

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE ABBES LAGHROUR KHENCHELA
FACULTE DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE**

Mémoire

Présente pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER (LMD)

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Génie des Matériaux

Thème

**Aspects fondamentaux de la corrosion
et moyens de protection par dépôts
métalliques.**

« Etude théorique et Expérimentale ».

Réalisé par :

- Boulabed Ramzi
- Aggoun Abdeslem

Dirigé par : Dr. GHELANI. L






Membres de jury :

- / Prés.
- / Exam.

Promotion : Septembre 2020

Dédicaces

A






-  *Ma famille; mes parents ;*
-  *Tous mes frères et sœurs ; ainsi que leurs enfants ;*
-  *Tous les étudiants de la promotion 2019/2020;*
-  *Mon encadreur Dr. GHELANI Laala ;*
-  *Tous mes amis et collègues.*

Je dédie ce modeste travail.

Boulabed Ramzi

Dédicaces

A

-  *Ma famille; mes parents ;*
-  *Tous mes frères et sœurs ; ainsi que leurs enfants ;*
-  *Tous les étudiants de la promotion 2019/2020;*
-  *Mon encadreur Dr. GHELANI Laala ;*
-  *Tous mes amis et collègues.*

Je dédie ce modeste travail.

Aggoun Abdeslem

Remerciements

Au nom de Dieu clément et miséricorde Dieu le grand merci lui revient, pour son aide et la volonté qu'il nous a donné pour surmonter tous les obstacles et les difficultés durant cette année d'études et de nous avoir éclairé notre chemin afin de réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont permis de mener à bien notre projet de master tant sur le plan scientifique que sur le plan personnel.

Nos remerciements s'adressent tout d'abord à notre directeur de thèse Monsieur : Dr. GHILANI Laala pour son aide et son encadrement sans faille et qui nous a permis de vivre une expérience très enrichissante à tous les niveaux, sans oublier ses judicieux conseils et son soutien constant tout au long du projet, Merci pour tout Mr.

Nous remercions vivement nos enseignants de département de Génie Mécanique.

Nous tenons fortement à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail et pour leur temps qu'ils ont consacré pour évaluer ce travail.

Nous adressons aussi toutes nos gratitude au chef département de Génie Mécanique : pour son aide et ses conseils judicieux ;

Il nous est également important de remercier les différentes personnes que nous ont pu côtoyer durant cette année passée au département de Génie Mécanique et qui ont créé une ambiance chaleureuse et amicale.

Nos remerciements s'adressent également aux personnes chargées de l'administration.

A tous les professeurs et cadres qui ont contribué à notre formation de près au de loin ;

Sans oublier nos amis et collègues de la promotion 2018/2019.

Introduction générale	1
Chapitre I / Généralités sur la corrosion	3
I.1. Introduction	2
I.2. Généralités sur le phénomène de corrosion	6
I.3 Importance économique de la corrosion	6
I.4 Processus de la corrosion	7
I.4.1 Corrosion électrochimique	7
I.5 Causes de corrosion	7
I.6 Facteurs déterminants les phénomènes de corrosion	8
I.7 Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques	9
I.8 Principe de la corrosion électrochimique	10
I.9 Description de la double couche	11
I.9.1. Distribution des charges	11
I.10 Potentiel d'une électrode	13
I.11 Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps	14
I.12 Etude générale de l'électrolyse	16
I.13 Formes de corrosion	17
I.13.1 Corrosion uniforme (généralisée)	17
I.13.2 Corrosion localisée	18
(a) Corrosion inter granulaire (inter cristalline)	19
(b) Corrosion par piqûres	19
(c) Corrosion sous contraintes (CSC)	20
(d) Corrosion par crevasses (caverneuse)	20
(e) Corrosion –érosion et corrosion – cavitation	22
(f) Fragilisation par l'hydrogène	23
(g) Corrosion galvanique	23
(h) Corrosion sélective	24
(i) Corrosion de contact (fretting)	24
I.14 Mesures de protection	25
I.14.1 Mesures préventives	26
1. Prévention par un choix judicieux des matériaux	26
2. Protection par une forme adaptée des pièces	26
(a) Élimination des zones humides	26
(b) Contraintes	27
(c) Écoulement des fluides	27
(d) Contact entre matériaux différents	28

I.14.2 Protection passive	29
I.14.2.1. Revêtements métalliques	29
1. Revêtements nobles ou cathodiques	29
2. Revêtements « sacrificiels » ou anodiques	30
(a) Déposition électrolytique	30
(b) Dépôt auto catalytique	30
(c) Immersion dans le métal liquide	31
(d) Pulvérisation cathodique	31
(e) Dépôt physique en phase vapeur ou PVD	32
(f) Dépôt chimique phase vapeur ou CVD	33
(g) Déposition par projection (métallisation à chaud)	34
I.15 Passivation	34
Chapitre II / Théorie des dépôts électrolytiques	37
II.1. Introduction	38
II.2. Principe d'électrolyse	39
II.3. Technique d'électrodeposition	41.
II.3.1. Définition	41
II.3.3. Paramètre d'électrolyse	44
II.3.3.1. Nature du dépôt	44
II.3.3.2. Nature de substrat	45
II.3.3.3. Densité de courant	45
II.3.3.4. Nature de l'électrolyte	45
II.3.3.5. Agitation du bain	46
II.3.3.6. Température	46
II.3.3.7. Concentration de la solution	47
II.3.3.8. pH	47
II.3.4. Conditions opératoires	47
II.3.4.1. Espèces électroactives	47
II.3.4.2. Espèces électroréductibles	47
II.3.4.3. Espèce électro-oxydable	48
II.3.4.4. Espèces non électroactives	48
II.3.4.5. Agent d'addition	49
II.3.4.6. Impuretés	50
II.4. Caractéristiques du métal déposé électriquement	51
II.5. Nickelage électrolytique	52
II.5.1. Caractéristiques physico - chimiques du nickel	52
II.5.2. Propriétés électrochimiques	53
II.5.3 Réactions aux électrodes lors du nickelage	54
II.5.4. Principaux constituants	54
II.5.5. Contrôle des bains	55
II.5.6. Influence des additifs	56

II.5.7. Cations métalliques _____	58
II.6. Composition des bains _____	58
II.6.1. Bain au sulfate de nickel (Watts) _____	58
II.6.2. Bains de nickel chloruré _____	61
II.6.3. Bains au sulfamate de nickel (Ni (NH ₂ SO ₃) ₂) _____	62
II.6.4. Bains au Fluoborate de Nickel – Ni(BF ₄) ₂ _____	63
II.6.5. Bains particuliers _____	64
II.6.5.1. Bains de nickelage brillant ou semi-brillant _____	64
II.6.5.2. Bain de nickelage au tonneau _____	64
II.6.5.3. Bain de nickelage noir _____	65
II.6.5.4. Bain pour le nickelage dur _____	66
II.7. Appareillages _____	67
II.7.1. Influence de l'anodage sur l'épaisseur de dépôt _____	67
II.7.2. Disposition des pièces dans la cellule _____	68
II.7.3. Entretien des anodes _____	69
II.8. Dégazage _____	69
II.9. Polissage _____	70
II.10. Conditions opératoires _____	70
Chapitre III : Procédure Expérimentale. _____	71
III.1. Introduction _____	72
III.2. Matériaux utilisés _____	72
III.3. Préparation de la surface des échantillons _____	73
III.4. Préparation des surfaces des échantillons _____	73
III.4.1. Dégraissage _____	73
III.4.2. Décapage chimique _____	74
III.4.3. Polissage mécanique _____	74
III.4.4. Polissage électrolytique _____	74
III.5. Préparation du bain _____	75
III.6. Préparation des dépôts _____	75
III.7. Traitements thermique de dégazage _____	75
III.8. Dispositif expérimental _____	75
III.9. Co – déposition _____	76
III.10. Caractéristiques du SIC _____	77
III.11. Caractérisation des revêtements Ni/SiC _____	78
III.11.1. Méthode d'immersion _____	78
III.11.2. Tests de microdureté (dureté Vickers HV) _____	79
III.11.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) _____	80
III.11.3.1. Principe de fonctionnement _____	80
III.12. Résultats et interprétations _____	81
III.12.1. Tests de masse perdue _____	81
III.12.2. Mesure de microdureté _____	82
III.12.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) _____	83
III.13. Discussion _____	86

Conclusion	88
Bibliographie	90

Introduction générale

Introduction générale

La problématique des traitements de surface relève à la fois de la Science des Matériaux et du Génie des Procédés. Les traitements de surface répondent à des besoins réels d'amélioration des performances des matériaux. Leur fonction étant d'améliorer la tenue du matériau vis-à-vis des sollicitations externes, tout en préservant ses propriétés volumiques. Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion sont un problème commun en ingénierie, que la pièce, le dispositif, le système, soient en contact avec des solides, des liquides ou des gaz.

En général, l'endommagement causé par l'usure ou la corrosion peut être atténué, voire évité, par la substitution de matériaux plus résistants. Cependant, de tels matériaux ont un coût souvent très élevé. Compte tenu de ces impératifs, on est amené à envisager les nouveaux traitements et revêtements de surface, lesquels offrent une autre voie pour combattre l'usure et la corrosion. Le besoin d'améliorer les revêtements pour une meilleure résistance à la corrosion, a permis le développement des dépôts électrolytiques. Parmi les nouveaux procédés de traitement de surface, les revêtements composites électro déposés en raison de leurs spécificités. Ces derniers connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières obtenues suite à l'incorporation de particules solides.

Les dépôts électrolytique / particules solides sont utilisés par différents constructeurs comme revêtements anti-usure ou comme dépôt résistant à l'oxydation à hautes températures. Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique. Un certain nombre de restrictions est toutefois imposé au choix de ces particules à savoir leur réactivité chimique au pH du bain qui doit être de sorte à prévenir toute dissolution excessive des particules, la granulométrie de ces dernières doit être sélectionnée en fonction de leur densité afin d'en permettre une mise en suspension aisée, leur pureté doit permettre de limiter tout apport externe de contaminant dans le bain d'électrolyse. A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine et la silice, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium, et aussi des polymères. L'évolution du degré de codéposition de particules solides sur une électrode dépend des principaux paramètres d'électrolyse tels que l'hydrodynamique le long de l'électrode, la densité de courant et la concentration en particules dans le bain. Au niveau de la tenue des particules en suspension, une agitation du bain est nécessaire dès que les particules ont tendance à sédimenter. Ces techniques de codéposition sont développées pour un grand

nombre de matériaux comprenant, l'alliage, le semi-conducteur, les oxydes supraconducteurs et les polymères conducteurs.

Notre démarche, consiste à élaborer des dépôts électrolytiques de Nickel avec et sans carbure de silicium sur des substrats en acier préalablement préparé. Le carbure de silicium (SiC), qui est sous forme de particules de diamètre de quelques micromètres dispersés dans la matrice de Nickel et offre des avantages particuliers par rapport aux autres combinaisons, car un tel revêtement de dispersion est réalisé à faible prix de revient et la capacité de produire un dépôt d'une taille de grain très petite par électrodéposition. Aussi, elle permet l'obtention d'une amélioration importante des propriétés mécaniques du revêtement de nickel car le nickel s'oxyde difficilement et il est protégé par une couche mince et il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée, l'eau de ville et même l'eau de mer .Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire, sur l'inhibition de la corrosion des revêtements composites assemblées sur un substrat en acier dans un bain chloruré. Des tests de tenue à la corrosion, ont été réalisés pour caractériser les dépôts électrolytiques avec et sans carbure de silicium, en utilisant les techniques de la masse perdue, de microdureté et par la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de dépôts composite, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Notre travail se présente en trois (03) chapitres :

- Le **1^{er} chapitre** est réservé aux notions théoriques des phénomènes de corrosion, et les moyens de lutte contre la corrosion
- Le **2^e chapitre** consiste en la présentation des principales opérations de préparation de la surface à revêtir ; la théorie relative aux dépôts de nickel et différents bains de traitement utilisés récemment.
- Dans le **3^e chapitre**, on a présenté la méthodologie expérimentale adoptée pour la réalisation des dépôts de Nickel par voie électrolytique, et par la suite, les techniques expérimentales de caractérisation physico-chimique et électrochimique. Enfin, Les résultats expérimentaux obtenus par ces caractérisations ainsi que leurs interprétations par rapport à la recherche bibliographique.

L'ensemble du travail a été parachevé par une conclusion générale.

Chapitre I /
Généralités sur la corrosion et
moyens de protection.

I.1. Introduction

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc.

Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement. La corrosion est un processus naturel omniprésent. La plupart d'entre nous, pendant notre vie quotidienne, ont pu observer les effets de la corrosion sur des pièces en acier rouillé. La corrosion a un impact économique énorme. Environ un cinquième de la production annuelle d'acier mondial sert simplement à remplacer des pièces en acier endommagées par la corrosion. Même si elle augmente les coûts initiaux, une protection correcte et efficace contre la corrosion à la source permet d'économiser de l'argent et des ressources sur le long terme. Pour les fixations, c'est encore plus critique car la sécurité est là primordiale. Une défaillance due à la corrosion peut avoir des conséquences dramatiques. L'objectif de cette brochure est de sensibiliser sur les effets de la corrosion, en fournissant des informations de base sur la corrosion et sur le comportement des matériaux utilisés pour protéger nos produits de la corrosion. Nous sommes conscients de ses responsabilités et mène donc en laboratoire et sur le terrain des essais pour évaluer la résistance à la corrosion de ses produits. Certains essais à long terme ont commencé dans les années 1980 et sont toujours en cours aujourd'hui.

Nous somme également en mesure d'offrir des solutions adaptées avec une protection contre la corrosion la plus approprié pour une large variété de conditions environnementales. Néanmoins, le choix des matériaux ou de la méthode de protection contre la corrosion pour une application spécifique reste de la responsabilité de l'utilisateur. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement.

I.2. Généralités sur le phénomène de corrosion

La corrosion peut être définie de plusieurs manières :

- Destruction ou détérioration des matériaux à travers l'interaction d'un environnement agressif ;
- Destruction des matériaux par des moyens non mécaniques ;
- Retour des métaux et alliages à leur état naturel de minerais (état le plus stable) ;

La corrosion est définie, comme une « interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique dont ils font partie. Cette interaction est généralement de nature électrochimique ». Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.).

La corrosion peut être sèche ou humide.

- La corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées. La réaction qui se produit est de la forme :



- La corrosion humide est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte (solutions aqueuses).

I.3 Importance économique de la corrosion

Du point de vue économique, on estime que chaque année le quart (1/4) de la production d'acier est détruit par la corrosion. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas de protection contre la corrosion. Les coûts annuels imputables à la corrosion et à ses conséquences s'élèvent dans la plupart des pays industrialisés. Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

- Pertes directes : remplacement des matériaux et équipements corrodés ;
- Pertes indirectes : réparation, pertes de production ;
- Mesures de protection : utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion et plus chers, de revêtement et de protection cathodique ;
- Mesures de prévention surdimensionnement des structures porteuses inspection, entretien.

Ces pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

I.4 Processus de la corrosion

Les processus de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. Dans ce qui suit, on va considérer **la corrosion électrochimique**.

I.4.1 Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique (humide) est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. La corrosion électrochimique fait appelle un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire.

La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydoréduction, dont :

- Réaction d'**oxydation** d'un métal est appelée réaction anodique,
- Réaction de **réduction** d'un agent oxydant est appelée réaction cathodique.

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables.

I.5 Causes de corrosion

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). La corrosion de la majorité des métaux est donc une évolution naturelle inévitable.

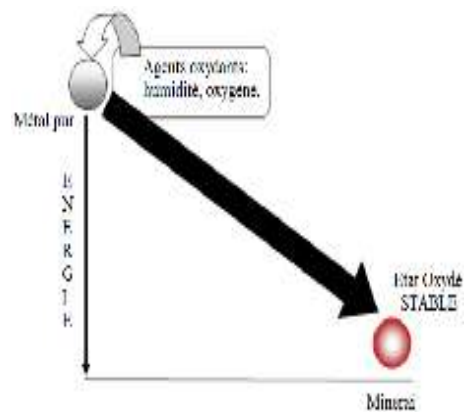


Fig.I.1. Évolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps.

I.6 Facteurs déterminants les phénomènes de corrosion

L'origine des différentes formes de corrosion des alliages utilisés, dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- Facteurs définissant les modes d'attaque,
- Facteurs métallurgiques,
- Facteurs définissant les conditions d'emploi,
- Facteurs dépendant du temps.

Ces facteurs sont représentés comme suit :

(a) Facteurs définissant les modes d'attaque

- Concentration du réactif ;
- Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO_2 , NH_3 , H_2S ,) ;
- Acidité (ph) du milieu, salinité, résistivité ;
- Température, pression ;
- Présence de bactéries.

(b) Facteurs métallurgiques

- Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ;
- Procédés d'élaboration ;
- Impuretés dans l'alliage, inclusions ;
- Traitements thermiques, mécaniques ;
- Additions protectrices.

(c) Facteurs définissant les conditions d'emploi

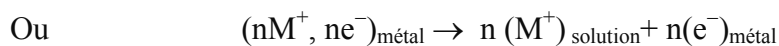
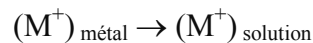
- Etat de surface, défauts de fabrication, forme de pièces ;
- Sollicitations mécaniques ;
- Emploi d'inhibiteurs ;
- Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures,) ;
- Croûtes d'oxydes superficielles ;

(d) Facteurs dépendant du temps

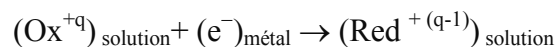
- Vieillessement ;
- Tensions mécaniques internes ou externes ;
- Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous ;
- Modification des revêtements protecteurs ;
- Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).

I.7 Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques

Une réaction électrochimique implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte. Elle contient deux réactions d'électrode opposées, égales d'amplitude, se trouvent en compétition : oxydation et réduction :



La réaction (2) est nécessairement couplée avec une réaction de réduction qui aura lieu sur un site appelé la cathode.



Les oxydants les plus communs sont :



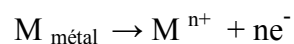
L'ensemble M/M^{n+} est dit couple (Oxydo – Réducteur) ou système Redox. De part ce développement, nous arrivons directement à la notion de réaction d'oxydoréduction : Une réaction d'oxydoréduction ou redox : est une réaction globale composée de deux demi réactions, celle d'oxydation (2) et celle de réduction (3). Les deux réactions se produisent

simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul. Il est nommé courant de corrosion. Ces deux réactions partielles peuvent avoir lieu à la surface du métal dans une proportion assez homogène, conduisant à une attaque uniforme ou peuvent se produire localement et séparément, conduisant à des formes localisées de corrosion telles que corrosion par piqûres.

I.8 Base d'une cellule électrochimique -Interface électrode / électrolyte

La corrosion humide fonctionne comme une pile électrochimique et doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher : l'anode, la cathode, l'électrolyte et la connexion électrique (fig.I.2) .

(1) Anode : est la partie de l'électrode dans laquelle l'oxydation a lieu et à partir de laquelle les électrons sont générés (perte d'électrons) entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu entraînant une dissolution du métal sous forme de cations positifs dans le milieu :



(2) Cathode : est la partie de l'électrode qui ne se corrode pas, les électrons qui arrivent de l'anode sont déchargés dans la cathode (gain d'électrons). Différents types de réactions cathodiques pouvant exister dans la corrosion métallique :

- Dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H⁺

$$H^{+} + e^{-} \rightarrow H_{\text{Atome}}$$

$$H^{2+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \uparrow (\text{gaz})$$
- Formation d'eau par réduction de l'oxygène dans les solutions acides
$$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$$
- Formation d'ions OH⁻ par réduction de l'oxygène en milieu basique
$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$$
- Réduction des ions d'un métal
$$M^{n+} + e^{-} \rightarrow M^{(n-1)} \downarrow$$
- Dépôt de métal
- $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M \downarrow$

(3) Electrolyte : qui puisse permettre la migration des cations libérés à l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit

électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même. c'est le milieu aqueux (conducteur ionique).

(4) Connexion électrique : l'anode et la cathode doivent être connectées électriquement pour permettre au courant électrique de passer dans la cellule de corrosion. on note que dans le cas où l'anode et la cathode font partie du même métal, la liaison physique n'est pas nécessaire.

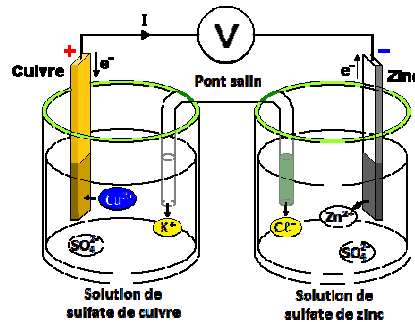


Fig.I.2. Schéma d'une cellule électrochimique.

I.9. Description de la double couche

Lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution de l'un de ses sels, il y a création d'une double couche électrique, assimilable à un condensateur plan dont les armatures sont distantes de l ; on dit que l'interface (Métal / Solution) est électrisée. C'est HELMHOLTZ qui donna la première théorie quantitative de la structure de la double couche électrique. Selon lui, l'une des armatures du condensateur plan coïncide avec le plan passant par les charges de surface dans le métal, et l'autre avec le plan passant par les centres de pesanteur des charges des ions présents en solution mais attirés par les forces électrostatiques vers la surface du métal.

La différence de potentiel entre le métal et la solution provient de ce que les ions solvatés ont un rayon relativement important qui maintient le centre de gravité des charges dans la solution à une certaine distance de l'électrode. Ce potentiel varie avec la distance X entre la surface du métal et l'intérieur de la solution. Cette théorie a été améliorée par Gouy et Chapman qui considèrent en plus la variation des propriétés de cette couche avec la concentration de l'électrolyte et la température (agitation moléculaire thermique). Des phénomènes de diffusion doivent apparaître et contribuer à l'existence d'une couche diffuse. Par ailleurs des ions principalement les anions sont adsorbés à la surface de l'électrode du fait de l'eau de leur faible rayon ionique. Associés à des molécules du solvant polaire, ils forment alors ce que l'on appelle la couche de surface juxtaposée au métal. L'ensemble de ces couches assimilables à des condensateurs forment ce

que l'on appelle la double couche électrochimique. Son épaisseur dépend de la concentration de la solution en ions, de la charge du métal et de la température. Schématiquement l'interface est présentée à la figure (I.3).

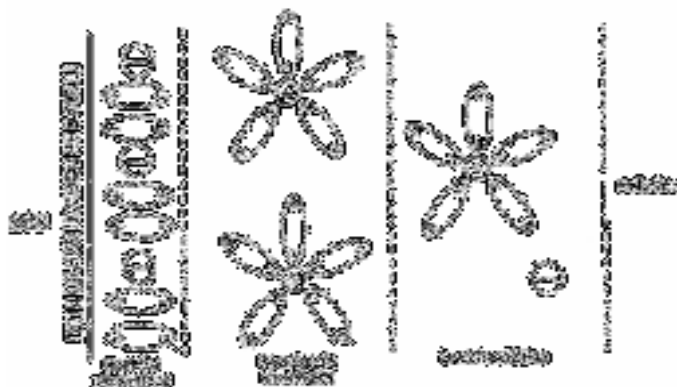


Fig.I.3. Distribution des espèces à l'interface représentant la double couche électrochimique .

Pour résumer, malgré sa complexité, la zone de l'électrolyte proche du métal appelée double couche, appellation héritée d'un raisonnement antérieur où on considérait l'interface comme l'ensemble de deux couches chargées l'une positivement et l'autre négativement .

I.9.1. Distribution des charges

L'électrode métallique est un cristal conducteur d'électricité qui peut être représentée par le modèle du gaz d'électron libre de Fermi. Il s'agit alors d'un ensemble d'ions positifs occupant les nœuds du réseau de barrière et baignant dans un gaz d'électrons libres. L'ensemble du cristal est électriquement neutre, autrement dit le nombre de charges positives et le nombre de charges négatives sont identiques. Malgré leur énergie cinétique, les électrons ne peuvent s'éloigner à plus de 2 nm de la surface du cristal, car les charges positives de ces derniers exercent sur eux une force d'attraction. La figure (I.4) représente la distribution des électrons à la surface d'un métal dans le vide. On observe une zone mince adjacente au solide comportant une charge négative, alors qu'une fine couche sur la surface possède une charge positive. Ceci donne une vue classique de la surface du métal dans le vide. La mécanique quantique propose une description plus réaliste du comportement des électrons à la surface du métal. Ce dernier se comporte alors comme une barrière de potentiel pour les électrons dont une infinie partie peut la traverser par effet tunnel pour venir se placer au voisinage immédiat de la surface. La distribution des électrons hors du métal dépend des propriétés de la barrière de potentiel.

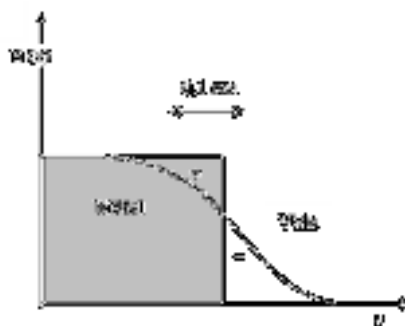


Fig.I.4. Variation de la densité d'électrons à la surface d'un métal.

Dans les conducteurs métalliques que l'on nomme aussi conducteurs du premier ordre, le transport du courant se fait par les électrons. Le passage du courant ne se traduit par aucune transformation chimique du volume du matériau. Ces conducteurs ont généralement une conductibilité électrique beaucoup plus supérieure à celle des électrolytes et peuvent présenter une supraconductibilité à très basses températures quand la résistance électrique devient proche de zéro. Dans la figure (I.5), nous représentons la distribution de charges dans le métal et l'électrolyte, le premier étant polarisé positivement par rapport au second. A la charge positive dans les couches subsurfaciques du métal, s'oppose dans la solution, une couche écran de charges ioniques négatives. Du point de vue énergétique, les électrons du métal occupent des états énergétiques dont le plus haut est représenté par le niveau de Fermi à $T = 0 \text{ K}$ et à $T \neq 0 \text{ K}$. Ce niveau de Fermi est fonction de la température et est appelé le potentiel électrochimique des électrons dans le métal.

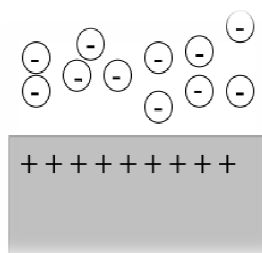


Fig.I.5: Surface métallique à un potentiel différent de celui de la solution environnante attirant une couche écran de charges ioniques.

I.10 Potentiel d'une électrode

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. 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). Il peut être établie 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.I.1).

Tab .I.1 Potentiel « standard » à 25°C dans l'air par rapport à l'hydrogène .

Elément	Réaction d'électrode	Potentiel [V] / E .N.H	
Matériau protégé (+ cathodique ou plus noble)			
Or	$Au \leftrightarrow A^{3+} + 3e^{-}$	+ 1,42	
Platine	$Pt \leftrightarrow Pt^{2+} + 2e^{-}$	+ 1,20	
Argent	$Ag \leftrightarrow Ag^{+} + e^{-}$	+ 0,80	
Cuivre	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$	+ 0,52	
Hydrogène	$H_2 \leftrightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$	0,00 (E.N.H)	
Plomb	$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$	- 0,126	
Etain	$Sn \leftrightarrow Sn^{2+} + e^{-}$	- 0,136	
	$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^{-}$	- 0,250	
Cobalt	$Co \leftrightarrow Co^{2+} + 2e^{-}$	- 0,277	
Cadmium	$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2e^{-}$	- 0,402	
Fer	$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$	- 0,44	
Chrome	$Cr \leftrightarrow Cr^{2+} + 2e^{-}$	- 0,71	
Zinc	$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$	- 0,762	
Manganèse	$Mn \leftrightarrow Mn^{2+} + 2e^{-}$	- 1,05	
Le	Aluminium $Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$	- 1,67	matériau potentiel bas d'un
de	Magnesium $Mg \leftrightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$	- 2,34	
le plus	Sodium $Na \leftrightarrow Na^{+} + e^{-}$	- 2,712	
Matériau corrodé (+ anodique ou moins noble)			

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.11 Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

Cette technique apporte des informations préliminaire sur la nature des processus en cours, à l'interface électrode de travail /électrolyte (corrosion, passivation).Elle permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamique ou d'impédance électrochimique. Cependant, la grandeur issue de cette mesure ne renseigne pas sur la cinétique et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion .Pour ce faire, des tracés potentiodynamique sont réalisés.

On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel en circuit ouvert. La figure I.6 présente la variation temporelle du potentiel de corrosion d'un matériau où chaque courbe caractérise un comportement cinétique propre .

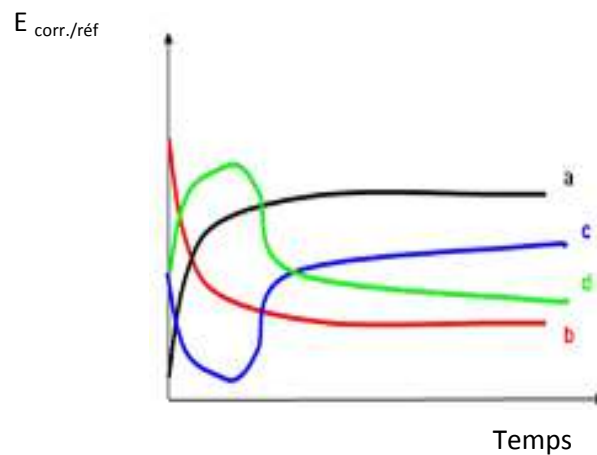


Fig .I.6 Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps.

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 évolue vers des valeurs plus électro-négatives caractérisant un phénomène de dissolution spontanée avant de se stabiliser au bout d'un certain temps d'immersion dans la solution corrosive.
- **Courbe (c)** : l'évolution spontanée du potentiel vers des valeurs plus électro-négatives peut identifier une destruction d'une couche passive préexistante à la surface d'un matériau. Le potentiel de l'électrode évolue ensuite vers des valeurs plus électro-positives avant de se stabiliser. Il s'agit là d'un phénomène de passivation du métal par un agent oxydant de la solution. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 % ;

Courbe (d) : dès l'immersion, le potentiel évolue vers des valeurs plus nobles caractérisant un phénomène de passivation spontanée (formation d'une couche passive). Le potentiel décroît brusquement vers des valeurs plus électro-négatives ; il s'agit de rupture de la couche passive formée. Le potentiel évolue ensuite vers un état stationnaire à des valeurs plus électro-négatives ce qui caractérise un phénomène de corrosion uniforme.

Le potentiel de corrosion que prend un métal dans un milieu se mesure par à une électrode de référence. Ce potentiel renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder : la mesure de ce potentiel est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion. Elle permet uniquement de classer les métaux dans une série galvanique. Il faut déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface et l'intensité de courant de corrosion.

I.12 Etude générale de l'électrolyse

La masse de métal déposé sur une cathode, ou la masse de métal consommé à l'anode est proportionnelle à la quantité de courant traversant les électrodes et à la masse atomique M du métal, et inversement proportionnelle à sa valence n . Dans le cas général (couple redox), la masse d'un des produits mis en cause dépend de sa masse molaire, du nombre d'électrons grammes intervenant dans la réaction stœchiométrique et du rendement faradique (R_f).

La masse de métal consommé est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{MI_{\text{corr}}t}{nF} \cdot R_f$$

Où :

- m : Perte en masse de métal de l'anode ou gain de la cathode [g] ;
- F : Constante de Faraday 96500 [C/mol];
- M : Masse molaire (atomique) de la substance formée [g/mol];
- n : Nombre d'électrons (valence du métal) ;
- I_{corr} : Courant de corrosion [A];
- t : Temps [secondes] ;
- R_f : Rendement faradique.

I.13 Influence de l'état de surface

L'état de surface des pièces joue un rôle très important sur le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion, car la corrosion étant le résultat de l'action que développe à la

surface du métal un liquide ou un gaz. Le degré de finition, les trous, les rayures servent souvent d'amorce à la corrosion qui se développe facilement

1.14 Formes de corrosion

La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects, parfois inattendus. La corrosion peut être classifiée suivant les formes et types. Une simple observation visuelle ou au microscope est apte à identifier d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée (Fig .I.7) .

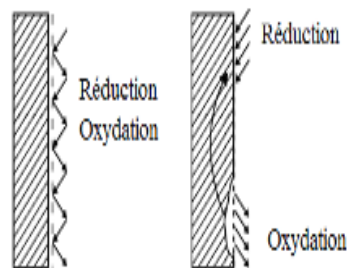


Fig. I.7 Corrosion uniforme et localisée d'un métal.

I.14.1 Corrosion uniforme (généralisée)

C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse. A l'échelle macroscopique on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode (fig.I.8).



Fig.I.8 Corrosion uniforme.

La corrosion uniforme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement ou par l'addition d'inhibiteur de corrosion ou encore par l'application de la protection cathodique.

Exemple :

- Acier ordinaire ou zinc immergé dans une solution acide sulfurique diluée ;
- Acier ordinaire en présence d'air humide ;
- Acier ordinaire en eau de mer.

Prévention

- (a) C'est le type de corrosion le plus facile à mesurer ; des inspections régulières permettent d'éviter les catastrophes. On peut aussi prévoir un surépaisseur de corrosion dès la conception de l'appareil.
- (b) On peut utiliser des revêtements (peintures, plaquages, etc ...), des inhibiteurs ou la protection cathodique.

I.14.2 Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques . En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes. Donc c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible, mais elle se manifeste en profondeur (risque de perforation) (fig.I.9).

Les principales causes de cet aspect de corrosion sont :

- La surface de métal chimiquement hétérogène,
- La différence de potentiel dans les différentes zones du métal créée par la déformation
- L'endommagement local de la couche passive.

Les différents types de la corrosion localisée sont :

- Corrosion par piqûres ;
- Corrosion inter granulaire (inter cristalline) ;
- Corrosion sous contraintes ;
- Corrosion avec érosion ;
- Fragilisation par l'hydrogène ;
- Corrosion sélective ;
- Corrosion galvanique ;
- Corrosion par crevasses.



Fig.I.9 Corrosion localisée.

(a) Corrosion inter granulaire (inter cristalline)

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique. Donc le produit de corrosion se trouve aux joints de grains. L'attaque du métal s'effectue en profondeur, le long des joints de grains, ce qui conduit à une microfissure, alors la surface ne présente aucune altération (fig.I.10).

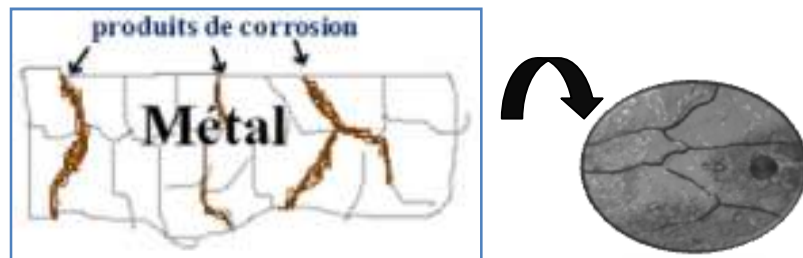


Fig.I.10. Corrosion inter granulaire.

La perte du métal est insignifiante, mais les caractéristiques sont sensiblement affectées, le métal peut se rompre sous un effort très faible.

(b) Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres (fig.I.11). Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince . Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium).

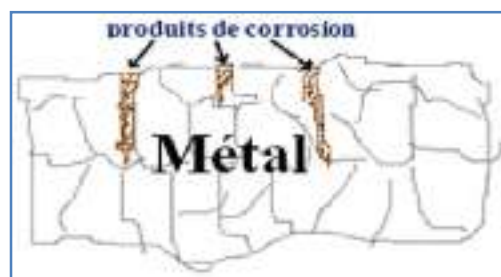
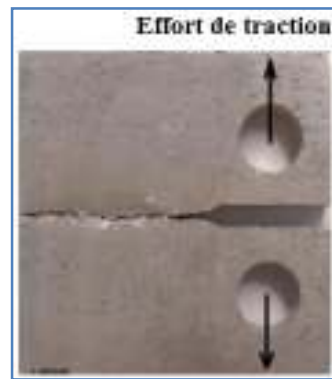


Fig. I.11 Corrosion par piqûres.

La présence de produit de corrosion à l'orifice de la piqûre ainsi la concentration élevée en oxygène dissous à la surface du métal peut favoriser la corrosion par piqûre. L'électrolyse des ions M^{n+} conduit à la formation d'ions H^+ qui acidifient le milieu en fond de piqûres (favorisent l'attaque). La corrosion par piqûres dépend beaucoup de la nature du matériau, du milieu, de l'agitation du bain et de la température.

(c) Corrosion sous contraintes (CSC)

Il s'agit d'un type de corrosion tout à fait général qui se produit sous l'action commune d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif (fig.I.12) .

**Fig.I.12** Corrosion sous contrainte.

La corrosion sous contraintes se manifeste sous la forme de fissures qui peuvent être inter-granulaires, soit transgranulaires. Les contraintes peuvent être, d'origine interne, provenant des opérations de mises en forme et des traitements thermiques, ou d'origine externe, qui résultent des conditions d'utilisation. La distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera dans la mesure du possible des formes permettant de réduire une concentration de contraintes (exemple, à l'aide d'une forme arrondie, on évite la concentration des contraintes trop élevée au voisinage d'une tête de boulon).

(d) Corrosion par crevasses (caverneuse)

La corrosion caverneuse est due à la différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique . Cette attaque sélective du métal

est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dû à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus. La forme de la corrosion caverneuse la plus rencontrée est par exemple (fig.I.13).



Fig .I.13 Corrosion caverneuse (par crevasses).

Elle peut apparaître lorsqu'une pièce métallique est au contact d'un électrolyte dont le renouvellement n'est pas assuré : interstices entre matériaux de même nature, dépôts divers, sous matériau isolants, etc. (Fig .1.14).

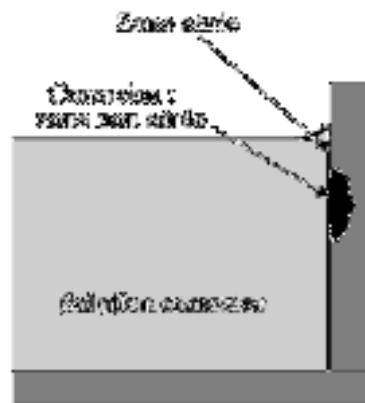


Fig. I.14 Forme d'une corrosion par aération différentielle (Interface liquide –atmosphère).

□ **Formes recommandées pour éviter la corrosion** (fig.I.15)

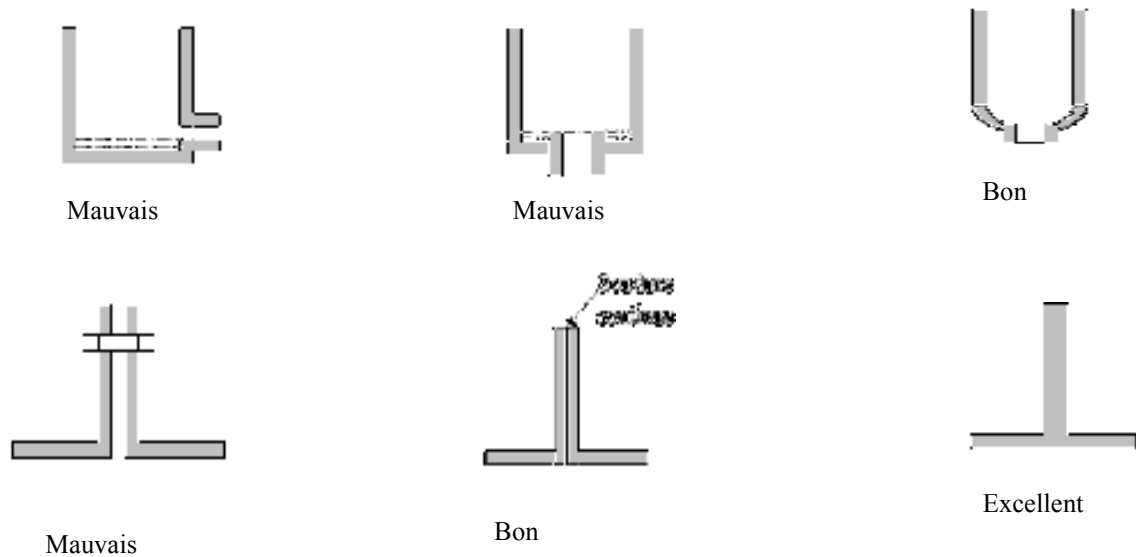


Fig.I.15 Formes recommandées pour éviter la corrosion.

(e) Corrosion –érosion et corrosion – cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée de l'écoulement des fluides, on évitera en particulier : les variations brusques des sections et les changements de directions de l'écoulement (fig. I.16) .

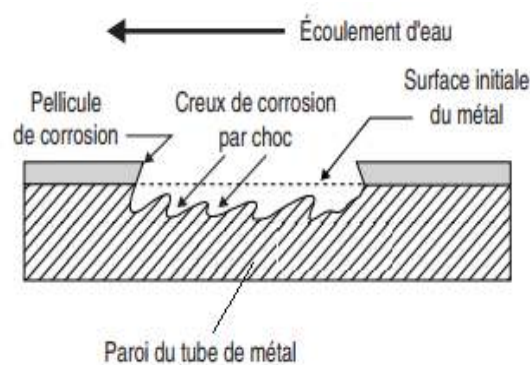


Fig.I.16 Corrosion –érosion et corrosion – cavitation.

➔ **Prévention**

- Choisir des matériaux résistants (grande dureté) ;
- Meilleure conception (forme-géométrie. agrandissement des .d, renforcement de l'épaisseur des zones susceptibles, etc ...) ;
- Revêtements.

(f) Fragilisation par l'hydrogène

L'hydrogène est un élément qui peut aisément diffuser dans les métaux et altérer leurs propriétés mécaniques. Ce phénomène a des conséquences pratiques considérables car il a de multiples occasions de pénétrer dans les aciers (élaboration, décapage, soudage, dépôts galvaniques, utilisation en milieu humide, hydrogène sulfuré, etc.) et il en résulte parfois, des ruptures catastrophiques immédiates. Pour lutter contre ce phénomène, on doit limiter les possibilités de pénétration de l'hydrogène, il faut contrôler toutes les sources d'hydrogène.

(g) Corrosion galvanique

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente (dissemblables) exposés au même milieu conducteur appelé électrolyte. Cette situation est appelée "couplage galvanique", la corrosion galvanique fonctionne comme une pile qui constituée de deux électrodes plongent dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide. Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons. Le métal le moins noble (qui a un potentiel de dissolution moins élevé dans la série galvanique) joue le rôle d'anode et se corrode. C'est ce qui se passe dans une pile sèche avec le zinc (fig.I.17).

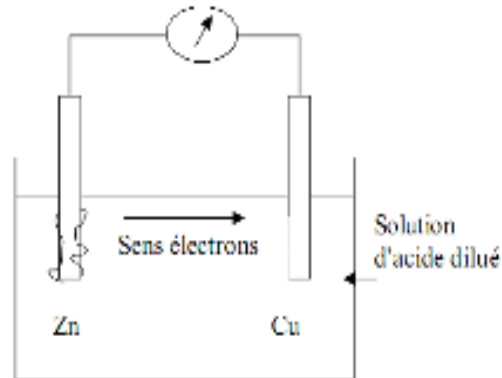


Fig.I.17 Corrosion galvanique (cas du couple Acier – Cuivre).

□ Conditions favorables de cette corrosion

- Métaux de nature différente (potentiel différent) ;
- Présence d'un électrolyte ;
- Continuité électrique entre les deux métaux.

➔ Prévention

- Sélectionner des métaux très près les uns des autres dans l'échelle galvanique ;

- Eviter de présenter une petite surface anodique en regard d'une grande surface cathodique ;
- Isoler deux métaux dissemblables (par exemple par utilisation d'entretoises et de rondelles en Bakélite) ;
- Mettre en place des parties anodiques facilement remplaçables ou les concevoir plus épaisses pour assurer une plus grande durée de vie ;
- Installer une électrode qui sera anodique par rapport aux deux autres métaux.
- Utiliser des inhibiteurs.

(h) Corrosion sélective

Avec certains alliages exposés à des ambiances agressives, un des constituants peut subir une attaque préférentielle (fig.I.18). L'attaque peut être localisée et conduit à des perforations, ou répartie uniformément et aboutit à une chute des caractéristiques mécaniques.

Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés : délignification des laitons, corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre).

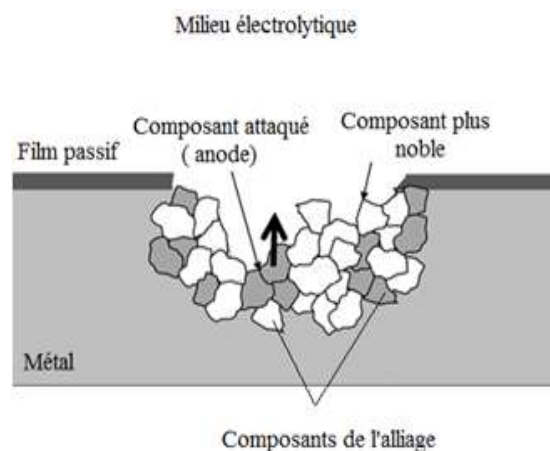


Fig.I.18 Forme d'une corrosion sélective.

(i) Corrosion de contact (fretting)

Corrosion se produisant à l'interface de 2 métaux fortement chargés et soumis à un glissement relatif de nature vibratoire à faible amplitude et fréquence élevée.

Cette corrosion se présente sous forme de piqûres et sillons encombrés par les produits de la corrosion. On l'observe sur des éléments de machines, boulons, roulements. C'est un phénomène de corrosion-érosion dans un milieu atmosphérique. Soudage à froid aux points

de contact sous l'effet de la charge. Ces points de contact sont cisailés et donnent des particules oxydées par la suite qui serviront d'abrasif.

➔ Prévention

- Lubrification (une huile très fluide est préférable à une graisse) ;
- Augmenter la dureté des surfaces en contact ;
- Absorber les vibrations par des joints ;
- Augmenter les surfaces en contact par un polissage soigné, (charge mieux répartie), un serrage important (frettage) et par utilisation de produits spéciaux qui remplissent les cavités et augmentent les surfaces en contact. (résines anaérobies du type loctite).

I.15 Mesures de protection

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement . Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourraient influencer le comportement du système métal/milieu . Ainsi, en plus des mesures de prévention permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion (choix judicieux des matériaux et de la forme des pièces qu'on veut obtenir, etc.), il existe des méthodes de protection (revêtements, inhibiteurs, Protection électrochimique etc.) qui demandent en général des connaissances plus spécifiques et amènent des frais supplémentaires (fig.I.19).

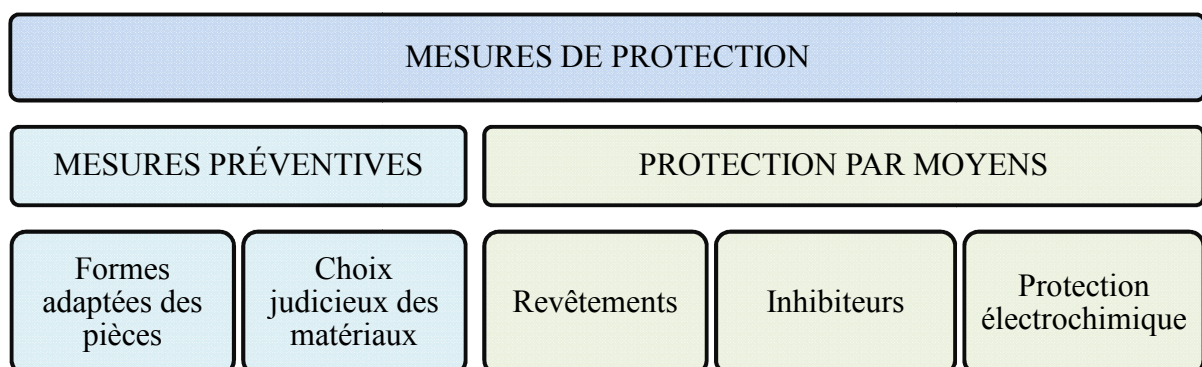


Fig.I.19 Illustration de différentes mesures de protection contre la corrosion.

I.15.1 Mesures préventives

La protection anticorrosion active a pour objet de prévenir la corrosion ou au moins d'en diminuer la vitesse de réaction et cela sans frais supplémentaires :

- Choix des matériaux ;
- Conception et choix d'une forme adaptée des pièces.

(1) Prévention par un choix judicieux des matériaux

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistant à la corrosion dans certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent, déterminant. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul. Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- Domaine d'utilisation;
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques;
- Traitements sélectionnés;
- Prix et disponibilité des matériaux.

(2) Protection par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

(a) Élimination des zones humides

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients (fig.I.20). Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement

exposés aux eaux de pluie. Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation.

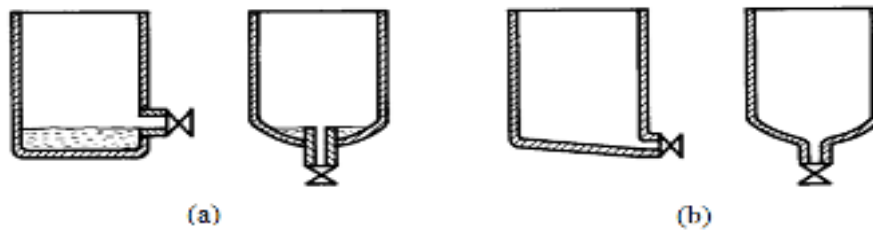


Fig .I.20 Prévention par la forme du récipient, a) mauvais, b) bon.

(b) Contraintes

La distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera donc dans la mesure du possible des formes permettant de supprimer ou au moins de réduire les zones de concentration de contraintes. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon pour une telle application, évite la concentration des contraintes (fig.I.21).



Fig .I.21 Aspect de corrosion sous contraintes d'un boulon.

(c) Écoulement des fluides

Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction (Fig .I.22).

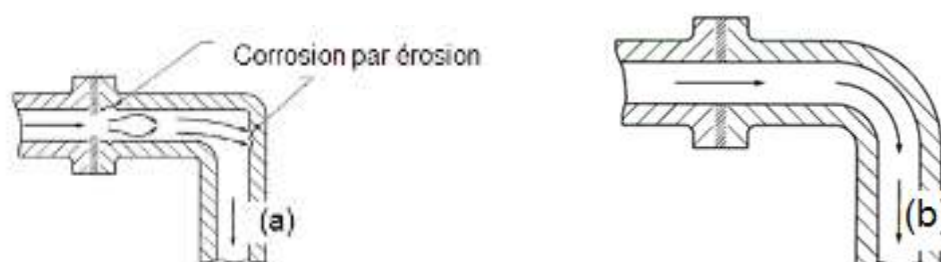


Fig.I.22 Prévention par la forme du récipient, a) mauvais, b) correct.

(d) Contact entre matériaux différents

Un contact électrique et électrolytique entre différents métaux permet la formation de piles galvaniques, causant une corrosion accélérée du métal moins noble. Par un choix adapté des matériaux et en séparant différents métaux par un isolant, on évite ce type de corrosion. Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement différents métaux. L'emploi de pièces sacrificielles, peu coûteuses et facilement remplaçables, permet de résoudre le problème dans certains cas (fig.I.23).



Utilisation d'un raccord électrique pour assembler un tube de cuivre et un tube d'acier.

Isolation électrique de deux pièces, par des rondelles de polymères.

Fig .I.23 Différents types de raccords isolants.

I.15.2 Protection passive

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (fig.I. 24).

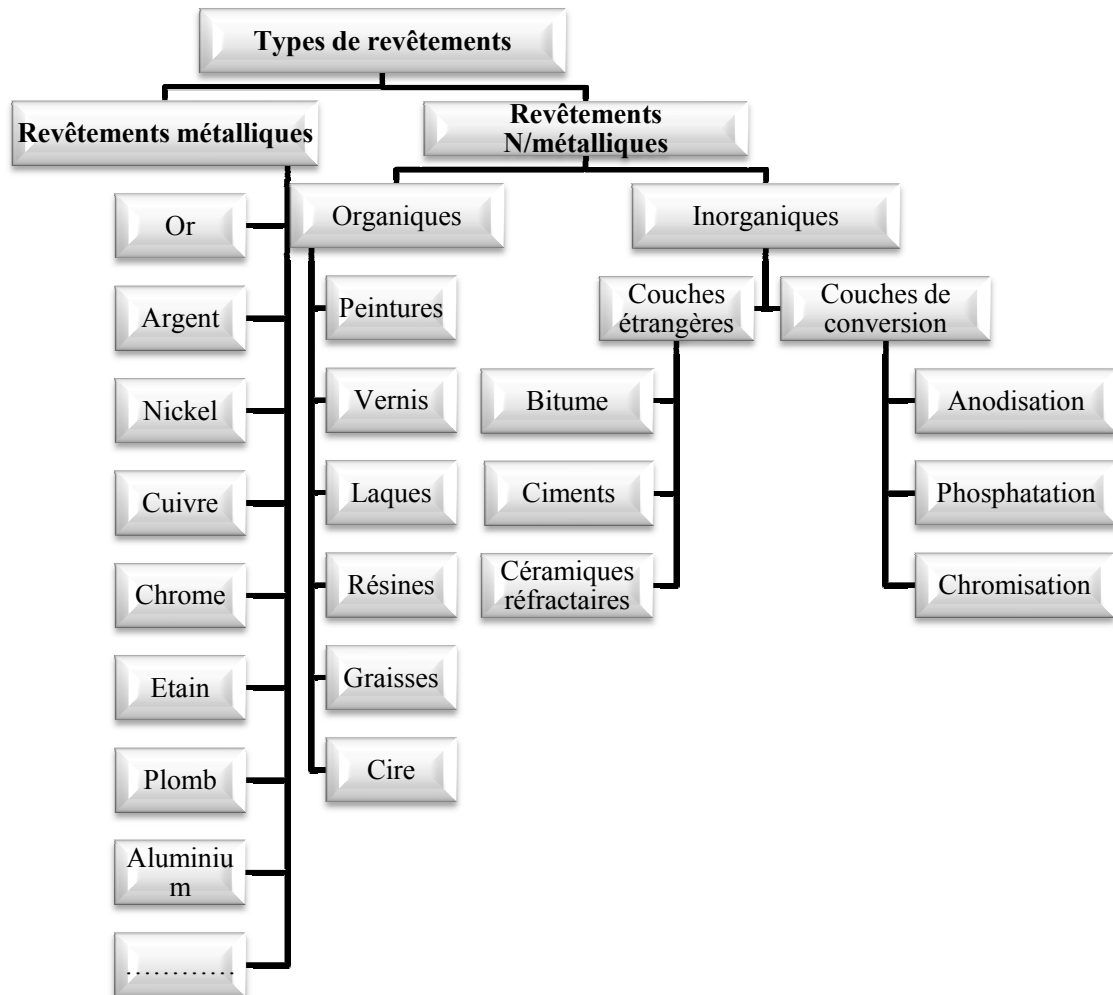


Fig. I.24 Protection par revêtements.

I.15.2.1. Revêtements métalliques

Tous les revêtements métalliques préparés sont poreux à un certain degré. En outre, les revêtements ont tendance à être détruits au cours du transport ou de l'utilisation. L'action galvanique à la base d'un pore ou d'une rayure devient donc un facteur important pour déterminer la valeur du revêtement. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques :

(1) Revêtements nobles ou cathodiques

Dans le cas d'un revêtement cathodique, le couplage galvanique entraînera une corrosion importante du substrat à l'endroit du défaut. le rapport anode (substrat) / cathode (revêtement) très défavorable (surface anodique est très petite par rapport à une très grande

surface cathodique) entraînera une densité de courant locale de corrosion très élevée conduisant généralement à la formation de piqûre accompagnée d'un écaillage du revêtement. On dit que le substrat subit une protection anodique. Il est important que les revêtements nobles soient toujours préparés avec un nombre minimum de pores et que de tels pores s'ils doivent exister soient aussi petits que possible pour empêcher l'accès de l'eau jusqu'au métal de base. Ceci implique souvent une augmentation de l'épaisseur du revêtement (fig.25a).

(2) Revêtements « sacrificiels » ou anodiques

Dans ce cas, la corrosion du revêtement sera accélérée par l'effet de couplage galvanique, mais le substrat restera protégé. Cette protection sera pratiquement assurée jusqu'à consommation complète du revêtement, cette dernière étant souvent freinée par la formation, dans les zones de défauts, de produits de corrosion plus ou moins insolubles. On dit que le substrat subit une protection cathodique (fig.25b).

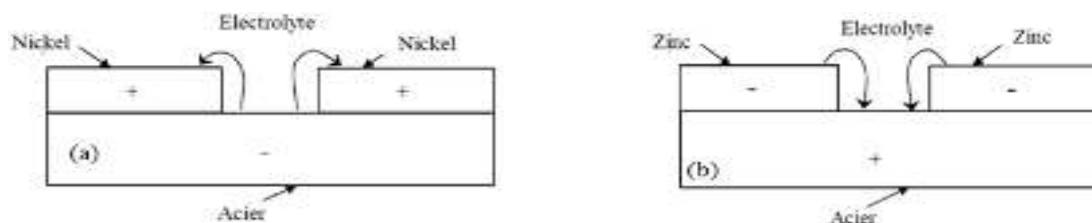


Fig.25. Revêtement, a) cathodique ,b) anodique .

Les différentes techniques d'application des revêtements métalliques sont citées ci-dessous :

(a) Dépôt électrolytique

Le dépôt métallique est réalisé à partir d'un électrolyte contenant selon les cas , outre les ions du métal à déposer , des agents complexant , des agents tampons , des sels inertes ou des additifs organiques pour améliorer les qualités de (brillance , dureté , adhérence ,etc.) du revêtement réalisé . La vitesse du dépôt est liée directement à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode et l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte . Dans ce dernier cas, nécessite la régénération périodique de la solution. Un grand nombre de métaux se prêtent à l'électrodéposition : Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, de même des alliages: Sn-Ni, Zn - Fe, Au - Cu, etc.

(b) Dépôt auto catalytique

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à mettre en contact avec un composé volatil du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre corps au voisinage de cette surface de façon à provoquer une réaction chimique donnant un produit solide, par exemple : la réaction avec la surface du matériau à recouvrir (déposition du Cu sur le substrat) : $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$

La température, souvent élevée, favorise la diffusion ; assure une bonne adhérence du revêtement, mais induit parfois une porosité gênante. De nombreux matériaux (métaux, alliages, composés intermétalliques : carbures, borures, oxydes, etc.) peuvent être déposés sur des substrats divers en épaisseurs importantes. Des revêtements de chrome (chromisation), d'Al (aluminisation ou calorisation), de Si (siliciuration), de bore (boruration), etc., sont couramment réalisés par ce procédé et par ailleurs, ils sont très utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

(c) Immersion dans le métal liquide

C'est un procédé classique utilisé pour revêtir l'acier du zinc dans un processus électrolytique. La surface de la pièce à galvaniser doit être métalliquement propre, c'est-à-dire, exempte de graisse, de rouille et de calamine. Le degré élevé de préparation de surface s'obtient en prétraitant la pièce à galvaniser dans des bains de dégraissage acides ou alcalins et en la décapant dans de l'acide chlorhydrique dilué avant de la soumettre à un fluxage. Dès que la pièce à galvaniser est plongée dans le bain de zinc (± 440 à 460°C). L'épaisseur de la couche de zinc est se situe entre 1 et 20 μm (0.001 à 0.02mm) et est déterminée par l'intensité du courant et la durée du processus de galvanisation. Après ce dernier, les produits sont passivés afin de prolonger la durée de la protection. D'autres métaux à basse température de fusion, notamment l'aluminium, peuvent être déposés de la même façon.

(d) Pulvérisation cathodique

La pulvérisation est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques . Le schéma de principe de pulvérisation cathodique est présenté sur la figure I.26.

Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans une enceinte sous vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à revêtir. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) que l'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de

nombreux cas l'anode sert de porte substrats. Elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation.

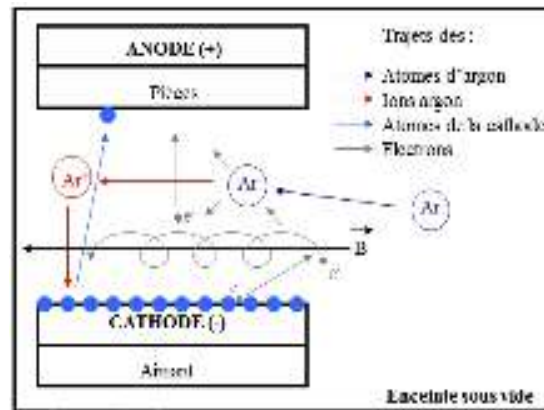


Fig.I.26 Principe de pulvérisation cathodique.

Le dépôt par pulvérisation cathodique d'un métal ou d'un composé réfractaire peut se faire soit par voie (fig .I.27) :

- Physique (dépôt PVD : Physical Vapor Deposition) ;
- Chimique (dépôt CVD : Chemical Vapor Deposition).



Fig.I.27 Traitements de surface par voie sèche (CVD / PVD)

(e) Dépôt physique en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition)

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) permet de déposer un grand nombre de métaux, d'alliages et de composés réfractaires tout en obtenant des couches minces et compactes, adhérant bien au substrat . Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome

du solide bombardé. L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé.

L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte ;
- La composition des gaz résiduels ;
- La puissance appliquée sur la cible ;
- La tension de polarisation du porte-substrats ;
- La densité de courant ;
- La géométrie de l'ensemble ;
- La présence ou non des champs magnétiques.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques. La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions.

Les revêtements PVD s'utilisent pour différents motifs. Citons parmi les principaux :

- Amélioration de la dureté et de la résistance à l'usure
- Friction réduite ;
- Meilleure résistance à l'oxydation.

(f) Dépôt chimique phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permet de déposer des revêtements de matériaux réfractaires tels les composés du titane, le carbone amorphe ou microcristallin. La substance à déposer se forme directement sur la surface du substrat immédiat par réaction entre deux ou plusieurs espèces gazeuses introduites dans le réacteur. Le substrat doit être maintenu à température élevée pour activer thermiquement la réaction .

La nécessité de maintenir le substrat à température très élevée constitue un net désavantage des procédés CVD, si le substrat est:

- Une céramique, il peut supporter des températures très élevées sans dégradation de ses propriétés;
- Un acier à outils, il subit une dégradation de ces propriétés et devra être retraité pour restaurer sa dureté et sa ténacité.

Les substrats déposés par ce procédé bénéficie d'un pouvoir « couvrant » nettement supérieur à celui des procédés PVD. Pour conserver cet avantage, on essaie de réduire la température de travail en faisant appel à des substances à température de dissociation faible.

Les revêtements PVD s'utilisent pour différents motifs. Citons parmi les principaux :

- Amélioration de la dureté et de la résistance à l'usure
- Friction réduite ;
- Meilleure résistance à l'oxydation.

(g) Déposition par projection (métallisation à chaud)

Le matériau sous forme poudre, fil, ou cordon, est fondu au chalumeau ou à l'arc et projeté sous forme des gouttelettes très fines sur le substrat à l'aide d'un pistolet où il se solidifie rapidement. La méthode permet d'obtenir un peu de temps des couches épaisses de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres mais souvent poreuses de plus les pertes résultent de la pulvérisation peuvent être importante. Cette méthode est un emploi assez simple, elle peut utilisée pour projeter de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le cuivre et même des alliages comme l'acier inoxydables.

I.16.Passivation

De nos jours des progrès significatifs ont été réalisés grâce aux techniques modernes de caractérisation des surfaces. On admet à l'heure actuelle la théorie de l'oxyde même si cet oxyde peut comporter en surface des couches d'adsorption suivant le milieu et le potentiel d'électrode. La formation de cet oxyde repose sur les considérations suivantes : Les réactions de corrosion produisent des espèces chimiques qui peuvent se dissoudre ou précipiter dans l'électrolyte ou encore former un mince film d'oxyde à la surface du métal. De tels oxydes minces peuvent être invisibles mais suffisamment compacts, adhérents et résistants pour isoler le métal de son environnement agissant ainsi comme de bons revêtements. Dès lors les réactifs ne peuvent plus être en contact et les réactions de corrosion sont de ce fait ralenties voire freinées. La barrière d'oxyde qui isole ainsi le métal est un préventif de la réaction d'oxydation naturelle du métal. L'activité chimique du métal est en effet inhibée et le métal est dit passif. La passivation est donc un processus qui rend un métal plutôt inerte à l'attaque de

son environnement. Toute couche protectrice formée à la surface d'un métal peut entraîner la passivation, que ce soit un film d'oxyde, une couche d'adsorption d'une espèce chimique telle que l'oxygène ou encore d'un précipité complexe. La protection est effective lorsque la couche formée est stable dans le milieu c'est-à-dire qu'elle ne s'y détruit pas la passivation du métal peut être simplement locale ou bien répartie plus ou moins uniformément elle est liée au milieu, à l'état de surface du métal et aux propriétés physico-chimiques des couches recouvrant éventuellement le métal: nature, structure chimique, type de liaison, degré de recouvrement porosité etc... La passivation peut être menée de trois manières différentes conduisant chacune à un type de passivité :

- (a) **Passivité mécanique** est caractérisée par la formation sur l'électrode d'un film protecteur qui est ordinairement insoluble et relativement épais et visible. Elle est utilisée entre autre pour la fabrication de redresseurs électrolytiques de faibles puissances à partir d'aluminium.
- (b) **Passivité chimique** peut se produire sur quelques métaux (par exemple: le fer - le chrome,...) par traitement à l'aide d'oxydants forts (acide nitrique fumant etc...) sans modification visible des caractéristiques superficielles du métal Traité,
- (c) **Passivité électrochimique** est obtenue par un traitement anodique. Pour un potentiel anodique appliqué (potentiel de Flade) l'intensité du courant subit une chute brutale et reste ensuite constante dans un certain domaine de potentiel. Le palier d'intensité est appelé palier de passivation et l'intensité I_P qui lui correspond est faible. Le potentiel de Flade est donc le potentiel à partir duquel l'oxyde est formé.

Il apparaît sur la figure I.24, la zone remarquable située entre e_M et e_F correspondant à une augmentation de la densité de courant traduit l'oxydation du méta Elle est dite zone active. Le potentiel correspondant au sommet de ce pic est le potentiel de passivation primaire E_f . A partir de ce potentiel la passivation se produit et le courant décroît et atteint une valeur très faible appelée courant de passivation (I_{passif}). L'examen de ces courbes intensité-potentiel permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'un métal plongé dans un milieu aqueux donné en particulier son aptitude à la corrosion et à certaines formes de corrosion localisée. La forme de ces courbes est très sensible à un certain nombre de facteurs, en particulier ceux liés au métal testé (présence d'impuretés état structural) et ceux appartenant au milieu, traces d'impuretés, concentration etc...

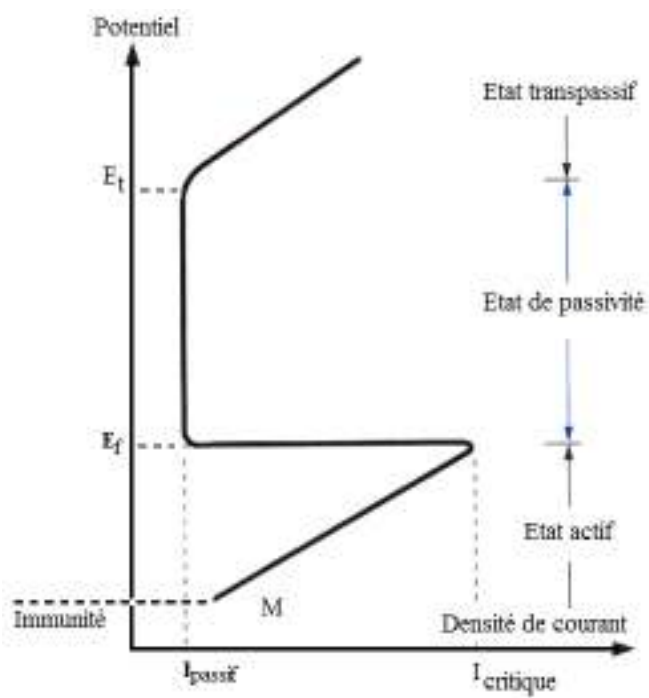


Fig.I.28 Courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

Chapitre II :
Théorie des dépôts électrolytiques

II.1. Introduction

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface métallique. Il s'effectue en plusieurs étapes. Les pièces sont :

- nettoyées (dégraissage, décapage, etc.) dans différents bassins ;
- plongées dans les divers bassins de traitement.

Un rinçage à l'eau entre le nettoyage et le traitement est souvent nécessaire afin d'éviter la mise en contact de substances chimiques non compatibles et la contamination des bassins. La pièce à recouvrir par électrodéposition est placée dans un bassin 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 (fig. II.4). 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. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique et de la pièce à revêtir. L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure II.1, présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants ou des additifs, etc.

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre.

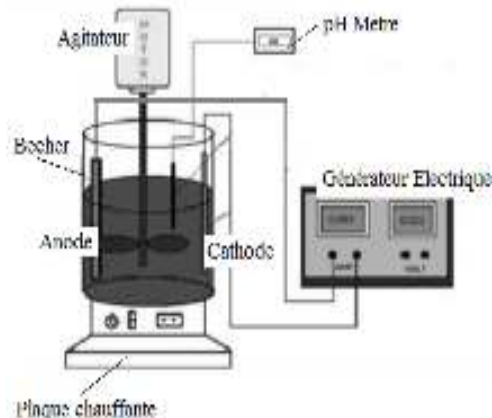


Fig. II.1. Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse .

II.2. Principe d'électrolyse

Un traitement électrolytique nécessite :

- une solution d'électrolytes, c'est-à-dire capable de transporter le courant ;
- au moins deux conducteurs d'électrons (électrodes) et la possibilité de former un circuit ;
- du courant – habituellement un courant continu.

Le traitement électrolytique nécessite que l'électrolyte ferme le circuit électrique entre les électrodes. Lorsque les électrodes sont raccordées à une source de courant continu (CC), une électrode (la cathode) est chargée négativement tandis que l'autre (l'anode) est chargée positivement. Les ions positifs (cations) de l'électrolyte se déplaceront vers la cathode et les ions chargés négativement (anions) vers l'anode . Cette migration d'ions au travers de l'électrolyte constitue le courant électrique dans cette partie du circuit. La migration des électrons vers l'anode, au travers du câblage et d'une source d'alimentation en courant électrique (fournie par des redresseurs), puis leur retour vers la cathode, constituent le courant du circuit externe. L'électrolyte convertit donc l'énergie électrique en énergie chimique. L'énergie chimique des réactions électrolytiques entraîne des changements de l'état d'oxydation dans certaines parties du circuit (dans l'électrolyte, au niveau des anodes ou au niveau de l'interface) et peut se manifester sous tout ou partie des formes suivantes :

- la dissolution des ions métalliques dans l'électrolyte ;
- le dépôt de métal provenant de l'électrolyte ;
- certains revêtements de conversion de couche, par exemple, l'anodisation, modifient l'état d'oxydation au niveau de la surface de l'anode;
- l'émission de gaz. dans les circuits étudiés ici, l'hydrogène et/ou l'oxygène sont les gaz libérés en général.

Cette opération de revêtement a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface, à savoir : résistance à la corrosion, propriétés optiques, soudabilité, dureté, ductilité, résistance à l'usure, à l'abrasion, aux frottements, rugosité, tenue à vide, non toxicité, conductibilité, résistance de contact. A l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction :



Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué (E) à l'électrode et son potentiel d'équilibre (E_{eq}). Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant cathodique et le métal déposé. La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension. La masse de métal déposé sur une cathode, ou la masse de métal consommé à l'anode est proportionnelle à la quantité de courant ($Q = It$) traversant les électrodes et à la masse atomique (M) du métal, et inversement proportionnelle à sa valence (n).

Selon la loi de Faraday, supposant un rendement faradique de 100%, les réactions parasites sont alors négligées, la masse déposée s'exprime par la formule suivante :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot it \quad (\text{II.2})$$

Ou :

- m : Masse perdue (g) ;
- F : Constante de Faraday égale à 96500 C/mol;
- M : Masse molaire (atomique) du métal déposé [g/mol];
- n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation ;
- i : Intensité électrique (A);
- t : Temps (s).

Les résultats sont légèrement plus faibles. La différence provient du fait que le rendement du bain de nickelage, dans les conditions habituelles de mise en œuvre, n'est pas de 100% mais de l'ordre de 97%. L'écart de rendement correspond au dégagement d'hydrogène qui s'effectue suivant la réaction :



Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement de d'hydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques, etc. En général, il est préférable de se placer à des

surtensions suffisamment faibles afin délimiter l'influence de cette réaction. Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement imposés par l'expérimentateur :

- Nature du substrat ;
- Préparation du substrat ;
- Type d'anode ;
- Electrolyte (concentrations, ph, additifs, pureté des sels, etc.) ;
- Paramètres électriques ;
- Distance entre cathode et anode ;
- Agitation ;
- Température du bain.

Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré. La densité de courant affecte fortement la structure et la morphologie des films électro déposés. En jouant sur la vitesse de dépôt, la taille et la distribution des cristallites peuvent être modifiées. L'utilisation d'additifs peut permettre l'amélioration de la qualité du dépôt ou bien faciliter l'élaboration de celui-ci. Il existe différents types d'additifs : agents mouillants, affineurs-brillanteurs, agents nivelant, etc.

Cependant l'ajout d'additifs peut s'avérer gênant si la vitesse de désorption de ceux-ci est lente par rapport à la vitesse de croissance du film. La pureté des sels utilisés pour la fabrication du bain d'électrolyte, la pureté de la contre-électrode (montage utilisant une anode soluble), une mauvaise préparation du substrat, ou une dégradation du bain d'électrolyse sont susceptibles d'introduire des impuretés au sein du film électro déposé. Ces impuretés (métalliques et organiques) sont à l'origine de la fragilisation du dépôt, du changement des propriétés mécaniques, de formation de taches en surface, etc.

II.3. Technique d'électrodeposition

II.3.1. Définition

L'électrodéposition est une méthode qui permet d'obtenir des dépôts avec des propriétés spécifiques, difficile à obtenir par d'autre méthode, elle consiste à élaborer par voie électrolytique (principe d'électrolyse) sur une surface conductrice un ou plusieurs dépôts métalliques, les objets sont galvanisés pour empêcher la corrosion, obtenir une surface dur ou une couche de finition attrayante (fig.II.2).

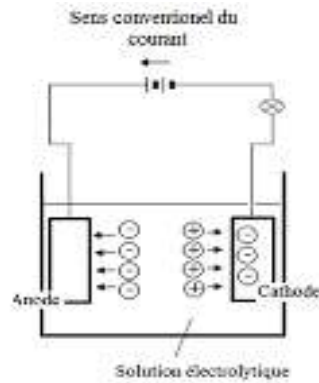


Fig. II.2. Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

Cette opération de revêtement a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface, à savoir : résistance à la corrosion, propriétés optiques, soudabilité, dureté, ductilité, résistance à l'usure, à l'abrasion, aux frottements, rugosité, tenue à vide, non toxicité, conductibilité, résistance de contact. A l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction :



Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué (E) à l'électrode et son potentiel d'équilibre (E_{eq}). Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant cathodique et le métal déposé. La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension. La masse de métal déposé sur une cathode, ou la masse de métal consommé à l'anode est proportionnelle à la quantité de courant ($Q = It$) traversant les électrodes et à la masse atomique (M) du métal, et inversement proportionnelle à sa valence (n).

Selon la loi de Faraday, supposant un rendement faradique de 100%, les réactions parasites sont alors négligées, la masse déposée s'exprime par la formule suivante :

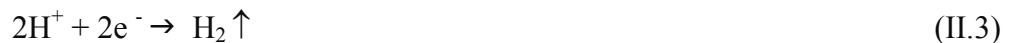
$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot it \quad (\text{II.2})$$

Ou :

- m : Masse perdue (g) ;
- F : Constante de Faraday égale à 96500 C/mol;

- M : Masse molaire (atomique) du métal déposé [g/mol];
- n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation ;
- i : Intensité électrique (A);
- t : Temps (s).

Les résultats sont légèrement plus faibles. La différence provient du fait que le rendement du bain de nickelage, dans les conditions habituelles de mise en œuvre, n'est pas de 100% mais de l'ordre de 97%. L'écart de rendement correspond au dégagement d'hydrogène qui s'effectue suivant la réaction :



Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement de d'hydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement, un changement des propriétés mécaniques, etc. En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin délimiter l'influence de cette réaction. Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement imposés par l'expérimentateur :

- Nature du substrat ;
- Préparation du substrat ;
- Type d'anode ;
- Electrolyte (concentrations, ph, additifs, pureté des sels, etc.) ;
- Paramètres électriques ;
- Distance entre cathode et anode ;
- Agitation ;
- Température du bain.

Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré. La densité de courant affecte fortement la structure et la morphologie des films électro déposés. En jouant sur la vitesse de dépôt, la taille et la distribution des cristallites peuvent être modifiées. L'utilisation d'additifs peut permettre l'amélioration de la qualité du dépôt ou bien faciliter

l'élaboration de celui-ci. Il existe différents types d'additifs : agents mouillants, affineurs-brillanteurs, agents nivelant, etc.

Cependant l'ajout d'additifs peut s'avérer gênant si la vitesse de désorption de ceux-ci est lente par rapport à la vitesse de croissance du film. La pureté des sels utilisés pour la fabrication du bain d'électrolyte, la pureté de la contre-électrode (montage utilisant une anode soluble), une mauvaise préparation du substrat, ou une dégradation du bain d'électrolyse sont susceptibles d'introduire des impuretés au sein du film électro déposé. Ces impuretés (métalliques et organiques) sont à l'origine de la fragilisation du dépôt, du changement des propriétés mécaniques, de formation de taches en surface, etc.

II.3.3. Paramètre d'électrolyse

La structure du dépôt est une caractéristique importante car elle conditionne ses propriétés. On parle généralement en terme d'épaisseur, parce que c'est commode, mais il est évident qu'il est inutile d'élaborer des épaisseurs importantes, bien que ce soit sécurisant si la structure est grossière, spongieuse,....etc. Cette structure généralement dépend de plusieurs paramètres : la nature de dépôt, la nature de substrat, la densité de courant, la composition et l'agitation du bain, la température et le pH.

II.3.3.1. Nature du dépôt

Les métaux n'ont pas tous la même disposition à donner des structures compactes, ainsi à partir de sels simple ou frottement dissociés (électrolyte fort), on peut considérer trois groupes :

- Les premiers correspondent aux métaux ayant une tendance marquée à donner des dépôts grossiers : Ag, Pb, Sn.
- Les seconds correspondent aux métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte : Cu, Zn, Cd.
- Le troisième groupe est celui des métaux qui donnent des dépôts très fines, lisse, semi brillant : Fe, Co, Ni.

II.3.3.2. Nature de substrat

La surface des métaux ayant souvent subi des perturbations importantes, se trouve écaillée, pincée et il est donc souhaitable de provoquer un détensionnement. Pour cette raison, on élabore souvent des sous couches de métaux qui, par leurs caractéristiques, permettent d'obtenir une surface homogène, sans tension. L'état de surface de substrat et sa rugosité conditionne dans une large mesure la tenue à la corrosion, plus une surface est rugueuse, plus elle nécessite d'épaisseur de dépôt.

II.3.3.3. Densité de courant

La densité de courant a une influence très marquée sur la structure du dépôt. Plus elle est élevée, plus la structure est fine. Elle est tributaire de la concentration de l'espèce électroactives dans le catholyte, et la concentration de cette dernière dépend de sa diffusion et donc du renouvellement de la température et de l'agitation, mais il existe une limite au-delà de laquelle le dépôt est brûlé, cette limite est atteinte lorsque l'espèce électroductible n'est plus suffisamment approvisionnée. Il peut se faire aussi que l'on atteigne une tension de la cathode ou un autre processus de réduction ait lieu (le dégagement d' H_2 par exemple). En électrolyse, la densité de courant appliquée est en réalité une densité moyenne et sa distribution le long d'une électrode joue un rôle important, car elle détermine notamment la répartition de l'épaisseur du dépôt métallique à la cathode. Il convient d'étudier cette distribution de courant qui dépend de certains facteurs susceptibles d'agir sur le processus cathodique dont on peut citer : la géométrie du système. La conductivité du bain. La surtension d'activation qui est fonction de la cinétique des réactions électrochimiques. La polarisation déterminée par le phénomène de transport, de diffusion et de convection, éventuellement précédés par des réactions chimiques.

II.3.3.4. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus avec les sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, le nitrate d'argent $AgNO_3$) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, 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

II.3.3.5. Agitation du bain

Ce facteur favorise les échanges entre le catholyte et le sein de la solution, elle permet au niveau des électrodes, de minimiser l'influence de la diffusion (assurer l'égalité des concentrations) et dans la plupart des cas d'accroître les densités de courant. En outre, lors de l'électrolyse l'agitation provoque le départ des bulles de gaz qui se forment éventuellement sur le dépôt en cours d'élaboration et qui sont une source de piqûre. On distingue deux modes d'agitation:

- Agitation des pièces ou la barre cathodique possède un mouvement de va et vient.
- Agitation de l'électrolyte dont on peut citer.
- Par air comprimé, il doit être propre, exempt d'huile. Ce mode d'agitation n'est guère possible dans les bains qui contiennent des tensioactifs et dans ceux susceptible de se carbonater
- Par circulation du bain, grâce à des jets d'électrolyte, il est possible d'atteindre des densités de courant très élevés, supérieures à 100A/dm².
- L'agitation par insufflation d'air présente un inconvénient majeur qui est éventuellement l'action des constituants de l'atmosphère sur les produits du bain et le dépôt. Pour palier ce problème, il est nécessaire d'utiliser de l'air comprimé des huiles asséchées.

II.3.3.6. Température

L'augmentation de la température agit en particulier, en abaissant la viscosité du milieu, en agissant directement sur la vitesse de formation des dépôts, et sur la vitesse de croissance des cristaux ainsi que la vitesse de diffusion. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, la température peut modifier différemment les surtensions. Ce facteur exerce en outre une influence sur la vitesse de décomposition de certains sels. La température permet dans le cas échéant, l'obtention des solutions plus concentrées en élevant la solubilité des sels. On constate que son élévation se traduit par un accroissement de grosseur des grains, le dépôt acquis une structure plus grossière et qui tient moins bien. Le grand intérêt est surtout d'élever les vitesses des dépôts.

II.3.3.7. Concentration de la solution

Le bain doit avoir une composition simple, des produits faciles à analyser et bon conducteur de courant. La structure d'un dépôt est une caractéristique particulière importante car elle conditionne ses propriétés, elle varie avec la concentration en sel à électrodéposer, les anions et leur nature, les complexes, les cations étrangers. On tend généralement à utiliser des bains qui renferment des faibles concentrations du métal à électrodéposer (espèce électroactives). Tels bains entraînent l'augmentation de la surtension qui donne une structure fine, pour cette raison l'élément à déposer doit exister de préférence dans le bain sous forme des complexes qui donne très peu d'ion libre, les plus utilisées sont les bains de cyanure du métal à déposer et un excès de cyanure libre. Certains cations étrangers élèvent la surtension qui donne un dépôt lisse et des cristaux fins comme le cas d'un électrolyte à base de cyanure. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent et sa vitesse diminue.

II.3.3.8. pH

Le pH joue un rôle très important sur la structure des dépôts, car les protons provoquent l'élévation de la surtension et posent un problème pour les métaux possédant une surtension plus négative que l'hydrogène. L'augmentation du pH au niveau de la cathode entraîne la formation d'hydroxydes qui nuisent la qualité du dépôt. Donc il faut utiliser des solutions tampons pour maintenir le pH constant.

II.3.4. Conditions opératoires

II.3.4.1. Espèces électroactives

Il existe deux catégories d'espèces électroactives,

II.3.4.2. Espèces électroréductibles

Se sont les espèces qui participent à la réaction de transfert de charge à la cathode, c'est-à-dire au niveau de la pièce. Elles sont déterminées par la nature du dépôt à obtenir :



Pour obtenir une structure fine, on est tenu à respecter deux situations :

- Utiliser des bains qui aient des concentrations élevés d'ions du métal à déposer, ce qui implique des densités de courant plus élevés, donc des vitesses accrues.

- Disposer d'une faible concentration de l'espèce électroréductibles dans le catolyte, ce qui favorise une structure fine. L'idéal est ainsi d'avoir peu d'ions électroactifs libres en solution et de disposer en même temps beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoirs d'ions aptes de compenser l'appauvrissement de ceux-ci, en cours d'électrolyse, par dissociation. Il est possible d'y parvenir grâce à l'utilisation de complexe ou d'anions communs pour les formulations à bases de sel simple. Tendit que l'utilisation des complexes conduits à une réduction dont les proportions très importantes, la qualités d'ions électroactifs libre, les bains de sel simples sont fortement dissociés et contiennent donc beaucoup d'ions électroactifs libres. Pour diminuer leur liberté on ajoute des sels à anion commun, souvent à grande quantité.

II.3.4.3. Espèce électro-oxidable

Se sont les espèces qui participent à la réaction de transfert de charge à l'anode, c'est-à-dire à l'électrode reliée au pôle positif du générateur, on considère deux cas :

- Dans les anodes insolubles, elles participent uniquement au transfert de charge
- Dans les anodes solubles qui s'oxyde et passe à l'état ionique, elles participent au transfert de charge et au transport de masse.

II.3.4.4. Espèces non électroactives

Les espèces non électroactives (anion et cation) existent dans le bain jouent aussi un rôle important lors de l'électrodéposition.

(a) Anion

On distingue les anions associés aux cations électroréductibles, qui définissent le type de bain, comme les bains des sels minéraux simples et complexes (chlorures Cl^- , sulfates SO_4^{2-} , fluoborates BF_4^-), et comme les bains des sels organiques complexes (alkyls, sulfonates, amines composés R-NH_2 , gluconates, cyanures...), et les anions que nous appelons étrangères et qui sont incorporés avec les sels.

(b) Cation

Certains cations présents en solution, ont des effets très faibles, tel que (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) ne sont pas électroréductibles, tout au moins en milieu aqueux. D'autre non réductibles peuvent le devenir selon les circonstances.

II.3.4.5. Agent d'addition : dans cette catégorie il existe quatre types**(a) Sels conducteurs** :

Ils ont pour rôle d'élever la conductivité de la solution, donc de minimiser la tension aux bornes, et de ce fait l'échauffement du bain, ils influent également sur le pouvoir de répartition et le pouvoir couvrant du dépôt. La conductivité augmente lorsque les concentrations ioniques sont importantes et lorsque les ions présents ont des mobilités élevées. Pour tous les électrolytes et à certaine concentration la conductivité passe par un optimum puis décroît

(b) Sels tampons

Dans la pratique le pH joue un rôle fondamental sur le pouvoir oxydant ou réducteur, sur la solubilité de certains sels, et sur la stabilité des complexes. Les solutions tampons sont des solutions dont le pH reste sensiblement constant malgré l'apport ou la formation de H^+ et OH^- et malgré la dilution. L'effet tampon dépend de la nature, la concentration des constituants de la solution et la région de pH. Il est maximal lorsque la solution renferme en parties égales l'acide faible et son sel.

(c) Additifs minéraux

Les bains électrolytiques contiennent généralement, outre les espèces métalliques à réduire et les sels minéraux, des additifs constitués de mélange de substances organiques. Malgré leurs faibles concentrations dans les bains, le rôle des additifs est déterminant. En général les additifs interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives. Ils permettent de maîtriser le procédé d'électrodéposition (régulation de l'électrodéposition) et donc la qualité du dépôt (contrôle des propriétés physiques comme la structure, la dureté, la ductibilité, la brillance,...ect). Donc ce sont des ajoutées pour améliorer les propriétés finales des dépôts ou pour avoir des propriétés nouvelles.

(d) Eau

Le solvant est l'élément essentiel qui domine dans la composition des bains en grande majorité des cas en galvanoplastie. On a plusieurs type d'eau (l'eau : brute, adoucie, déminéralisés, distillée, permutée....)

II.3.4.6. Impuretés

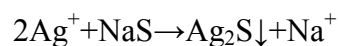
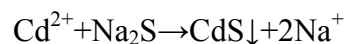
Les derniers constituants que nous pouvant les rencontrer dans le bain de l'électrodéposition sont les impuretés. Si l'installation est neuve ou s'il s'agit d'un changement de type de bain, il est indispensable de procéder à un nettoyage correct et de faire circuler de l'eau, plusieurs fois, si possible vers 40°C. Les différentes catégories d'impuretés sont présentées ci-dessous

- **Anions**

Ils sont responsables de piqûres, stries (traces), chutes de rendement, proviennent généralement de bains en amont, des eaux de rinçages, mais aussi de bains en aval. Ils sont véhiculés par les pièces, les montages, les tonneaux ...

- **Cations**

Leur provenance est généralement due aux anodes qui ne sont jamais pures à 100%, à partir des pièces insuffisamment polarisés ou soumises à des effets bipolaires, à des effets de couples avec les montages surtout aux points de contact ou à corrosion de pièce. Pour éviter ce type des impuretés ils existent des traitements d'épuration les plus courants : précipitation, complexages, déplacements, électrolytiques, par résines échangeuses d'ions. Par exemple dans le traitement par précipitation, l'élévation du pH d'une solution permet de précipiter la majeure partie des ions gênants sous forme d'hydroxydes métalliques. Il faut, comme condition essentielle, que les pH de précipitation des impuretés soient inférieures à ceux des ions du dépôt, c'est le cas de fer sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans un bain de nickelage. Après une oxydation préalable du fer ferreux Fe^{+2} , en fer ferrique Fe^{+3} à l'aide de permanganate ou d'eau oxygéné, on procède à l'élévation du pH au moyen de carbonate. Notant que ce traitement détruit tout ou partie des adjuvants organiques comme les brillanters et les mouillant. Ainsi que l'ajout de sulfure Na_2S , précipite les cations des métaux lourds. Par exemple :



- **Particules solides**

Les particules solides proviennent de l'eau d'apport, l'atmosphère (poussière), anode (non ensachées), ou de sels de régénération. Ils sont responsables de rugosité, de nodules, de porosités, préjudiciables à la bonne tenue à la corrosion des dépôts. Pour l'éliminer il faut une

filtration efficace, les rajouts, les traitements doivent s'opérer sur des parties aliquotes qui sont ajoutées au bain qu'après dissolution parfaite.

- **Composés organiques**

Ce type d'impuretés est responsable de taches, piqûres, inadhérence, absence de dépôt. Le principal traitement est celui au charbon actif. Un charbon actif est un charbon qui a subi un traitement d'activation qui lui confère une très grande porosité et par suite un pouvoir adsorbant élevé. Le traitement au charbon actif doit se faire dans une cuve annexe. Il peut être effectué préventivement sur bain neuf avant addition des composés organiques. En qu'épuration d'un bain de nickel, il peut se faire conjointement avec de l'eau oxygénée. Ce type d'impuretés peut être provient :

- des additifs organiques (excès, décomposition...)
- de l'eau recyclée
- des pièces à traiter
- des graisses et huiles d'organes mécaniques

II.4. Caractéristiques du métal déposé électriquement

Le phénomène d'électro-cristallisation n'est pas encore bien compris : de nombreuses recherches sont en cours sur ce sujet, en particulier pour expliquer le faciès du métal en cours de croissance. Cependant, il est certain que le dépôt électrolytique se fait à partir de germes naissant sur certains points de la cathode. Assez souvent, ces germes sont peu nombreux et vont se développer perpendiculairement à la surface de la cathode, car les filets de courant se dirigent de préférence vers eux car la distance anode – cathode est plus courte. Comme l'anode et la cathode sont toujours proches à quelques centimètres pour diminuer la résistance du bain, dans ces conditions on peut avoir un court-circuit. Les cristaux ont la forme de dendrites : le plus souvent ils se détachent assez facilement de la cathode. Dans la plupart des cas, un dépôt compact microcristallin est désiré. Il faut que les germes se multiplient à la surface de la cathode, en évitant le développement préférentiel de quelques dendrites. C'est une question de composition de l'électrolyte, de température, de densité de courant, d'agitation du bain. C'est là, la deuxième raison qui nécessite l'ajustement et le maintien du bain à une composition bien déterminée .

Les perturbations de composition et hétérogénéité du bain proviennent de :

- l'augmentation de la concentration en impuretés dans le cas d'électrolyse à anode soluble ;

- l'abaissement de la concentration en ions utiles dans le cas d'électrolyse d'une solution et évolution du pH quand il ya formation d'hydrogène ;
- l'hétérogénéité due à l'appauvrissement cathodique et anodique, à l'apport d'eau par les ions hydratés tant à l'anode qu'à la cathode ;
- la disparition de certains additifs du fait de leur électrolyse (sels d'ammonium par exemple).

II.5. Nickelage électrolytique

Connus depuis presque 150 ans, les bains de nickelage, ne sont pas pour autant entièrement maîtrisés. De nombreux travaux ont permis d'améliorer ce procédé. Les dépôts de nickel s'effectuent à partir des solutions de sels simples: sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate. Ces dépôts peuvent être mats ou brillants, durs ou tendres, ductiles ou tendus. Le nickelage électrolytique et les traitements de dépôt auto catalytiques sont utilisés dans une grande variété d'applications industrielles et grand public. Bien que la fonction première de ces traitements soit d'améliorer la résistance des substrats à la corrosion, à l'usure et à l'abrasion, le nickel offre un revêtement lisse, un niveau élevé de réflectivité et un revêtement résistant à la corrosion au-dessous d'une gamme de revêtements de finition à but décoratif. Il existe, pour cela un grand nombre de bains de compositions différentes. La plupart d'entre eux dérivent du bain de Watts qui contient du sulfate de nickel, du chlorure de nickel et de l'acide borique.

II.5.1. 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. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux: fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse, etc., mais par voie électrolytique, le nombre de métaux d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints: cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain. Ses principales constantes physiques utiles sont reportées dans le tableau suivant (Tab. II.1).

Tab. II.1. Caractéristiques du nickel pur.

Caractéristiques du nickel pur	
Symbole chimique	Ni
Masse atomique (g)	58,71
Masse volumique (g/cm ³)	8,89
Densité	8,8
Température de fusion (°C)	1452
Point d'ébullition (°C)	2480
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	12,8 x 10 ⁻⁶
Conductivité thermique (W.m-I.K ⁻¹)	94
Limite d'élasticité (Re) (MPa)	105
Résistance à la rupture (Rm) (MPa)	380
Résistivité électrique (μΩ. cm)	7,2
Allongement (%)	30 – 40
Module d'élasticité (N. mm ⁻²)	210 – 214
Dureté Vickers (HV)	150
Température de curie (°C)	359
Cristallisation	CFC

II.5.2. Propriétés électrochimiques

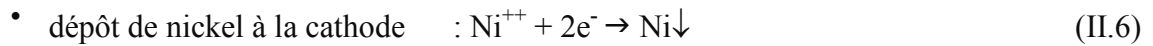
- Le nickel présente le degré d'oxydation (+2) et exceptionnellement (+4) ;
- métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde NiO qui le passive, alors que l'eau pure est sans action sur lui ;
- Le potentiel standard du couple Ni / Ni⁺⁺ (– 0,250 V/E.H.N.), le rend plus noble que le fer (– 0,44 V), mais, du fait de la forte irréversibilité de la réaction :



Et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel, le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH. Les acides sulfurique et chlorhydrique dilués ne corrodent que lentement le nickel, au contraire des acides phosphorique et nitrique où l'attaque est accentuée ; toutefois, la passivation est aisée en phase anodique (solution non chlorurée) ou en présence de certains oxydants.

II.5.3 Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni^{++} puisqu'entièrement dissociés. Anode et cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constance de l'électrolyte :



La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97 % entre pH2 et 6.

II.5.4. Principaux constituants

Les principaux constituants des bains de nickelage sont (Tab. II.2) :

- **Sulfate de nickel**

C'est une source essentielle des ions Ni^{2+} . Une concentration trop faible d'ions Ni^{2+} conduit à l'obtention de dépôts brûlés. Il est bien soluble (570 g/l à 50°C), ce qui permet de travailler avec une bonne conductivité et une haute densité de courant. Si, de plus, le bain est porté à une température élevée, la densité de courant peut être accrue et la tension réduite ;

- **Chlorure de nickel**

Il favorise la dissolution anodique du nickel en réduisant la polarisation. De plus, il accroît la conductivité et le pouvoir de répartition. Il constitue un apport d'ions Cl^- dont le rôle est double :

- faciliter l'oxydation de l'anode ;
- augmenter le coefficient de diffusion du cation Ni^{2+} , donc permettre l'obtention d'une densité de courant maximale plus élevée.

- **Acide borique**

Il est faiblement ionisé, agit comme agent tampon. D'autres produits tels que des acétates ou des formates sont utilisables. Il permet de tamponner le bain à pH voisin de 4 dans le film cathodique. Sans ce composé la réduction des protons, qui s'accroît relativement avec la densité de courant et l'acidité du bain, conduirait à une élévation de pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxyde de nickel. L'acide borique peut être remplacé par de l'acide acétique ou formique, en particulier avec des bains très acides.

Tab.II.2. Principales caractéristiques des bains de nickelage.

Composants		Formule	Teneur (g/l)
Sulfate de nickel	(g/l)	NiSO ₄ , 6H ₂ O	150 – 400
Chlorure de nickel	(g/l)	NiCl ₂ , 6H ₂ O	20 – 80
Acide borique	(g/l)	H ₃ BO ₃	15 – 60
pH		/	3 – 5
Température	(°C)	/	35 – 65
Densité de courant	(A/dm ²)	/	2 – 10

À côté des produits minéraux de base, il est nécessaire d'introduire un certain nombre d'adjuvants, essentiellement organiques, qui confèrent au revêtement des propriétés spécifiques: brillance, dureté, nivellement, etc.

Notons qu'il est possible, lors de l'élaboration du bain, d'ajouter des additifs, en petites quantités, destinés à modifier certaines propriétés du revêtement. Les additifs les plus couramment utilisés pour le nickel sont : la saccharine, la coumarine, le sodium tétradécyl sulfate, la thiourée, des composés à base de benzène ou d'aldéhyde, etc. En particulier, certains d'entre eux évitent la formation de piqûres dans le dépôt provoquées par le dégagement de dihydrogène. Dans notre cas, ces additifs ne seront pas utilisés pour éviter d'incorporer des impuretés (comme le soufre) dans les revêtements qui auraient pour effet de modifier les propriétés mécaniques et électrochimiques.

II.5.5. Contrôle des bains

Pour un bon fonctionnement, il est nécessaire de connaître les concentrations respectives de différentes composés espèces majeures pour ajuster au mieux, quand cela est possible. Ces dernières doivent être restées dans la plage d'utilisation optimale .

- Espèces électroactives qui participent à la réaction de transferts de charges à la cathode. Elles sont ajoutées sous formes de sels solubles dans l'eau dissociables en ions métalliques.

On trouve :

- les électrolytes à réaction acide sont du type sels métalliques d'acides forts : sulfates, chlorures, fluoborates, sulfamates ;
- les électrolytes à réaction alcaline sont du type sels de bases fortes : zincate, stannate ;
- les composés cyanures.

- Espèces non électroactives dans lesquelles on distingue les anions « associés » aux cations électroréductibles, qui définissent le type de bain, et les anions qui sont incorporés avec les sels conducteurs, tampons, etc ;
- Agents d'addition que sont les sels conducteurs, les sels tampons, les additifs minéraux (citons comme exemple des sulfites dans les bains de dorage) et les additifs organiques ;
- Impuretés qui peuvent être de nature cationique, anionique, organique, solide, etc.

II.5.6. Influence des additifs

Les additifs sont des substances qui sont additionnées en petites quantités dans des matériaux ou des bains d'électrolyse afin d'améliorer ou de modifier certaines propriétés du revêtement ou du matériau telles que la microstructure, les propriétés mécaniques et électrochimiques. Cependant, nous ne pouvons pas établir de mode d'action général des additifs, chaque additif à concentrations variables, a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve. Néanmoins, nous savons que les additifs peuvent agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption, adsorption réactive ou complexation.

La présence d'additifs, dans l'électrolyte, a pour effet de modifier parfois les propriétés du revêtement telles que :

- la microstructure (taille, morphologie, défauts structuraux, inclusions, etc.) ;
- les propriétés mécaniques (comme la dureté, l'état de contrainte, la fragilité) et électrochimiques;
- le pouvoir de pénétration et de la zone de brillance;
- la vitesse de dépôt;
- les caractéristiques physiques (micro dureté et résistance à l'usure);
- diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode;
- facilite l'évacuation du gaz hydrogène en diminuant la taille des bulles et par suite diminue le risque de piqûration.

Les additifs peuvent avoir des effets significatifs sur le rendement de la réaction de réduction des espèces métalliques en influant sur le dégagement concurrentiel d'hydrogène et sur la résistance à la corrosion. Pour faciliter le choix de ces additifs, une tentative de

classification a été effectuée dans le cas d'élaboration de métaux par voie électrolytique. Les auteurs ont répertorié les différents additifs selon :

- leur nature chimique : composé organique ou minéral ;
- leur activité interracial : surfactant (anionique, cationique ou non ionique) et tensioactif ;
- la dimension des particules : solution moléculaire ou colloïdes ;
- leur mécanisme d'adsorption sur le substrat ;
- leur effet sur le revêtement : agent brillanteur ou nivelant.

(a) Affineurs

Agent affineur, lorsque les cristaux métalliques électrodéposés ont une taille plus petite que celle observée en l'absence de tout additif. Ces substances de hautes masses moléculaires, s'adsorbent préférentiellement sur les sites actifs et ralentissent de ce fait leur développement ; elles égalisent ainsi les vitesses de croissance des cristaux et concourent à une structure plus fine et globalement plus régulière. Comme exemple d'additif de type « agent affineur », on peut citer la gélatine.

(b) Nivelants

La nivelance représente l'aptitude pour un électrolyte à compenser les micro inégalités du substrat. La nivelance est donc observée lorsque le dépôt métallique est d'épaisseur relativement importante dans les zones creuses du substrat métallique et d'épaisseur moindre au niveau des zones de relief du métal de base. C'est en quelque sorte le pouvoir de répartition à l'échelle macroscopique. Il faut distinguer deux types de nivellement:

- le nivellement géométrique : si la répartition du courant est uniforme, il se produit un remplissage progressif des creux. Ce nivellement n'intéresse que de faibles rugosités et en fonction de la densité de courant ;
- le nivellement électrochimique : il apparaît en présence d'additifs organiques. Il provient cette fois d'une répartition non uniforme du courant avec un courant plus fort dans les creux que sur les pics. Ce type de nivellement est plus rapide que le nivellement géométrique.

(c) Tensioactifs

Ils sont encore appelés mouillants, surfactants. Les tensioactifs sont des molécules qui se distribuent aux interfaces et diminuent la tension superficielle, c'est-à-dire la force qui règne à la surface de séparation air-liquide, ou la tension interfaciale, c'est-à-dire la force qui règne à la surface de séparation de deux liquides ou d'un liquide et d'un solide. Il est ainsi possible de solubiliser une phase organique dans une solution aqueuse. Entre autres actions, ils permettent d'éviter la présence de bulles d'hydrogène à la surface des revêtements en cours de formation et d'empêcher ainsi l'apparition de piqûres qui nuisent à la qualité des revêtements.

II.5.7. Cations métalliques

Les cations métalliques, en quantité importante, provoquent des modifications dans le processus de dépôt, en particulier, cela se traduit par plusieurs phénomènes :

- augmentation sensible de la résistivité du bain;
- perte de pouvoir de pénétration;
- diminution des qualités intrinsèques du dépôt.

Il est recommandé (de manière empirique) que la somme des concentrations de tous les cations métalliques (y compris le métal à déposer) n'excède pas 15 g/l. On pourrait s'attendre à pouvoir purifier le bain des électrolyses sélectives avec dépôt cathodique sur des pièces perdues, il n'en est rien, la variation des concentrations des cations est insensible, même après des électrolyses de longue durée.

II.6. Composition des bains

Il existe quatre principaux bains de nickelage : bain au sulfate de nickel (notamment le bain dit de Watts), bain au Nickel Sulfamate, bain au Chlorure et bain à base de Fluoroborate de Nickel. Chaque formulation comporte un sel métallique spécifique majoritaire répondant aux exigences demandées. La composition de ces bains est donnée comme suit .

II.6.1. Bain au sulfate de nickel (Watts)

Il évite la présence de l'ion de chlorure qui peut occasionner des corrosions dans certaines pièces. Il permet de travailler avec des anodes insolubles en plomb. Aucun dégagement de chlore ne peut ainsi avoir lieu. Les caractéristiques de ce bain sont les suivantes :

- l'augmentation de la concentration en sel métallique permet d'accroître la densité de courant limite donc travailler à des vitesses de déposition plus élevées ;
- en présence de sulfates, les anodes en nickel tendent à se passiver en formant un oxyde de nickel noirâtre qui a tendance à gêner la dissolution du nickel, donc il est donc nécessaire d'ajouter au bain des ions chlorures qui favorisent l'attaque anodique (exp : NiCl_2 , NH_4Cl , NaCl). Cette introduction de chlorure a aussi pour effet d'augmenter la conductibilité des bains et le pouvoir de répartition;
- le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5. Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on fait contrôle le pH par addition de produits de l'acide borique (H_3BO_3) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



L'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon quand on veut maintenir le pH entre 3 et 5.

Le bain de nickelage sulfaté, quelque soit sa destination, doit contenir :

- un sel générateur du métal qui est le sulfate de nickel, c'est la source principale d'ions Ni^{++} ;
- un sel facilitant la corrosion d'anode telle que le chlorure de nickel, le chlorure de magnésium ou le chlorure de sodium ;
- un ou plusieurs conducteurs de courant tels que le sulfate de magnésium, le sulfate de soude ou le sulfate d'ammonium ;
- un agent tampon qui est l'acide borique. Éventuellement des agents d'addition divers.

La composition et les conditions opératoires de ce bain sont les suivantes (Tab.II.3).

Tab.II.3. Composition et les conditions opératoires du bain sulfaté.

Bains de nickelage au sulfate			
Paramètres	Watts	Watts semi-brillant	Chloruré-sulfaté
Sulfate de nickel NiSO ₄ , 6H ₂ O (g/l)	220 – 280	200 – 300	150 – 225
Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O (g/l)	35 – 65	30 – 50	150 – 225
Acide borique H ₃ BO ₃ (g/l)	35–45	30 – 40	30–45
Sel de sodium du sulfate d'alcool laurique (g/l)	---	0.2 – 0.5	---
Température °C	45–55	50 – 60	40 –55
Densité de courant cathodique (A/dm ²)	2–10	3 – 5	2.5 –15
pH	3–5	---	1.5 – 2.5

- Rapport surfacique (Anode/Cathode) : 1/1 ;
- L'agitation : air sur pressé ou / mécanique ;
- Les hautes températures permettent d'accroître les densités de courant maximales, la conductivité de l'électrolyte et, secondairement, la limite de solubilité des constituants et le pouvoir de répartition, et de réduire la tension nécessaire;
- La baisse du ph peut permettre de plus grandes densités de courant de nickelage mais déséquilibre les rendements anodique (qui augmente) et cathodique (qui diminue) ;
- L'agitation (par air pressé ou / mécanique), reste le moyen le plus approprié pour limiter l'appauvrissement en Ni⁺⁺ près de la cathode et favoriser la diffusion de l'anode, on atteint ainsi plus de 15A/dm² pour des agitations particulièrement efficaces. Les dépôts de nickel ainsi obtenus sont mats, tendres et ductiles. Ils se polissent aisément.

Il existe un bain de prénickelage à base de sulfate qui permet de déposer une sous-couche de nickel sur les alliages cuivreux. Dans ce cas, on ajoute du sulfate d'ammonium pour augmenter le pH afin d'éviter la corrosion du substrat. Il en est de même pour les bains de nickelage du zinc (Tab. II.4)

Tab. II.4. Composition et paramètres opératoires des bains de prénickelage et de nickelage de zinc.

Bains de prénickelage et de nickelage du zinc, au sulfate		
Paramètres	Prénickelage	Nickelage du zinc
Sulfate de nickel NiSO ₄ .6H ₂ O (g/l)	150	110 – 150
Acide borique (H ₃ BO ₃) (g/l)	---	15 – 25
Chlore de sodium (NaCl) (g/l)	10	---
Chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl) (g/l)	---	15 – 25
Sulfate de sodium (Na ₂ SO ₄) (g/l)	30	200 – 250
Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄ (g/l)	15	---
Température (°C)	20	25 – 35
Densité de courant cathodique (A/dm ²)	---	2 – 10
pH	6 – 6.5	5.6 – 5.9

II.6.2. Bains de nickel chloruré

Les caractéristiques de ce bain sont mentionnées comme suit :

- La conductibilité de ces bains étant plus élevée ;
- La répartition du dépôt est meilleure ;
- La tension entre les électrodes est plus faible ;
- Les ions de chlore dépassent le nickel lors d'interruptions de courant ;
- Les dépôts obtenus ont des contraintes internes élevées et sont fragiles ;
- Un bain de prénickelage, le bain de wood, peut être utilisé pour déposer une sous-couche sur les aciers inoxydables (épaisseur de l'ordre de 1 à 3 µm), la dépassivation de la surface des aciers inoxydables par les ions chlorures pouvant être améliorée en faisant précéder la phase cathodique d'un traitement anodique de 2 min à 1 ou 2 A/dm² (Tab. II.5).

Tab.II.5. Composition et paramètres d'électrodéposition du bain de nickel Chloruré.

Constituant		Tout chlorure	Prénickelage au chlorure (bain de Wood)
Chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	(g/l)	280 – 300	100 – 250
Acide borique (H_3BO_3)	(g/l)	28 – 30	---
Acide chlorhydrique (HCl)	(g/l)	---	85 – 125
Température	(°C)	60 – 65	20 – 30
Densité de courant cathodique	(A/dm^2)	3 – 8	3 – 8
pH		2 – 2,3	1 – 1,5

II.6.3. Bains au sulfamate de nickel ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$)

Utilisés récemment dans l'industrie, les bains au sulfamate de nickel, tableau (II.6) , se développent assez lentement surtout à cause de leur prix assez élevé. Les avantages que ce bain apporte sont assez nombreux, et l'influence des modifications qu'on lui applique à la suite des recherches récentes peuvent présager un avenir très positif. En plus de la vitesse très grande de déposition de la couche de nickel et de son pouvoir courant particulièrement élevé, c'est la qualité du métal déposé très ductile presque sans tension interne et de forte épaisseur, qui a permis un développement assez étendu de cette espèce de bain. La qualité de nickel déposé à une vitesse trois fois plus grande que celle connue dans les bains au sulfate de nickel est incomparablement meilleure que celle que fournissent tous les autres bains de nickelage.

La formule brute du Sulfamate de nickel est $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Grâce à cette formulation, il est possible d'obtenir des concentrations élevées en nickel. Le sulfamate de nickel peut être utilisé jusqu'à une température de 60 – 70°C. Les bains constitués avec ces sels $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ hautement solubles permettent de hautes vitesses de nickelage et se caractérisent par une relative simplicité de maintenance et des dépôts de nickel peu tendus, ductiles et de bonne résistance. En utilisant ce type de bain, on peut travailler avec des densités de courant cathodique allant jusqu'à 50 A/dm^2 en utilisant une agitation adaptée. Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) et de carbonate de nickel (NiCO_3). Il existe une formulation particulière dite Nickel – speed pour laquelle la solubilité du sulfamate est de 650 g/l contre 450 g/l pour un bain normal.

Tab. II.6 : Composition des bains au sulfamate de nickel.

Paramètres	Sulfamate	Nickel-speed
Sulfamate de nickel ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (g/l)	250 – 450	550 – 650
Chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (g/l)	5 – 30	5 – 15
Acide borique (H_3BO_3) (g/l)	30 – 40	30 – 40
Température (°C)	40 – 60	Jusqu'à 60
Densité de courant cathodique (A/dm^2)	5 – 20	1 – 20
pH	3,5 – 4,5	3,5 – 4,5
Agitation	Indispensable	

La principale utilisation de ces bains découle :

- de son bon pouvoir couvrant ;
- des vitesses de déposition nettement supérieures à celles des bains au sulfate ;
- des contraintes internes résiduelles réduites, ce qui autorise et favorise son utilisation pour réaliser des dépôts de nickel épais (en évitant la formation de nodules).

Un autre atout : pouvoir contrôler, sans ajout d'additifs, l'intensité des contraintes résiduelles grâce aux paramètres de nickelage température et densité de courant cathodique.

II.6.4. Bains au Fluoborate de Nickel – $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$

Le bain au fluo borate de nickel est connu depuis très longtemps mais une certaine agressivité de ce produit vis à vis du matériel de l'atelier de galvanoplastie et même des cuves le contenant, a tenu à l'écart l'utilisation de ce bain d'une façon industrielle. Le fluoborate de nickel $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ sert de base à quelques bains de nickelage (Tab.II.7), mais son développement reste usage limité en raison du prix de l'électrolyte et de l'agressivité du bain. Il est surtout utilisé pour certains dépôts épais par exemple dans les industries graphiques.

Tabl. II.7. Composition chimique du bain au fluo borate de nickel.

Composants		Formule	Teneur
Fluo borate de nickel	(g/l)	Ni(BF ₄) ₂	200 – 480
		Ni ⁺⁺	75 – 115
Acide fluoborique	(g/l)	HBF ₄	5 – 40
Chlorure de nickel	(g/l)	NiCl ₂ , 6H ₂ O	5 ~ 15
Acide borique	(g/l)	H ₃ BO ₃	30 ~ 40
Température	(°C)	/	40 – 80
Densité de courant	(A/dm ²)	/	Jusqu'à 32
pH		/	2 – 3,5

II.6. 5. Bains particuliers

II.6.5.1. Bains de nickelage brillant ou semi-brillant

Ces bains contiennent des additifs de deux types :

- **Les brillanteurs primaires**, qui maintiennent la brillance sur des substrats polis et lisses mais les dépôts eux-mêmes ne sont pas nivelés ;
- **Les brillanteurs secondaires**, qui produisent des dépôts parfaitement lisses mais, dans ce cas, les tensions sont importantes et la couche de nickel peut être fragile. Pour cette raison, on limite le plus possible la teneur en brillanteur dans les bains. il existe une grande variété de brillanteurs secondaires. Les brillanteurs sont associés à un agent tensioactif qui favorise l'uniformité du dépôt. Si l'agitation du bain se fait par insufflation d'air, il faut choisir un mouillant faiblement moussant.

II.6.5.2. Bain de nickelage au tonneau

Dans le cas de petits objets, le procédé dit nickelage au tonneau, permet d'éviter la fixation des objets (cathodes). Le tonneau contient les objets en vrac (fig. II.3), il est en matière plastique isolante. Seul, l'ensemble des pièces est relié au pôle négatif du générateur. Le tonneau est animé d'un mouvement de rotation dans la cuve à électrolyse. L'ajout de sulfate de sodium ou de magnésium améliore la conductivité du bain. Il est donc utilisable dans le nickelage au tonneau dans le cas de pièces très compactes. Les constituants et paramètres du bain sont également résumés dans le tableau II.8.



Fig .II.3. Procédé de nickelage au tonneau.

Tab.II.8. Composition et caractéristiques de fonctionnement d'un bain complexe de nickelage au tonneau.

Constituants et paramètres du bain		Teneurs	
		Bain 1	Bain 2
Sulfate de nickel NiSO ₄ , 6H ₂ O	(g/l)	150	250
Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O	(g/l)	----	50
Sulfate de sodium (Na ₂ SO ₄)	(g/l)	150	50 (ou MgSO ₄)
Sulfate de magnésium MgSO ₄	(g/l)	20	180 (ou Na ₂ SO ₄)
Chlorure de sodium NaCl	(g/l)	30	30 – 50
Acide borique H ₃ BO ₃	(g/l)	30	40
Température	(°C)	30 – 40	40 – 50
Densité de courant	(A/dm ²)	0,5	0,3
pH		5 – 5,5	5,2 – 5,8

II.6.5.3. Bain de nickelage noir

En ajoutant au bain des sels de zinc au sel de nickel. La co-déposition de sulfures de zinc (ZnS) et de nickel (NiS) qui confère une couleur noire au dépôt. Ces revêtements sont utilisés à des fins décoratives et optiques. Le nickel noir a une mauvaise résistance à la corrosion et à l'abrasion : c'est un traitement de finition que l'on applique sur une sous-couche de nickel mat ou brillant. La composition chimique et les conditions d'électrodéposition du nickelage noire sont données dans le tableau II.9.

Tab.II.9. Compositions chimiques et conditions d'électrodéposition du bain de nickelage noir.

Paramètres		Bain	
		Sulfaté	Chloruré
Sulfate de nickel (NiSO ₄ . 6H ₂ O)	(g/l)	100	----
Chlorure de nickel (NiCl ₂ . 6H ₂ O)	(g/l)	----	75
Sulfate d ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄	(g/l)	15	----
Chlorure d'ammonium NH ₄ Cl	(g/l)	----	30
Sulfate de zinc (ZnSO ₄)	(g/l)	22	----
Chlorure de zinc ZnCl ₂	(g/l)	----	30
Thio cyanate de sodium NaCNS	(g/l)	15	15
Température	(°C)	26 – 32 C	ambiante
Densité de courant cathodique	(A/dm ²)	0,2	0,15
pH		5,5 – 6	3.5 – 5.5

L'emploi est délicat, à cause de la sensibilité des bains au sulfate aux variations de densité de courant et au pH, donc il faut bien contrôler les paramètres de nickelage si on veut maîtriser l'uniformité de la coloration.

II.6.5.4. Bain pour le nickelage dur

Ce bain contient un additif phosphoré ou soufré qui permet un dépôt simultané de nickel avec un élément comme le soufre ou le phosphore. D'autres bains réalisent le dépôt simultané de nickel et de cobalt (fig.II.4).



Fig .II.4. Procédé de nickelage dur.

II.7. Appareillages

En ce qui concerne les cuves, la matière en contact avec la solution électrolytique devra être en matériau résistant à l'agressivité de cette solution, d'autant plus que les traitements sont généralement réalisés à une température de l'ordre de 50 à 55°C. De plus, pour éviter tout phénomène de modification dans la répartition du courant sur les pièces traitées, l'ensemble de la cuve devra être parfaitement isolée électriquement pour ne laisser en fonctionnement que les parties métalliques des anodes ou des pièces à revêtir.

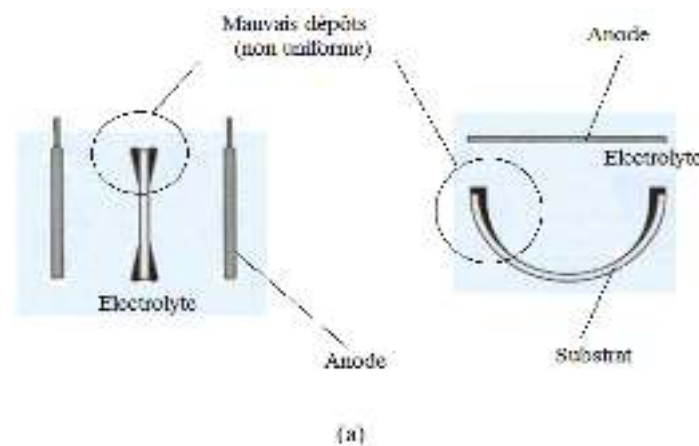
II.7.1. Influence de l'anodage sur l'épaisseur de dépôt

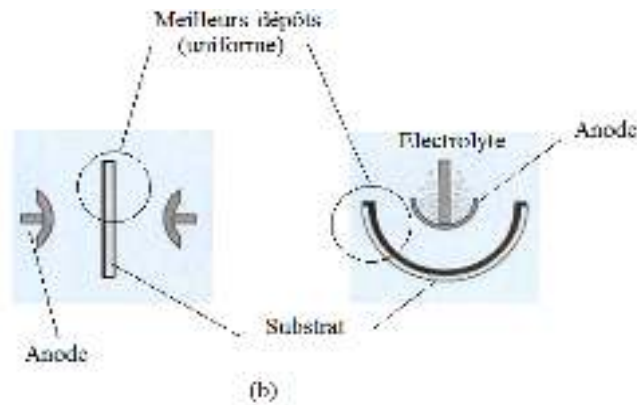
L'objectif étant de réaliser sur la pièce à revêtir une répartition des lignes de champ ou une densité de courant la plus homogène possible sur l'ensemble de la pièce à recouvrir. Il faut donc se donner les moyens d'adapter cet anodage à la complexité éventuelle des pièces.

Les considérations suivantes peuvent aider à obtenir les meilleures conditions :

- la densité de courant est maximale sur les zones qui apparaissent en pointe par rapport aux anodes (aspérités, extrémités des pièces, parties saillantes, etc.) ;
- la densité de courant est minimale pour les parties en retrait par rapport aux anodes (creux, gorges, intérieur des pièces, zone centrale des parties planes, etc.).

Pour obtenir une bonne répartition de la densité de courant, il faut donc diminuer la densité de courant sur les zones en pointe écrans non conducteurs, voleurs de courant, anodes adaptées, qui prennent la place des zones terminales ou en pointe, ou augmenter cette densité de courant pour les zones en retrait. Quelques exemples tirés de la littérature permettent de se rendre compte de la forme que doivent avoir les anodes (fig. II.5).





(a) : Mauvaise répartition ;

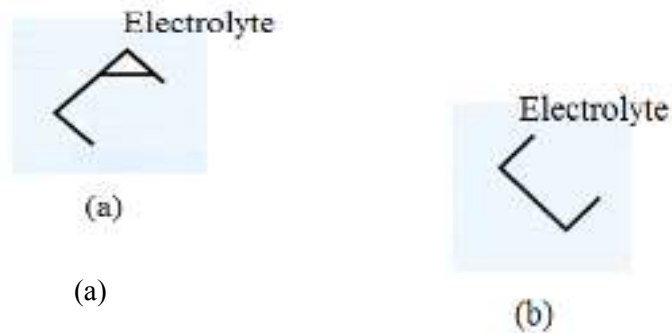
(b) : Meilleure répartition.

Fig.II.5. Influence de l'anodage sur l'épaisseur de dépôt.

II.7.2. Disposition des pièces dans la cellule

La distance séparant les pièces des anodes dépend bien sûr de la forme relative. Il n'y a pas de règles générales, sachant que cette distance inter électrodes est régie par plusieurs considérations (fig. II.6) :

- la forme relative des anodes par rapport aux cathodes;
- la forme des pièces elle-même;
- l'agitation du bain.

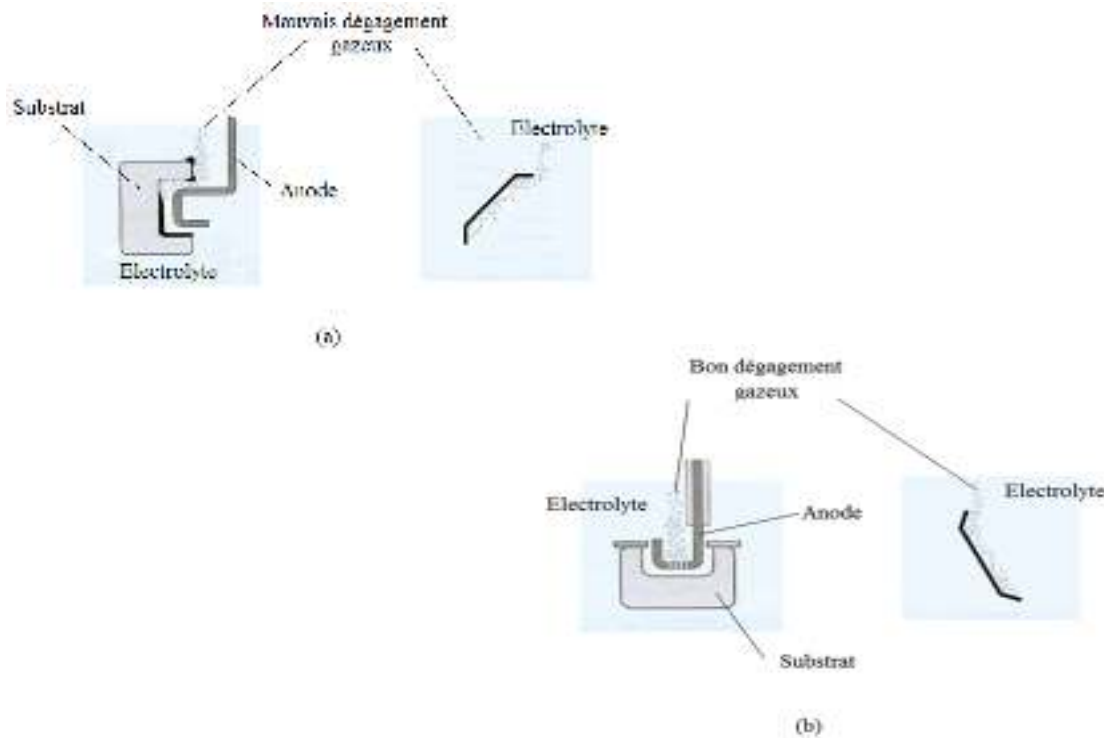


(a) : Mauvaise disposition ;

(b) : Meilleure disposition.

Fig. II.6. Influence de positionnement de la pièce sur le contact électrolyte / pièce.

De même, il est nécessaire que le dégagement gazeux aux électrodes puisse se faire correctement et éviter l'accumulation à certains endroits de la pièce à revêtir qui présenterait alors des défauts de revêtement. Il faut aussi que le renouvellement de la solution dans la zone inter électrode puisse se faire correctement (fig .II.7).



(a) : Mauvaise position ;
 (b) : Meilleure position.

Fig. II.7. Influence de positionnement de la pièce sur le dégagement gazeux.

II.7.3. Entretien des anodes

Au cours du processus anodique, le dégagement gazeux d'oxygène provoque à la surface de l'anode des réactions d'oxydation qui conduisent à la formation des couches d'oxydes. Un léger brossage ou une électrolyse primaire sous potentiel, permettent de remettre les anodes en état. Un grand soin doit être apporté à l'entretien des anodes pour assurer un fonctionnement correct des bains.

II.8. Dégazage

Lors de la formation du dépôt, une grande quantité d'hydrogène peut être absorbée dans le dépôt (de l'ordre de 0,05 % masse), les conditions de dépôt conditionnant largement,

comme pour l'oxygène, cette teneur. L'hydrogène peut aussi diffuser dans le métal de base (ou être déjà présent suite aux traitements antérieurs, par exemple le décapage) et provoquer une fragilisation aux conséquences qui peuvent être graves. Le dépôt doit être, dans la majorité des cas, traité thermiquement pour diminuer cette teneur en hydrogène. Ce traitement de dégazage sera à adapter aux conditions d'exploitation et on peut logiquement recommander d'effectuer ce traitement de dégazage avant tout traitement de rectification. En général, il consiste à chauffer la pièce à des températures de 150 à 200°C pendant une durée de 2 heures mais pouvant aller de 3 à 4 heures suivant l'importance et la section de la pièce en vue d'éliminer la fragilité des pièces chromées, due à l'hydrogène piégé au cours des opérations de chromage.

II.9. Polissage

Ce traitement est généralement une rectification à la meule avec les précautions habituelles (dureté, grain et vitesse de meule adaptés, refroidissement abondant). Si nécessaire, il est toujours possible de réaliser ensuite un traitement de polissage et une super finition. Un polissage chimique peut aussi être effectué avec des solutions proposées par des fournisseurs . On peut aussi utiliser des solutions pour le polissage à base d'acide perchlorique. Dans ce cas, il est fortement recommandé, en raison des risques d'explosion, de respecter les règles de concentration et de température imposées par l'utilisation de ce type.

II.10. Conditions opératoires

- le nickel est placé à l'anode dans des paniers en titanes ou dans des sacs en tissus de polypropylène ou de coton ;
- le pH, qui est fixé selon le type d'électrolyte et les additifs utilisés, est contrôlé périodiquement. On vérifie également la concentration des principaux constituants minéraux ainsi que la tension superficielle;
- la filtration est effectuée de préférence en continu;

l'agitation du bain peut se faire par insufflation d'air, par agitation mécanique des pièces par circulation interne de l'électrolyte

Chapitre III /
Procédure expérimentale
« Electrodeposition du Nickel »

III.1.Introduction

L'objet de ce travail étant l'élaboration des couches superficielles de nickel par voie électrolytique, sur un substrat en acier de nuance XC45 afin d'étudier sa tenue vis-à-vis de la corrosion. Le principe de la démarche consiste à réaliser quelques échantillons chromés, puis les immergés dans une solution de 3.5% NaCl à différents pH et temps d'immersion.

III.2. Matériaux utilisés

L'acier retenu dans cette étude est un acier de nuance XC45, dont la composition chimique est donnée ci-dessous (Tabl. III.1).

Tab. III.1. Composition chimique de l'acier utilisé.

Composition chimique (% mass.)								
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
Base	0.45	0.25	0.6	0,032	0,032	0,25	0,25	0,30

Deux types d'échantillons ont été utilisés dans ce travail.

1^e Type

Les échantillons utilisés dans la technique de la masse perdue ont été réalisés à partir d'une barre cylindrique puis découpée en pièces cylindriques de 6 mm de diamètre et de 60 mm de longueur (Fig.III.1).

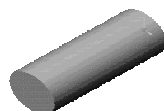


Fig.III.1. Eprouvette cylindrique.

2^e Type

Les échantillons utilisés pour les examens micrographiques ont été obtenus à partir d'une tôle en acier XC45, surfacée sur une fraiseuse horizontale puis découpée en pièces rectangulaires de dimension 1,8 x 20 x 25 mm (fig.III.2).



Fig.III.2. Eprouvette rectangulaire.

III.3. Préparation de la surface des échantillons

La préparation des surfaces est destinée principalement à mettre en condition de réception la couche superficielle du solide. Le but de cette opération est l'élimination de tous les corps étrangers de la surface qui peuvent la recouvrir (solide ou liquide), et aussi de dissoudre ou de détacher les composés chimiques présents (couches d'oxydes ou d'autres composés du métal).

III.4. Préparation des surfaces des échantillons

Les échantillons sont préparés selon les étapes schématisées ci-dessous (fig.III.3). Entre deux opérations successives, la pièce est rincée à l'eau distillée. Le rinçage décroche et élimine tous contaminants de la surface.

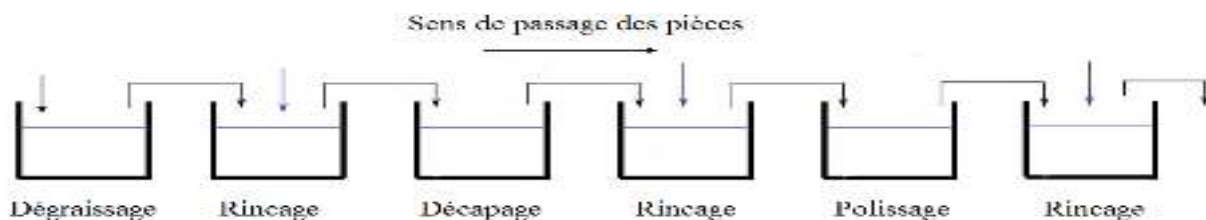


Fig. III.3. Principales étapes de préparation des surfaces.

III.4.1. Dégraissage

Nous avons procédé à une série de dégraissage comme suit:

- **Dégraissage chimique à froid** a été utilisé pour nettoyer des éprouvettes dans de l'acétone pendant 10 min ;
- **Dégraissage chimique à chaud** été effectué par immersion de l'échantillon dans un bain dont la composition et les conditions opératoires sont données ci-dessous :
 - Hydroxyde de sodium (naoh) : 15 (g/l) ;
 - Carbonates de soude (Na_2CO_3) : 30 (g/l) ;
 - Phosphate tri sodique (Na_3PO_4) : 60 (g/l) ;
 - Silicates de sodium (Na_2SiO_3) : 35 (g/l) ;
 - Température : 80 °C ;
 - Temps de traitement : 35 s

Une fois la pièce dégraissée, elle est rincée à l'eau distillée.

III.4.2. Décapage chimique

Cette étape suit le dégraissage. Elle est effectuée dans deux solutions différentes. La première solution est basique et permet l'élimination de tout oxyde. Sa composition et les conditions opératoires sont résumées comme suit :

- soude caustique : 15 (g/l) ;
- température : 65 °C ;
- temps du traitement : 3 min.

La deuxième solution est du sulfochromique qui empêche la formation de la couche d'oxyde qui recouvre spontanément la surface au contact de l'air. Sa composition et ses conditions opératoires sont également données ci-dessous.

- acide sulfurique (d = 1,83) : 180 (ml/l) ;
- acide chromique : 60 (g/l) ;
- température : 55 °C ;
- durée du traitement : 10 min.

Après chaque étape, les échantillons sont rincés à l'eau distillée.

III.4.3. Polissage mécanique

L'observation microscopique nécessite un polissage miroir de la surface du substrat à observer, les échantillons sont polis avec du papier de granulométrie variant de 400 à 2400 sous lubrification jusqu'à obtention d'un état miroir de la surface .

III.4.4. Polissage électrolytique

Il est basé sur le principe de la dissolution anodique. La pièce à traiter a été placée en anode dans un électrolyte de composition et conditions opératoires suivantes :

- acide ortho phosphorique (H_3PO_4) : 78 %.
- acide sulfurique (H_2SO_4) : 12 %
- anhydride chromique cristallisé (CrO_3) : 5 %
- eau : 5 %
- densité de courant : 35 A.dm⁻² ;
- température : 80 °C ;
- temps d'immersion : 12 mn.

III.5. Préparation du bain

Pour obtenir, des dépôts composites Ni/SiC, la composition du bain d'élaboration est donnée au tableau ci-dessous (Tab. III.2).

Tab. III. 2. Composition du bain chloruré .

Composition du bain	NiCl ₂ +6H ₂ O	NH ₄ Cl	NaCl	H ₃ BO ₃	SiC
Concentration (g/l)	11,885	12,303	4,091	6,183	5 – 25

III.6. Préparation des dépôts

Les dépôts composites sont réalisés par addition de carbure de silicium (SiC) dans l'électrolyte pour des valeurs comprises entre 0 g/l et 25g/l par pas de 5 g/l. Les paramètres d'électrodéposition sont présentés dans le tableau (III.3).

Tab. III.3. Paramètres d'électrodéposition.

Conditions opératoires	
Intensité électrique	60 mA
Temps de dépôt	60 s
Température	50 °C
Agitation	Magnétique (200 tr.mn ⁻¹)
Anodes	Plaques de nickel solubles
Cathodes	Substrat
pH	4,5

III.7. Traitements thermique de dégazage

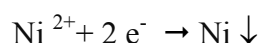
Le traitement thermique de dégazage a été réalisé à une température de 180°C pendant une heure afin d'éliminer la fragilité des pièces chromées due à l'hydrogène piégé aux cours des opérations de chromage ou être déjà présent suite aux traitements antérieurs, par exemple le décapage.

III.8. Dispositif expérimental

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer.

Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, etc.).

Dans ce processus, la pièce à revêtir (le substrat) a été introduite dans le bain électrolytique chloruré contenant les ions Ni^{2+} à déposer. La pièce à recouvrir constituant la cathode de la cuve électrolytique et l'anode est formée par des lames de nickel pur. La polarisation des ses électrodes va donc provoquer une migration des ions Ni^{2+} vers la cathode. Les ions métalliques (Ni^{+}) sont neutralisés par les électrons fournis par la cathode et se déposent sur celle – ci sous forme de dépôt suivant la réaction ci-dessous :



Cette technique peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt. Cette méthode de synthèse est souvent utilisée car elle présente plusieurs avantages (faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre). Le dispositif du procédé de nickelage est représenté dans la figure III.4 .

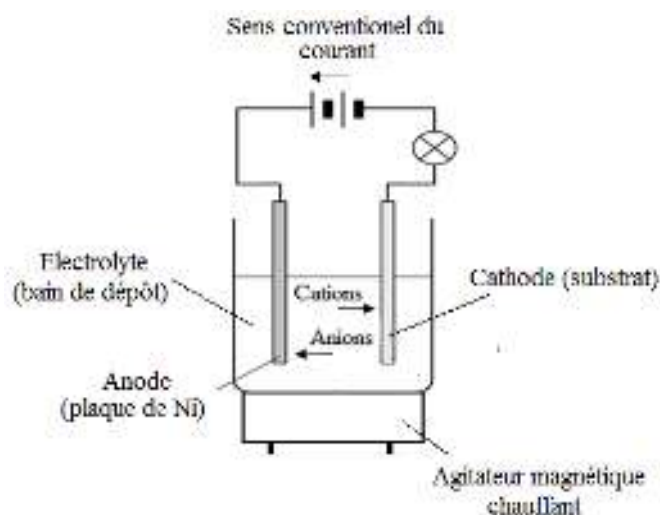


Fig.III. 4. Dispositif expérimental de nickelage électrolytique.

III.9. Co - dépôt

Le principe de la co-déposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) des particules solides qui sont maintenues en suspension

dans le bain électrolytique. Le degré d'incorporation est entre autres fonction de l'intensité de courant, de la concentration en particules dans le bain et du transport de masse le long de la cathode. Notre travail consiste à incorporer du carbure de silicium (SiC) dans la matrice de nickel (Ni). Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode suite à la réduction des ions métalliques (Ni^{+}) présents dans le bain d'électrolyse. A l'issue de cette opération, les échantillons revêtus sont plongés dans de l'eau déminéralisée et soumis ensuite à des ultrasons pendant 3min en vue d'éliminer la poudre de SiC non fixée dans le dépôt. Le mécanisme de dépôt composite est schématisé dans la figure III.5.

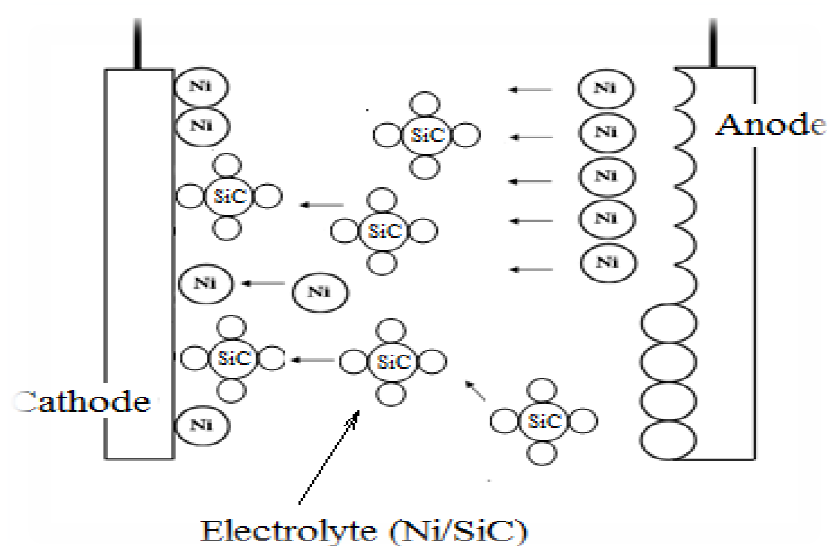


Fig.III. 5. Procédé de co-déposition électrolytique Ni/SiC.

III.10. Caractéristiques du SiC

Le choix du SiC comme renfort, présente un ensemble de propriétés remarquables comme :

- Bonne conductivité et stabilité thermique;
- Bonne résistance mécanique;
- Bonne résistance aux rayonnements;
- Une faible valeur des distances interatomiques ($\approx 0,194$ nm) dans la liaison si - c;
- Des fortes propriétés d'élasticité, intéressantes pour la fabrication de pièces rigides;

- Une excellente conductivité thermique (même ordre de grandeur que celle du cuivre), particulièrement utile pour favoriser des transferts thermiques dans des échangeurs ;
- Une dilatation thermique modeste appréciable pour des pièces fortement sollicitées aux chocs thermiques;
- L'affinité de sic avec la matrice de nickel chimique permet d'incorporer un volume élevé de sic dans le dépôt, ce qui favorise la résistance à l'abrasion et au frottement de ce dernier;
- Des liaisons se forment entre sic et Ni lors des traitements thermiques ce qui rend le dépôt sic très tenace et résistant à la fissuration;
- Des particules de sic sont dispersées de manière parfaitement régulière et homogène dans le dépôt en tout points de la pièce traitée ce qui rend le dépôt fonctionnel dans toute son épaisseur;
- La précision de l'épaisseur des dépôts est inférieure à $\pm 5\%$ ce qui évite tout usinage après traitement;
- Il peut être déposé avec une excellente adhérence sur tous les métaux utilisés dans la construction (aciers de construction faiblement alliés et acier inoxydables, alliages cuivreux divers, alliages d'aluminium, etc.);
- Il peut être aussi déposé sur la surface complète d'une pièce ou de manière sélective.

III.11. Caractérisation des revêtements Ni/SiC

Le comportement des dépôts composites (Ni/SiC) sur des substrats d'acier vis-à-vis de la corrosion dans une solution de 3,5 % NaCl en présence de différentes concentrations de SiC a été déterminé par les méthodes suivantes :

III.11.1. Méthode d'immersion

Cette méthode a pour but de mesurer la masse perdue de chaque éprouvette après une immersion dans un milieu corrosif (3,5% NaCl) en présence des différentes concentrations du SiC après 15 jours d'immersion. Les éprouvettes ont été pesées avant immersion à l'aide d'une balance analytique de type OHAUS AR 125CN. La surface devant être immergée est délimitée par un vernis de bobinage, jouant le rôle d'un isolant. Après cette période d'immersion, les éprouvettes ont été retirées de la solution, nettoyées à l'aide d'une brosse en nylon pour enlever les produits de corrosion, ensuite immergées dans un béccher contenant de

l'acétone et l'ensemble a été nettoyé ultrasoniquement pour enlever le vernis d'isolation. Finalement, les échantillons ont été rincés dans de l'eau distillée, séchés et ensuite repesés avant d'être stockés dans un dessiccateur.

Le taux de corrosion est calculé selon la formule ci - dessous.

$$T_{\text{corr}} = \frac{\Delta m \cdot 10^3 \cdot 365}{\rho \cdot S \cdot t}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

Avec:

- T_{corr} : Taux de corrosion ($\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$);
- m_1 : Masse initiale de l'éprouvette avant immersion (g);
- m_2 : Masse finale de l'éprouvette après immersion (g);
- S : Surface de l'éprouvette (cm^2);
- ρ : Masse volumique du nickel ($8,902 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$);
- t : Temps d'immersion en (jours).

III.11.2. Tests de microdureté (dureté Vickers HV)

Les mesures de dureté Vickers (HV), sont effectuées sur les échantillons découpés en forme de prisme. Ces essais sont réalisés à l'aide d'un microduromètre analytique de type AFFRI 1-21056 INDULODONA appartenant au laboratoire de recherche des composants actifs et matériaux (LCAM) / Université d'Oum El Bouaghi (fig. III.6).



Fig.III.6. Microduromètre de type AFFRI 1-21056 INDULODONA.

III.11.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy) est utilisée pour réaliser des micrographies et des sections transverses des échantillons, afin de caractériser les différents dépôts et la corrosion des surfaces. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière, et qui permet l'observation directe d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible, avec une profondeur de champ importante ce qui donne accès à la topographie et la morphologie de l'échantillon.

III.11.3.1. Principe de fonctionnement

Cet appareil présente un fil de tungstène qui va chauffer et émettre ainsi des électrons. Ces électrons vont être accélérés par l'application d'une différence de potentiel (HT). L'interaction électrons-matière va entraîner l'émission de photons X et d'électrons. Ces derniers sont alors accélérés vers un détecteur qui a pour rôle d'amplifier le signal électrique reçu (à chaque point, l'intensité est convertit en un signal électrique). L'intensité de chaque signal relatif à ces émissions est enregistrée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Un système électronique permet de convertir ses signaux en image en trois dimensions de la surface. La pénétration des électrons peut atteindre quelques micromètres (III.7).

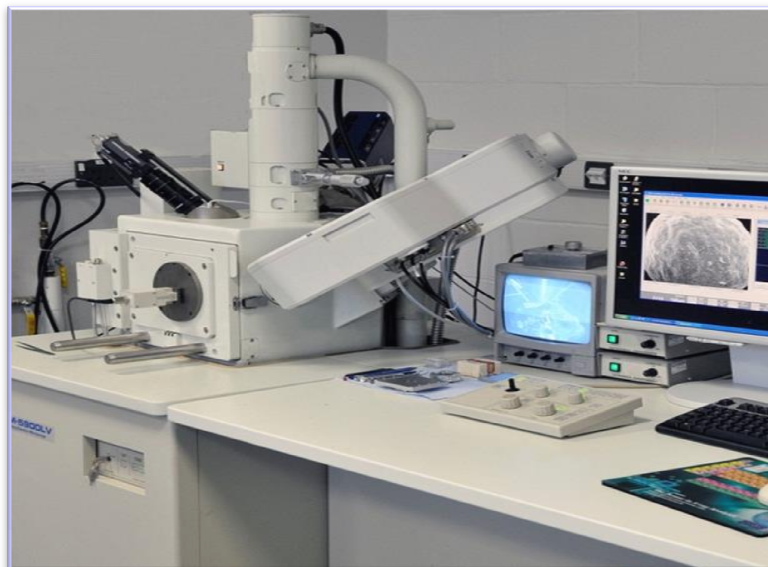


Fig.III.7. Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie).

III.12. Résultats et interprétations

III.12.1. Tests de masse perdue

Les résultats de la masse perdue sont présentés dans la figure III.1 et le tableau III.1.

Tabl. III.1. Taux de corrosion des éprouvettes nickelées en fonction des différentes concentrations du SiC dans une solution de 3,5% NaCl après 15 jours d'immersion (pH 2,5).

Concentration de SiC (g/l)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	Taux corr. (mm.an ⁻¹)
00	3,4900	3,4739	0,0161	11,8692	0,03709
05	3,4900	3,4820	0,0080	11,8692	0,01843
10	3,5569	3,5541	0,0028	11,8692	0,00645
15	3,5800	3,5790	0,0010	11,8692	0,00230
20	3,5523	3,5486	0,0037	11,8692	0,00852
25	3,5451	3,5368	0,0083	11,8692	0,01912
30	3,5528	3,5399	0,0129	11,8692	0,02972

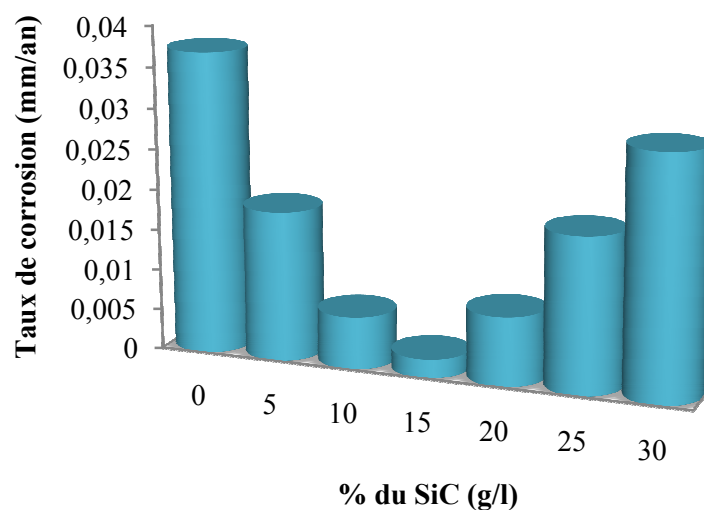


Fig.III.1. Taux de corrosion des éprouvettes revêtues en fonction de la concentration de SiC après 15 jours d'immersion (pH 2,5).

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.1 et la figure III.1, nous remarquons que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de SiC jusqu'à la valeur de 15 g/l. Cette diminution est due probablement à la présence des particules de SiC (connu par ses

propriétés physiques et chimiques améliorées dans les couches de revêtements conduisant à l'amélioration de la résistance à la corrosion. Ces dernières (propriétés) sont principalement dues à la liaison covalente très solide entre le silicium et le carbone aussi que pour la coordination tétraédrique d'une part et par l'homogénéité de répartition des constituants (SiC) et aux possibilités de conjuguer les caractéristiques des métaux de base et de leurs revêtements.

Cependant et suite aux observations à l'œil nu des échantillons, après l'immersion dans l'électrolyte (pH 2,5) et vue la nature du revêtement de nickel sur l'acier (revêtement cathodique), nous remarquons que pour des concentrations de SiC au-delà de 20 g/l la forme de corrosion rencontrée dans ces cas est la corrosion par piqûres (le nombre des piqûres augmente avec l'augmentation de la teneur de SiC). Cette dernière résulte en des attaques locales du film passif dues à la présence des micropiles sur la surface du substrat, qui peut être résulte de l'excès de SiC engendrant une certaine hétérogénéité dans le dépôt d'une part, d'autre part, et qui au contact du fer (substrat) conduit à la présence des piles galvaniques. La différence entre les potentiels de dissolution du fer (substrat) et du nickel, entraîne l'apparition des piqûres.

III.12.2. Mesure de microdureté

Notons que chaque mesure a été répétée 5 fois et la valeur moyenne a été reportée dans la figure III.2 et le tableau III.2. Ces résultats concordent étroitement avec la théorie qui prédit l'augmentation de la dureté avec l'augmentation de la teneur (SiC).

Tab.III.2. Microdureté des différents dépôts composites Ni/SiC.

Concentration de SiC (g/l)	d ₁ (μm)	d ₂ (μm)	D (μm)	Microdureté (Vickers)
0	89,3	85,7	87,5	242,16
5	86,4	82,8	84,6	259,04
10	85,4	82,5	83,95	263,07
15	88,5	75,3	81,9	276,40
20	81,2	81,8	81,5	279,12
25	80,0	80,2	80,1	288,96
30	78,5	80,9	79,7	291,87

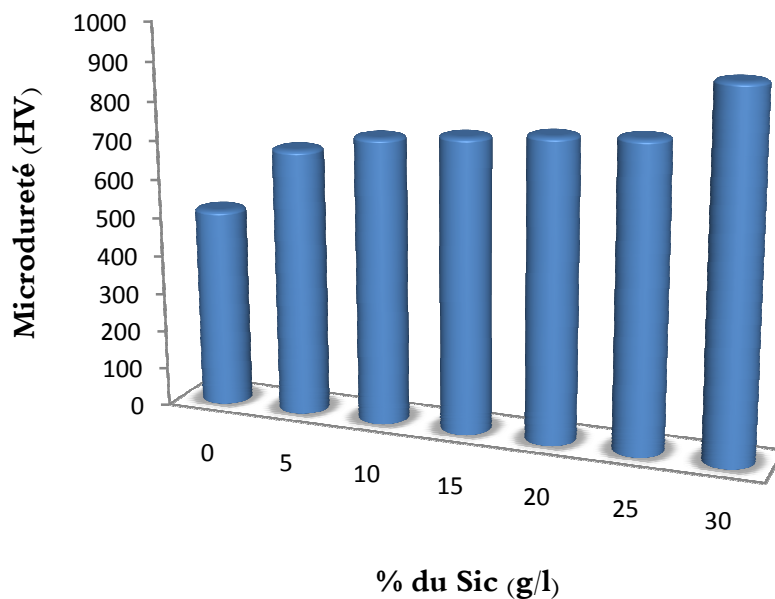
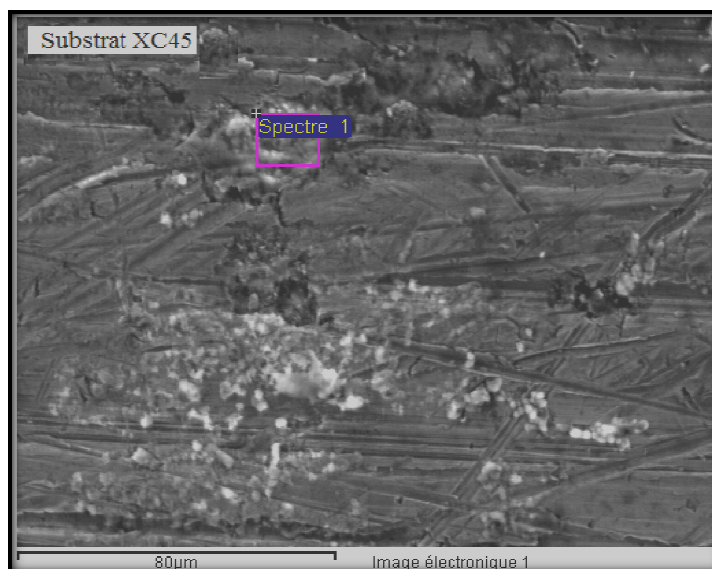


Fig.III.2. Représentation de la variation de la microdureté en fonction des différentes concentrations de SiC.

III.12.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les figures ci-dessous montrent des micrographies du substrat XC45 et des dépôts composites Ni/SiC. Les images sont formées par balayage de la surface point par point par le faisceau d'électron.



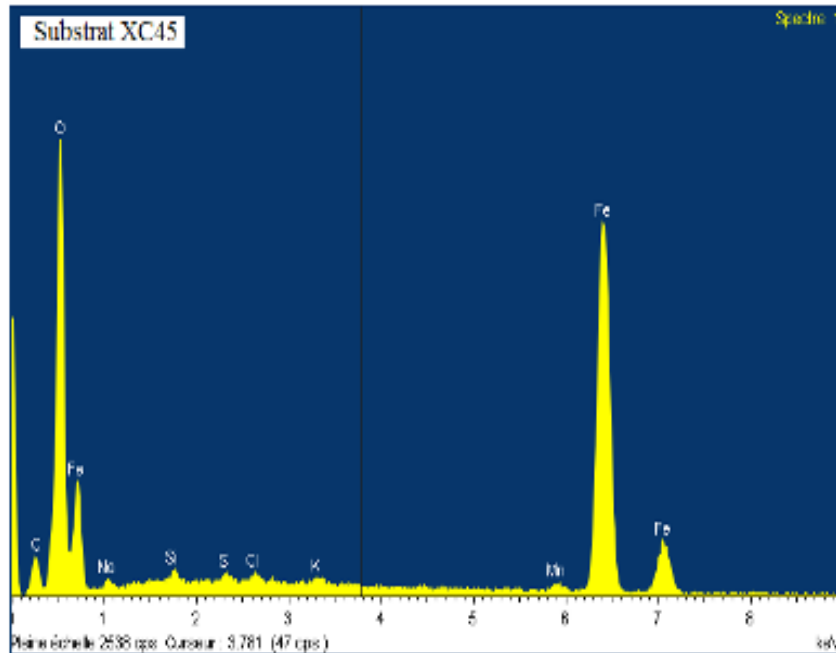
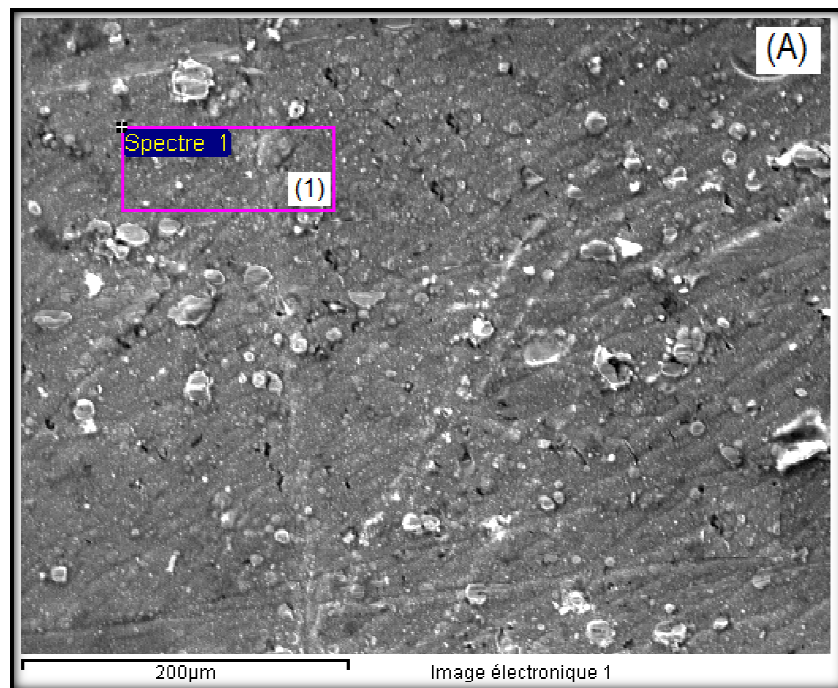
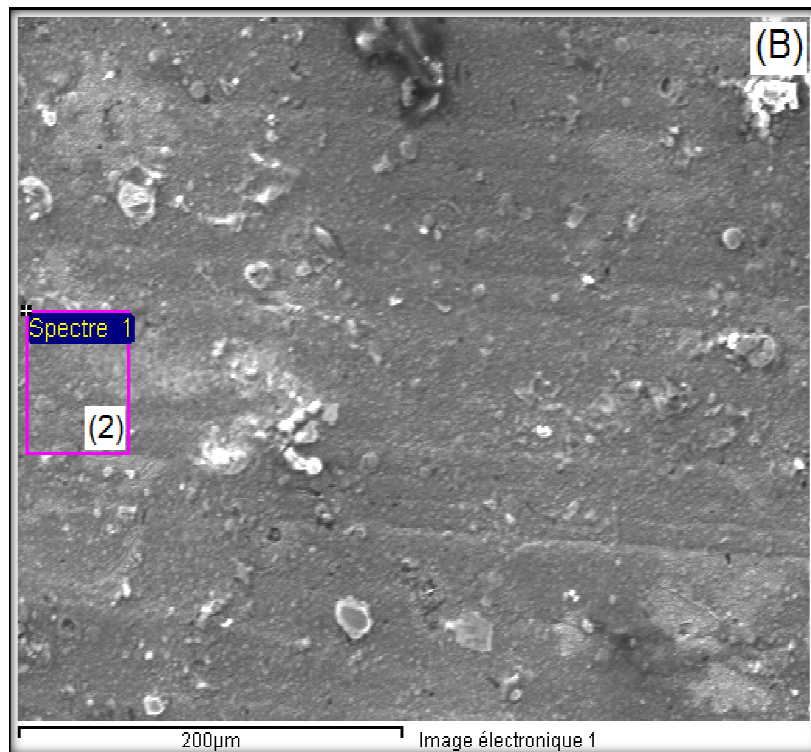
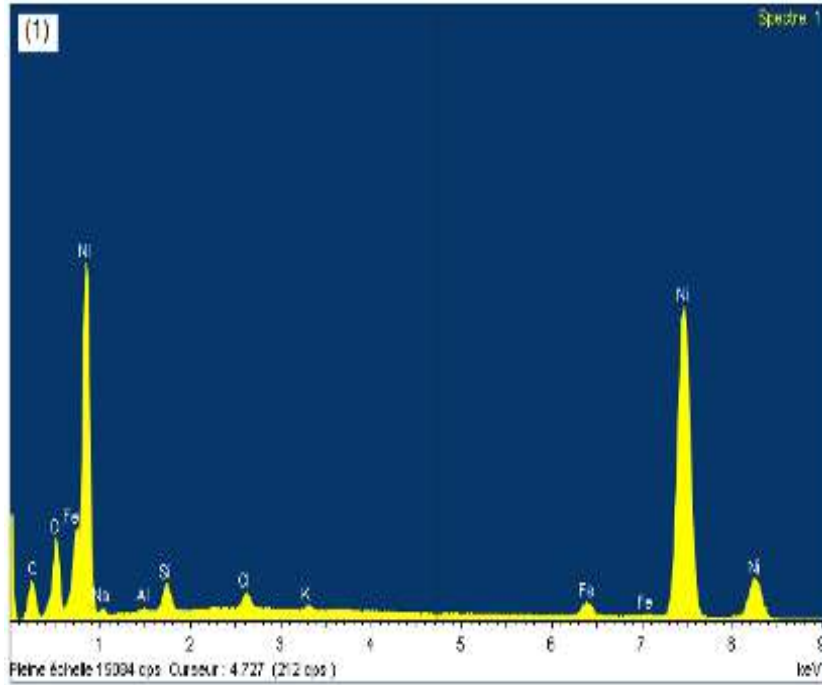


Fig. III.3. Morphologie et spectre EDS associé du substrat XC45.





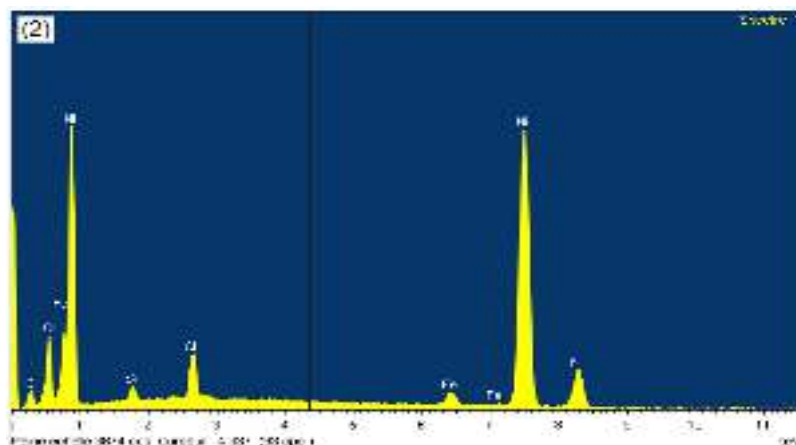


Fig.III.4. Micrographie (MEB) de la surface du dépôt N/SiC sur un substrat en acier, a) 10 g/l de carbure de silicium, b) 15 g/l de carbure de silicium, 1) et 2) spectres EDS associés.

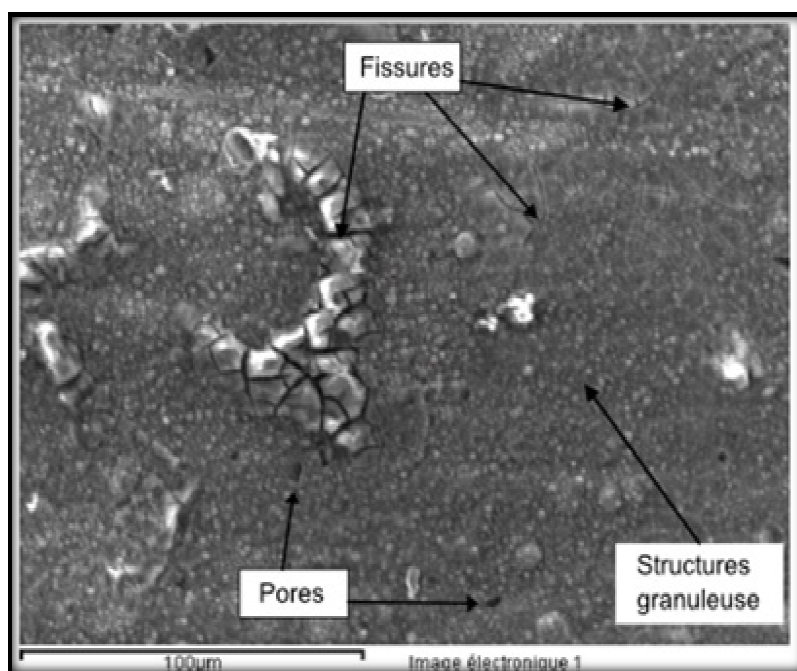


Fig.III.5. Morphologie de la surface d'un dépôt composite de Ni/SiC , 25 g/l de SiC.

III.13. Discussion

La micrographie (MEB) représentée dans la figure III.3, montre que le dépôt Ni/SiC n'est pas homogène ; nous remarquons clairement des sites vides sous forme de petites crevasses donnant directement sur le substrat en acier. En présence d'ions agressifs, tels que les chlorures, ces crevasses peuvent se développer en micro piqures créant ainsi une pile de corrosion galvanique entre l'acier (anode) et le revêtement composite Ni/SiC (cathode).

La figure (4.B), montre un dépôt plus compacte et plus homogène par rapport à celui de la figure (4.A) ; avec un nombre de crevasses moindre.

L'analyse EDS des deux spectres, figures (4.1 et 4.2), montre une matrice composée essentiellement de nickel, on peut constater la présence d'oxygène et de fer révélant ainsi l'existence d'oxydes de fer formés au cours de l'électrodéposition. Le chlore, résultant du bain de déposition, est aussi présent. Les deux éléments, carbone et Silicium, sont aussi présents mais en petite quantités.

D'après la figure III.5 ,et avec une présence de carbures de silicium de 25 g/l dans le bain de revêtement, on peut voir que la structure du dépôt obtenu est granuleuse, la présence de fissures et de pores est aussi observée, ces irrégularités de surface peuvent faciliter l'intrusion des ions agressifs tels que les ions chlorures et par conséquent, la vitesse de corrosion du substrat en acier est accélérée au delà de 15 g/l de SiC.

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail s'articule sur l'étude du comportement structurel, mécanique et électrochimique des dépôts composites Ni/SiC déposés sur des substrats en aciers XC45.

Nous avons étudié l'effet de l'addition du carbure de silicium sur les propriétés mécaniques et électrochimiques des dépôts composites considéré, puis nous avons fait une comparaison entre les différentes concentrations du carbure SiC.

- D'après les résultats obtenus par les techniques de la masse perdue et de la polarisation électrochimique, nous remarquons que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de SiC jusqu'à la valeur de 15 g/l. Cette diminution est due probablement à la présence des particules de SiC conduisant à l'amélioration de la résistance à la corrosion. Ces dernières (propriétés) sont principalement dues à l'homogénéité de répartition des constituants (SiC) telle qu'elle a été déterminée par la méthode de la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) et aux possibilités de conjuguer les caractéristiques des métaux de base et de leurs revêtements. Cependant et suite aux observations à l'œil nu, nous remarquons que pour des concentrations de SiC au-delà de 20 g/l, la forme de corrosion rencontrée dans ces cas est la corrosion par piqûres (le nombre des piqûres augmente avec l'augmentation de la teneur de SiC). Cette dernière résulte en des attaques locales du film passif dues à la présence des micropiles sur la surface du substrat, qui peut être résulte de l'excès de SiC engendrant une certaine hétérogénéité dans le dépôt.
- La micrographie (MEB) des dépôts composites Ni/SiC montre un dépôt plus compacte et plus homogène pour des concentrations inférieures à 15 g/l de SiC, et avec l'augmentation de la teneur du carbure de silicium au-delà de 15 g/l dans le bain de revêtement, on peut voir que la structure du dépôt obtenu est granuleuse, la présence de fissures et de pores est aussi observée, ces irrégularités de surface peuvent faciliter l'intrusion des ions agressifs tels que les ions chlorures ;
- L'analyse EDS des dépôts composites Ni/SiC, montre une matrice composée essentiellement de nickel, on peut constater la présence d'oxygène et de fer révélant

ainsi l'existence d'oxydes de fer formés au cours de l'électrodéposition. Le chlore, résultant du bain de déposition, est aussi présent. Les deux éléments, carbone et Silicium, sont aussi présents mais en petite quantités.

Finalement, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont montrés que l'ajout du carbure SiC améliore significativement les mécaniques et électrochimiques des dépôts composites Ni/SiC.

- [1] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, Edition Masson, Québec. (1994).
- [2] Evans U.R., J. Franklin Institute 208 (1929), p.45 cité dans ROBIN.J, Introduction aux méthodes électrochimiques, Edition MASSON et C (1967), 357 p.
- [3] C. Fuvell, Introduction à la Corrosion, CETIM, 2^{ème} Edition, (1988).
- [4] P. Orlovski, Définition et Principes des Phénomènes de Corrosion, Comment Vaincre la Corrosion Métallique, Paris, Edition Eyrolles, (1973).
- [5] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie – Principes, Méthodes et Applications, Ed. Masson, Paris, (1983).
- [6] F. L. Laque, Marine Corrosion, Causes and Prevention, John Willey, New York, 1975.
- [7] J. Philibert, A.Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie : du Minerai au Matériau, MASSON, Paris , (1998).
- [8] J.C. Catonné, Traitements de Surface par Voie Humide : Principe Electrochimique, M1428, Technique de l'Ingénieur, (1990).
- [9] D. Landolt, Traité des Matériaux, Vol.12 – Corrosion et chimie de surface des métaux, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [10] Hack, H.P., Taylor, D. Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, A.S.M., Metals Park, Ohio, (1990).
- [11] Pryor, M.J., Astley, D.J. Corrosion, 3rd ed., Ed. R.A. Jarman, G.T. Burnstein, Oxford, Vol.1, 212-243 (1995).
- [12] L. L. Sheir, Corrosion, Vol.2, Butterworth, 3rd Edition, (1994).
- [13] R. Levy, M. Saurat, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de l'ingénieur 4 – (1989), pp M 1680.
- [14] M. Pourbaix, Atlas d'Equilibre Electrochimique, (1963).
- [15] Fontana M., Corrosion Engineering edition, Mc Graw Hill International Edition, New York (1987).
- [16] G. Pinard Legry et A. Pourbaix, “Corrosion Localisée” Les Editions de Physique, (1994).
- [17] L.L. Shreir, Corrosion, chap. Localized Corrosion, Ed. Newnes, pp. 1-130, (1976).

- [18] J. Binard, A. Michel, J. Philibert, J. Tibot, *Processus et Facteurs de la Corrosion des Métaux et Alliages, Métallurgie Générale*, Paris, Edition Masson, (1969).
- [19] H. Corrosion & Corrosion control; Joan Wiley and Sons, INC, NewYork. (1963).
- [20] Fontanna M; Green N. *Corrosion engeneering*. MC graw hill book compary New York. (1967).
- [21] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, “Corrosion Localisée”, Les Editions de Physique, (1994).
- [22] M. Joly, Y. Ballet, “Techniques de l’Ingénieur”, Paris, (1984)
- [23] A.J. Sedriks, *International Metals Reviewers*, 28, (1983), pp. 295-307.
- [24] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J.Talbot, *Métallurgie Générale*, Masson Editeurs, (1969).
- [25] Shreir L.J. *Corrosion newness*. Butter & Othsed. Voll. London. (1977).
- [26] Sculley J. *The fundamentals of corrosion*. Pergamon press. Oxford. (1975).
- [27] Y. Zuo, H. Wang, J. Zhao, J. Xiong, "The Effects of Some Anions on Metastable Pitting of Stainless Steels", Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China, (2001).
- [28] P. Marcus, J.M. Herbelin, “The Application of Surface Analysis Methods to environmental/Material Interactions”, *Electrochem. Soc. Proc.*, (1991).
- [29] *Corrosion par piqûre et par crevasse. Eléments sur les mécanismes, appliqués à la sélection et l’utilisation des aciers inoxydables. Matériaux & Techniques* 99, 81–91 (2011).
- [30] M. Jean Reby, *Le Choix des Matériaux en Anticorrosion, Critères à Prendre en Compte*, Conférence du CETIM, (1997).
- [31] N. Bouzeghaia, *Caractérisation des dépôts composites nickel-alumine sur des aciers de construction par des tests de corrosion et des examens micrographiques*, Mémoire de Magistère, Université de Batna (2002).
- [31] Dieter L. *Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surfaces des métaux* 12, 1^o Ed. Coll. « École polytechnique de Lausanne ». Lausanne : Presses Polytechnique et Universitaire Romandes, 564 p. (1993).
- [32] H.H. Uhlig , *Corrosion et Protection*, DUNOD, Paris (France 1970).
- [33] J. Catonné, L. Lacourcelle, *les Revêtements Protecteurs dans l’Industrie, Principe - Applications – Choix*, CAST LYON, 1977.

- [34]A. Campa, Protection des surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les mécaniciens, Tome 2, Paris, les Editions Foucher, (1971).
- [35] H. Takenouti, Evaluation de la Protection Contre la Corrosion Assurée par des Revêtements Organiques. In : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et Lutte Contre la Corrosion : une Approche Scientifique et Technique, Lausanne, pp.123-145, ISBN 2-88074-543-8, (2004).
- [36] B. Baroux, La corrosion des métaux, Passivité et corrosion localisée, Dunod, Paris, (2014).
- [37] J.C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, MASSON, 121-123,125,136 (1995).
- [38] G. Millazo, Electrochimie, T2, Ed. Dunod, Paris, (1969).
- [39] L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control , Planta Tree, 10 : 20, 10 : 29, 10 : 56 (1995).
- [40] C. Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, M160, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [41] E.Triki, Phénomènes de la Corrosion, Première Ecole Maghrébine de Corrosion, Hammamet, (1990).
- [42] E. Schaschl, Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors, In: Ed. By C.C. Nathan, NACE, Corrosion Inhibitors, USA, (1973)
- [43] M. Tomaschov, Passivity and Protection of Metals Against Corrosion, Plenum Press, N.Y. (1967).
- [44] R. Winand, Electrodeposition of metals and alloys- new results and perspectives,
- [45] Electrochemical Acta 39 (1994) 1091-1105.
- [46] T. Watanabe, Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004) 697 p.
- [47] C. C. Koch, Nanostructured Materials – Processing, Properties and Potential Applications, Noyes Publications (2002) 179-215.
- [48] P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique -Mise en œuvre-, Techniques de l'Ingénieur M1611 (2003).
- [49] S. Audisio, Préparation d'une Surface, Généralités, Traitement de Surface et Protection Contre la Corrosion, (1987).

- [50] J. Catonné, C. Tournier, Préparation de surfaces Métalliques, Manuel des traitements de surface à l'Usage des Bureaux d'Etudes, Edité par Club des traitements de Surface, Paris, Edition CETIM, (1987).
- [51] M. Wery, Décapage des Métaux, M1455, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [52] A. Pollack, Nettoyage et Dégraissage des Métaux, des forges Edition ,(1964).
- [53] R. Tournier, Polissage Mécanique, M1495, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [54] J. Deruelle, Préparation des Surfaces, Introduction, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [55] J-C. Puipe, Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986) .
- [56] P. Costa, Nanomatériaux -Structure et élaboration-, Techniques de l'Ingénieur M4026 (2001).
- [57] E. Chassaing, Alliages électrodéposés, Techniques de l'Ingénieur M1620 (2006).
- [58] J. Amblard, Électro cristallisation -Aspects fondamentaux-, Techniques de l'Ingénieur 906 (1976).
- [59] W. Safranek, The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, Elsevier,(1974).
- [60] F. Ogburn, A. Brenner, Expériences sur les Dépôts Electrolytiques de Chrome à Partir du Chrome Radioactif, J. Electrochem. Soc. USA, Décembre, (1949).