	-429	0.0004	139.1	-144.6

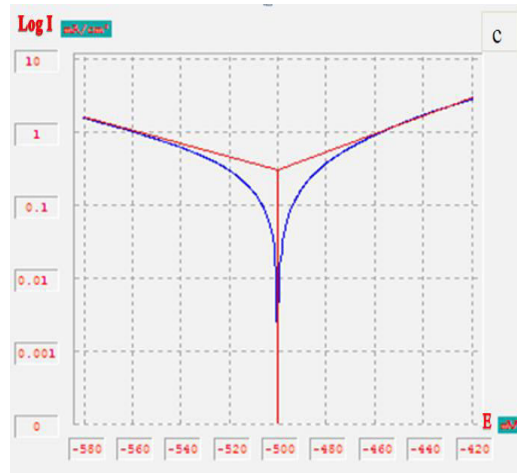
**Tab III.8:** Paramètres électrochimiques de la corrosion des dépôts à différentes densités de courants dans 3.5% NaCl

### 3/ Milieu de 1M HCL:

#### 3.1/ Comportement électrochimique de l'acier X52 dans un milieu 1M HCL contenant des différentes concentrations de DMDTT :

Avant tout, il est important d'exposer les résultats relatifs au comportement de l'acier. Ceci permet de les considérer comme référence dans les tests effectués. Du point de vue le potentiel d'équilibre de l'acier dans la solution de travail, s'établit vers (-487 mV) par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS), alors que la densité de courant relevée de la courbe  $E = f(\log i)$  est de  $0.1465 \text{ mA/cm}^2$ .





**Fig(III.17) : Courbes de polarisation de l’acier X52 dans 1M HCl ;  
(a) échelle linéaire échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel.**

La Figure (III.17) présente les courbes de polarisations pour l’acier X52 en milieu 1MHCl, les paramètres cinétiques obtenus à partir de ces courbes sont rassemblés dans le Tableau(III.9)

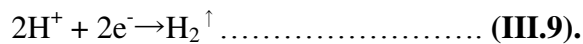
Acier X52(Blanc)	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(mA/cm^2)$	$Ba(mV.dec^{-1})$	$Bc(mV.dec^{-1})$
	-500	0.1465	47.2	-58.3

**Tab(III.9): Paramètres électrochimiques de l’acierX52 dans HCl 3.5%.**

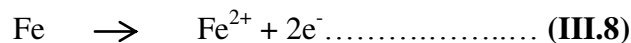
Dans ce cas, le potentiel de corrosion de l’acier vaut environ -500mV (Fig III.17.c).

Les courbes de polarisation montrent deux domaines de potentiel (Fig III.17.b) :

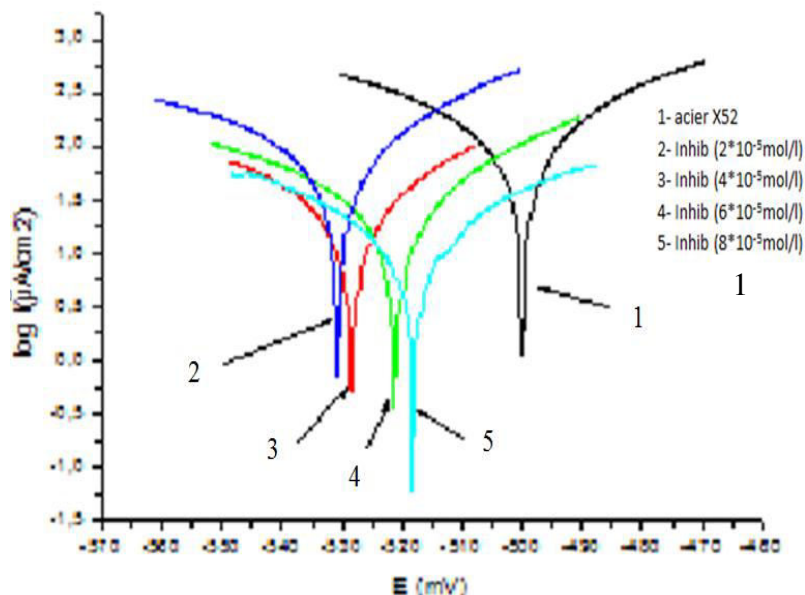
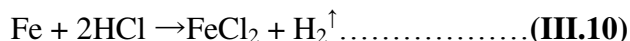
\* un domaine d’activation cathodique, où la réaction de réduction de l’oxygène et de L’hydrogène contrôle le processus cathodique suivant les réactions :



\*un domaine d’activation anodique, dû certainement à la dissolution de l’acier :



L'attaque de l'acier par HCl mène à la formation du chlorure ferreux qui donne à l'acier une passivité dans une solution de HCl 5% selon la réaction chimique :



**Fig(III.18): Courbes de polarisation de l'acier 1M HCl avec différentes concentration de DMDTT**

Nous notons également que la figure (III.18) montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives par rapport à l'acier de référence lors de l'ajoute de l'inhibiteur, ce qui indique que l'inhibiteur effectue les sites de cathode de l'acier X52 et que l'inhibiteur synthétisé réduisent la dissolution anodique et aussi retarde la réaction d'évolution de l'hydrogéné.

La concentration optimale de l'inhibiteur est de  $8 \times 10^{-5}$  mol/l pour un taux d'inhibition égale à 93,67%.

Au cours de l'expérience, on a observé la formation d'un film sur la surface d'électrode de travail de même couleur de l'inhibiteur utilisé.

Après cette observation, on peut dire que les molécules de l'inhibiteur sont absorbées à la surface de l'électrode.

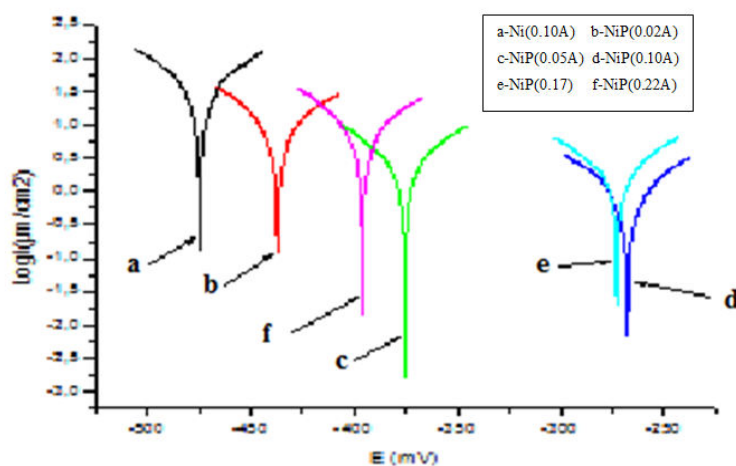
Les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau (III.10) suivant :

Concentration de l'inhibiteur(mol/l)	Droit de Tafel				
	$E_{corr}(i=0)$	$I_{corr}(mA/cm^2)$	$Ba(mV.dec^{-1})$	$Bc$	$P\%$
Blanc	-500	0.1465	47.2	-58.3	-
$2 \times 10^{-5}$	-532.4	0.0359	43.9	-64.1	75.49
$4 \times 10^{-5}$	-528.2	0.0269	35.5	-39.3	81.63
$6 \times 10^{-5}$	-522.7	0.0279	28.3	-36.7	87.22
$8 \times 10^{-5}$	-518	0.00926	28.3	-30.7	93.67

**Tabl(III.10):Paramètres de corrosion obtenus à partir de mesures électrochimiques en 1M HCL contenant une différente concentration de (DMDTT).**

### 3.2/ Comportement électrochimique des dépôts dans un milieu 1M HCl

Les courbes de polarisation des dépôts Ni-P avec des différentes densités de courants dans une solution 1mol HCl sont indiquées dans la figure(III.19)



**Fig(III.19):Courbes de polarisation de l'acier dans 1M HCl avec différentes dépôts**

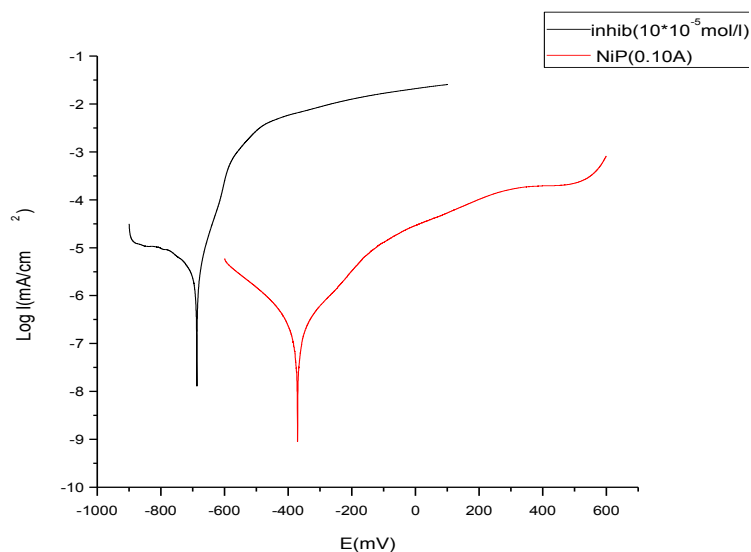
La figure au-dessous montre que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs électropositives lors de l'augmentation de densité de courant du part, et d'autre part la densité de courant de corrosion est diminué (relation inverse proportionnel entre les densités d'élaboration des dépôts et densités des corrosions).

Par la comparaison de  $E_{\text{corr}}$  de dépôt Ni avec les différents dépôts Ni-P on résulte que la bonne propriété anticorrosion est celle de Ni-P, ces derniers due aux changements morphologique et structurale par la présence de phosphore. Le meilleur dépôt qui résiste bien la phénomène de corrosion est celui qui électro-déposé à  $j = 5 \text{ A/dm}^2$ , aussi que l'allure de la courbe dans les domaines cathodique et anodique à différents dépôts n'a pas été modifiée. Les différents paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau (III.11) suivant :

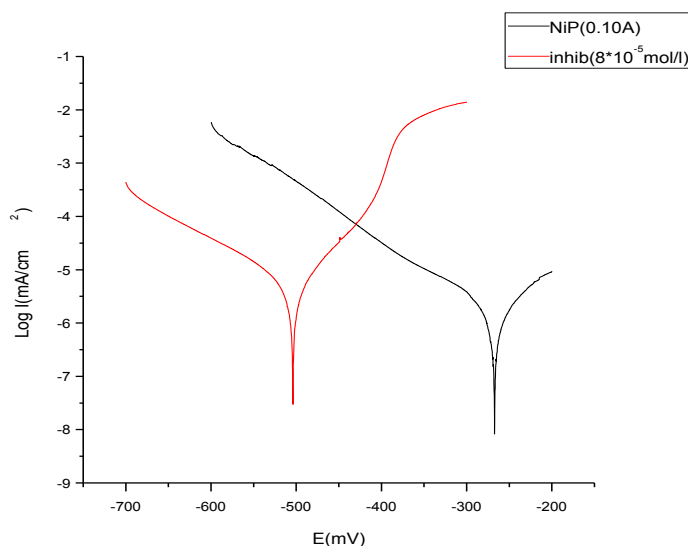
La densité de courant ( $\text{A/dm}^2$ )	Doits de Tafel				
	$E_{\text{corr}}$	$I(\text{mA/cm}^2)$	$B_a(\text{mV/dm})$	$B_c(\text{mV/dm})$	P%
Ni blanc	-474.6	0.0310	51.3	-47.9	-
1	-436.9	0.0061	39	-34.6	80.09
3	-375.4	0.0020	41.5	-41.6	93.25
5	-267.7	0.0009	56.4	-54	96.95
7	-272.8	0.0014	42.8	-44.1	95.25
9	-396.1	0.0083	60.5	-49.5	73.16

**Tab (III.11): Paramètres électrochimiques de la corrosion des dépôts à différentes densités de courants dans 1M HCl.**

En peut faire une comparaison entre les deux méthodes de protection contre la corrosion (revêtements et l'ajoute de l'inhibiteur) dans les deux milieux (3.5%NaCl ,1M HCL) à partir des figures suivant :



**Fig (III.20) : Courbes de polarisation pour NiP(0.10A) et inhibiteur( $10 \cdot 10^{-5}$  mol/l) dans 3.5% NaCl**



**Fig(III.21): Courbes de polarisation pour NiP (0.10A) et inhibiteur( $8 \cdot 10^{-5}$  mol/l) dans 1M HCl**

Les deux figures(III.20), (III.21) ci-dessus montre que la densité de courant et le potentiel de corrosion de revêtement Ni-P est inférieur à celle de l'ajout de l'inhibiteur dans les deux milieux. Alors que la meilleure méthode de protection contre la corrosion de nos expériences est l'utilisation des revêtements composite nickel phosphore.



*Conclusion*

*Générale*

