



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur
et De La Recherche Scientifique
Université ABBES LAGHROUR Khenchela
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Sciences de ma matière



N° Série :

Mémoire de fin d'étude

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

Filière : physique

Spécialité : physique des matériaux

THEME

**Etude de la résistance à la corrosion des
revêtements Ni-P-Tio₂**

Réalisé par :

- *M^{elle} : SARA BOUYAHIA*
- *M^{elle} : RIMA MAHDAOUI*

Dirigé par :

Mr LAKMINE Farid

Soutenu le : xx juillet 2021 devant la commission d'examen composée de :

..... : à L'Université Abbes Laghrou de Khenchela *Président*

..... : à L'Université Abbes Laghrou de Khenchela *Encadreur*

..... : à L'Université Abbes Laghrou de Khenchela *Examinateur*

Promotion 2020/2021





Dédicace

*A mes
très chers
parents
ma belle
famille*

*A mes amies oumayma mannel
kamilia wafaRayanne
A mes collègues de la faculté des*

*SCIENCES DE LA
MATIERE*

Rima...



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*À mes très chers parents qui m'ont guidé durant
les moments les plus pénibles de ce long chemin,
ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu
durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié
toute sa vie afin de me voir devenir ce que je
suis, merci beaucoup mes parents.*

*À toutes personnes qui ma aider à poursuivre
mes études.*

*À mes très chères sœurs, A mes chers frères, A
tous mes amis (es).*

Pour mon encadreur LAKMIE Faride.

SARA



Remerciement

Nous disons merci Dieu avant tout, qui nous a donné la patience pour réaliser et ensuite finaliser cet humble travail.

Nos remerciements du fond du cœur vont à notre encadreur LEKMINE FARID pour toutes les informations et les conseils qu'il nous a présenté, et aussi pour son aide jusqu'à la finalisation de ce travail.

Nous remercions aux membres du jury qui ont accepté de lire et d'évaluer ce travail.

Nous n'oublierons pas de remercier nos parents qui sont les premiers et derniers liens de notre cœur, et grand merci à tous ceux qui nous ont aidés et nous ont encouragé tout au long de ce travail.



Tables des matière

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviations

Introduction générale.

Chapitre I : Corrosion et Moyens de Protection I.1.Généralités sur la corrosion des métaux et les moyens de protection....03

Introduction	07
I.1 Définition	07
I.2. Importance de la corrosion	08
I.3 Formes de corrosion	08
I.3.1 La corrosion uniforme	09
I.3.2 La corrosion galvanique	09
I.3.3 La corrosion cavernueuse (sous dépôts)	09
I.3.4 La corrosion par piqûres	10
I.3.5. La corrosion inter granulaire	10
I.3.6. La corrosion sélective	10
I.3.7 La corrosion-érosion	10
I.3.8. La corrosion sous contrainte	11
I.4 Les principales causes de la corrosion	13
I.4.1. Diagramme énergétique	13
I.5 .Facteurs de corrosion	14
1.6 Morphologie de la corrosion	15
I.7 Réactions électrochimiques	17
I.8 Interface métal/solution	18
I.9 Processus faradique et non faradique.....	19
I.10. les METHODES DES ELECTROCHIMIQUES	21

I.10. 1 .Potentiel de corrosion	21
I.10. 1.1. Potentiel d'équilibre	21
I.10. 1.2. Electrodes de référence.....	22
I.10. 1. 3. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	23
I.10.2. Courant de Corrosion	25
I.10.3. Resistance de polarisation	26
I.10.4. Diagrammes de Pourbaix du Cuivre, du Nickel et du Zinc	28
I.10.5 Protection et contrôle de la corrosion	30
I.10.5.1. Contrôle cathodique et anodique	30
I.10.5.2. Inhibiteurs de corrosion	31
I.10.5.3 Des revêtements protecteurs	31
I.10.5 Protection cathodique	33

Chapitre II : Méthodes et procédures expérimentales ...36

II. l'électrodéposition	37
II.1 Introduction.....	37
II.2.1 Description de l'électrodéposition	37
II.3 L'historique de l'électrodéposition Ni-P	38
II.4 Principe fondamental et paramètres d'électrodeposition	39
II.4.1 Principe	39
II.5 Cinétique d'électrodéposition	40
II.6 Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques	41
II.6.2. Transfert de masse.....	42
II.2.3.2. Transfert de charge	42
II.6.3 Les réactions chimiques.....	43
II.6.4 Les réactions de surface.....	43
II.6.5 L'incorporation	43
II.7 Classification des systèmes de codéposition	43

II.7.1. Classification de Brenner	44
II.7.2 Classification de Landolt	44
II.8 Cristallisation	45
II.9 Facteurs d'un dépôt électrolytique	45
II.9.1 Nature de l'électrolyte	45
II.9.2 Température	46
II.9.3 Concentration de l'électrolyte	46
II.9.4 Métal de base	46
II.9.5 Conductibilité de l'électrolyte	46
II.9.6 La densité de courant	46
II.9.7 PH du bain	47
II.10 Propriétés et structure des depots.....	47
II.11 Electrodeposition de nickel pur.....	47
II.11.1 Caractéristiques physico-chimiques du nickel.....	47
II.11.2 Propriétés chimiques et électrochimiques	49
II.12 Caractéristiques spécifiques de phosphore	50
II.12.1 Propriétés physiques	50
II.12.2 Propriétés thermochimique	50
II.13 Les avantage de l'électrodéposition.....	51
II.13 Contrôle des revêtements par dépôt électrolytique	51
II.13.1 Mesure de l'adhérence au substrat	52
II.13.2 Mesure de l'épaisseur	52

Chapitre III : Matériaux et procédures expérimentales.....55

III.1 Introduction	56
III.1. Caractéristique du bain d'électrodéposition.....	56
III.3. Substrat utilisé (métal de base)	60
III.4. Anodes utilisé	60

III.5 Les étapes expérimentales de travail	60
III.5.1 Préparation et nettoyage des substrats	60
III.5.1.1 Polissage mécanique	60
III.5.1.2 Dégraissage électrolytique	61
III.5.1.3. Décapage	62
III.5.1.4. Rinçage :	62
III.6. Réalisation des dépôts	62
III.6.1. L'électrodéposition Ni-P –TiO ₂	62
III.6.1.1 Bain d'électrodéposition	63
III.6.1.2 Les conditions opératoires	64
III.7 Méthode d'évaluation de la corrosion	64
III.7.1 Méthode de la masse perdue	64
III.7.2 Dispositifs de la masse perdue	64
III.7.3 Protocole de la masse perdue	64
III.8. Méthode d'évaluation de la corrosion (la polarisation)	65
III.8.1. Dispositif expérimental	65
III.8.2 La résistance de polarisation	65
III.9 Milieux expérimentaux	66
III.9.1 Solution acide (1M H Cl)	66
III.9.2 Solution acide 1M H Cl	66
III.9.3 Détermination l'épaisseur des dépôts	66
III.10 Résultats et Discussions	68
III.10.1 Mesure de la vitesse de corrosion	68
III 10.2 Le taux de corrosion	69
III.11 Polarisation potentiodynamique	70
Conclusion	72
Conclusion générale	75

Liste des figures

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Fig I.1: Représentation schématique des étapes du phénomène de cavitation

Fig I.2 : Corrosion – érosion d'une paroi de tube

Fig I.3 : les différentes formes de corrosion

Fig. I.4 Évolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps.

Fig I.5 : Corrosion du fer dans l'acide sulfurique contenant de l'oxygène dissous

Fig I.6 : Modèles de la double couche de l'interface métal-solution :

Fig I.7 : Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps.

Fig I.8: Détermination de l'intensité du courant de corrosion- Resistance

Fig I.9: Variation du courant de corrosion et du potentiel de Corrosion en fonction de la concentration de TiO₂

Fig I.10 : Détermination de la résistance de polarisation

Fig I.11: Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de TiO₂

Fig. I.12.a : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc- eau, à 25°C [

Fig. I.12.b: Diagramme d'équilibre potentiel- pH du système Nickel- eau, à 25°C

Fig. I.12.c : Diagramme d'équilibre potentiel- pH du système cuivre-eau, à 25°C

Fig. I.13.a : Contrôle anodique, (b) contrôle cathodique, (c) contrôle mixte, et (d) ohmique contrôle dans un processus de corrosion

Chapitre II: Méthodes et procédures expérimentales

Fig III.1: Quelques méthodes de dépôt de couches minces.

Fig. II. 2 Schéma du dispositif expérimental

Fig II.3 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

Fig. II.4 : Interphase métal – solution

Fig .II.5: Illustration des différentes étapes du transfert de charge

Fig. II.6 : Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition

Chapitre III: Matériaux et procédures expérimentales

Figure III.1: Photo d'une polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.

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

Figure III.3 : Dispositif expérimental de l'électrodéposition Ni-P.

Figure III.4 : Dispositif expérimental de la méthode de la masse perdue.

Fig III.5 : Courbe de la résistance de polarisation.

Figure III.6 : Courbe de l'épaisseur en fonction de densité de courant.

Fig III.7 Variation du taux de corrosion pour les dépôts en fonction des densités de courant

Fig III.8 : Courbe de polarisation potentiodynamique des revêtements composites Ni-P-TiO₂ électrodéposés par différentes densités de courant.

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

Tableau Tab 1.1 : regroupe les principaux facteurs de corrosion

Tableau.1. 1.2 : Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée

Tableau. 1.1.3. : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C par rapport à l'hydrogène.

Chapitre 2: Méthodes et procédures expérimentales

Tab II.1: Les différentes propriétés de nickel.

Tabl II.2 propriétés physiques de phosphores.

Chapitre III: Matériaux et procédures expérimentales

Tabl III.1. Les produits chimiques utilisés.

Tabl III. 2 : les matériaux utilisés.

Tab III.3 : Compositions du bain électrolytique.

Tab III.4: Les épaisseurs des revêtements Ni-P.

Tab III.5 : Paramètres électrochimiques de corrosion des revêtements composites Ni-P-TiO₂

*LISTE DES
ABRÉVIATIONS*

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
EPD	Dépôt électro phorétique
CC	un courant continu

*LISTE DES SYMBOLES ET
UNITÉS*

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS

Symbole	Signification
Δ	Différence
G	l'énergie
l_H	Distance n ,m
$q_M = -q_S$	les densités de charge du côté métal et du côté solution
ϵ	le constant diélectrique de l'eau adsorbée
ϵ_0	la constante de permittivité
$q = q_M$	la densité de charge (C/m ²)
$\Delta\Phi$	la différence de potentiel entre le métal et la solution
CH	fonction du potentiel et de la concentration des ions de l'électrolyte support
CGC	la capacité de la couche diffuse.
E	Potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en Volt
E^0	Potentiel normal du métal
R	Constante molaire des gaz parfaits égale à 8,314 J /mole.K
F	Constante de Faraday égale à 96485 C/mol
T	Température absolue (Kelvins)
n	Valence du métal
a_{ox} et a_{red}	activités chimiques des espèces oxydantes et réductrices en [mol/L] .
J	densités de courant [A/ dm ²].
I	le courant [A].

S	la surface de l'échantillon [dm ²]
M _{dipot}	masse de dépôt
m _f	la masse de l'échantillon après revêtement.
m _i	la masse de l'échantillon avant revêtement
E _{th}	l'épaisseur théorique du dépôt (mm)
E	l'épaisseur réelle du dépôt (mm)
H	rendement du bain de Nickel (0.98)
Δm	masse de dépôt (g)
F	constante de Faraday
Z	nombre des électrons.
I	le courant (A).
A	masse atomique
ρ	masse volumique de dépôt (ρ Ni=8.9 g/ Cm ³)
S	la surface immergée dans le bain (dm ²).
V _{corr}	la vitesse de corrosion (g/cm ² .h)
Δm	la perte de masse en g (Δm = m ₀ -m ₁)
m ₀	la masse de l'échantillon avant l'essai (g)
m ₁	la masse de l'échantillon après l'essai (g)
S	la surface exposée en cm ² .

t	le temps d'exposition dans la solution en heure.
V_{corr}	la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur
$V_{\text{corr}}(\text{inh})$	la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.
T_{corr}	Taux de corrosion en (g/cm ² .an)
$\Delta m m$	de masse en (g);
m1	masse de l'échantillon avant l'immersion.
m2	la masse de l'échantillon après l'immersion.
t	temps de l'exposition (jours).
E (%)	L'efficacité inhibitrice

Introduction Générale

Introduction générale

Introduction Générale

La corrosion est un phénomène qui affecte le comportement mécanique et physique des matériaux par l'oxydation des substances métalliques accompagnée d'une réduction des substances environnementales. L'oxydation et la réduction peuvent être décrites en électrochimie, qui comprend des réactions de transfert de charge à l'interface métal/environne, le mouvement des particules chargée, les ions dans le métal.

Les revêtements peuvent être élaborés par plusieurs méthodes, parmi lesquelles l'électrodéposition, la plus utilisée pour réaliser des revêtements durs et protecteurs d'épaisseurs de l'ordre du micron à plusieurs dizaines de microns, à des vitesses de dépôts élevées effectuées à des périodes relativement courtes, [1,2].

Les revêtements Ni-P-TiO₂ sont largement utilisés dans l'aérospatiale, dans l'automobile, dans les industries chimiques ainsi que dans la production du pétrole. Ils sont également préférés pour une utilisation dans l'industrie électronique. Le besoin d'améliorer la protection contre la corrosion des métaux a motivé les chercheurs à trouver de superbes nouveaux revêtements ou à modifier ceux déjà existants. La préparation de revêtements par l'usage des méthodes électrochimiques est intéressante en vertu de ou grâce à leur simplicité et le contrôle les paramètres du bain (composition du bain, pH et température). Les propriétés physiques et mécaniques des revêtements peuvent être modifiées dans une certaine plage [3].

Les revêtements Ni-P peuvent être déposés efficacement sur l'acier [4, 5], les alliages d'aluminium [6] et le cuivre [7-10]. Le processus d'électrodéposition joue un rôle crucial dans la formation de films minces sur les matériaux, résultant de la réduction électrochimique des ions métalliques dans les solutions électrolytiques. À ce stade, plusieurs chercheurs s'intéressent aux revêtements Ni-P en raison de leurs propriétés importantes telles que la résistance à la corrosion, la bonne capacité de soudage, la conductivité électrique élevée, la formation de surface lisse et la symétrie, le faible coefficient de frottement, l'activité électrique et les propriétés paramagnétiques obtenues par les procédés électrochimiques simples et aussi pour leur aspect brillant et lisse, contrairement au dépôt de Ni [6-9, 11]. Malgré la complexité de ce dépôt, son diagramme de phases montre l'existence de plusieurs états stables en fonction du pourcentage de phosphore [12]. Les revêtements Ni-P sont divisés en trois catégories: faible, moyen et haut P. Étant donné que la teneur en P et TiO₂détermine largement les propriétés des revêtements Ni-P-TiO₂, cela montre l'importance de la composition chimique du bain

Introduction générale

d'électrodéposition [10]. Les propriétés métallurgiques des alliages dépendent également des pourcentages de phosphore. L'alliage Ni-P avec une teneur en P supérieure à 8% en poids (teneur élevée en phosphore) possède d'excellentes propriétés mécaniques, telles que la dureté, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion [8, 10, 13]. Bien qu'il existe plusieurs recherches sur l'électrodéposition d'alliages Ni-P [6,7, 14 - 19], il existe des études limitées sur l'effet de la densité de courant sur les caractéristiques des revêtements Ni-P.

Le manuscrit de cette mémoire comprend une introduction générale, trois chapitres, une conclusion générale et une bibliographie et est structuré comme suit: Après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à une étude théorique et cinétique de la corrosion des matériaux métalliques afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion des métaux et une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion. Le deuxième chapitre est dédié à une étude bibliographique sur l'aspect théorique de l'électrodéposition ainsi qu'à un exposé sur le processus de formation et de croissance d'un dépôt électrochimique. Le troisième chapitre présente la mise en place de montages de la technique d'électrodéposition, la description des méthodes et conditions expérimentales. L'étude de la corrosion par deux techniques à savoir gravimétrie et voltampérométrie. Le manuscrit s'achève par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus.

Introduction générale

References Bibliographiques

- [1] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E. E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* Vol. **256** (2018) 565- 573.
- [2] T.Watanabe, Nano plating-microstructure formation theory of plated films and a database of plated films", Elsevier science,(2004).
- [3] J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, *Journal of Alloys and Compounds* , Vol. **571**, (2013), 183-204
- [4] K. Dhanapal, V. Narayanan, A. Stephen, *Materials Chemistry and Physics.* Vol. **166**(2015)153-159.
- [5] M.M.V. Parente, O.R. Mattos, S.L. Diaz, P. Limaneto, F.J. Fabrimiranda, *Journal of Applied Electrochemistry* ,Vol. **31** (2001) 677–683
- [6] A.M. Pillai, A. Rajendra, A.K. Sharma, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. **9**, (2012), 785–797
- [7] Y.E. Sknar, O.O. Savchuk, I.V. Sknar, *Applied Surface Science* Vol. **423**, (2017), 340-348.
- [8] A.R. Madram, H. Pourfarzad, H.R. Zare, *Electrochimica Acta*, Vol.**85**, (2012), 263-267.
- [9] L. Chang, C.-H. Chen, H. Fang, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. **155**, No.1,(2008), D57-D61.
- [10] A. Bahramian, M. Eyraud, F. Vacandio, P. Knauth, Vol. **345**, (2018), 40-52.
- [11] M.S. Nur Ariffah, M.S. Nurulakmal, A.S. Anasyida, E.K. Shiu, *Materials Science Forum*, Vol. **819**, (2015), 97- 102.
- [12] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. **31** No. 2, (2010), 200-201
- [13] A. Bai, P-Y. Chuang, C-C. Hu, *Materials Chemistry and Physics* Vol. **82**, Issue 1, (2003), 93-100

Introduction générale

- [14] D.B.Lewis, G.W. Marshall, Surface and Coatings Technology, Vol. **78**, Issues 1-3 (1996), 150-156.
- [15] P. Peeters, G. v. d. Hoorn, T. Daenen, A. Kurowski, G. Staikov, Electrochimica Acta Vol. **47**, Issues 1-2 (2001). 161-169
- [16] L. Chang, P.W. Kao, C.-H. Chen, Scripta Materialia, Vol. **56**, Issues 8, (2007). 713-716.
- [17] H.-C Huang, S.-T. Chung, S.-J. Pan, W.-T. Tsai , C.-S. Lin, Surface and Coatings Technology, Vol. **205**, No. 7, (2010). 2097-2103.
- [18] N. Kobayashi, T. Uenoya, H. Fujiwara and H. Miyamoto, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. **62**, No.11, (2013). 710 - 716.
- [19] Y. Kasazaki, H. Fujiwara and H. Miyamoto , Surface and Coatings Technology, Vol. **253**, (2014). 154-160



CHAPITRE I

Corrosion et moyens de protection

Introduction

La corrosion est le phénomène selon lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents agressifs, à retourner à leur état original, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés et aussi considérée comme l'un des principaux défis mondiaux du 21e siècle. La capacité à gérer la corrosion est une partie essentielle de l'utilisation efficace et efficiente des matériaux pour relever ces défis. Les métaux sont généralement utilisés dans le domaine industriel, par exemple le pétrole et le gaz naturel sont transportés à travers les continents à l'aide de pipelines en acier à haute pression qui doivent fonctionner pendant des décennies sans défaillance.

Ce chapitre a pour but de cadrer le sujet et de présenter la problématique du sujet traité. Dans un premier temps, une brève synthèse la corrosion et moyens de protection.

I.2. Définition

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés [1]. La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état originel d'oxydes, de sulfures, de carbonates etc., plus stables dans le milieu environnant [2]. Elle se développe de ce fait, suivant différents processus, chacun d'eux caractérisant un type de corrosion : corrosion chimique, corrosion bactérienne et corrosion électrochimique. La corrosion des métaux et alliages peut alors se manifester sous différents aspects : généralisée, localisée, inter granulaire, par fissuration etc. [2]. La corrosion d'un matériau métallique est la perte en matière d'une partie de celui-ci sous l'action d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être l'oxygène et / ou constituants de l'air (H₂O humide, CO₂, SO₂, H₂S, brouillard salin etc.), d'un gaz chaud (O₂, CO, etc.) ou d'une solution (acide, basique, un sel fondu). Le solide ainsi corrodé tend à réagir pour former un composé (oxyde, sulfure, carbonate, etc.) plus stable [3].

La corrosion est définie [4] comme une « interaction physico chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie ». Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique ; on notera que ces zones peuvent

parfois se superposer. Donc, la corrosion d'un matériau est l'interaction destructive entre ce matériau (alliages métalliques, plastiques, béton,etc.) avec son environnement agressif.

I.2. Importance de la corrosion

L'importance de l'étude de la corrosion est double.

L'importance de l'étude de la corrosion est double.

- Le premier est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur,etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, que nous allons examiner.
- . La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.
 - ❖ **Pertes directes** : Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs.....etc.
- **pertes de produits** : À la suite de perforation des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.
- **pertes de production** : Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations.
- **pertes par contamination des produits** : Dans une unité de production de détergents le passage d'une petite quantité de Cu provenant d'une faible corrosion de tubes en cuivre peut endommager un bain entier de savon.
- **Pertes indirectes** : Elles sont très délicates à évaluer ; elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité.

I.3 Formes de corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude des facteurs :

- ✓ composition chimique et microstructure du métal;
- ✓ composition chimique de l'environnement;
- ✓ paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.);
- ✓ sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, Frottements).

I.3.1 La corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides [5].

I.3.2 La corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [5].

I.3.3 La corrosion caverneuse (sous dépôts)

La cavitation est un genre d'usure mécanique. Elle se manifeste sous forme de piqûres au voisinage ou sous des crevasses dues à des corps étrangers (dépôts, sable, algues, vase, coquilles, etc.). Ce type d'attaque est favorisé par une faible vitesse d'écoulement. La corrosion se produit sous les dépôts par aération différentielle, les matières organiques décomposées pouvant faciliter la corrosion.

Il y a cependant lieu de noter que l'encrassement par les organismes marins des surfaces en cuivre ou alliages à haute teneur en cuivre (cupronickels à 10%, cupro-aluminiums, etc.) est limité, en raison des propriétés antifouling des sels de cuivre. La figure (**Fig. I.1.1.1**) illustre, de façon schématique, le double aspect de l'attaque par cavitation, soit la corrosion et la détérioration mécanique.

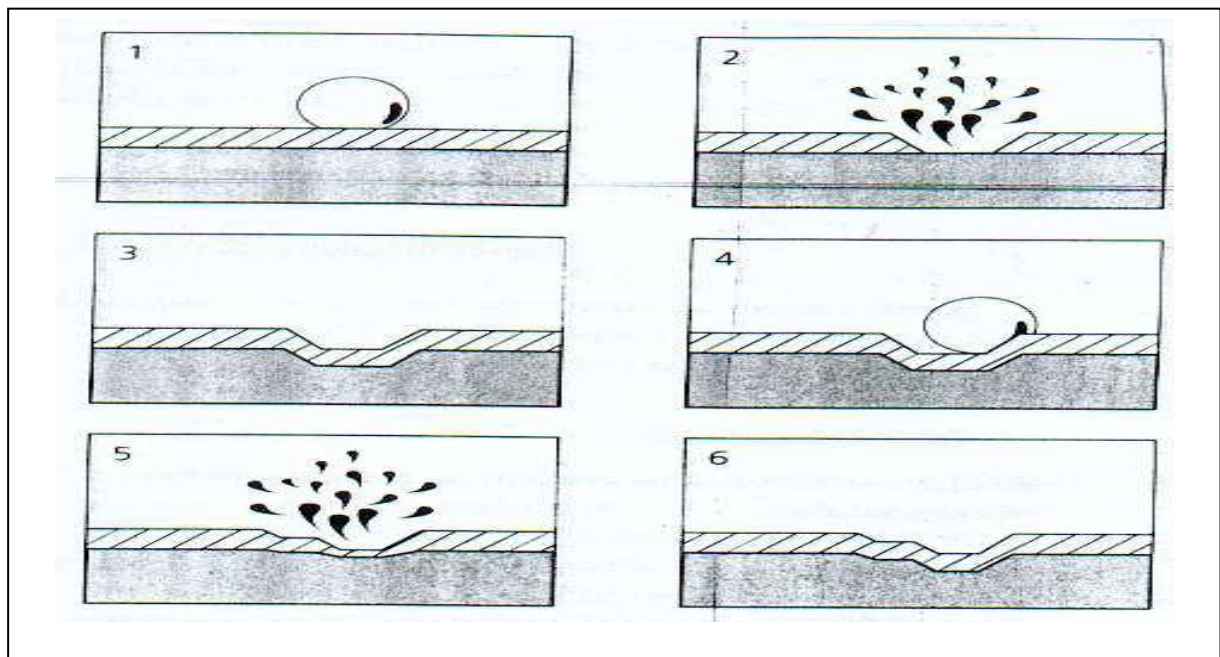


Fig. I.1: Représentation schématique des étapes du phénomène de cavitation [6].

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une Structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [5].

I.3.4 La corrosion par piqûres

Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [5].

I.3.5 La corrosion inter granulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [5].

I.3.6 La corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [5].

I.3.7 La corrosion-érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [8]. La corrosion-érosion se caractérise en apparence par des cannelures, des ravins, des vagues et des cratères. Elle se manifeste habituellement dans des directions privilégiées. La corrosion-érosion suppose un accroissement de la vitesse de détérioration en raison du mouvement relatif du fluide et de la surface métallique. Tous les métaux et alliages sont sujets à la

corrosion-érosion et presque tous les types de milieux peuvent l'engendrer. Ce phénomène se présente le plus souvent dans les canalisations, aux raccords, coudes, et au voisinage de tout obstacle à l'écoulement. La figure (**Fig.I.2**) présente une esquisse de la corrosion-érosion d'un tube véhiculant de l'eau

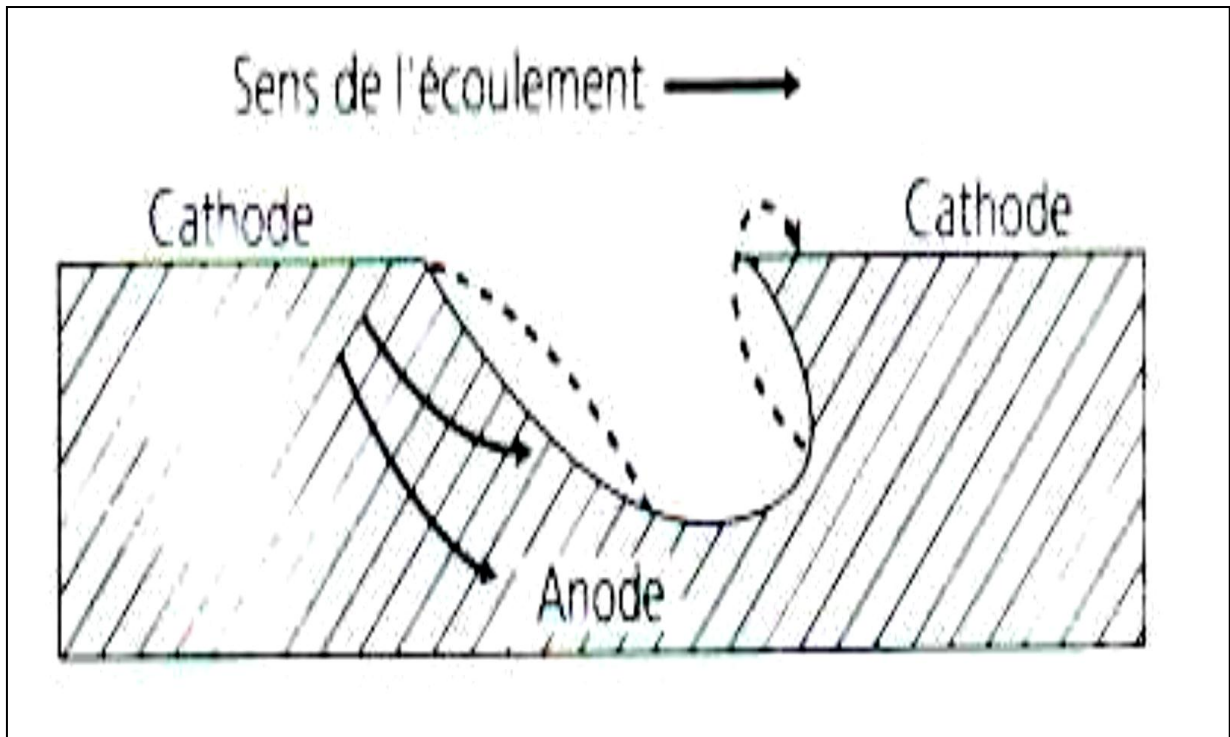


Fig. I. 2 : Corrosion – érosion d’une paroi de tube [6].

Si la vitesse du liquide qui circule à l’intérieur d’un tube est trop élevée, soit d’une manière générale, soit localement par suite de turbulence, le film de Produits de corrosion, film dont le rôle protecteur est essentiel, peut être arraché partiellement au fur et à mesure de sa formation.

I.3.8 La corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte Mécanique et d'une réaction électrochimique [5].

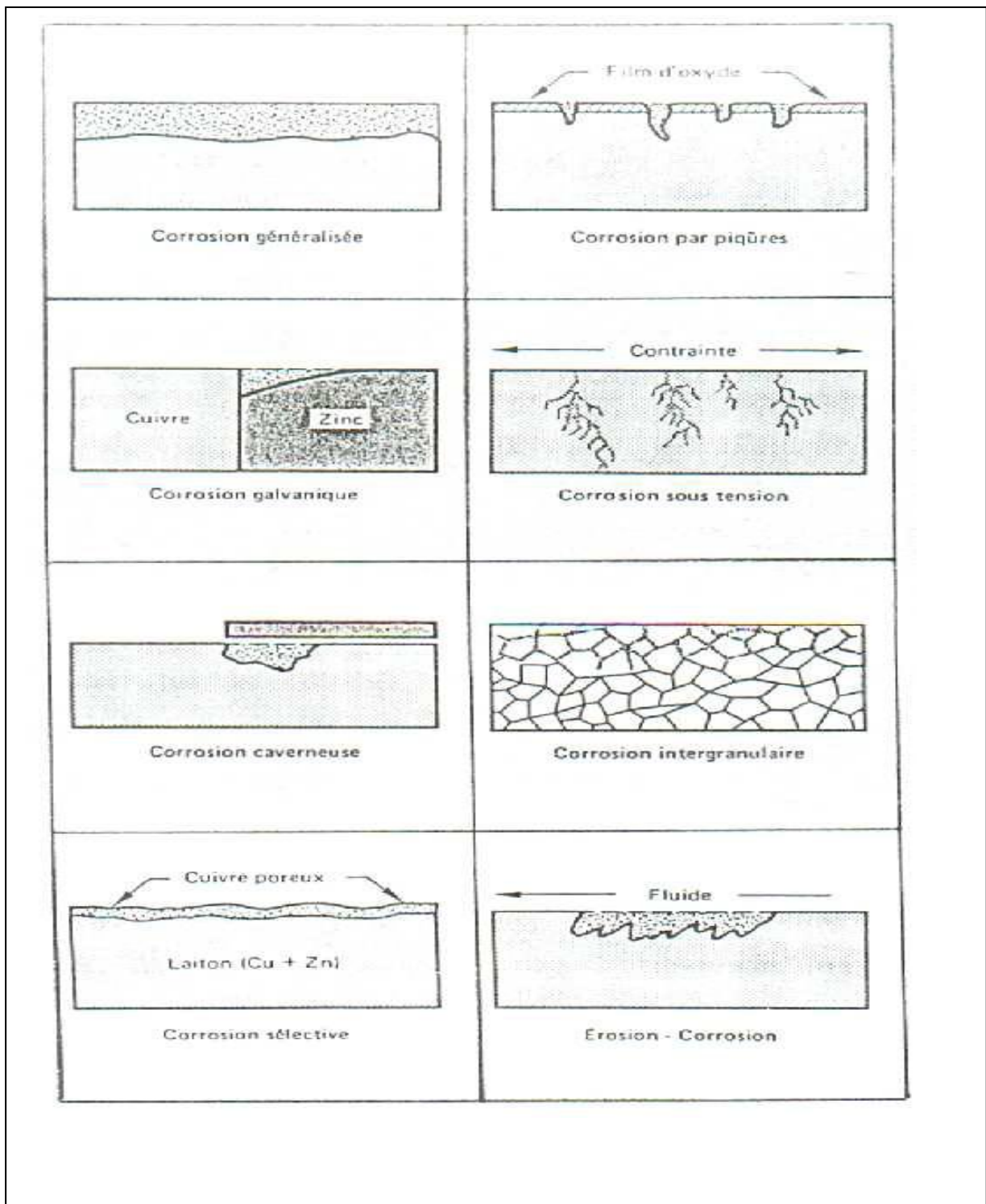


Fig.I.3 : les différentes formes de corrosion [7]

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes [1].

I.4 Les principales causes de la corrosion

- La présence d'oxygène « non évacué » favorise la formation d'oxydes qui Corrodent les parois métalliques des conduites, échangeurs, robinetterie ...
- De l'oxygène peut être libéré « depuis » les gaz dissous (air) dans l'eau suite À des changements de température et de pression
- Vitesse d'eau trop faible
- Installations « non conformes aux règles de l'art »
- mélange de matériaux
- surdimensionnement des canalisations
- pas de mise à la terre des canalisations
- Utilisation d'inhibiteurs de corrosion pas toujours appropriés
- Pas d'inhibiteur de corrosion derrière un adoucisseur [8]

❖ Le métal a toujours tendance à se corroder (retrouver progressivement son état stable). Ce phénomène est interprété par le second principe de la thermodynamique qui montre que toute substance tend vers un état de désordre maximal et lors d'une réaction chimique spontanée, l'énergie libre du système diminue. Une réaction spontanée n'est donc possible que si, $\Delta G < 0$ l'équilibre chimique correspond au minimum d'enthalpie libre : $\Delta G = 0$. La tendance d'une réaction chimique à se produire est donnée par l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Plus l'énergie ΔG° est négative, plus la tendance de la réaction à se produire est Grande [9] La variation d'énergie s'écrit :

$$\Delta G = G_{\text{produits}} - G_{\text{réactives}} \quad (I-1)$$

I.4.1. Diagramme énergétique

La grande majorité des métaux existent dans la nature sous forme de minerais (oxydes, sulfures, nitrates, etc.). Ces états chimiques constituent donc pour ces métaux un état stable. Par conséquent, le passage à l'état métallique, l'extraction correspond à un apport énergétique et cette étape de préparation conduit à un état instable. Ainsi, au cours du temps, le métal aura toujours tendance à se corroder, c'est-à-dire à refaire une combinaison chimique pour abaisser son niveau énergétique et retrouver progressivement

son état stable de départ (**Fig I.1.1.4.**). La corrosion de la majorité des métaux est donc une évolution naturel inévitable.

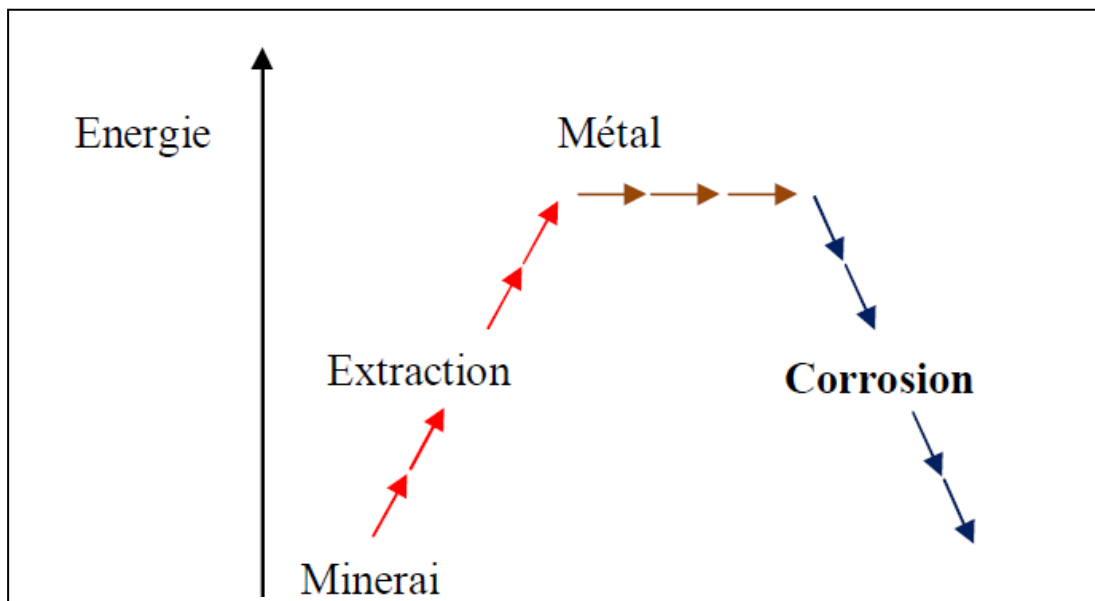


Fig. I.4 Évolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps.[9]

I.5 Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion.

Tab I.1 regroupe les principaux facteurs de corrosion [10].

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> · Concentration du réactif · Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂, NH₃, H₂S,) · Acidité (PH) du milieu, salinité, résistivité · Température, Pression · Présence de bactéries
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> · Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines · Procédés d'élaboration · Impuretés dans l'alliage, inclusions · Traitements thermiques, mécaniques

	· Additions protectrices
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> · Etat de surface, défaut de fabrication · Forme de pièces · Sollicitations mécaniques · Emploi d'inhibiteurs · Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures,) · Croûtes d'oxydes superficielles · Force électromotrice extérieure (électrolyse)
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> · Vieillissement · Tensions mécaniques internes ou externes · Température- Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous · Modification des revêtements protecteurs · Apparition d'un dépôt (calcique ou autre)

1. 6. Morphologie de la corrosion

Lors d'une attaque d'un métal par un milieu agressif : la morphologie de la surface de ce métal peut prendre les formes diverses, qui résultent de la répartition des zones anodiques et cathodiques à l'interface métal- électrolyte et éventuellement de l'interaction d'autres phénomènes (biologique, mécanique).

La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d'oxyde protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l'on qualifie de passivité.

Mais les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée. Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement pas attaqué [11].

Cette attaque peut prendre différentes formes (corrosion par piqûres, corrosion inter granulaire, corrosion caverneuse, corrosion sous contraintes,...) [12] selon les mécanismes qui sont à son origine, mais est toujours liée à des hétérogénéités (**Tab. 1.1.2**) :

- Des hétérogénéités du milieu environnant, lorsque des variations locales de la composition du milieu conduisent à des effets de couplage galvanique.

- Des hétérogénéités du matériau qui interviennent notamment dans le cas de corrosion galvanique lorsque deux matériaux aux caractéristiques différentes sont liés.

La corrosion inter granulaire se manifeste par une attaque préférentielle des joints de grains du métal et est généralement liée à une modification locale de la composition. La corrosion par piqûres correspond à la rupture du film passif.

- Des hétérogénéités de l'interface intervenant dans le cas de corrosion par crevasses, filiforme, corrosion érosion, cavitation- corrosion, corrosion-frottement.

Tab I.2 : Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée

Hétérogénéités dans le métal où à sa surface	Site anodique du matériau
Différences de structure métallique	Joints de grain, phases réactives (solutions solides, composés intermétalliques,...)
Différences dans l'état métallique liées aux traitements thermiques ou mécaniques	Etat écroui/ état recuit Etat contraint/ état non contraint
Discontinuités dans les films ou couches d'oxyde ou dans des revêtements cathodiques/ Métal	Zones exposées du métal au niveau des défauts de films passifs et revêtements cathodiques poreux
Crevasses, dépôts ou configurations géométriques induisant des différences de concentrations en espèce réductible	En général, sites au contact du milieu le moins riche en espèce réductible
Métaux différents en contact (corrosion bimétallique)	Métal le plus actif potentiel le moins noble) dans le milieu considéré
Hétérogénéités de l'environnement	Site anodique du matériau
Différences dans l'aération ou dans la concentration des espèces réductibles	Surface du métal au contact du milieu le moins riche

Différences de température	Métal au contact du milieu le plus chaud
Différences de vitesse du fluide	Métal au contact du milieu s'écoulant le plus vite
Différences de PH ou de concentration saline	Métal au contact du milieu le plus acide ou le plus concentré en sel

I.7 Réactions électrochimiques

Lorsqu'on plonge un métal (le fer par exemple) dans un acide contenant de l'oxygène dissous, il se produit une réaction entre le fer et les ions H⁺ de la solution acide [14]. La réaction globale décrivant un tel phénomène s'écrit alors :



La réaction (I-1) peut être décomposée en deux demi-réactions dont l'une est une réaction anodique (oxydation du fer (I-2)) et l'autre une réaction cathodique (réduction de deux protons H⁺, par deux électrons laissés dans le métal par l'oxydation métallique, pour former une molécule d'hydrogène) (I-3).



La figure I.5 illustre le processus de dissolution du fer en milieu acide sulfurique, en présence d'oxygène dissous.

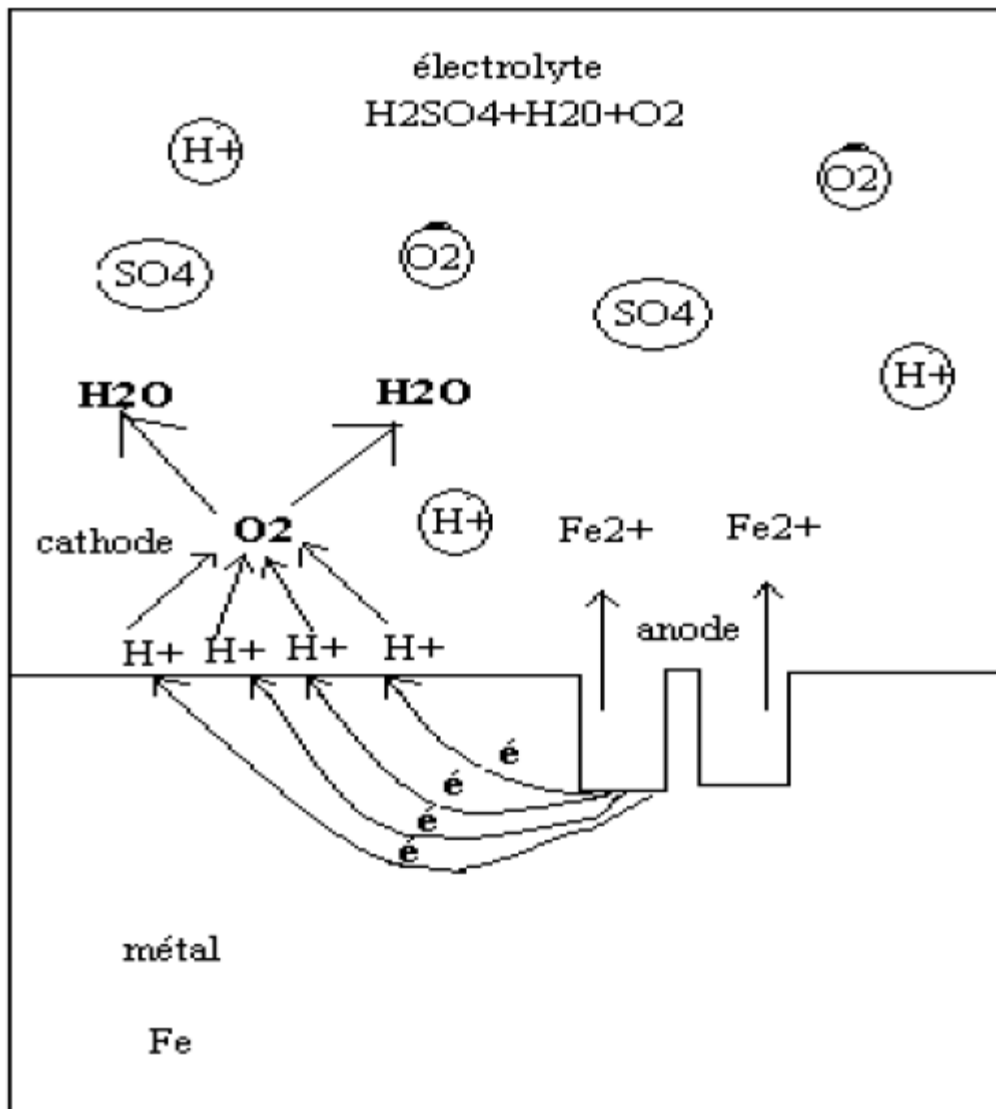


Fig.I.5 : Corrosion du fer dans l'acide sulfurique contenant de l'oxygène dissous [13].

I.8 Interface métal/solution

Lorsqu'un métal ε de valence n , est mis au contact d'un électrolyte, des ions ε^{n+} passent dans la solution, on observe alors une séparation de charges. La distribution de charges à l'interface dépend de plusieurs paramètres : propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau, ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. On appelle double couche électrique, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte.

La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable [14].

I.9 Processus faradique et non faradique

Un processus faradique est un processus qui fait intervenir un transfert d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte, lequel provoque une oxydation ou une réduction ; l'électrode est appelée dans ce cas électrode à transfert de charge [14]. Par opposition, lorsqu'il ne se produit aucun transfert d'électrons, à l'interface métal/solution, le processus est dit non faradique. En absence de processus faradique, on dira que l'électrode est idéalement polarisable.

Lorsqu'il y a lieu une réaction électrochimique, il se produit à la fois des processus faradique et non faradique. L'effet des processus non faradiques doit de ce fait, être pris en compte lors de l'interprétation et de la prévision des réactions de transfert de charges.

Plusieurs théories ont été proposées pour rendre compte de la structure de la double couche électrique à l'interface métal-solution, les plus pertinentes sont décrites brièvement ci-après.

La première théorie est attribuée à Helmholtz, selon lui la double couche électrique peut être assimilée au condensateur plan (figure I.1.1.6 . a), dont l'une des armatures coïncide avec le plan passant par les charges de surface dans

Le métal, et l'autre avec le plan passant par les centres des charges des ions attirés vers la surface métallique par des forces électrostatiques [15]. Les deux Plans sont séparés par une distance L_H d'environ 0.2 à 0.3 nm. Cette dernière correspond à la distance minimale séparant les ions hydratés de la surface de l'électrode. Les charges des ions attirés vers la surface de l'électrode doivent compenser les charges superficielles du métal, tel que $q_M = -q_S$ (q_M et q_S sont les densités de charge du côté métal et du côté solution). Il est connu que la capacité d'un condensateur plan peut être calculée par l'équation :

$$C_H = \frac{dq}{\Delta\Phi} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{L_h} \quad (I-5)$$

C_H : la capacité d'un condensateur plan .

Où ϵ représente le constant diélectrique de l'eau adsorbée, ϵ_0 la constante de permittivité et $q = q_M$ la densité de charge (C/m²). Le terme $\Delta\Phi$ représente la différence de potentiel entre le métal et la solution : $\Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_S$. La variation de la capacité C_H en fonction du potentiel et de la concentration des ions de l'électrolyte support, ne peut être expliquée à

l'aide de l'équation (I-5), par conséquent la théorie de Helmholtz n'est pas en mesure d'interpréter les

Lois régissant la structure d'une double couche expérimentale. Cependant, elle reste valable dans le cas des solutions concentrées.

La seconde théorie est celle de Gouy et Chapman, elle a été proposée afin de corriger les lacunes de la théorie de Helmholtz. Selon ces deux chercheurs, une disposition rigoureusement fixe des ions dans la double couche, simulant le condensateur plan, est impossible en réalité, car en plus des forces électrostatiques s'exerçant entre le métal et les ions, ces derniers subissent les

Forces d'agitation moléculaire thermique [15].

Ils sont alors répartis selon une distribution de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface appelée couche diffuse ou couche de Gouy – Chapman (voir **Figure I.6**). Ce modèle stipule que la concentration la plus importante de l'excès de charges se situerait au voisinage immédiat de

L'électrode, région où les Forces électrostatiques sont le plus capables de dominer les effets thermiques; et progressivement on rencontrerait des concentrations plus faibles à de grandes distances s , lorsque ces forces s'atténuent.

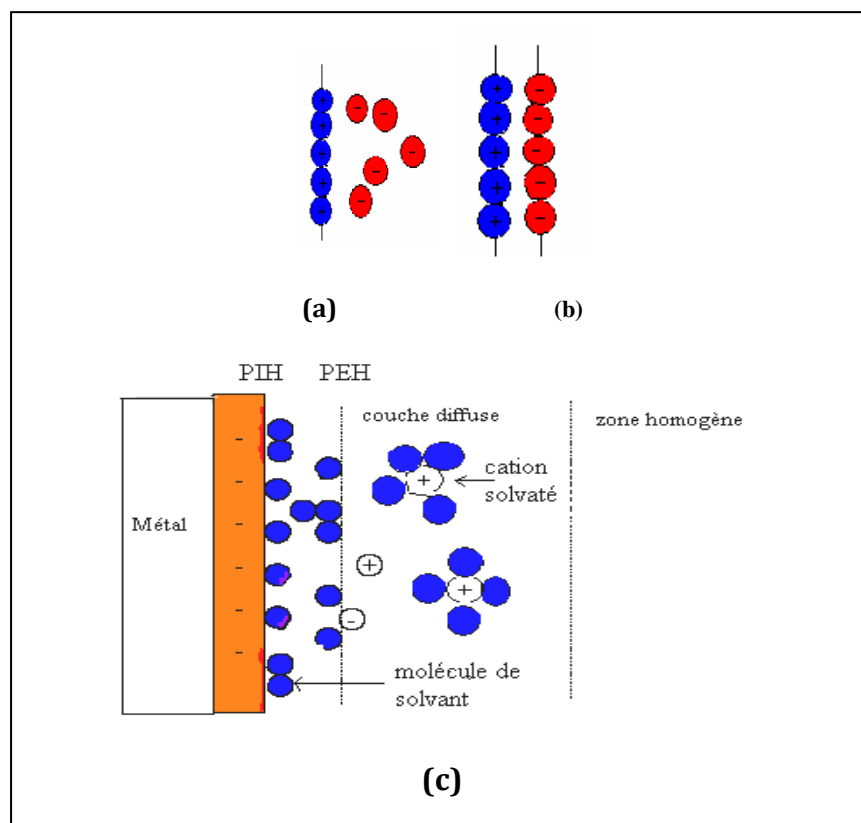


Fig.I.6 : Modèles de la double couche de l'interface métal-solution :

a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman, c) Stern [14].

Le modèle de Stern est une combinaison des deux modèles de Helmholtz et de Gouy - Chapman. La différence de potentiel entre le métal et la solution comprend deux termes : $\Delta\Phi_H$ dû à une couche compacte (couche de Helmholtz) et $\Delta\Phi_{GC}$, induit par la couche diffuse de Gouy - Chapman.

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC} \quad (I-6)$$

Par analogie avec un circuit électrique contenant deux condensateurs en série, la formule suivante donne la capacité totale de la double couche (figure Figure I.1 .1.6 .c) :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (I-7)$$

Avec CH représentant la capacité de la couche compacte limitée par le plan externe de Helmholtz (PEH), et CGC correspondant à la capacité de la couche diffuse.

Le modèle de Stern peut dans une certaine mesure, expliquer le comportement

Électrique de l'interface métal-solution de certains systèmes; alors qu'il s'avère insuffisant pour certains résultats expérimentaux. Il n'explique pas de manière satisfaisante, entre autres, l'effet de l'orientation cristalline et de la nature chimique des anions sur la capacité de double couche. D'autres modèles d'interface métal-électrolyte basés sur la mécanique quantique ont été proposés [2].

I.10. les METHODES DES ELECTROCHIMIQUES**I.10. 1 .Potentiel de corrosion****I.10. 1.1. Potentiel d'équilibre**

Le potentiel d'équilibre est un potentiel à courant nul. C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels [16,17]. La mesure directe de ce potentiel n'est pas possible, car au sens électrique du terme, c'est une demi-pile à qui on a affaire. On peut néanmoins parvenir à quantifier sa valeur en créant une pile, par couplage avec une électrode de référence dont le potentiel est connu et stable (invariable). Ce potentiel se traduit par la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{\Pi_{a \text{ réactifs } i}}{\Pi_{a \text{ produits } j}} \quad (I-8)$$

Avec:

- E : Potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en Volt ;
- E0 : Potentiel normal du métal ;
- R : Constante molaire des gaz parfaits égale à 8,314 J /mole.K ;
- F : Constante de Faraday égale à 96485 C/mol ;
- T : Température absolue (Kelvins);
- n : Valence du métal ;
- aox et ared : activités chimiques des espèces oxydantes et réductrices en [mol/L] .

En général, l'équation de **Nernst** est écrite sous sa forme numérique suivante : Pour des espèces ioniques et pour T = 298.15K, R = 8.314 J.mol⁻¹ K⁻¹ et ln = 2.3 log :

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n.F} \ln \frac{\prod a_{\text{réactifs } i}}{\prod a_{\text{produits } j}} \quad (I-9)$$

I.10. 1.2. Electrodes de référence

Les électrodes de références sont des électrodes impolarisables. L'électrode de Référence dont la tension est choisie égale à zéro à toute température est l'électrode à hydrogène (E.N.H) mais cette électrode est longue à préparer et d'un emploi délicat. On lui préfère pratiquement l'électrode au Calomel saturé (E.C.S) en raison de sa bonne reproductibilité et de son emploi facile. Il peut être établi une classification des métaux et alliages en fonction de la valeur du potentiel de corrosion, on parle alors de série galvanique ou échelle galvanique (Tab 1.3.) [18.19.20].

Tabl. 1. 3 : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25°C par rapport à l'hydrogène.

Élément	Réaction d'électrode	Potentiel / E.N.H
Matériau protégé (cathodique ou plus noble)		
Or	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{A}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 1,42
Platine	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+1,2
Argent	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0,800
Cuivre	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,345
Hydrogène	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,00 (E.N.H)
Plomb	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,126
Etain	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + \text{e}^-$	- 0,136
Nickel	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,250
Cobalt	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,277
Cadmium	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,402
Fer	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,44
Chrome	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,71
Zinc	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,762
Manganèse	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 1,05
Aluminium	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 1,67
Magnésium	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,34
Sodium	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}^-$	- 2,712

Le matériau de potentiel le plus bas d'un assemblage galvanique est l'anode, l'autre, la cathode. Ces séries de potentiels permettent donc de déterminer quel matériau sera le plus actif dans un couple galvanique et dans un milieu donné. Ces tables doivent donc être élaborées pour chaque milieu corrosif envisagé et dans des conditions les plus proches des conditions d'utilisation réelle des matériaux.

I.10. 1. 3. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

Lorsque l'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire. En effet, lors de l'immersion du métal dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions du métal et le potentiel stationnaire est long à

atteindre. D'autre part, l'interface métal-solution peut être modifiée par formation ou destruction d'un film protecteur. Les courbes potentiel - temps peuvent présenter différents aspects visibles sur la Figure(I.7) [20].

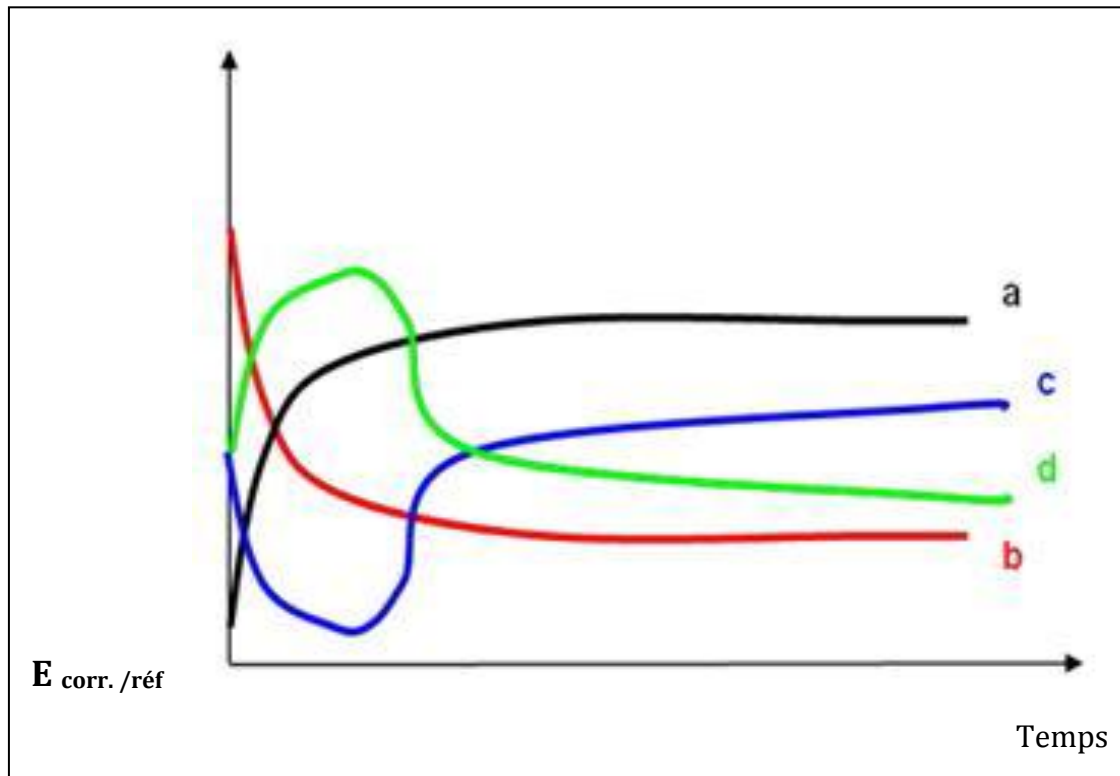


Fig I.7 : Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps. [20]

Les zones réelles ou zones d'étude présentées sur la courbe ci-dessus sont :

- **courbe (a)** : le potentiel devient de plus en plus noble, il y a passivation du métal par formation à la surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur.

C'est le cas du fer plongé dans l'acide nitrique concentré ;

- **courbe (b)**: le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal c'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude ;

- **courbe (c)** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation. C'est le cas de

L'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 % ;

- **courbe (d)**: le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est

Recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu.

I.10.2 Courant de corrosion

Il est déterminé graphiquement à partir de la courbe $\log i = f(E)$, il est exprimé en intensité, l'unité de mesure est l'A/cm². Dans la plupart des cas de corrosion

Endobuccale, il peut être considéré que la corrosion est contrôlée par le transfert de charge et que les concentrations à l'interface sont voisines de celles au cœur de la solution. La valeur de l'intensité du courant de corrosion i_{corr} peut alors être obtenue en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et/ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} (Figure.I.8). [21].

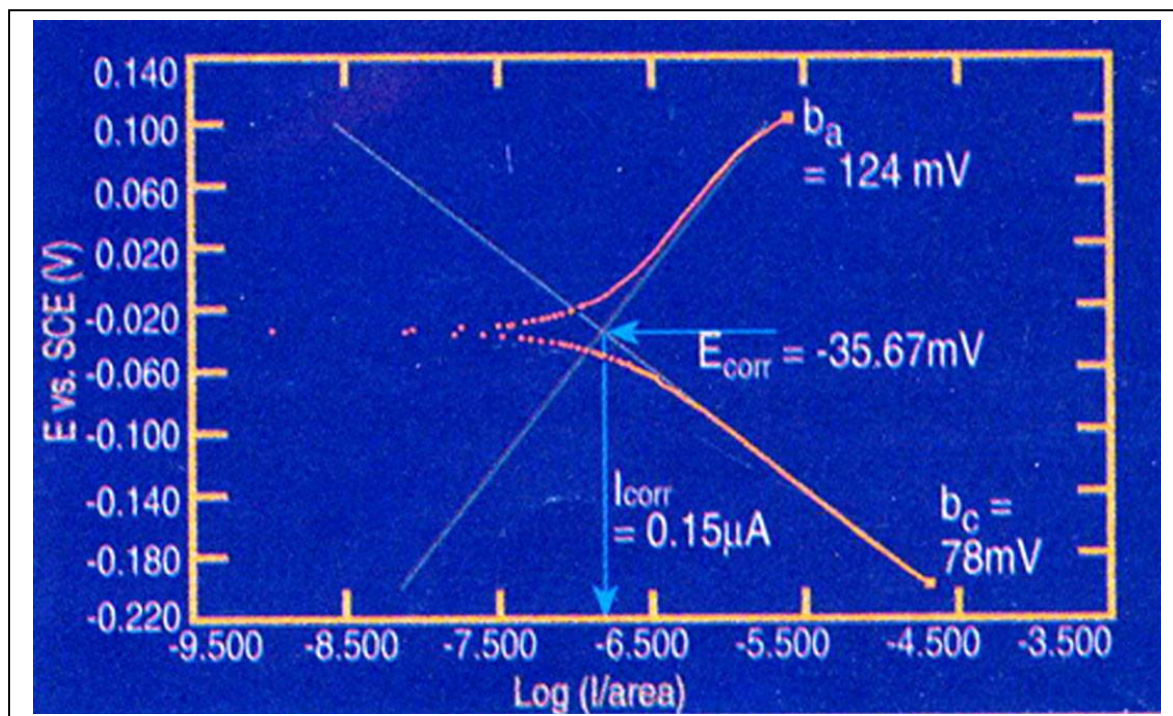


Fig I.8 : Détermination de l'intensité du courant de corrosion- Resistance [21]

- La figure **I.9** illustre la variation du courant et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de TiO₂. A partir de cette figure on peut remarquer une diminution de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ dans le bain électrolyte. Ce qui signifie une diminution de la vitesse de corrosion [22]. Les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}) sont moins négatives chaque fois qu'on augmente la concentration de TiO₂ dans le bain. Soit une diminution de la réaction anodique. Ceci est dû à l'incorporation des particules de TiO₂ dans les pores de la couche de Nickel qui va réduire le phénomène de corrosion [23]

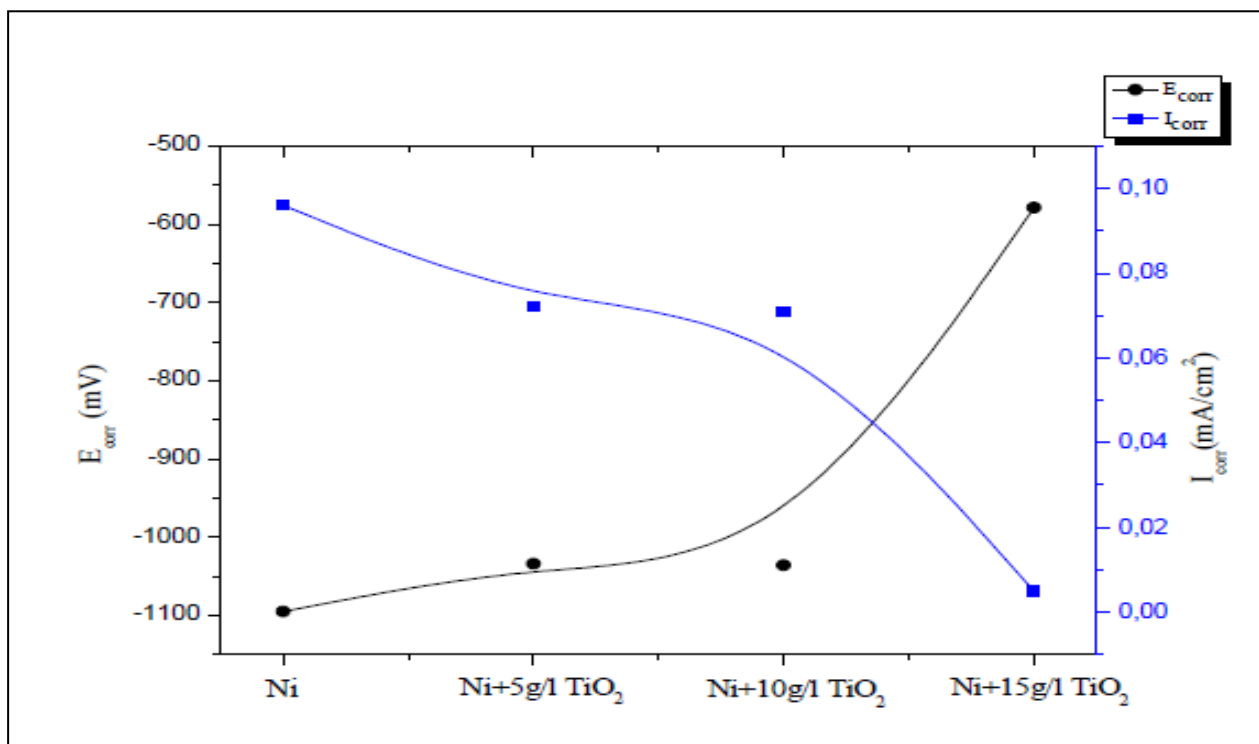


Fig I.9: Variation du courant de corrosion et du potentiel de Corrosion en fonction de la concentration de TiO₂[23]

I.10.3. Resistance de polarisation

Aucune condition cinétique particulière n'est requise pour déterminer la résistance de polarisation qui est déterminée à partir de la courbe $E=f(i)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon à + ou - 50mV (**figure I. 1 .1.10.**).

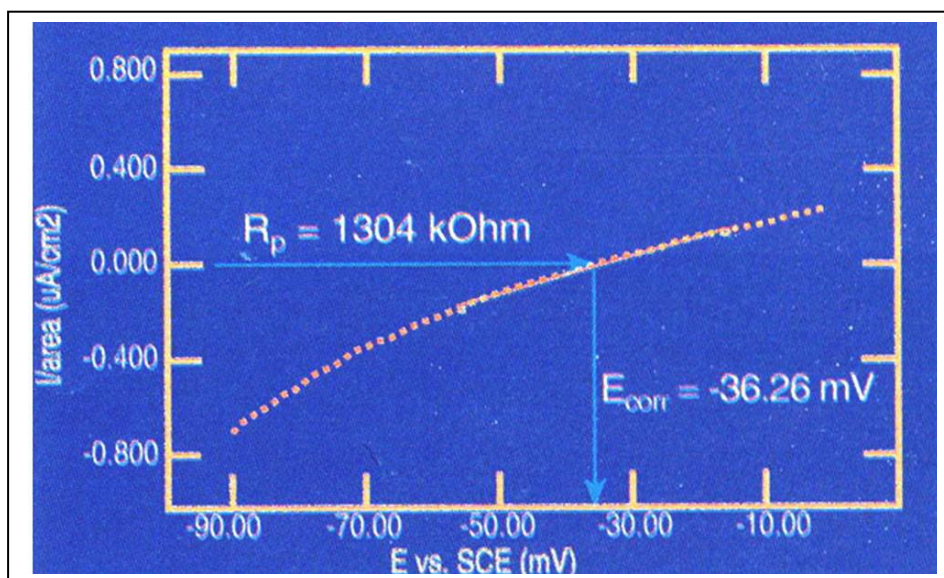


Figure I.10 : Détermination de la résistance de polarisation [24]

La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta i$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est $l' \Omega/ cm^2$.

La résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion. Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible. [24]

- **Figure. I.11** présente la variation de la résistance de polarisation R_p en fonction de la concentration de TiO_2 . On remarque bien une augmentation de la résistance de polarisation (R_p) avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 dans le bain qui est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et de la vitesse de corrosion. Une relation importante montre qu'il y'a une corrélation entre les variations des valeurs de résistance de polarisation R_p et la porosité débouchant des dépôts. Pour une grande résistance de polarisation, il résulte un meilleur revêtement avec une densité de défauts de moins et vice versa [25].

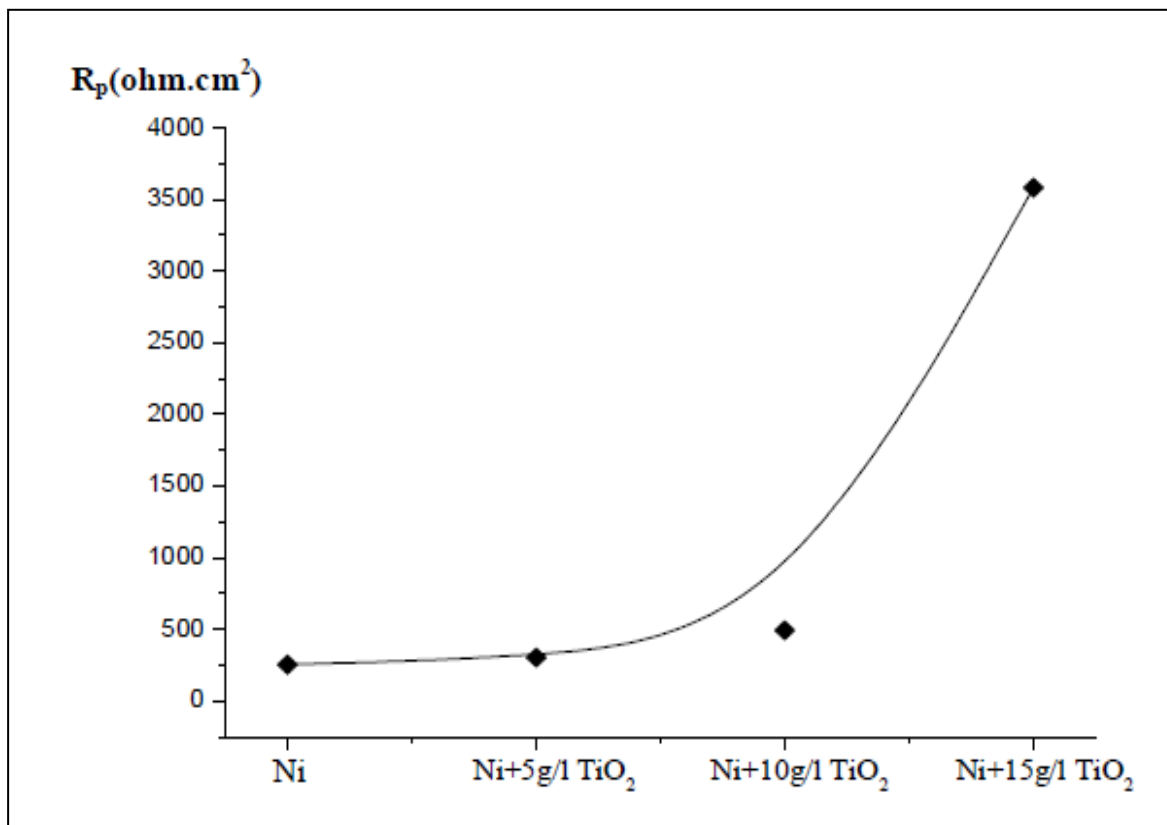


Fig I.11: Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de TiO_2

[25]

I.10.4. Diagrammes de Pourbaix du Cuivre, du Nickel et du Zinc

Dans le cas du zinc, du nickel et du cuivre, les diagrammes potentiel-pH des systèmes Zinc-H₂O, Nickel-H₂O et Cuivre-H₂O à 25°C font apparaître trois domaines (**Fig. I.1 2.a**, **Fig. I.12.b** et **Fig. I.12.c**) :

- **Un domaine de corrosion** : en solution acide, les diagrammes prévoient la dissolution du zinc et du cuivre avec la formation d'ions zinciques Zn^{2+} , d'ions de d'ions de Ni^{2+} et d'ions cuivreux Cu^+ instables qui se transforment ensuite par dismutation en Cu^{2+} , tandis qu'en solution alcalines, le zinc est sous forme d'ions zincates $HZnO_2^-$, ou bi zincates ZnO_2^{2-} , le nickel est sous forme d'ions nickelâtes $HNiO_2^-$, ou bi nickelâtes NiO_2^{2-} alors que le cuivre est sous forme d'ions bi cuprite $HCuO_2^-$, ou cuprite CuO_2^{2-} .
- **Un domaine de passivité** : la corrosion du zinc, du nickel et du cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ou hydroxydes qui protègent ces matériaux en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- **Un domaine d'immunité** : où la forme la plus stable est le métal.

d'équilibre potentiel-pH du système zinc- eau, à 25°C

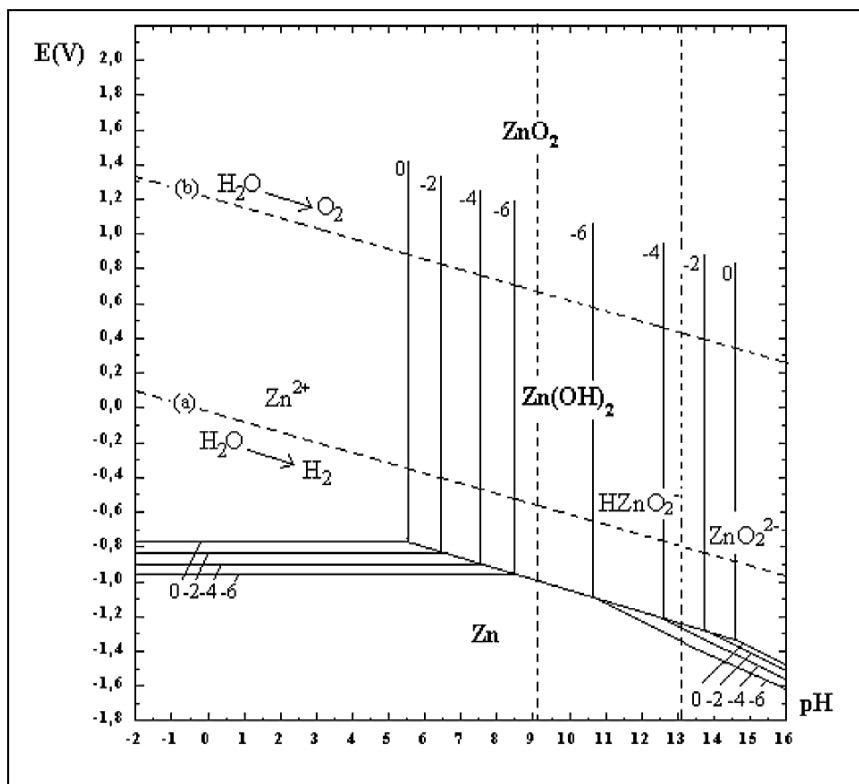


Fig. I.12.a : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc- eau, à 25°C [26]

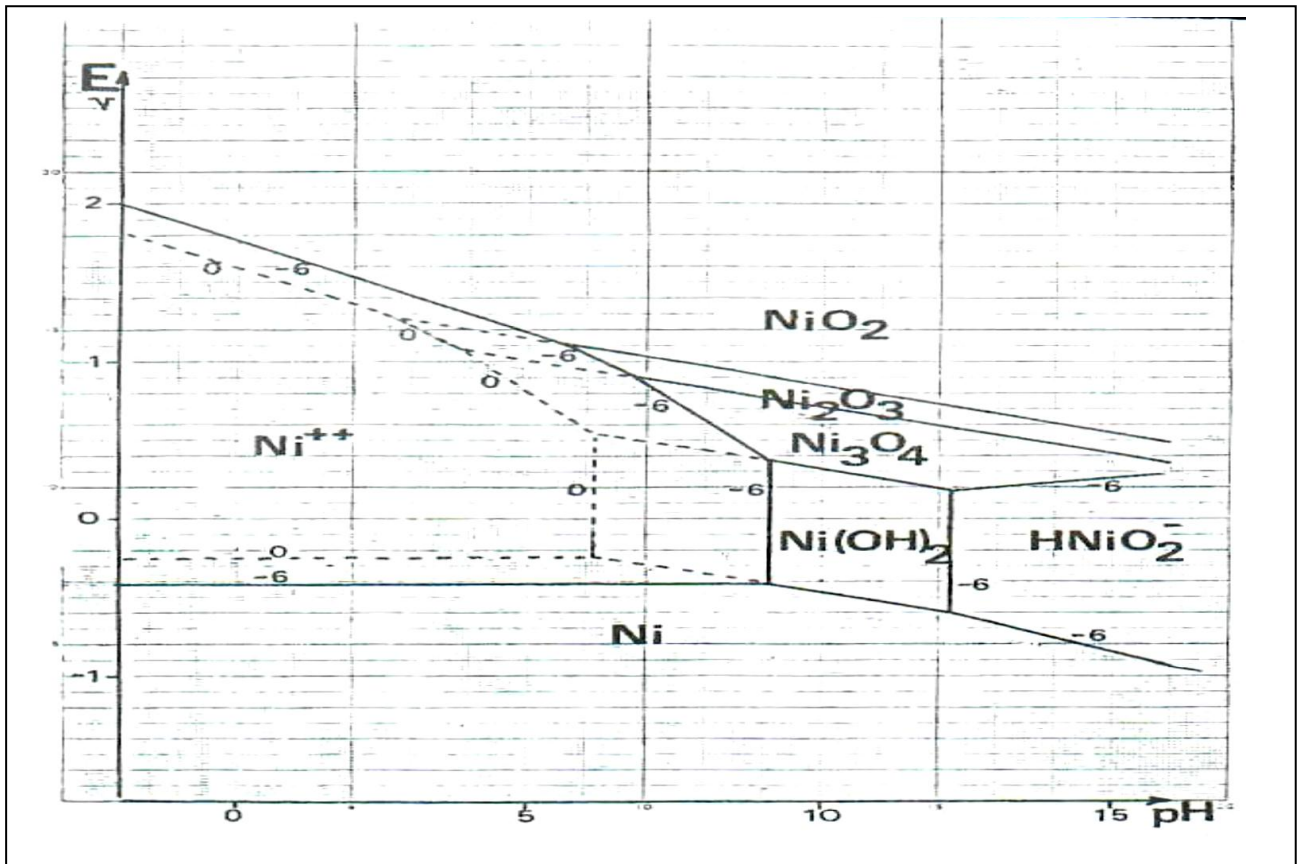


Fig. I.12. b: Diagramme d'équilibre potentiel- pH du système Nickel- eau, à 25°C [26].

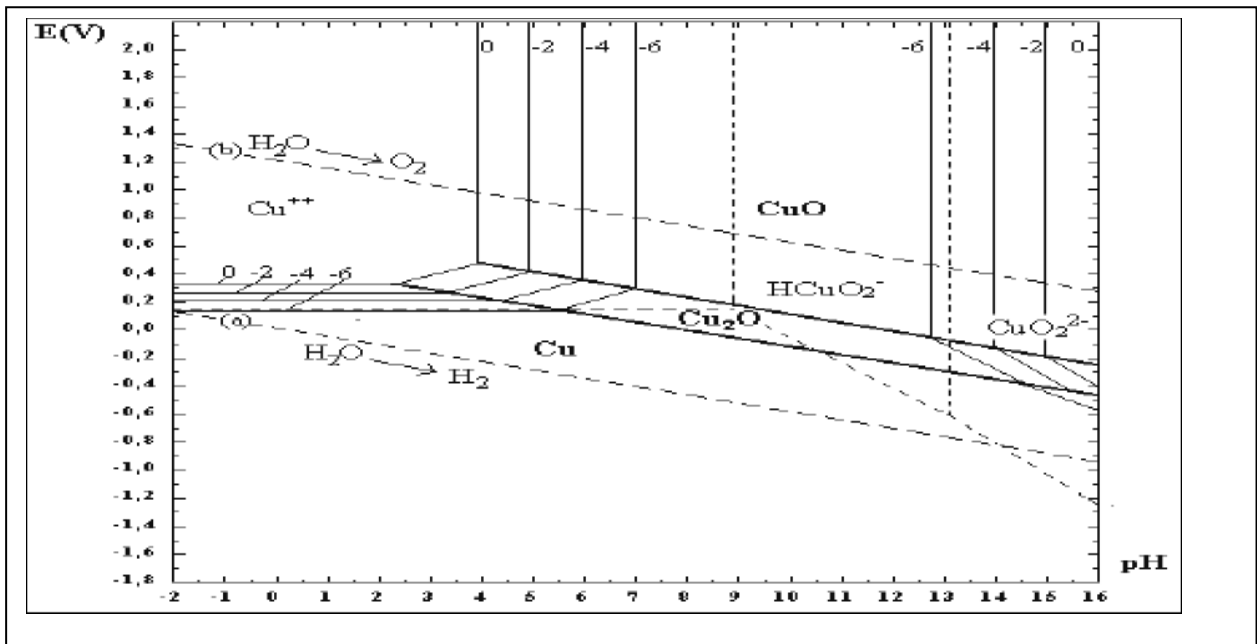


Fig. I.12.C : Diagramme d'équilibre potentiel- pH du système cuivre-eau, à 25°C [26]

I.10.5 Protection et contrôle de la corrosion

La corrosion d'un métal est un processus spontané naturel par lequel le métal est converti en un composé plus stable afin que le contrôle de la corrosion soit plus réaliste que la prévention de la corrosion. La méthode utilisée pour contrôler la corrosion est la suivante:

I.10.5.1. Contrôle cathodique et anodique

Les réactions de corrosion peuvent être classées comme étant anodiques, cathodiques ou contrôle mixte. Lorsque la polarisation se produit principalement au niveau des anodes locales, le on dit que la réaction de corrosion est sous contrôle anodique. Cette situation est illustrée dans la figure (I.13).(a), dans laquelle de petits changements de la densité de courant se traduisent par des changements dans le potentiel anodique plutôt que dans le potentiel cathodique. Un exemple expérimental est la passivation de divers métaux par des inhibiteurs lorsque la polarisation se produit principalement au niveau des cathodes locales, comme le montre la figure (I.13).(b), la réaction de corrosion est sous contrôle cathodique. Un exemple est le corrosion du fer dans les eaux naturelles, où se produit la réaction cathodique donnée par sous contrôle de diffusion chromate.

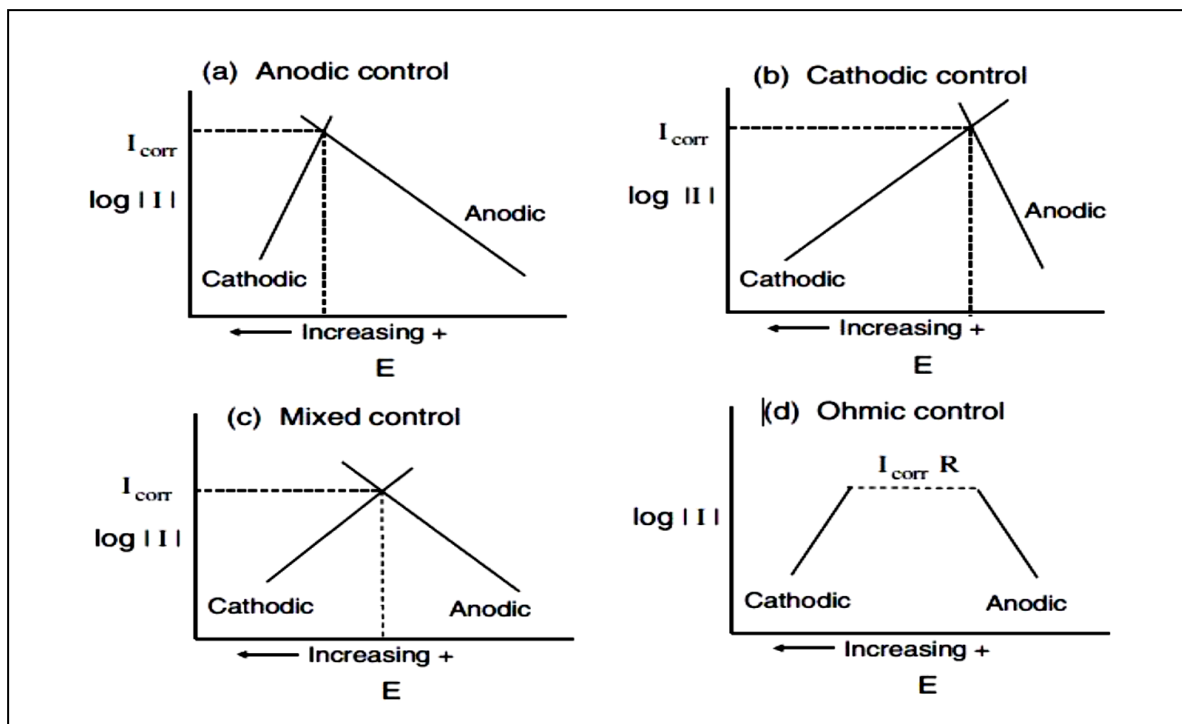


Fig. I.13 (a) Contrôle anodique, (b) contrôle cathodique, (c) contrôle mixte, et (d) ohmique contrôle dans un processus de corrosion

Il est courant que la polarisation se produise dans une certaine mesure au niveau des deux anodes locales et cathodes, auquel cas le processus de corrosion est sous contrôle mixte, comme dans figure (Fig. I.1 .2.4) (c). S'il y a une grande chute IR entre les anodes locales et les cathodes, comme sur la figure (**Fig. I.1 .2.4.**) (d), alors la réaction de corrosion est sous résistance ou contrôle ohmique. Les exemples incluent la corrosion des métaux dans les milieux organiques, ou lorsqu'il y a un revêtement isolant poreux recouvrant une surface métallique [27], ou en crevasses étroites ou fissures de corrosion sous contrainte, à l'intérieur desquelles des gouttes IR peuvent exister. La plupart des réactions de corrosion sont sous contrôle cathodique ou mixte et anodique le contrôle est moins courant.

I.10.5.2. Inhibiteurs de corrosion

La corrosion des surfaces métalliques peut être réduite ou contrôlée par l'ajout des composés chimiques au corrodant. Cette forme de contrôle de la corrosion est appelé inhibition et les composés ajoutés sont appelés inhibiteurs de corrosion. Ces inhibiteurs réduiront le taux d'oxydation anodique ou cathodique réduction, ou les deux. Les inhibiteurs forment eux-mêmes un film protecteur sur le surface du métal. Il a été postulé que les inhibiteurs sont adsorbés dans la surface métallique soit par adsorption physique, soit par chimisorption. L'adsorption physique est le résultat de forces d'attraction électrostatiques entre les ions organiques et la surface métallique chargée électriquement. La chimisorption est le transfert ou le partage de la charge de la molécule inhibitrice sur la surface métallique, formant une liaison de type coordonnée. L'inhibiteur adsorbé réduit la vitesse de corrosion de la surface métallique soit en retardant la réaction de dissolution anodique du métal, soit par le dégagement cathodique d'hydrogène, ou les deux. Les inhibiteurs peuvent être utilisés à des valeurs de pH d'acide allant de presque neutre à alcalin. Ils peuvent être classés de différentes manières selon:

1. Leur nature chimique (substances organiques ou inorganiques)
2. Leurs caractéristiques (composés oxydants ou non oxydants)
3. Leur domaine technique d'application (décapage, détartrage, nettoyage acide systèmes d'eau de refroidissement et similaires). [27]

I.10.5.3. Des revêtements protecteurs

La corrosion des métaux peut être contrôlée en l'isolant de l'atmosphère corrosive. Cela peut être fait en recouvrant le métal (métal de base) d'une couche d'un autre métal ou de composés nanomatériaux. Les tangentes sont dessinées vers les régions anodique et

cathodique de la courbe de Tafel, l'intersection de celles-ci fournit la valeur d' i_{corr} et d' i_{corr} lorsqu'elles sont projetées sur les axes correspondants. L'efficacité de protection est calculée par équation

$$\text{PE}\% = \frac{i_{\text{corr}}(\text{uncoated}) - i_{\text{corr}}(\text{coated})}{i_{\text{corr}}(\text{uncoated})} * 100 \quad (\text{I-11})$$

Où i_{corr} (non enduit) et i_{corr} (enduit) sont des densités de courant de corrosion sans et avec enduit, respectivement déterminées par extrapolation de lignes Tafel cathodiques et anodiques.

Il existe plusieurs méthodes utilisées pour modifier la surface des matériaux. Les techniques suivantes sont peu utilisées pour appliquer un revêtement sur des métaux:

- Une. Galvanoplastie: les métaux et alliages peuvent être plaqués sur un substrat conduit qui agit comme une cathode. La céramique et les plastiques doivent être traités avant de pouvoir être galvanisés. Les cations métalliques sont suspendus en solution et réduits par un courant externe traversant l'électrolyte. La concentration cationique, la température et la densité de courant déterminent la vitesse de dépôt
- Placage autocatalytique: le processus de dépôt d'ions métalliques à partir de la solution d'électrolyte sur le substrat, lorsqu'aucun courant électrique n'est impliqué et que le placage est le résultat de réactions chimiques se produisant à la surface du substrat
- Immersion à chaud: désigne le processus d'application de revêtement consistant à immerger un substrat métallique dans un bain de métal fondu, qui est généralement de l'aluminium, du zinc, de l'étain ou du plomb. Étant donné que le revêtement appliqué est constitué d'un métal fondu, la température de fusion du revêtement métallique doit être relativement basse.
- Dépôt physique en phase vapeur (PVD): le processus impliquant la vaporisation de le matériau de revêtement sous vide, le transport de la vapeur vers le substrat et la condensation de la vapeur sur la surface du substrat [27]. Le processus se déroule allié atomistique et n'implique généralement aucune réaction chimique. L'épaisseur des dépôts peut varier de l'angström au millimètre [27].
- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD): processus dans lequel le revêtement est formé sur la surface chaude du substrat placée dans une atmosphère d'un mélange de gaz, à la suite d'une réaction chimique ou d'une décomposition des gaz sur le matériau du substrat [27].

- Projection thermique: dépôt du métal atomisé à haute température et délivré à la surface du substrat dans un courant de gaz à grande vitesse [27]
- Dépôt électrophorétique: (EPD) est une méthode simple pour la formation d'un revêtement sur une électrode en utilisant une suspension stable dans un champ de courant continu (DC) [30]. L'EPD est un processus en deux étapes: (1) les particules chargées en suspension dans un liquide migrent vers une électrode sous l'influence d'un champ électrique (électrophorèse) et (2) les particules se déposent sur l'électrode, formant un film relativement dense et uniforme [27]
- h. Sol Gel: Le procédé sol-gel est une technique chimique par voie humide pour la fabrication de matériaux (généralement un oxyde métallique) à partir d'une solution ou de particules colloïdales pour produire un réseau intégré (gel) [27]. Les méthodes Sol-Gel sont le large éventail de formes accessibles, qui comprennent les poudres fines, les fibres, les films minces, les xérogels et les aérogels [27].

I.10.5.4. Protection cathodique

La protection cathodique implique l'application d'un courant continu (CC) d'une anode à travers l'électrolyte à la surface à protéger. On pense souvent que cela permet de surmonter les courants de corrosion qui existent sur la structure. Ce n'est pas vraiment ce qui se passe car il n'y a pas de flux de courant électrique (électrons) à travers l'électrolyte. Il y a bien sûr un flux de courant ionique dans les électrolytes [27].

La protection anodique implique la passivation du métal à protéger. UNE un film passif se forme à la surface du métal avec l'application d'un courant électrique. Une fois ce film formé, il agit pour protéger le métal de la dissolution, et le film lui-même est presque insoluble dans l'environnement qu'il a formé. La passivation rend les métaux très non réactifs et par conséquent très résistants à la corrosion. [27].

References Bibliographiques

- [1] : B. GROSGOGEAT, P. COLON (La Corrosion) - © Université Médicale Virtuelle Francophone - Date de création du document 2009-2010
- BENARD J, MICHEL A, PHILIBERT J, TALBOT J. : Métallurgie générale. Masson, Paris, 1991.
- [2] : J.Benard, A.Michel, J.Philibert et J.Talbot, Métallurgie Générale, Masson Editeurs, 1969.
- [3] : D. Landolt, "Traité de matériaux", France, (1993).
- [4] : AFNOR, "Corrosion des métaux et alliages : termes principaux et définitions", NF EN ISO 8044, paris : AFNOR, 2000, 78 p.
- [5]: D. Landolt, Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, 1ère Edition, CH-1015 Lausanne 1993.
- [6] : Jean- Jacques LAMOREUX, Sciences des matériaux, Précis de corrosion, pp.93, Ed, Beauchemin, (1994).
- [7] : M.G. Fontana, N.D. Greene, Corrosion Engineering, Mc Graw-Hill book CY Inc., New York, London (1978).
- [8] : EDYA : Protection naturelle des réseaux d'eau (les causes et les conséquences du calcaire , de la corrosion et de l'embouage dans les sous -stations hydrauliques) -EDYA SARL, centre d'affaires le concorde ,24 rue Lamartine 38320 EYBENS
- [9] : C. Fuvell, Introduction à la Corrosion, CETIM, 2^{ème} Edition, (1988).
- [10] : H. BOULEMCHE, Mémoire de Magister, Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel, Univ. Skikda (2006).
- [11] : J L Crolet, Coût de la corrosion/ prévention et lute contre la corrosion (Théma- Cor 2002) ID1 p.1-20, (octobre 2002) Anglet.
- [12] : G.Béranger et H.Mazille, les facteurs de la corrosion/ prévention et lute contre la corrosion (Théma- Cor 2002) ID2 P.1-16, (octobre 2002) Anglet
- [13] : J.M.Dorlot, J.P.Bailon, J.Masounave, Des matériaux, 2ème Edition Revue de l'Ecole Polytechnique de Montréal, 1986.
- [14] : A.J.Bard, L.R.Faulkner, Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications, Masson, Paris, 1983.
- [15] : L.Antropov, Electrochimie Théorique, Edition MIR-MOSCOU, 1979.
- [16] : J. Philibert, A.Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie : du Minerai au Matériau, MASSON, Paris, (1998).

- [17] : J.C. Catonné, Traitements de Surface par Voie Humide : Principe Electrochimique, M1428, Technique de l'Ingénieur, (1990).
- [18] : D. Landolt, Traité des Matériaux, Vol.12 – Corrosion et chimie de surface des métaux, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [19] : Hack, H.P., Taylor, D. Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, A.S.M., Metals Park, Ohio, (1990).
- [20] : Pryor, M.J., Astley, D.J. Corrosion, 3rd ed., Ed. R.A. Jarman, G.T. Burnstein, Oxford, Vol.1, 212-243 (1995).
- [21]: L. L. Sheir, Corrosion, Vol.2, Butterworth, 3rd Edition, (1994).
- [22] : H. Ben Temam, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2007
- [23]: J. Bockris, B. E. Conway, Electrochemical Acta, 3 (1961) p. 340
- [24]: B. GROSGOGEAT, P. COLON (La Corrosion) - © Université Médicale Virtuelle Francophone - Date de création du document 2009-2010
- GROSGOGEAT B, BRUGIRARD J. : Les essais de corrosion des biomatériaux : leurs usages, leurs limites, leurs fondements. Matériaux et Techniques 5-6: 15-27, 2001.
- [25]: T. Broker, These Bachelor of engineering in mechanical engineering, Mumbai University, Maharashtra, India, 2007
- [26]: POURBAIX M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C. Paris : Gauthier Villars, 1963, 644 p.
- [27]: Haider Abdulkareem Yousif B.Sc. (Chemical Science) 2012 Supervised by Prof. Dr. Khulood Abed Saleh Republic of Iraq Ministry of Higher Education & Scientific Research University of Baghdad College of Science Department of Chemistry Corrosion and Corrosion Protection Studies of Carbon Steel alloy in Seawater using; Zirconia, Silicon Carbide and Alumina Nanoparticles 2014 A.D.

Chapitre II:

Généralité sur l'électrodéposition

II. l'électrodéposition :

II.1 Introduction :

Les couches minces répondent à des besoins d'amélioration des propriétés des métaux tel que, les propriétés mécaniques et anticorrosion des matériaux. Depuis quelques années, les nanomatériaux font l'objet d'un intérêt depuis des chercheurs, puisque ceux-ci semblent présenter des comportements physiques et chimiques attrayants. La plupart des études qui ont été réalisées jusqu'à présent se sont principalement intéressées à l'influence de la diminution de la taille de grain. Cependant ce paramètre seul ne peut expliquer les modifications observées. Effectivement, de nombreuses propriétés (dureté, dissolution, ...) sont conditionnées par l'état métallurgique du matériau (pureté, microstructure, porosité, défauts, ...) qui est largement influencé par la méthode de synthèse. Pour cela, plusieurs techniques qui peuvent être utilisées pour élaborer des couches minces dans des microstructures et des nanostructures. Certaines de ces techniques sont: Le procédé sol gel [1], méthode de dépôt chimique [2], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et méthode d'électrodépositionetc.

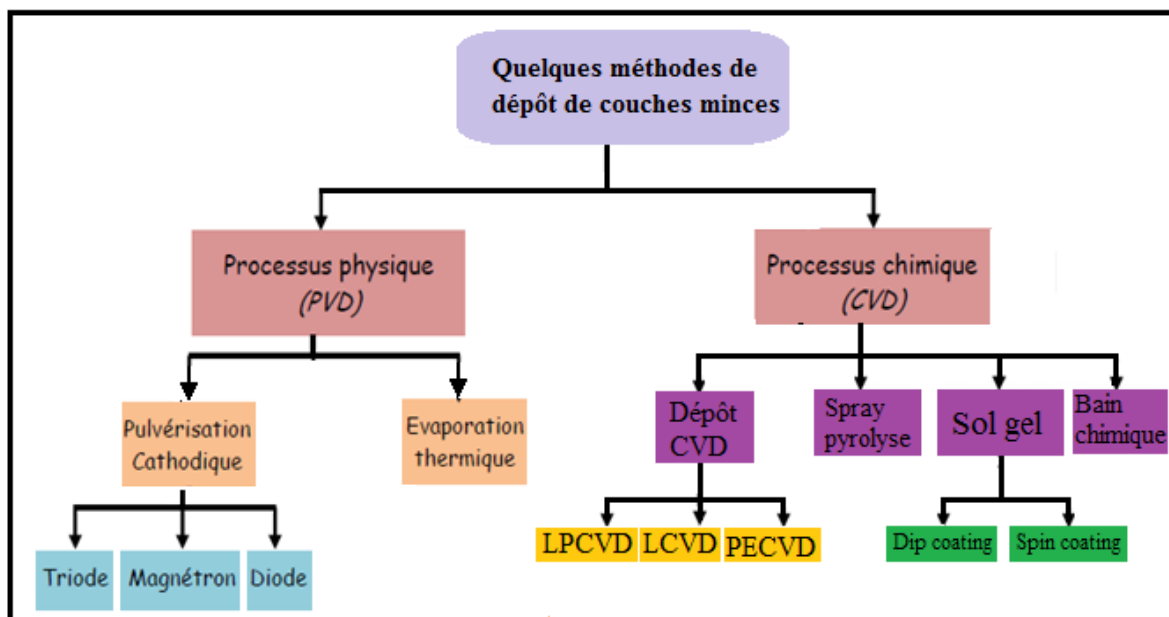


Fig III.1: Quelques méthodes de dépôt de couches minces.[8].

II.2 Description de l'électrodéposition :

L'électrodéposition est un processus de croissance de film qui consiste en la formation d'un revêtement métallique sur un matériau de base (substrat) se produisant par la réduction [1].

électrochimique des ions métalliques d'un électrolyte. Ce processus peut donc être appelé électro cristallisation, un terme introduit par le chimiste russe V. Kistiakovski au début du XXe siècle. Pour préparer un électrolyte, le métal souhaité contenu dans une espèce chimique liquide (principalement dissous dans l'eau) pour former un sel fondu en plus de différents liquides organiques et ioniques est actuellement utilisé pour des procédés de galvanoplastie particuliers. Pour commencer l'électrodéposition, la cathode (électrode de travail) a plongé dans l'électrolyte contenu dans un récipient (cellule) avec l'anode (contre-électrode). Pour permettre le passage du courant électrique dans le circuit, les deux électrodes sont connectées à une batterie ou à toute autre source d'alimentation. La cathode est connectée à la borne négative de la batterie, tandis que l'anode est connectée à la borne positive de sorte que les ions métalliques sont réduits en atomes métalliques, qui finissent par former le dépôt à la surface. [4].

II.3 L'historique de l'électrodéposition Ni-P :

Les débuts de l'électrodéposition moderne remontent au début du 18 siècle, En 1840, Henry et George Elkington obtiennent le premier brevet de dépôt d'or et d'argent utilisant des électrolytes de cyanure de potassium. L'électrodéposition s'est rapidement répandue dans le monde entier et est devenue un processus courant de dépôt de métaux précieux et non précieux, notamment le cuivre, l'or, le nickel, le laiton, l'étain et le zinc. [6]. En 1916, Watts a introduit la célèbre formule pour le nickelage rapide du bain de sulfate d'acide qui est devenu une formule de référence en raison de sa stabilité et de sa diversité. [7]. En outre, [8] a montré qu'une large gamme de revêtements peuvent être déposés par cathode à partir d'un bain de Nickel par un contrôle approprié des conditions de fonctionnement, y compris la température et la densité de courant, ainsi que le type et le degré d'agitation. En 1946, Brenner et Riddle ont découvert des dépôts Ni-P par "L'électrolyses" en ajoutant de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur à un bain de nickel [9]. D'autres études de Brenner ont conduit à la mise au point d'un procédé d'électrodéposition en alliage Ni-P pour préciser le mécanisme de formation de l'alliage et l'optimisation du dépôt . Après les travaux de Brenner, de nombreux chercheurs ont poursuivi la recherche sur codéposition d'alliages et de l'influence des conditions de dépôt sur la microstructure et les propriétés, en raison des nombreux avantages de l'alliage. [5]

II.4 Principe fondamental et paramètres d'électrodéposition

II.4.1 Principe :

Schéma du dispositif expérimental de la technique d'électrodéposition est présenté dans la figure(II.3). Le montage compose d'une cellule, qui contient la solution sert de source de métal à déposer (des ions de ce métal), d'une source de courant continu (CC) (un régulateur de tension et un courant pour le réguler aux valeurs appropriées) et connectée avec des outils tels qu'un ampèremètre, un voltmètre, La pièce à recouvrir par électrodéposition est placée dans un bain contenant un sel métallique en solution. Elle est connectée au pôle négatif d'une source d'électricité, tandis que l'autre pôle est relié à une électrode constituée par le métal à déposer (voir la figure II.3). Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques se déposent sur l'objet et forment une pellicule métallique. Les métaux les plus fréquemment utilisés pour l'électrodéposition sont l'étain, le cadmium, le chrome, le cuivre, l'argent, le plomb, le nickel, l'or et le zinc.

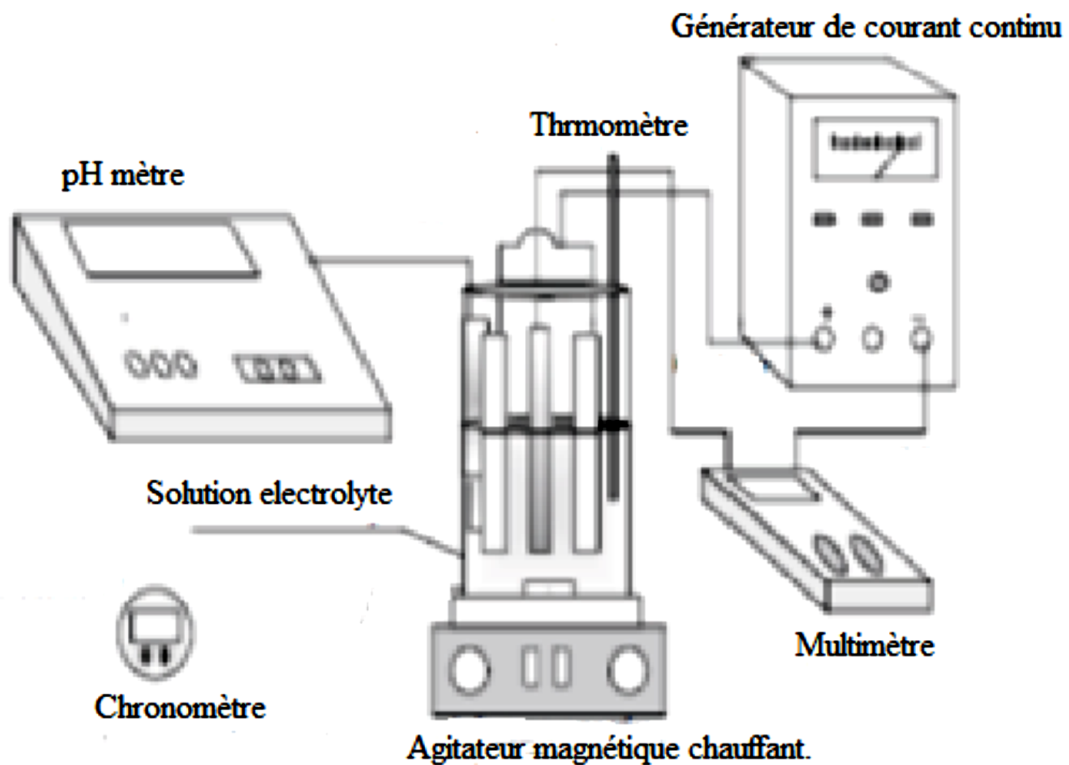


Fig. II. 2 Schéma du dispositif expérimental

II.5 Cinétique d'électrodéposition:

L'électrodéposition est utilisée pour déposer une ou beaucoup couches métalliques sur une surface métallique. Pour réaliser un dépôt électrolytique on place l'électrode à recouvrir (le substrat) à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui contient un électrolyte contenant les ions du métal à déposer. On choisit l'électrolyte en fonction du dépôt désiré.

Le générateur permet la circulation du courant entre les deux électrodes dont le potentiel est différent de leur potentiel d'équilibre. On obtient une couche a des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique [2].

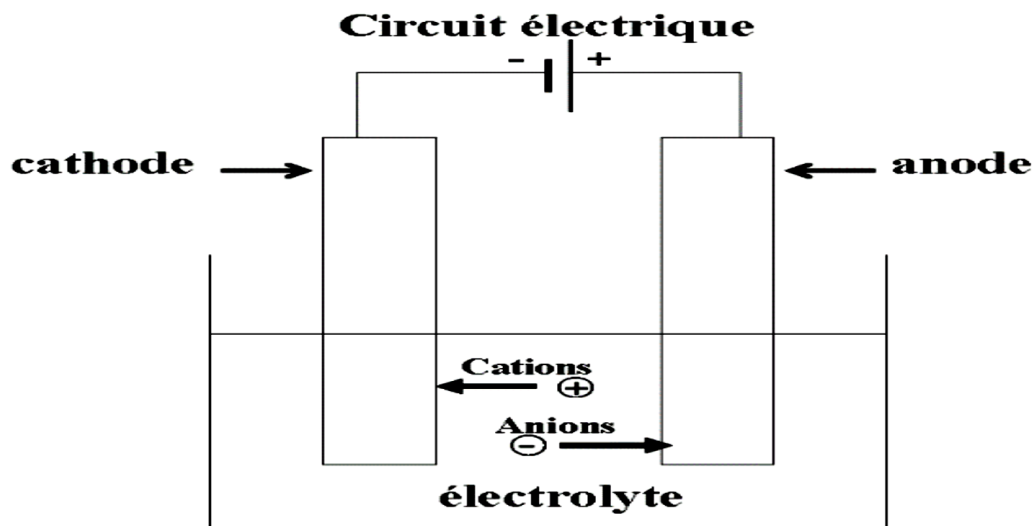


Fig II.3 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse [3].

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont:

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

- Ductilité.
- Résistance à l'usure, à l'abrasion, au frottement.
- Non-toxicité etc.

II.6 Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques :

Généralement, le mécanisme d'électrodéposition des métaux fait intervenir cinq étapes principales le schéma de la (figure II.4) [4].

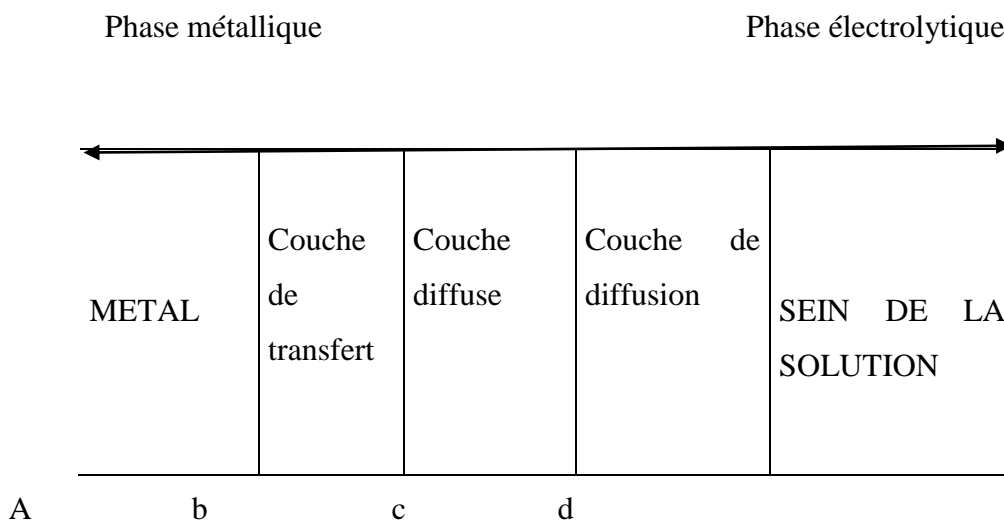


Fig. II.4 : Interphase métal – solution [5].

Dans la zone ac ou double couche, se produisent les phénomènes d'électrodes et dans la zone cd les phénomènes de diffusion.

ab : couche de transfert, couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent aux réactions d'électrodes.

bc : Couche diffuse : c'est la portion de la solution électrolytique dans laquelle, à courant nul, il existe en tous point une densité de charge et des gradients de potentiel électrique et de potentiel chimique.

cd : Couche de diffusion : c'est la partie de la solution électrolytique dans laquelle, en présence de courant, la composition est différente de celle de la couche diffuse. En plus, les gradients des potentiels électriques et chimiques sont légèrement plus faibles que la couche intermédiaire, et la densité de charge est pratiquement négligeable ou nulle.

Dans la solution, le transport de matière se fait généralement dans la solution par trois modes : migration, convection et diffusion [6].

II.6.1. Transfert de masse :

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent:

- *Le transport par migration* : concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique. [7].
- *Le transport par diffusion* : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées. [8].
- *Le transport par convection* : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique. [9].

II.6.2 Transfert de charge :

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type **Van Der Waals** (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'ions adsorbés[1].

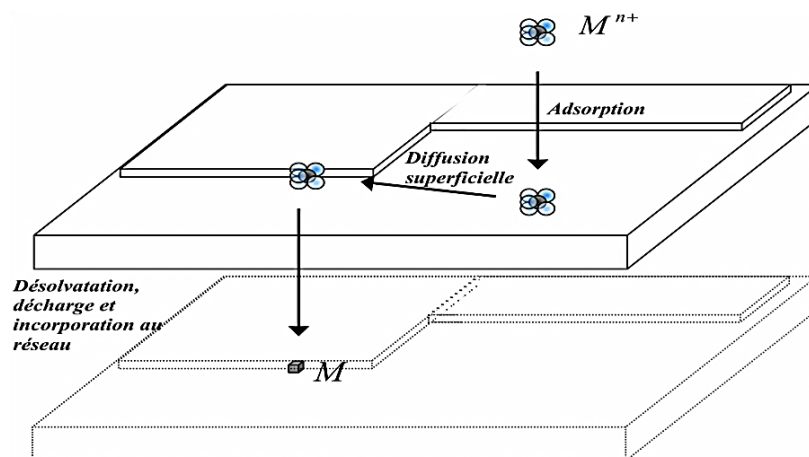


Fig .II.5: Illustration des différentes étapes du transfert de charge[1].

II.6.3 Les réactions chimiques

Il peut s'agir de réaction acido-basiques, de complexations et de hydratation. Ces réactions se déroulent avant ou après les réactions d'électrode décrites ci-dessous.

II.6.4 Les réactions de surface

Il s'agit des phénomènes d'adsorption, de désorption ou de croissance des germes cristallins.

II.6.5 L'incorporation:

Les atomes s'incorporent au réseau cristallin en cours de formation par les processus de germination / croissance et coalescence. La compétition entre ces processus est le facteur déterminant la morphologie et la microstructure des alliages électro déposés.

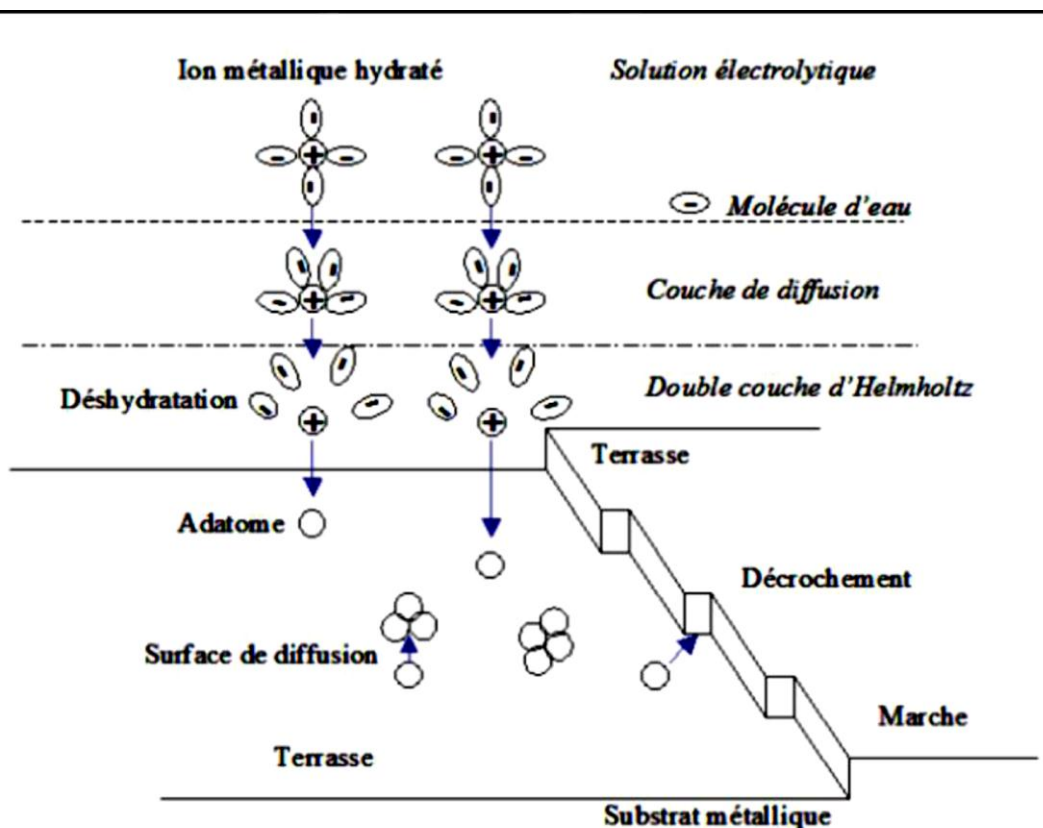


Fig. II.6 : Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition [23].

II.7 Classification des systèmes de codéposition :

Classification de système d'électrodéposition étant basée essentiellement sur des concepts thermodynamiques. Deux classifications de système d'électrodéposition à été proposé.

II.7.1. Classification de Brenner :

Brenner classé des systèmes d'électrodéposition a cinq groupes. Il à été utilisé les potentiels standards des métaux participants au processus de codéposition.

- *Systèmes réguliers*: Les métaux sont déposés sous contrôle diffusionnel, et la composition de l'alliage peut être déterminée à l'aide des modèles diffusionnel.
- *Systèmes irréguliers*: Grâce à des potentiels réversibles assez proches, les métaux peuvent former des alliages binaires sous contrôle d'activation. La composition des alliages peut être déterminée à l'aide des facteurs thermodynamiques et cinétiques.
- *Systèmes équilibrés*: Les alliages formés présentent le même rapport de concentration en éléments métalliques que dans le bain. Pour maintenir le système dans son état d'équilibre il faut appliquer Les courants très faibles.
- *Systèmes anormaux*: dans lesquels le métal moins noble est déposé préférentiellement selon le choix des conditions expérimentales (Composition du bain, pH ...). Ces systèmes peuvent évoluer vers de la codéposition normale. par exemple Les alliages métalliques du groupe fer.
- *Systèmes induits*: La formation de l'alliage de certains métaux, comme le phosphore, est possible seulement en présence d'un métal de groupe de fer, appelé « inducteur ». [10,24].

II.7.2 Classification de Landolt :

Cette classification étant basée essentiellement des aspects cinétiques tels que la densité de courant d'échange, les coefficients de Tafel et la surtension, sur les différentes étapes du processus de codéposition et sur la théorie des potentiels mixtes. « Le courant mesuré dans un système électrochimique est la somme des courants partiels anodiques et cathodiques » Il a été classé les systèmes d'électrodéposition a trois groupes.

- *Systèmes de codéposition non interactive*: Dans ce système les courants partiels sont indépendants les uns des autres et la composition de l'alliage peut être déterminée à partir des facteurs cinétiques des métaux à l'état pur.
- *Systèmes couplés par le transfert de charge*: Dans ce système la vitesse de transfert de charge de l'espèce A est contrôlée par celle de l'espèce B, classés en deux types :
- *Codéposition inhibée* : Dans ce type de codéposition le transfert de charge d'une espèce est ralenti par celui de l'autre. Par exemple, dans le cas du dépôt Zn-Ni la densité de courant partiel du nickel lors de la codéposition est largement inférieure à

celle observée en l'absence de zinc, autrement dit, la décharge du nickel est ralentie par celle du zinc.

- *Codéposition catalysée:* L'effet inverse est observé lorsque le transfert de charge d'une espèce est accéléré par celui de l'autre. Ce type de codéposition est plutôt observé parmi les métaux du groupe du fer (Fe, Co, Ni). Par exemple, dans le cas du dépôt Fe-Ni la décharge du fer est catalysée par celle du nickel ou l'électrodéposition des alliages de tungstène ou de molybdène prend lieu sous effet catalytique (inducteur) des métaux du groupe du fer.
- *Systèmes couplés par le transport de masse:* Dans ce système le taux de codéposition de l'espèce A dépend du transport de masse d'une espèce Y, consommée ou produite à la cathode en raison de la codéposition d'un autre composé. Par exemple, la réduction de l'eau lors de la codéposition de deux métaux conduit à une augmentation du pH dans la couche de diffusion. Ce changement local de pH peut influencer les cinétiques de décharge des espèces métalliques et donc modifier la composition de l'alliage déposé. [24, 25]

II.8 Cristallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [1].

II.9 Facteurs d'un dépôt électrolytique :

Les différents facteurs influents sur les caractéristiques de dépôts sont :

II.9.1 Nature de l'électrolyte :

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal

L'expérience a prouvé que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de bonne qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Et donc, le dépôt d'argent réalisé par l'électrolyse du solution d'un sel simple est formé de longues aiguilles et est peu consistant pendant qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits.

Les dépôts de fer obtenus à partir d'une solution chlorhydrique sont plus grossiers que ceux obtenus à partir d'une solution sulfurique.

Lorsqu'on utilise des sels complexes, on obtient des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. [2]. [10]. [11].

II.9.2 Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain augmente aussi ; cela accélère le processus de microcristallisation. Toutefois, au même temps, les surtensions baissent et cela renforce la croissance des grains. En effet, la température croît la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent arriver plus facilement les centres actifs de croissance, ils renforcent une croissance de petits cristaux. [12] Aussi elle permet la préparation des solutions plus concentrées par l'augmentation la solubilité des sels. [13]

II.9.3 Concentration de l'électrolyte :

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En réalité, si la concentration croît, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge augmente et cela favorise le dépôt des grains fins. [14] [15]

II.9.4 Métal de base :

Fréquemment la structure du dépôt est ressemblance à la structure de la surface métallique à recouvrir. Les propriétés de la couche dépendent largement de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie. [16]

II.9.5 Conductibilité de l'électrolyte :

L'addition d'électrolytes indifférents, est souvent intéressante. ne participent pas au processus électrolytique (électrolytes indifférents) , . La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [2][15].

II.9.6 La densité de courant :

La densité de courant dépend du volume de la pièce à revêtir, elle a une influence très marquée sur la qualité du dépôt dont :

- L'augmentation de la densité de courant favorise le phénomène de germination au détriment de phénomène de croissance ce qui entraîne à une structure plus fine de l'élément à déposer.
- Si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière.
- Si la densité de courant devient trop faible, On obtient des dépôts mats. [17] [18]

II.9.7 PH du bain :

Le PH joue également un rôle très important dans la structure des sédiments, car les protons provoquent l'élévation de la surtension et sont plus problématiques pour les minéraux avec des surtensions négatives que pour l'hydrogène. Une augmentation du pH à la cathode conduit à la formation d'hydroxydes qui affectent la qualité du précipité mat. Pour éviter ces inconvénients, pour maintenir la stabilité du pH et obtenir une meilleure qualité du dépôt il est nécessaire d'utiliser des solutions tampons[19] [20]

II.10 Propriétés et structure des depots

Ces caractéristiques de très nombreux paramètres, composition d'électrolyte, présence d'impuretés, conditions d'électrolyte (agitation, et parfois post traitement : Thermiques, usinages, autres dépôts.). La qualité et la stabilité d'un bain de dépôt chimique ne peuvent être obtenues que par un ajustage précis d'un certain nombre de paramètres [21].

II.11 Electrodeposition de nickel pur:**II.11.1 Caractéristiques physico-chimiques du nickel**

Le nickel, découvert par Cronstedt en 1751, est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites. Le nickelage constitue le procédé de revêtement électrolytique le plus répandu tant par les quantités utilisées que par le grand nombre d'applications liées à sa relative facilité de dépôt à des épaisseurs très variables, à ses propriétés mécaniques et à la variété des substrats ainsi couverts.

Donc les propriétés physiques de nickel sont données dans le tableau suivant :

Tab II.1: Les différentes propriétés de nickel [21].

Symbole	Ni
Masse volumique	8,9 g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Température de fusion	1 455°C
Coefficient de dilatation	13,6 10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹ à 20 °C
Conductivité thermique	74 à 95 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Résistivité électrique	6,85 μΩ · cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture R _m	> 350 MPa
Limited'élasticitéR _e	150 MPa
Cristallisation	cubique faces centrées

	($a_0 = 0,3524 \text{ nm}$)
Température de Curie	359 °C
Champ coercitif	280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)
Aimantation à saturation	0,61 T (Fer : 2,16 T)
Isotopes stables	58Ni : 68,3 % 60Ni : 26,1 % 62Ni : 3,6 %64Ni : 0,9 %

II.11.2 Propriétés chimiques et électrochimiques :

Le nickel forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation + 2. Il peut se présenter au degré + 3 et très exceptionnellement au degré + 4. Au degré d'oxydation 2, le nickel donne de manière générale des composés verts, de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau).

Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ correspondant à la réaction [2].

II.12 Caractéristiques spécifiques de phosphore :

II.12.1 Propriétés physiques :

Tabl II.2 propriétés physiques de phosphores [16].

Point de fusion	Blanc	44.15 °C
	Noir	610 °C
Point d'ébullition	Blanc	280.5 °C
sublimation point	Rouge	431 °C
Triple point	Rouge	590 °C
Point critique	Rouge	721 °C
	Blanc	721 °C
Densité	Rouge	2.16 g / Cm ³
	Blanc	1.823 g / Cm ³

II.12.2 Propriétés thermochimique :

- Chaleur spécifique : $0.769 \text{ J / g } ^\circ\text{C} = 12 \text{ cal / g } ^\circ\text{C} = 0.184 \text{ cal / g } ^\circ\text{C} = 5.693 \text{ cal / mol } ^\circ\text{C}$
- Conductivité thermique : $0.235 \text{ (w / m) / K, } 27^\circ\text{C}$
- Température de fusion : $0.657 \text{ kJ / mol } 14 = 21.2 \text{ J / g}$

- Chaleur de vaporisation : $12.129 \text{ kJ / mol} / 15 = 391.6 \text{ J/ g}$.

II.13 Les avantages de l'électrodéposition

- L'appareil de cette technique est très simple et les dépôts peuvent être réalisés sur une surface relativement large par l'électrodéposition et qui ne peut pas être obtenue par d'autres méthodes de préparation;
- la possibilité de fabrication simple à faible coût de multicouches dans de nombreux systèmes différents;
- une phase d'alliage non cristallin (amorphe) Ni-P peut être facilement obtenue avec une épaisseur de nm sur des substrats très différents;
- la capacité de former des revêtements avec des phases hors équilibre et il est adapté pour une production à l'échelle industrielle;
- La possibilité de fabrication simple à faible coût de multicouches dans de nombreux systèmes différents; [4]
- Elle permet d'obtenir un taux de dépôt plus élevé avec des électrolytes plus simples et montre l'avantage supplémentaire de contrôler la composition du dépôt et la microstructure en modifiant la densité de courant et les conditions de fonctionnement;
- Des dépôts avec d'épaisseur ($<1 \text{ mm}$) sont facilement obtenus par l'électrodéposition bien que la plupart des techniques nécessitent une épaisseur de revêtement de $10\text{-}25 \text{ }\mu\text{m}$;
- bénéficie d'un excellent avantage de produire des dépôts d'épaisseur uniforme, en particulier sur des substrats de forme complexe;
- Conditions de fonctionnement douces: les températures sont généralement comprises entre 2 et $70 \text{ }^\circ \text{C}$, pressions normales;
- Possibilité de concevoir des revêtements composites multifonctionnels possédant une combinaison de propriétés difficiles d'accès dans le domaine des revêtements en alliage pur [10].

II.13 Contrôle des revêtements par dépôt électrolytique :

La caractérisation et le contrôle des revêtements et traitements de surface dépendent du domaine d'application visé.

II.13.1 Mesure de l'adhérence au substrat :

Les dépôts électrolytiques de nickel , ils dépendent de la nature du substrat, de son état de surface.

II.13.2 Mesure de l'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 renouvelées. [22]

Référence bibliographique :

- [1] Jeremy Mallet "Électrodéposition et Propriétés magnétiques de nano-fils d'alliage Cox-Ptx-1". Thèse de doctorat, université de Reims Champagne –Ardenne, 2004.
- [2] A. Mekkaoui, Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique, Mémoire Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2013.
- [3] Niusha SHAKIBI NIA ; Relations état métallurgique / propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés ; pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle
- [4] LEKMINE Farid. Etude de l'efficacité inhibitrice des composés cycliques soufrés dans des milieux acides sur des dépôts composites élaborés par voie électrolytique. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA 2021
- [5] F. Druesne, P. Paumelle, Journées Techniques Corrosion et anticorrosion, Cetim, Bordeaux, (1997)
- [6] L. Lacroucelle, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, M 1591, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [7] B. Bouzidi «dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces ». Mémoire de Magister de l'université de Ferhat Abbas. Sétif
- [8] Amirat Samia. Thèse de doctorat. Département de Chimie, Université BADJI MOKHTAR- Annaba, 2012.
- [9] Vasile Heresanu. « Electrodeposition sous champ magnétique de zinc et de fer. Propriétés magnétiques des arborescences de fer ». Thèse de doctorat, Université JOSEPH FOURIER- Grenoble 1, 2003. Version 1 - 8 Jan 2004.
- [10] B. Conway et J. Bockris, Electrochemical Acta, 3 (1961), 340
- [11] L. Andropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965
- [12] S. Glasstone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.

- [13] L.Lacourcelle technique de l'ingénieur.Du nord, (1979)
- [14] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [15] *Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000.*
- [16] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Felix Alcan, Paris, 1936.
- [17] T. Derabla "Etude de l'effet de différents Paramètres physico-chimiques d'électrolyse en vue de la Préparation de revêtements électrolytiques de chrome à Partir des bains de chrome trivalent ", Mémoire de Magister de l'université de 8Mai 1945, Guelma (2012) .
- [18] *R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.*
- [19] Salima Zidane, thèse de magister, université de Guelma, Guelma 2006.
- [20] *P. Piessen, Chromatation, techniques de l'ingénieur 4-1989, pp M1555.*
- [21] *Y. Bade, Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique « Nickelage », technique de l'ingénieur, 4-1989, M 1610.*
- [22].*S.A.RECHIM,"Le nickelage chimique kanigen".paris.1997. vol.458.*
- [23] *T. Watanabe, in: T. Watanabe (Ed.) Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films, Elsevier Oxford, (2004) 255-696.*
- [24]*Niusha Shakibi Nia. Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructures. Thèse doctorat. Université de La Rochelle, (2014).*
- [25] *D. Landolt, Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition. Electrochimica Acta, Vol. 39, No. 8-9, (1994), 1075-1090.*

Chapitre III

Partie expérimental




III. Introduction :



Dans ce chapitre on va décrire d'une part la présentation du dispositif expérimental et des conditions utilisées pour déposer les revêtements Ni-P-TiO₂. D'autre part, les méthodes électrochimiques pour évaluer la corrosion a savoir, la masse perdue et la polarisation utilisée pour étudier la corrosion

III.1. Caractéristique du bain d'électrodéposition

Le bain utilisé dans notre étude est présenté sur le tableau (III.1) Lors de l'électrodéposition, la valeur de pH du bain est 3. Le bain d'électrodéposition est changé pour chaque dépôt afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité et de garantir la bonne reproductibilité des essais. Le bain est mis à la température entre (75-80 °C) et sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté.

Tableau III.1. Les produits chimiques utilisés.




Le produit	limage de produit
<p>Sulfate de nickel (Ni So₄ ,6H₂ O)</p>	
<p>Hypophosphite de sodium (NaH₂ PO₂)</p>	
<p>Acide borique (H₃BO₃)</p>	

<p>Saccharine (C₇H₅NO₃S)</p>	
<p>Chlorure de sodium (Na Cl)</p>	

III.2. Matériels utilisés :

Tableau III. 2 : les matériaux utilisés.

<i>Matériels</i>	<i>Image</i>
<p><i>Polisseuse</i> <i>MECAPOL-</i> <i>P260</i></p>	

<p><i>Générateur de courant continu Frederika</i></p>	 <p>A white laboratory DC power supply with a digital display showing '8.8.8.8'. It features two main control sections: 'CURRENT' with 'C.C.' and 'LO' knobs, and 'VOLTAGE' with 'C.V.' and 'COARSE' knobs. There are also 'FINE' and 'COARSE' adjustments for both, and an 'ON/OFF' switch.</p>
<p><i>Agitateur mécanique LMS-1003</i></p>	 <p>A blue Stuart mechanical agitator with a black top plate. It has two large white control knobs on the front panel.</p>
<p><i>Balance électronique Sartorius BL 60S</i></p>	 <p>A white Sartorius electronic balance with a glass weighing chamber and a digital display showing '0.0000'.</p>
<p><i>pH- mètre Model 903</i></p>	 <p>A white pH meter with a digital display showing '4.65' and a glass pH electrode attached to the side.</p>
<p><i>Thermomètre</i></p>	 <p>A precision thermometer with two digital displays showing '0.00'. It has several control knobs and buttons on the front panel.</p>



<i>Spatule</i>	
<i>Pied à coulisse</i>	

III.3. Substrat utilisé (métal de base) :

Substrat utilisé comme cathode au cours de notre étude est un cuivre. Les pièces sont de formes rectangulaires avec une surface de 2 cm^2 , a été utilisés comme matériau pour déposé des revêtements Ni – P-TiO₂.

III.4. Anodes utilisé :

Nous avons utilisé comme anode deux pièces de Nickel pure pour garantir l'enrichissement des bains électrolytiques par des ions de nickel.

III.5 Les étapes expérimentales de travail :

III.5.1 Préparation et nettoyage des substrats :

Les substrats ont subi à un traitement de surface avant toute déposition

III.5.1.1 Polissage mécanique :

La préparation des substrats est l'étape préalable à tout revêtement. Le polissage mécanique a été effectué sur les substrats de l'acier avec des papiers abrasifs aux grains de carbure de silicium (grade de 120 à 1200). L'échantillon est ensuite nettoyé à l'acétone, rincé à l'eau distillée et puis séché. Avant chaque expérience.



Figure III.1: Photo d'une polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.

III.5.1.2 Dégraissage électrolytique :

Cette opération de préparation de surface a été réalisée à une température de 35 C° en utilisant l'électrolyte d'une solution alcaline dont la composition est la suivante

- **Carbonate de sodium (Na_2CO_3)** : de quantité (10g/l) pour abaisser la tension interraciale de la pièce, assurer son mouillage et faciliter le découlement des salissures (tensioactif).
- **Soude caustique (NaOH)** : de quantité (30g/l) pour décomposer l'ensemble des graisses saponifiables à chaud.
- **Méta silicate de sodium (Na_3SiO_3)** : de quantité (10g/l) pour émulsionner les huiles et graisses saponifiables (l'agent émulsifiant).

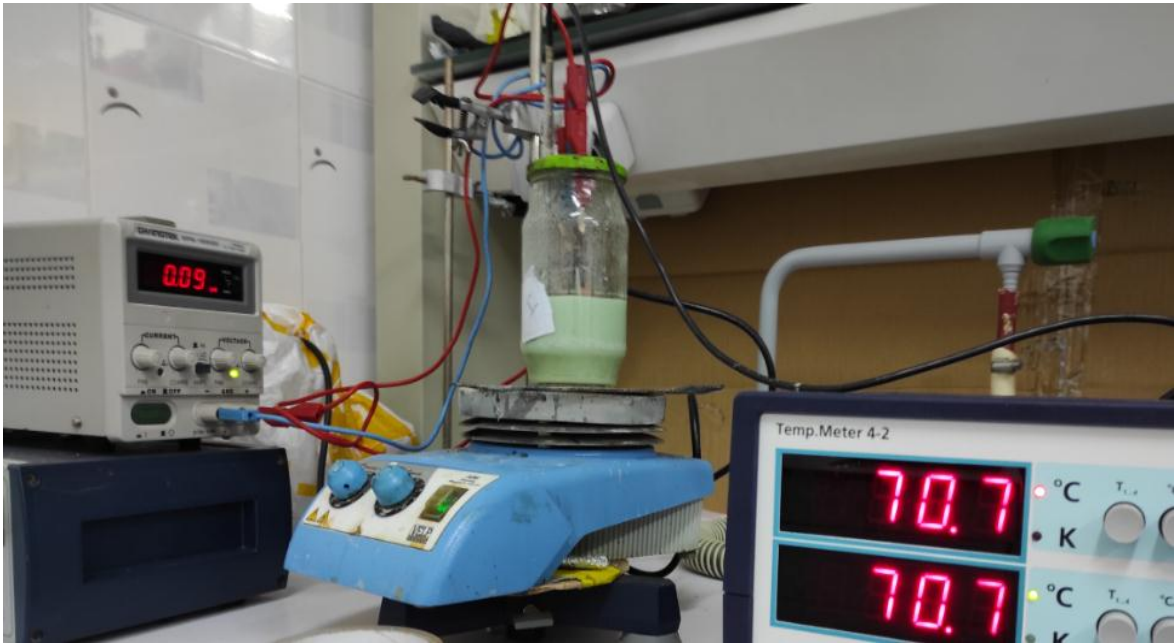


Figure III.2 : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.

III.5.1.3. Décapage :

Cette étape a pour but l'activation et élimination des couches d'oxydes de la surface de substrat. Elle est réalisée dans une solution d'acide chlorhydrique (10%) pendant 2 minutes et une température variant entre 35 et 45°C.

III.5.1.4. Rinçage :

Après la réalisation de décapage chimique sur des échantillons, on les a rincés immédiatement dans l'eau distillée, l'acétone puis dans la solution de notre bain.

III.6. Réalisation des dépôts :

III.6.1. L'électrodéposition Ni-P –TiO₂ :

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique (Figure III.4). On utilise six échantillons du cuivre (substrat) de forme rectangulaire 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 au cours de toutes les opérations d'électrodéposition.

L'électrodéposition s'effectue à densité de courant constante $j = 1-9 \text{ A/dm}^2$, 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 :

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

Alors :

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

Avec:

J : densités de courant [A/ dm²].

I : le courant [A].

S : la surface de l'échantillon [dm²].

L'électrodéposition se fait pendant 1h pour chaque dépôt.

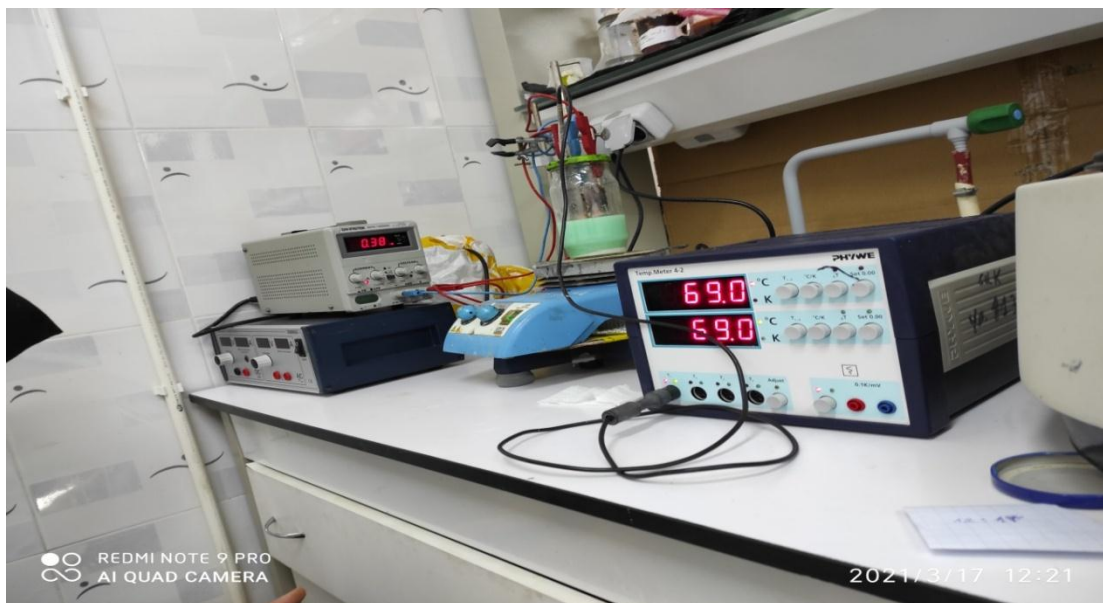


Figure III.3 : Dispositif expérimental de l'électrodéposition Ni-P.

III.6.1.1 Bain d'électrodéposition :

Le bain électrolytique utilisé est un mélange d'espèces solubles du métal à déposer, qu'il est agité par un agitateur magnétique sa composition est donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.3 : Compositions du bain électrolytique.

Compositions	Concentrations (g)
Sulfate de nickel ($\text{Ni So}_4 \cdot 6\text{H}_2 \text{O}$)	10.5
Hypophosphite de sodium ($\text{NaH}_2 \text{po}_2$)	3.51
Acide borique (H_3BO_3)	4.94
Saccharine	0.18
Chlorure de sodium (Na Cl)	8.17
TiO_2	10

III.6.1.2 Les conditions opératoires :

- ✓ $T=70^\circ\text{C}$,
- ✓ $J=3 \text{ A/dm}^2$,
- ✓ $t=1\text{h}$,

III.7 Méthode d'évaluation de la corrosion :**III.7.1 Méthode de la masse perdue :**

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif au cours d'un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

III.7.2 Dispositifs de la masse perdue:

- ✓ Un bain marie a été utilisé pour le maintien l'électrolyte à la température désirée.
- ✓ Des béchers de 100 ml.
- ✓ Des pinces en plastique utilisés pour maintenir les échantillons.
- ✓ Une balance de précision.

III.7.3 Protocole de la masse perdue :

Les tests de corrosion ont été effectués selon la méthode gravimétrique par immersion

des échantillons élaborés par voie électrolytique dans une solution agressive de HCl (1M) pendant une durée de 15 jours à température ambiante. Ensuite, les échantillons seront retirés et rincés avec de l'eau distillée, séchée et pesés.



Figure III.4 : Dispositif expérimental de la méthode de la masse perdue.

III.8. Méthode d'évaluation de la corrosion (la polarisation):

III.8.1. Dispositif expérimental :

Le comportement électrochimique des dépôts Ni-P élaboré par voie électrolytique avec différentes densités de courant dans un milieu HCl 1M a été réalisé avec la technique de polarisation potentiodynamique, une vitesse de balayage de 1mV/s et la température ambiante.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), le taux de corrosion, la résistance de polarisation (R_p), en milieu HCl 0,1 M

III.8.2 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.III.5). La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p inverse de la pente). Elle est définie par la formule classique de Stern et

Geary:

$$I_{corr} = [ba.bc/2.3(ba+bc)]. \Delta i/\Delta E \dots\dots\dots(III.11)$$

Soit :

$$1/R_p = \Delta i/\Delta E = 2.3(ba+bc).i_{corr}/ ba.bc$$

Expression dans laquelle ba et bc représentent respectivement les pentes anodique et cathodique des droites de Tafel, $\Delta i/\Delta E$ étant la pente des courbes $i=f(E)$ au potentiel de corrosion.

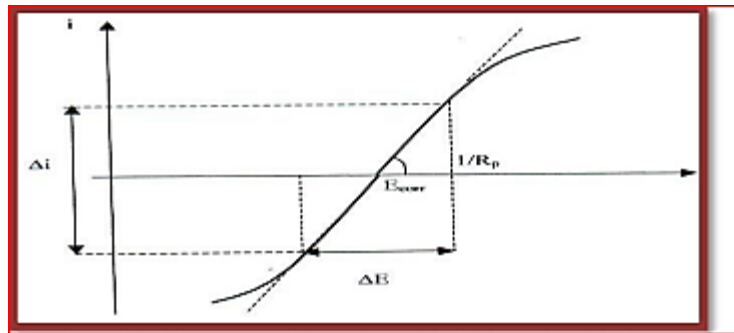


Fig III.5 : Courbe de la résistance de polarisation.[1]

III.9 Milieux expérimentaux

III.9.1 Solution acide (1M H Cl) :

Pour 275ml d'eau distillé on prend 24 ml de HCl, l'électrolyte est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

III.9.2 Solution acide 1M H Cl

L'électrolyte est de 300ml, on prend (24 ml H Cl + 275ml d'eau distillée).

III.9.3 Détermination l'épaisseur des dépôts :

Pour calculer l'épaisseur des dépôts on utilise la loi de Faraday stipule que la masse(g). On a pesé les échantillons avant (m_i), et après électrodéposition(m_f), avec une balance électronique et les résultats donnés dans le tableau avec :

$$m_{dipot} = \Delta m = m_f - m_i \dots (III.3)$$

Où :

M_{dipot} : masse de dépôt.

m_f : la masse de l'échantillon après revêtement.

m_i : la masse de l'échantillon avant revêtement.

Du dépôt est proportionnelle au courant $I(A)$ qui a traversé la cuve électrolytique au cours d'un temps de 1 heure :

$$\Delta m = (A \cdot I \cdot t) / (F \cdot Z) = \rho \cdot s \cdot e_{th} \dots \dots \dots \text{(III.4)}$$

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

Donc :

$$e = \Delta m / (\rho \cdot s) \dots \dots \dots \text{(III.6)}$$

Avec :

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

E : l'épaisseur réelle du dépôt (mm)

H : rendement du bain de Nickel (0.98)

Δm : masse de dépôt (g)

F : constante de Faraday

Z : nombre des électrons.

I : le courant (A).

A : masse atomique

ρ : masse volumique de dépôt ($\rho_{Ni} = 8.9 \text{ g/ Cm}^3$)

S : la surface immergée dans le bain (dm^2).

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

III.10 Résultats et Discussions :

Tableau III.4: Les épaisseurs des revêtements Ni-P.

J (A/dm²)	I (A)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	S (10⁻² dm²)	e (nm)
1	0 .01	1.3247	1 .3276	0.0029	1	0.033
2	0.022	1.3637	1.3718	0.0081	1.1	0.008
4	0.048	1.5797	1.6180	0.0383	1.2	3.586
5	0.05	1.3625	1.4004	0 .0379	1	0.042
7	0.084	1.5249	1.5249	0	1.2	0

- **Exemple de calcul :**

L'échantillon 1

$$e = 0.0029 \text{ (g)} / 8.9 \text{ (g/cm}^3\text{)} \cdot 1 \text{ (cm}^2\text{)} = 0.0033 \text{ (cm)} = 0.033 \text{ (nm)}$$

III.10.1 Mesure de la vitesse de corrosion :

Par la méthode de perte de masse la vitesse de corrosion, est déterminée par la formule suivante:

$$V_{corr} = \Delta m / S \cdot t \dots\dots\dots \text{ (III.7)}$$

Avec :

V_{corr} : la vitesse de corrosion (g/cm².h)

Δm : la perte de masse en g (Δm = m₀–m₁)

m₀ (g) : la masse de l'échantillon avant l'essai.

m₁ (g) : la masse de l'échantillon après l'essai.

S : la surface exposée en cm².

t : le temps d'exposition dans la solution en heure.

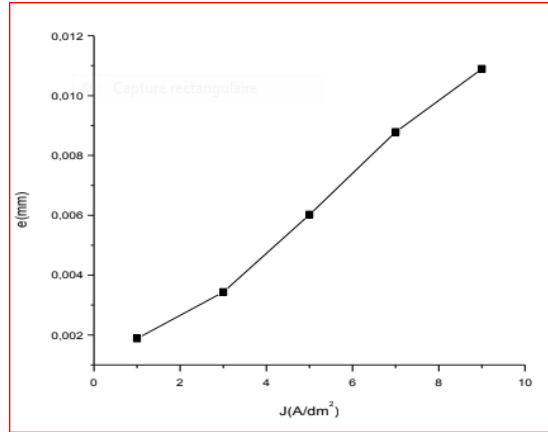


Figure III.6 : Courbe de l'épaisseur en fonction de densité de courant. (1)

III 10.2 Le taux de corrosion :

Le taux de corrosion est calculé par la formule suivante :

$$T_{corr} = (\Delta m / S.t) \times 365 \text{ (g/cm}^2\text{.an)} \dots\dots\dots \text{(III.9)}$$

Avec :

T_{corr} : Taux de corrosion en (g/cm².an)

Δm : Différence de masse en (g); $\Delta m = m_{m1} - m_{m2}$

m_1 : la masse de l'échantillon avant l'immersion. x position dans la solution en heure.

Les résultats des calculs des revêtements Ni-P-TiO₂ sont présentés dans la figure suivante :

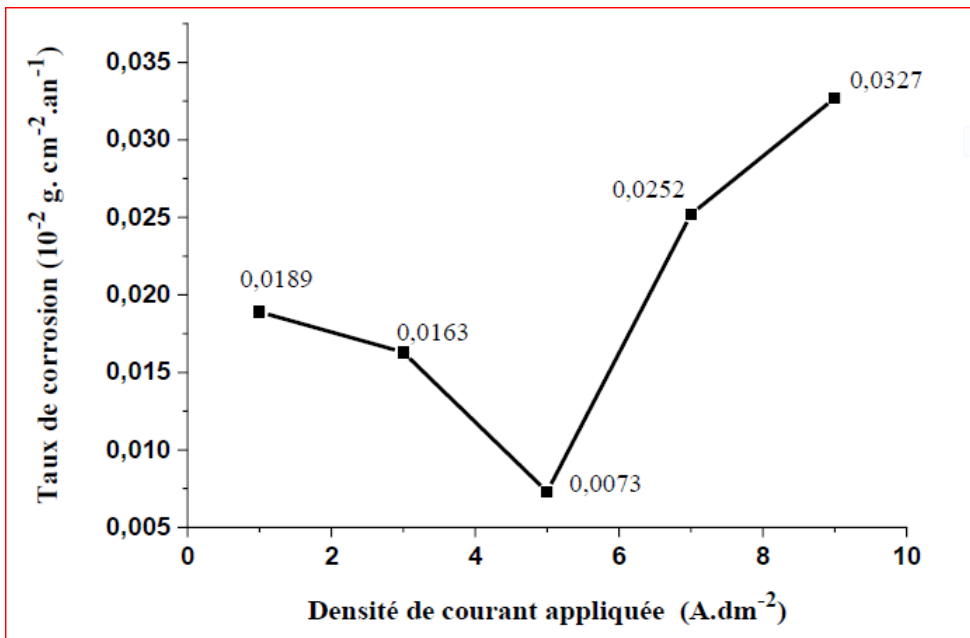


Fig III.7 Variation du taux de corrosion pour les dépôts en fonction des densités de courant [2]

III.11 Polarisation potentiodynamique:

Le comportement électrochimique des dépôts Ni-P élaboré par voie électrochimique avec différentes densités de courant dans un milieu HCl 1M a été réalisé avec la technique de polarisation potentiodynamique, une vitesse de balayage de 1mV/s et la température ambiante. Nous présentons par les courbes de Tafel les résultats cinétiques obtenus sur la Figure (III-7).

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), Taux de corrosion, la résistance de polarisation (R_p), en milieu HCl sont reportées dans le

Tableau (5).

Les résultats obtenue montrent qu'avec l'augmentation de la densité de courant appliquée pour préparer Ni - P - TiO₂, le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion augmentent, puis diminuent. Par exemple, à une densité de courant appliquée de 2 A.dm⁻², le potentiel de corrosion du revêtement composite est de - 495 mV et la densité de courant est de 15,7650 $\mu\text{A cm}^{-2}$, indiquant que le revêtement a une faible résistance à la corrosion. Lorsque la densité de courant augmente jusqu'à 3 A.dm⁻², le potentiel de corrosion du revêtement est de -504 mV, le courant de corrosion est de 4,0053 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ et le revêtement résistant à la corrosion est amélioré. A ce moment, le taux de corrosion est d'au moins 46,84 $\mu\text{m.y}^{-1}$ et la résistance à la corrosion de revêtement est la meilleure. Les résultats de la courbe de polarisation potentiodynamique et l'analyse des paramètres de corrosion montrent que le revêtement composite préparé à une densité de courant de 3 A.dm⁻² est la meilleure valeur de densité de courant qui donne le meilleur revêtement de protection contre la corrosion. En général, les particules incorporées dans la matrice de nickel peuvent réduire la passivation et la résistance à la corrosion du composite. [3].

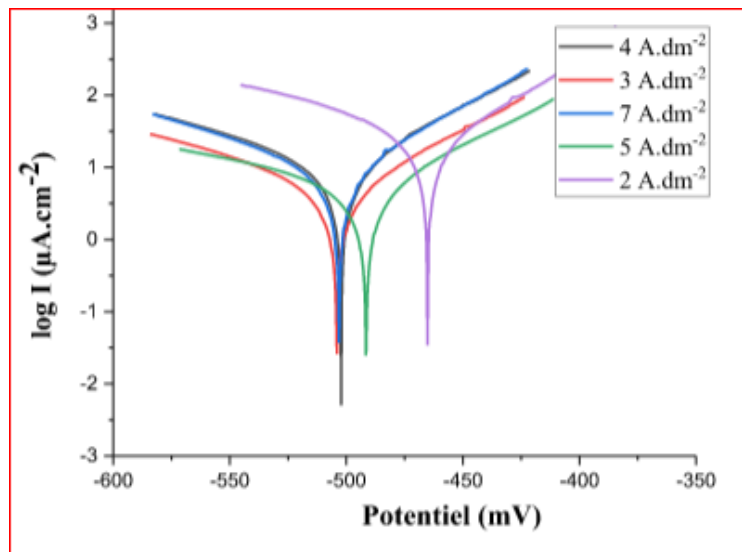


Fig III.8 : Courbe de polarisation potentiodynamique des revêtements composites Ni-P–TiO₂ électrodéposés par différentes densités de courant.

Tab 5 : Paramètres électrochimiques de corrosion des revêtements composites Ni-P-TiO₂

Densités de courant (A.dm ⁻²)	E (i=0) (mV)	R _p Ω. cm ²	I _{corr} (μA cm ⁻²)	T _{corr} (μm y ⁻¹)
2	-464.5	578.32	15.7650	184.3
3	-504	2.99x10 ³	4.0053	46.84
4	-502.3	1,6x10 ³	9.1122	106.5
5	-491.5	3,16x10 ³	4.3395	50.75
7	-503.2	1.65x10 ³	7.5959	88.84

Conclusion

- ✓ L'épaisseur de revêtement augmente avec de l'augmentation de l'intensité de courant imposé ou court de l'électrodéposition.
- ✓ Le meilleur dépôt de qui résistante la corrosion c'est le revêtement composite Ni-P-TiO₂
- ✓ la meilleure méthode de protection centre la corrosion de nos expériences est l'utilisation de revêtement composite nickel phosphore

Les références :

[1] : BELGROUNE A ; HADFI N ; Résistance à la corrosion des revêtements

composite Ni-P dans un milieu agressif, Mémoire de fin d'études Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D) Filière : Physique Spécialité : Physique des matériaux

[2] LEKMINE Farid Etude de l'efficacité inhibitrice des composés cycliques soufrés dans des milieux acides sur des dépôts composites élaborés par voie électrolytique Le Diplôme de Doctorat en Sciences Option : Physique des matériaux

[3] H. Shahbazi, M. Mahdavi, S. Alirezaei , F. Tabatabaei, Corrosion behavior of Ni-P-Ag and Ni-P-Al₂O₃ composite coatings, Mater. Res. Express., vol. 6, No.8, pp. 1-29, 2019.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail étude de la résistance a la corrosion des revêtements Ni-p-toi2..

On a commencé notre mémoire avec une petite définition sur la corrosion , les formes de la corrosion ; et généralité sur l'électrodéposition.

La procédure expérimentale a été optimisée de manière à assurer la reproductibilité des résultats et de minimiser la contamination des dépôts. Différentes techniques de caractérisation telles que : la qualité d'adhérence, δ , la microdureté et la tenue à la corrosion par deux techniques (la méthode de la masse perdue et la polarisation potentiodynamique)

CES TRAVAUX VISENT A OBTENIR UNE AMELIORATION DE LA PLAQUE ENDOMMAGE UN ROLE IMPORTANT DANS LA MEQANIQUE.

Sur la base des résultats et des discussions ci-dessus, les conclusions suivantes peuvent être annoncées :

- ✓ L'épaisseur de revêtement augmente avec de l'augmentation de l'intensité de courant imposé ou court de l'électrodéposition.
- ✓ Le meilleur dépôt de qui résistante la corrosion c'est le revêtement composite Ni-P-TiO₂
- ✓ la meilleure méthode de protection centre la corrosion de nos expériences est l'utilisation de revêtement composite nickel phosphore
- ✓ Le revêtement composite Ni-P-TiO₂ électrodéposé à 3 A.dm⁻² présente le microdureté et corrosion supérieures résistance due à avoir fin et homogène structure avec de petits nodules à leur surface

Le taux du phosphore dans les alliages Ni-P-TOI₂ varie de 10,88 % at. à 18,37 % at., l'évolution de la teneur en P permet d'élargir la gamme de la taille de grains et influe sur la dureté et la tenue à la corrosion dans le milieu corrosif.

L'amélioration de la dureté et la tenue à la corrosion dans HCl 1M est obtenue à la densité de courant optimale de 5 A/dm², ceci est dû essentiellement à la faible taille de grains et l'hétérogénéité du revêtement.

ملخص

ينضم هذا العمل الى دراسة مقاومة التآكل عن طريق تطبيق طلاء النيكل والفسفور المترسب على ركيزة النحاس

1_ لتحضير محلول البدء , يتم استخدام كبريتات النيكل ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) :

هيبوفوسفيت الصديوم (NaOH_2PO_2) , حمض البوريك (HBO) , كلوريد الصوديوم (NaCl)

2_ ترسب الطبقات بتقنية الطلاء الكهربائي بدرجة الحرارة مع التحريك لمدة ساعة $T=70^\circ\text{C}$

3_ لتوصيف عيناتنا , يتم استخدام طريقتين :

✓ الكتلة المفقودة

✓ الاستقطاب

من هذه الدراسات تم الحصول على عدة نتائج :

_تزداد سماكة الطلاء بزيادة كثافة التيار المفروض او نقصان للطلاء الكهربائي

_افضل رواسب مقاومة للتآكل هو طلاء مركب $\text{Ni}_p\text{-TiO}_2$

_ افضل طريقة للحماية من التآكل في تجربتنا هي استخدام طلاء مركب نيكل الفسفور

طلاء مركب $\text{Ni}_p\text{-TiO}_2$ المودع كهربائيا عند -2 A.dm 3 يقدم صلابة دقيقة ومقاومة فائقة للتآكل بسبب وجود بنية دقيقة ومتجانسة مع عقيدات صغيرة على سطحها

RESUME

Ce travail rejoint une étude de résistance à la corrosion par application des revêtements de nickel phosphore déposés sur un substrat de cuiver

1. Pour la préparation la solution de départ, on utilise Sulfate de nickel ($\text{Ni So}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ; Hypophosphite de sodium ($\text{NaOH}_2 \text{po}_2$) ; Acide borique (H_3BO_3), Chlorure de sodium (Na Cl) .

2. On fait le dépôt de couches par la technique d'électrodéposition à température $T=70$, avec agitation pendant 1h.

3. pour caractériser nos échantillons on utilise deux techniques :

- la masse perdue.

- la polarisation.

A partir de ces études, plusieurs résultats, ont été obtenues :

✓ L'épaisseur de revêtement augmente avec de l'augmentation de l'intensité de courant imposé ou court de l'électrodéposition.

✓ Le meilleur dépôt de qui résistante la corrosion c'est le revêtement composite Ni-P-TiO₂

✓ la meilleure méthode de protection centre la corrosion de nos expériences est l'utilisation de revêtement composite nickel phosphore

✓ Le revêtement composite Ni-P-TiO₂ électrodéposé à 3 A.dm^{-2} présente le micro dreté et corrosion supérieures résistance due à avoir fin et homogène structure avec de petits nodules à leur surface

Mots clés — Corrosion, Revêtement, polarisation, Masse perdue, Ni-P-tio₂