



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Départements de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Gacem Ismail

Le : samedi 6 juillet 2019

Electrodéposition et caractérisation d'un dépôt composite Ni /particule solide.

Jury :

Pr.	Ben Temam Hachemi	Pr	Université de Biskra	Président
Dr.	Diafi Malika	MCA	Université de Biskra	Examineur
Dr.	Guettaf Temam Elhachemi	MCB	Université de Biskra	Rapporteur



Dédicace

*Je remercie Allah de m'avoir donné le courage,
la force et la volonté pour réaliser ce travail.*

Je dédie ce mémoire :

*A ma très chère mère, à qui je témoigne ma profonde
affection et mon grand respect pour ses sacrifices,
sa compréhension et ses encouragements.*

*A mon très cher père, qui m'a toujours aidé afin
d'atteindre ce niveau.*

A mes très cher frères et sœurs pour ses encouragements.

A toute la famille GACEM

A tous mes amis chacun avec son nom

*A toute les amis d'études surtout ceux
de chimie industrielle Promotion 2019.*

Gacem Ismail.

Remerciement

*Un grand remerciement à mon bon dieu, le tout puissant qui m'a
fourni la volonté et la réalisation de ce travail.*

*Je remercié premièrement monsieur GANNA
ABDELRAHMANE et mon directeur de recherche DR,
'GUETTAF TEMAM ELHACHEMI', pour leur confiance et
leur aide généreux tout au long de l'année. Ses encouragements
et leur soutien nous ont permis de mener à bien ce travail.*

*mes remerciement s'étendent également à Monsieur BEN
TEMAM HACHEMI et Madame DIAFI MALIKA d'avoir
accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier beaucoup mes parents pour leurs
sacrifices, n'ont jamais cessé de m'encourager et m'ont toujours
soutenu dans les moments plus difficiles.*

*Je remercié toute la famille dont les conseils, les remarques, et les
encouragements nous ont été très significatifs.*

A tous merci

Sommaire

Dédicace	i
Remerciement	ii
Sommaire	iii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	x
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur la corrosion	
I.1. Introduction	3
I.2. Définition	3
I.3. Processus de la corrosion	4
I.3.1. Corrosion chimique	4
I.3.2. Corrosion électrochimique	4
I.3.3. Corrosion bactérienne	5
I.4. Corrosion électrochimique	5
I.4.1. Nature électrochimiques de la corrosion	5
I.4.2: Thermodynamique des réactions de corrosion	7
I.4.2.1 : Potentiel d'équilibre d'une électrode (potentiel réversible)	7
I.4.2.2. Potentiel de corrosion (E_{corr})	8
I.4.2.3. Loi de Nernst	9
I.4.2.4. Diagrammes de Pourbaix	10

I.4.3. Cinétique électrochimique	11
I.4.3.1. Vitesse de corrosion	11
I.4.3.2. Effet de la température	11
I.4.3.3. Effet de l'acidité	12
I.4.3.4. Phénomène de polarisation	12
I.4.3.4.1. Courbes de polarisation	12
I.4.3.4.2. Différents types de courbes de polarisation	13
I.5. Morphologies de corrosion	14
I.6. Essais de corrosion	15
I.6.1. Méthode de la masse perdue	16
I.6.2. Méthodes électrochimiques	16
I.6.2.1. Méthode stationnaire : Méthode potentiodynamique	16
I.6.2.2. Méthode transitoire (ou non-stationnaire) : impédances électrochimiques	18
I.7. Moyens des Protection contre la corrosion	20
I.7.1. Protection par revêtements	21
I.7.1.1. Revêtements métalliques	21
I.7.1.2. Revêtements inorganique	24
I.7.1.3. Revêtements organique	25
I.7.2. Protection par modification de l'état électrique du système	25
I.7.2.1. Protection par inhibiteurs de corrosion	25
I.8 . Lutte contre la corrosion	26

I.8.1. la protection par revêtement métallique ou organique	26
I.8.1.1. Protection Par Revêtement Métallique	27
I.8.1.2. Protection Par Revêtement Organique (non métallique)	28
I.8.2. La protection cathodique	28
I.8.2.1. principe	28
I.8.2.2. La protection par anode sacrificielle	29
I.8.2.3. protection cathodique par courant extérieur imposé	29
I.9. Conclusion	29

Chapitre II : Préparation de surface et procédé d'électrodéposition

II.1. Introduction	30
II.2. Préparation de surface	30
II.2.1. Définition	30
II.2.2. Polissage	31
II.2.2.1. Le polissage mécanique	31
II.2.2.2. Le polissage électrochimique	31
II.2.2.3. Le polissage chimique	31
II.2.3. Nettoyage des surfaces	31
II.2.3.1. Dégraissage	32
II.2.3.2. Décapage	33
II.2.4. Lavage, rinçage, égouttage, séchage	34
II.3. Procédé d'électrodéposition	34
II.3.1. Définition	34
II.3.2. Principe d'électrodéposition	34

II.3.3. Mécanisme d'électrodéposition	37
II.3.3.1. Le transfert de charge	37
II.3.3.2. Le transport de matière	37
II.3.4. Avantages de l'électrodéposition	38
II.3.5. Nickelage électrolytique	38
II.4.1. Electrodeposition des dépôts composites Ni/MoS₂	42
II.4.2. mécanismes généraux	43
II.4.3. potentiel Zeta	45
II.4. 4. Evolution de l'hydrogène	45
II.5. Différents types de Co-déposition	47
II.6. Paramètres influençant l'électrodéposition	48
II.6.1. Température	48
II.6.2. Agitation de l'électrolyse	49
II.6.3. PH du bain	49
II.6.4. La densité de courant	49
II.6.5. Composition d'électrolyte	49
II.6.6. Nature du métal à déposer	49
II.6.7. Nature du substrat	50
II.7. Conclusion	50
Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales d'analyses	
III.1. Introduction	51
III.2. Dispositifs expérimentaux d'élaboration des dépôts	51
III. 2.1. Produits chimique	51

III.2.2. Matériels utilisés	51
III.2.3. Matériaux	52
III.2.3.1. Substrat utilisé	52
III.2.3.2. Anodes utilisés	52
III.2.4. Modes opératoires et conditions expérimentales	52
III.2.4.1. Préparation des échantillons	52
III.2.4.2. Bain d'électrodéposition	54
III.2.5. Dispositif d'électrodéposition	55
III.3. Les techniques de caractérisation	55
III.3.1. Adhérence de la couche déposée	56
III.3.2. Techniques d'analyse de surface	56
III.3.2.1. Diffractions des rayons X	56
III.3.2.2. Microscopie Electronique à Balayage(MEB)	58
III.3.3. Etude de la corrosion	59
III.3.3.1. Méthode de la polarisation potentiodynamique	59
III.4. Conclusion	60

Chapitre IV : Résultats et discussion

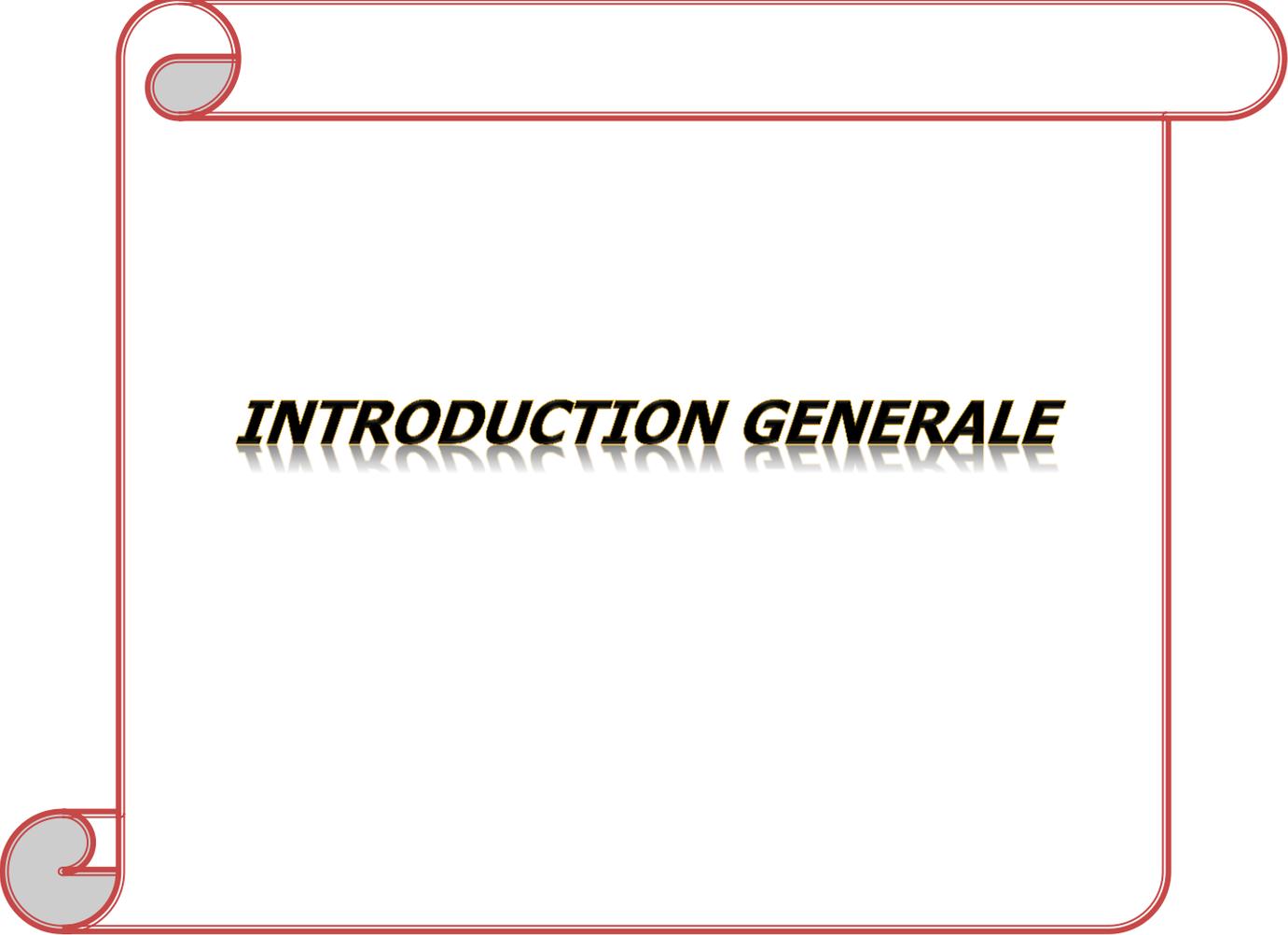
IV.1. La diffraction des rayons X (DRX)	61
IV.2. Morphologie des dépôts électrodéposés	64
IV.3. Analyse par EDS	66
IV.4. Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques	67

IV.4.1. Polarisation potentiodynamique	67
Conclusion générale	69
Références bibliographiques	71
Résumé	
ملخص	

Figure I.1 : Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution.	6
Figure I.2: Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode	8
Figure (I.3) : Réaction d'oxydo-réduction et transport du courant (réaction Electrochimique)	10
Figure I.4 : Diagramme de Pour baix (Potentiel-PH) relatif au fer en milieu aqueux (Fe-H ₂ O)	11
Figure I.5 : Schéma de montage du dispositif destiné à tracer Les courbes de polarisation	12
Figure I.6 : Principaux types de courbes de polarisation	13
Figure I.7 : Schémas des différentes morphologies de corrosion	15
Figure I.8 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode	17
Figure I.9 : Représentation de l'impédance dans le plan complexe (Diagramme de Nyquist)	19
Figure I.10 : Les moyens de protection contre la corrosion	20
Figure I.11 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer)	21
Figure I.12 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer)	22
Figure II.1: Principe d'électrodéposition	35
Figure II.2 : Influence de la teneur en chlorure d'un bain de sulfate de nickel sur la répartition d'un dépôt effectué en cellule de Hull	39
Figure II.3 : les étapes des particules dispersées dans le revêtement composite Par galvanoplastie.	43
Figure II.4 : en capsulassions des particules dans la matrice métallique.	44
Figure II.5 : vue schématique du revêtement composite contenant a) particules conductrices et b) particules non conductrices	45
Figure III.1 : Schéma dispositif de montage d'électrodéposition	55

Figure III.2 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg	57
Figure III.3 : Principe d'une diffraction à deux cercles	57
Figure III.4: Vue schématique du Microscope Electronique à Balayage	58
Figure III.5 : Montage expérimental des tests électrochimique : Potentiostat/Galvanostat « Voltalab » pilot par logiciel PGZ301 et cellule thermo statée double enveloppe.	59
Figure IV.1: Analyse par diffractogramme X de dépôts de nickel pur.	61
Figure IV.2: Analyse par diffractogramme X du Substrat d'acier.	62
Figure IV.3: Analyse par diffractogramme X de poudre de MoS ₂ pur	62
Figure IV.4: Analyse par diffractogramme X de dépôts Ni-MoS ₂ .	63
Figure IV.5 : Images MEB des dépôts composites Ni-MoS ₂ : 5g/l, (b) 10g/l, (c) 15g/l, et (d) 20g/l de MoS ₂	64
Figure IV.6 : Caractérisations morphologique des dépôts composites Ni-MoS ₂ par EDXQ : (a) 5g/l, (b) 10g/l, (c) 15g/l, et (d) 20g/l de MoS ₂	65
Figure IV.7: L'effet de la concentration de MoS ₂ sur la composition chimique des dépôts composites Ni-MoS ₂	66
Figure IV.8 : Courbes de polarisation des différents dépôts électrolytiques Ni pur et MoS ₂ dans le milieu 0,6 M NaCl	67

Tableau I.1 : Classification des métaux selon le potentiel de dissolution en solution NaCl 3%	9
Tableau II.1 : Bains de nickelage au chlorure	40
Tableau II.2 : Bains de nickelage au sulfamate	41
Tableau II.3 : Bain de nickelage au fluo borate	41
Tableau III.1 : Compositions chimique du substrat.	52
Tableau III.2 : Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions	53
Tableau III.3 : Compositions chimique du bain d'électrodéposition pour obtenir un dépôt de nickel pur	54
Tableau III.4 : Compositions chimique des bains d'électrodéposition et conditions Opérateires d'obtention un dépôt composite de Ni/MoS ₂ .	54
Tableau IV.1 : Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur et Ni-MoS ₂ dans le milieu 0,6 M NaCl.	67



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La corrosion est l'attaque destructive d'un matériau, par réaction avec son environnement. La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites: production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques, etc. Dans les pays industrialisés, les coûts de corrosion représentent trois à quatre pour cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel [1].

La protection contre la corrosion consiste en plusieurs actions, à savoir : le choix judicieux des matériaux, la forme adaptée des pièces, l'ajout d'inhibiteurs aux circuits, l'utilisation de revêtements, la protection électrochimique, etc... [2].

Les revêtements composites électrodéposés constituent un des procédés de protection, le plus répandu contre la corrosion grâce aux propriétés particulières qui leur sont conférées par l'incorporation de particules solides. Ils sont préparés par Co-déposition électrolytiques.

Ce procédé d'élaboration consiste à mettre les particules en suspension dans un électrolyte et à les déplacer par convection forcée vers la cathode où elles sont incorporées dans le dépôt en cours de croissance [3].

Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée car elle présente certains avantages. Elle est plus économique de point de vue matériaux et équipement. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces de formes géométriques complexes. C'est aussi une technique adaptable à l'industrie. L'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [4].

Notre étude consiste à une élaboration et caractérisation d'un dépôt composite Ni/MoS₂ électrodéposés sur des substrats d'acier préalablement traité afin d'étudier l'effet de la concentration de carbure de tungstène sur les dépôts élaborés. Cette étude nous a conduit à optimiser les différents paramètres d'électrodéposition à savoir : densité de courant, température, vitesse d'agitation, PH du milieu et le temps de dépôt. La caractérisation de ces couches élaborées nécessite donc des méthodes d'analyse appropriées pour chacune de ces propriétés.

De ce fait, l'adhérence, la diffraction des rayons X est toujours le moyen qui nous informe sur la structure cristalline des couches obtenues. Ainsi, la microscopie électronique à balayage s'avère être un outil intéressant pour la caractérisation morphologique. La tenue à la corrosion des dépôts élaborés dans les milieux agressifs suivants : NaCl (0,6M), a été étudiée par la méthode de la polarisation potentiodynamique.

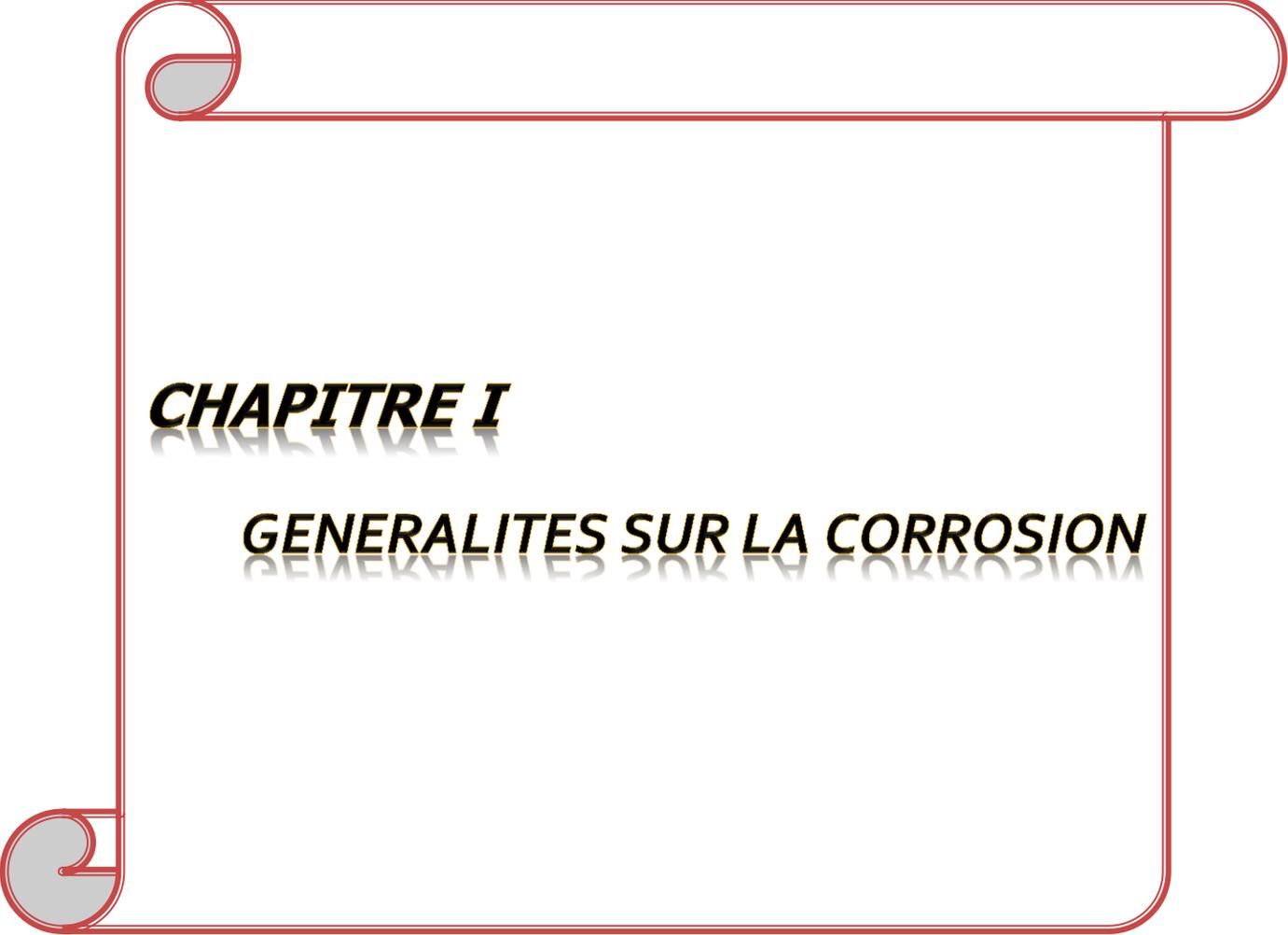
Le manuscrit présenté est donc subdivisé en quatre chapitres précédés d'une introduction générale.

Le premier chapitre présente les notions de base sur la corrosion des métaux et alliages en milieux aqueux: un rappel théorique sur la corrosion électrochimique, les différents types de la corrosion, le contrôle et suivi de la corrosion, ainsi que les moyens de protection contre la corrosion.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties : dans la première, nous avons décrit les principales étapes de la préparation d'une surface. La seconde est réservée à une étude sur l'électrodéposition des métaux et leur principe général.

Les différentes techniques expérimentales utilisées pour bien mener cette étude font l'objet du troisième chapitre.

Le quatrième chapitre de ce mémoire est donc consacré à l'interprétation et à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus. Finalement, on arrive à une conclusion générale qui rappelle les différents points décrits dans le mémoire et les principaux résultats obtenus.



CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA CORROSION

I.1. Introduction

Le terme corrosion vient du latin "corroder" qui signifie rongé, attaquer. La corrosion affecte tous les métaux. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques) [5].

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses : bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance à haute température, forte conductivité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre. Les machines, les appareils de précision, les moyens de transport, les centrales électriques et autres constructions, sont en métal. Les composants électroniques contiennent également de nombreux éléments métalliques qui assurent les connexions. Or, la durabilité des objets métalliques dépend principalement de leur résistance à la corrosion et à l'usure.

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique [6].

Dans ce chapitre, on va rappeler certaines notions de base sur la corrosion des métaux, et les moyennes de protection.

I.2. Définition

La corrosion est définie comme étant l'interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle de celui-ci. La corrosion des matériaux métalliques en milieu liquide implique des réactions entre le métal (électrode) et une solution corrosive (électrolyte). Elle se manifeste par l'apparition d'un courant électrique, en dehors de toute source extérieure, induit par le déplacement d'électrons au sein de la masse métallique [7].

I.3. Processus de la corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [8].

I.3.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait donc ne pas intervenir le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement.

L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO_2 et sulfureux SO_2 , hydrogène sulfureux H_2S etc.) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO_2 . On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire [9].

I.3.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion 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 à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_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'oxydo-réduction, dont :

- la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique» ;
- la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique».

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables [10].

I.3.3. Corrosion bactérienne

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries) [10].

I.4. Corrosion électrochimique**I.4.1. Nature électrochimiques de la corrosion**

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

La phase métallique solide comprend ainsi (figure I.1) :

- des ions métalliques Mn^+ disposés suivant un empilement compact rigide : c'est le réseau cristallin ;
- des électrons de conduction e^- , libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal. Ces électrons libres se comportent comme un gaz baignant les ions immobiles du réseau cristallin. Ce sont eux qui confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux, et en premier lieu leur très grande conductibilité électrique ;

La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire un empilement compact fluide qui comprend :

- des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés ;
- des ions positifs (cations) ou négatifs (anions) ; c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique [1].

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

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

- ✓ Réaction anodique de dissolution du métal (M) ;



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



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

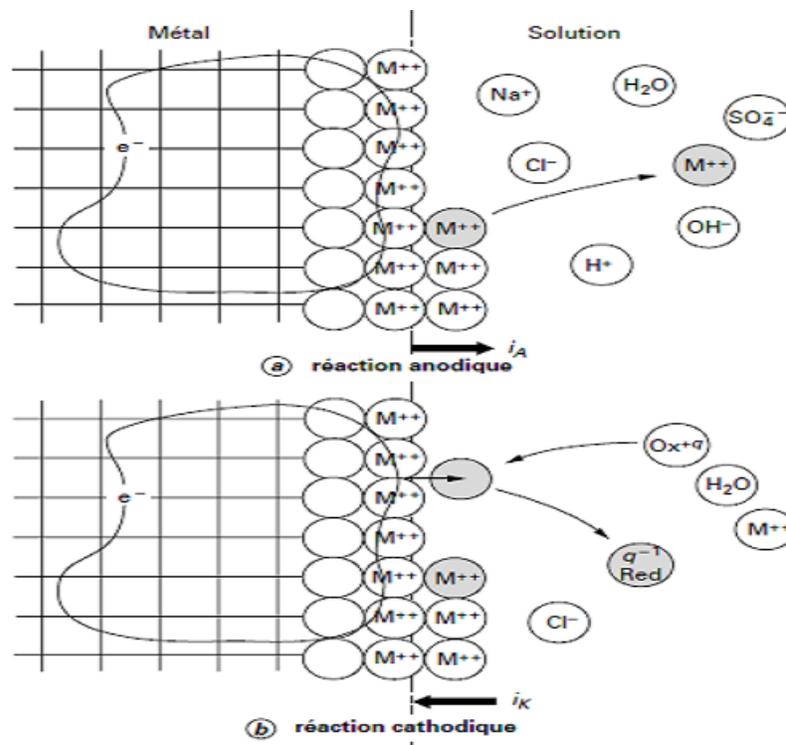


Figure I.1 : Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution [1].

La réaction de corrosion électrochimique combine simultanément une ou des réactions d'oxydation et une ou des réactions de réduction, c'est réaction de pile.

Toute pile comporte :

- Un électrolyte : milieu aqueux conducteur ionique ;
- Une anode : métal siège de la réaction d'oxydation (perte d'électrons) ;

- Une cathode : siège d'une réaction de réduction (gain d'électrons) d'une espèce présente dans l'électrolyte. Un circuit électrique extérieur : fil électrique reliant anode et cathode. Il y a une double conduction : électronique et ionique, il y a transfert d'électrons de l'anode la cathode à l'origine d'un courant électrique qui, par définition, circule en sens inverse, et il y a absence d'accumulation de charges grâce à la simulation des semi-réactions [11].

I.4.2. Thermodynamique des réactions de corrosion

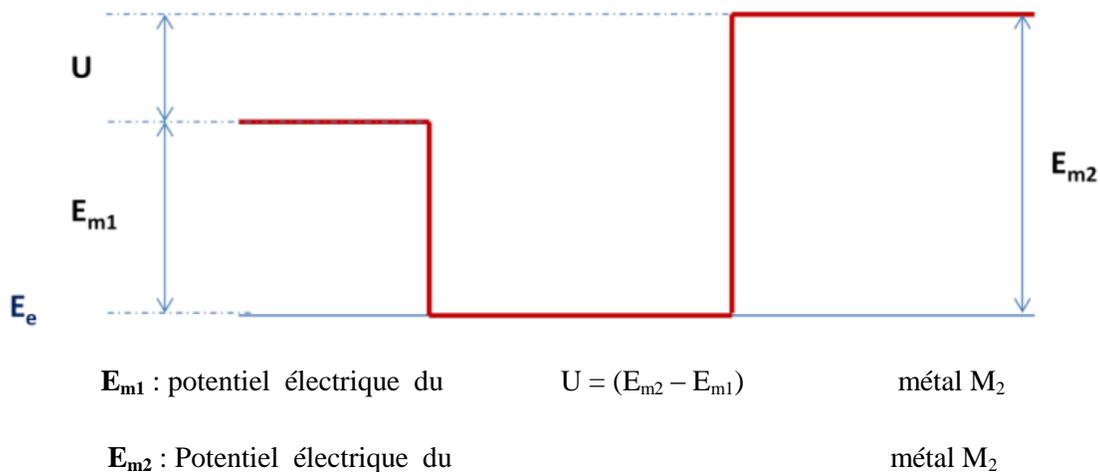
La question qui se pose est la suivante : dans quelles conditions thermodynamiques un métal donné peut-il se corroder?

La réponse à cette question nécessite l'étude des équilibres chimiques et électrochimiques pour pouvoir comprendre et qualifier les phénomènes de corrosion.

I.4.2.1. Potentiel d'équilibre d'une électrode (potentiel réversible)

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à la solution de l'un de ses sels. Appelé aussi potentiel réversible (E_{rev}), il présente la différence de potentiel (d.d.p) électrique entre le métal et la solution ($\phi_M - \phi_S$).

Le potentiel d'électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car en réalité, on ne mesure qu'une (d.d.p) entre deux électrodes formant une pile électrochimique



U représente la tension mesurée au borne la pile formé par les deux métaux. Cette mesure ne donne aucune information sur les différences de potentiel aux interfaces $M_1(S \text{ et } M_2) S$.

Le potentiel d'équilibre d'une électrode peut être calculé par l'équation de Nernst basée sur la thermodynamique électrochimique des réactions de corrosion [10].

I.4.2.2. Potentiel de corrosion (E_{corr})

Appelé encore potentiel de dissolution ou d'abondant, il correspond au potentiel que prend une électrode (métal) par rapport à une solution quelconque. Cette grandeur n'est pas caractéristique au métal mais elle dépend des conditions expérimentales, à savoir : la concentration, la température, l'état de surface, etc.

La réaction électrochimique dans ce cas n'est plus réversible, puisque la nature de l'interface MS change avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire. Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées par la figure suivante :

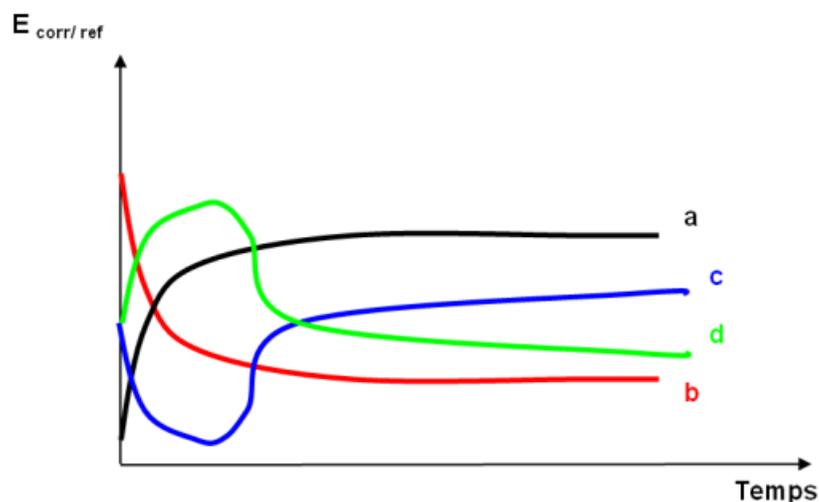


Figure I.2: Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode [10].

- a – Le potentiel de l'électrode est de plus en plus noble (cathodique) dans le temps, il y a une passivation de la surface ;
- b – Le potentiel est de plus en plus anodique (moins noble) il y a une attaque (dissolution) ;
- c – La passivation du métal intervient après une attaque continue du métal ;
- d – C'est le cas d'un film protecteur préexistant avant immersion qui disparaît.

Les métaux peuvent être aussi classés suivant leur potentiel de dissolution dans une solution. Cette classification permet de connaître la tendance d'un métal à passer en solution. Cette tendance est beaucoup plus grande que le potentiel de corrosion est moins négatif. Les métaux présentant des potentiels plus positifs sont dits « métaux nobles ».

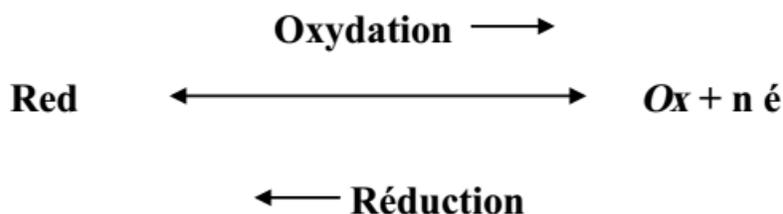
Le tableau suivant donne une classification type pour une solution de NaCl 3% à température ambiante [10].

Tableau I.1: Classification des métaux selon le potentiel de dissolution en solution NaCl 3%

Métal	Mg	Al	Fe	Sn	Zn	Ag	Cr
Potentiel initial [V/ENH]	-1.45	-0.63	-0.34	-0.25	-0.83	+0.24	-0.2
Potentiel final [V/ENH]	-1.47	-0.63	-0.50	+0.25	-0.83	+0.20	-0.23

I.4.2.3. Loi de Nernst

Les métaux se trouvent en principe à l'état d'oxydes, de sulfates et de carbonates. Une fois réduits à leur état métallique tel que le fer, ils ont tendance à revenir à leur état initial, c'est-à-dire à la forme oxydée qui est thermodynamiquement stable. C'est un phénomène chimique qui est appelé corrosion. Il se crée vite un équilibre dynamique qui correspond à la dissolution du métal (oxydation).



Cet équilibre correspond à un potentiel E représentant la différence de potentiel entre le métal Ox et l'électrolyte contenant les ions figure (I.3).

Ce potentiel est régi par la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right] \tag{I.3}$$

E₀: potentiel standard de l'électrode de travail, le métal ;

n : nombre d'électrons ;

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) ;

F : nombre de Faraday (96500 C/mol) ;

T : température absolue ;

C_{Ox} et C_{Red}: concentration des espèces Ox et Red en solution.

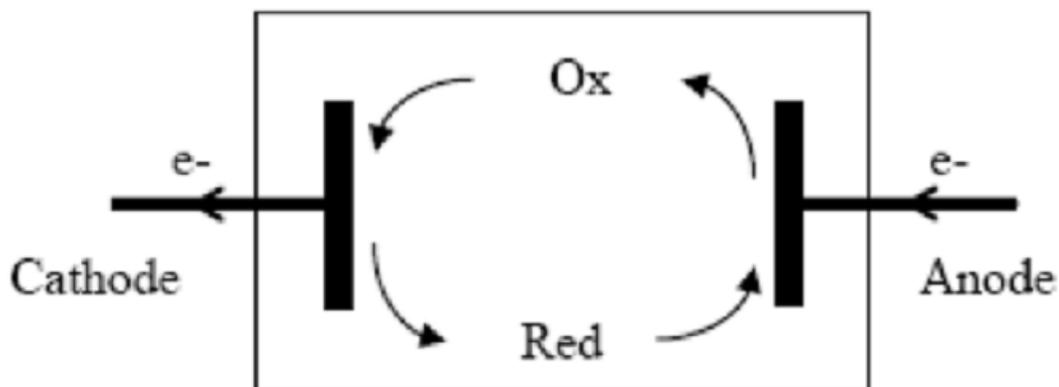


Figure (I.3) : Réaction d'oxydo-réduction et transport du courant (réaction Electrochimique) [12].

Le potentiel standard de l'électrode E^0 est mesuré par rapport à une électrode de référence dite électrode standard à l'hydrogène ou au calomel. Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsqu'il n'y a pas de courant.

I.4.2.4. Diagrammes de Pourbaix

Dans ce diagramme, les zones délimitées par des traits indiquent les couples de valeurs (E, pH) pour lesquelles une espèce est stable. Il met en évidence plusieurs domaines :

- des zones de corrosion (zone a), on est dans une zone de stabilité d'espèces solubles du fer (Fe^{2+}) ;
- des zones de passivité (zone b), on est dans une zone de stabilité d'un de ses oxydes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) ;
- des zones d'immunité (zone c), le métal ne réagit pas, on est dans une zone de stabilité du fer (Fe).

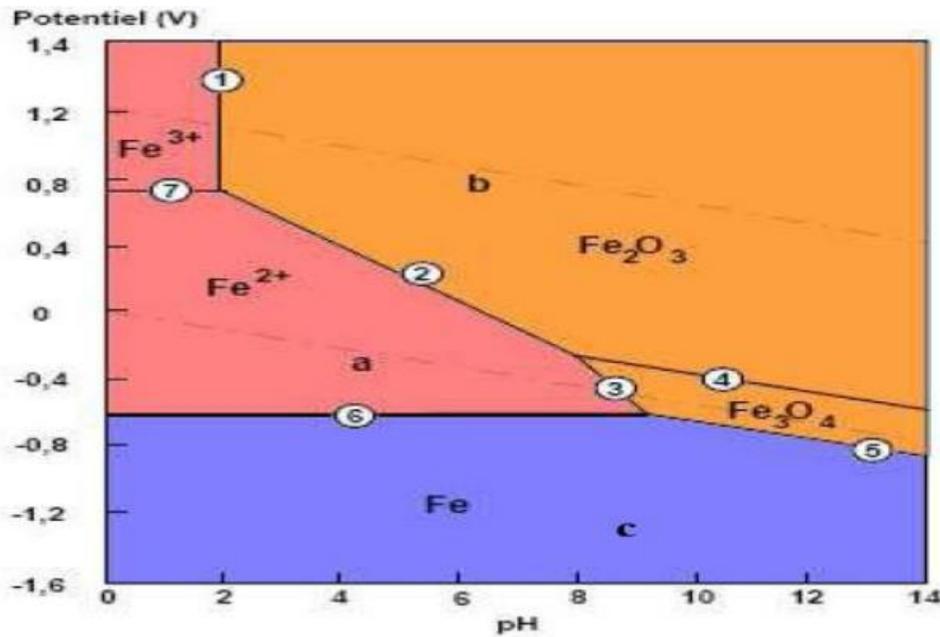


Figure I.4 : Diagramme de Pourbaix (Potentiel-pH) relatif au fer en milieu aqueux (Fe-H₂O) [3].

I.4.3. Cinétique électrochimique

I.4.3.1. Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard. Elle renvoie à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. La formule de la vitesse de corrosion est :

$$v_c = \frac{KM}{St_p} \quad (I.4)$$

Où M est la perte de masse après le temps d'exposition de l'échantillon, et K est une constante.

I.4.3.2. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réaction et de transport.

L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

I.4.3.3. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du PH de l'électrolyte; une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du PH du milieu.

I.4.3.4. Phénomène de polarisation

La détermination de l'intensité du courant de corrosion peut se faire au laboratoire par le tracé des courbes intensité- potentiel, également appelées Courbes de polarisation [8].

I.4.3.4.1. Courbes de polarisation

Le problème qui se pose est de savoir comment varie le potentiel de deux électrodes A et K constituées chacune par un métal pur différent, réunies entre elles et plongées dans un électrolyte, en fonction de l'intensité du courant qui circule dans la pile. Ce problème est très important car il correspond à un cas pratique très fréquent.

Le montage de la figure (I.4) montre comment cette étude peut être conduite.

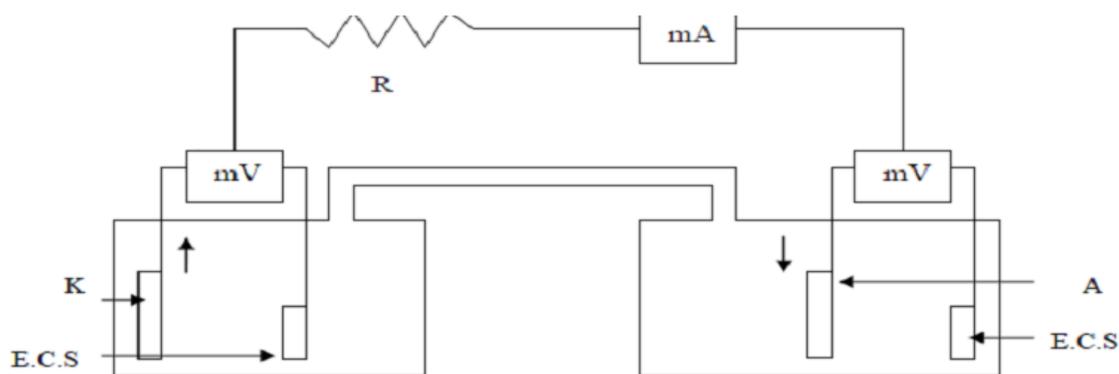


Figure I.5 : Schéma de montage du dispositif destiné à tracer Les courbes de polarisation [13].

A chaque instant, on peut mesurer le potentiel E_A et E_K des deux métaux. Le rhéostat R permet de faire varier l'intensité du courant débité par la pile. A l'instant initial, si le circuit est ouvert, le potentiel des deux électrodes est E_{A0} pour l'anode, E_{K0} pour la cathode. Si un courant d'intensité i circule dans la pile, on constate que le potentiel de la cathode devient plus négatif, E_{K1} et celui de

l'anode plus positif, $E_{A1} - E_{K1} - E_{K0}$, est appelé surtension cathodique η_K et $E_{A0} - E_{A1}$, surtension anodique η_A . En faisant varier la valeur de l'intensité du courant de corrosion, on pourra tracer les courbes de polarisation cathodique $E_K = f(i)$ et anodique $E_A = f(i)$.

I.4.3.4.2. Différents types de courbes de polarisation

La figure I.6; indique les principaux cas que peuvent présenter les diagrammes de polarisation :

- a) L'anode est impolarisable, on dit que la pile fonctionne sous contrôle cathodique ;
- b) La cathode est impolarisable, on dit que la pile fonctionne sous contrôle anodique ;
- c) Les deux électrodes sont polarisables, on dit que la pile fonctionne sous contrôle mixte ;
- d) L'une des électrodes peut se passiver, elle se recouvre donc d'un film qui introduit une résistance au passage du courant, la pile fonctionne sous contrôle ohmique, l'intensité du courant de corrosion ici est faible ;

Dans la pratique, les courbes de polarisation les plus fréquentes sont celles qui correspondent à un contrôle cathodique. On peut représenter les courbes de polarisation cathodique et anodique par les relations :

$$E_K = E_{K0} - (iSK) \tag{I.5}$$

$$E_A = E_{A0} + (iSA) \tag{I.6}$$

Où i représente l'intensité débitée par la pile et SK et SA , respectivement la surface des cathodes et des anodes. Ainsi pour deux électrodes données, les courbes de polarisation auront une pente différente si la surface relative des cathodes et des anodes varie. Différentes applications de ces relations seront indiquées plus loin [13].

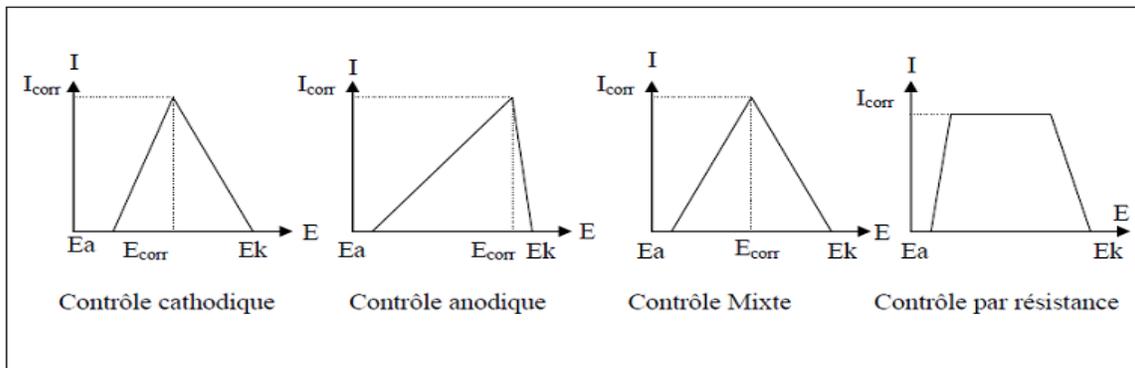


Figure I.6 : Principaux types de courbes de polarisation [13].

I.5. Morphologies de la corrosion

La corrosion uniforme (Uniform corrosion), est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

La corrosion galvanique (Galvanique corrosion), appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

La corrosion caverneuse (crevice corrosion), est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

La corrosion par piqûres (putting corrosion), est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

La corrosion inter granulaire (inter granulaire corrosion), est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

La corrosion sélective (sélective le Acheng), est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

La corrosion érosion (érosion corrosion), est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

La corrosion sous contrainte (stress corrosion cracking), est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [14].

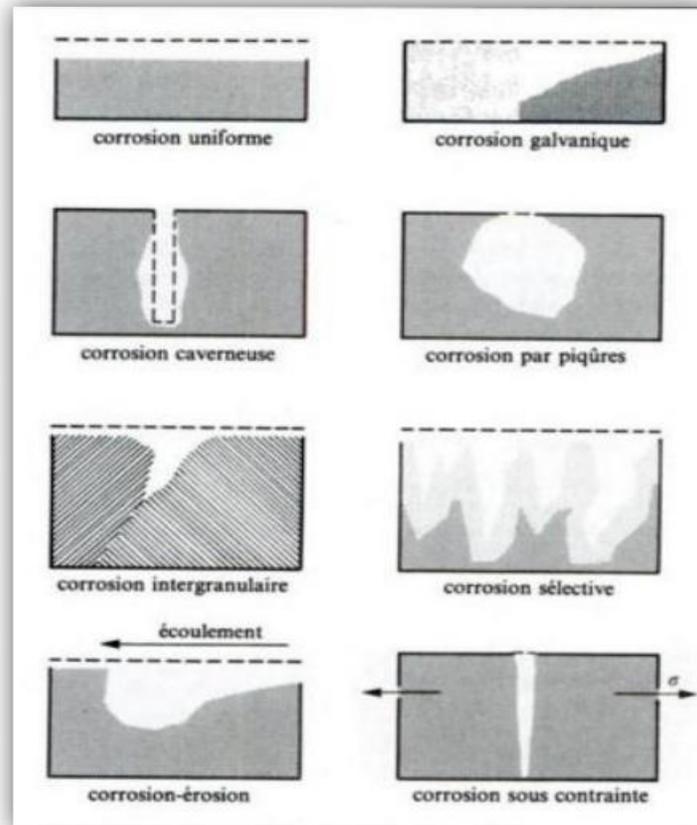


Figure I.7 : Schémas des différentes morphologies de corrosion [14].

I.6. Essais de corrosion

Comme tout autre essai, les essais de corrosion sont d'une importance vitale aux yeux des spécialistes dans le domaine. D'une façon générale, Ils permettent d'évaluer différents métaux alliages vis à vis de la corrosion pour différents milieux considérés. Il existe plusieurs types d'essais de corrosion allant d'une observation visuelle simple à l'utilisation de la microscopie électronique mais une chose importante à retenir c'est qu'il n'existe pas un essai unique pour évaluer un alliage ou un milieu donné. Le plus souvent, on doit recourir au moins à deux essais différents [8].

I.6.1. Méthode de la masse perdue

Cette technique basée sur les tests d'immersion dans la solution de mer (3.5% NaCl), qui sont utilisés dans le but de récolter des données sur la corrosion uniforme des métaux utilisés dans l'industrie sous les mêmes conditions. Il existe de plusieurs types de tests le plus simple d'entre ils est l'immersion constante et prolongée l'échantillon dans un milieu corrosif. Les dégâts occasionnés lors de la corrosion peuvent être dus à la concentration, température et la durée d'immersion ainsi qu'à d'autres facteurs tels que la température et le PH de l'environnement agressif.

Cette méthode nous donne le pouvoir d'évaluer les performances des revêtements utilisés pour la protection des structures métalliques émergés en milieu agressif. La perte de masse des échantillons permet de calculer le taux de corrosion uniforme équivalente, en utilisant une formule analytique simple [12].

$$T = 365 \cdot \Delta m / S \cdot t \quad (I.7)$$

T : Taux de corrosion d'un échantillon en (g/cm².an) ;

S : Surface soumise au test en (cm²) ;

t : Temps d'immersion en (jours) ;

Δm : différence de masse en (g) : $\Delta m = m_i - m_f$

(i : avant le test, f : après le test).

I.6.2. Méthodes électrochimiques**I.6.2.1. Méthode stationnaire : Méthode potentiodynamique**

La méthode la plus utilisée pour le phénomène de corrosion électrochimique est la méthode du potentiel constant (stable) ou méthode potentiodynamique.

La polarisation anodique dans les tests potentiodynamiques est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux et peut être considérée comme des tests accélérés de corrosion lorsqu'un courant est appliqué, le débit des réactions anodiques et cathodiques change de façon à amener la différence de potentiel à la même la valeur que celle du courant appliqué, le potentiel varie du potentiel naturel fixe, cette différence de potentiel favorise les réactions d'oxyde-réduction [15].

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ($\Delta E \sim 10$ mV) au voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant (ΔI) correspondant traversant le circuit extérieur. La pente de la droite $\Delta I = f(\Delta E)$ obtenue permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary, qui découle elle-même de l'équation de Butler Vollmer, selon la relation [12] :

$$R_p = \left\{ \frac{\Delta E}{\Delta I} \right\}_{E_{Corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{I_{corr}} \quad (I.8)$$

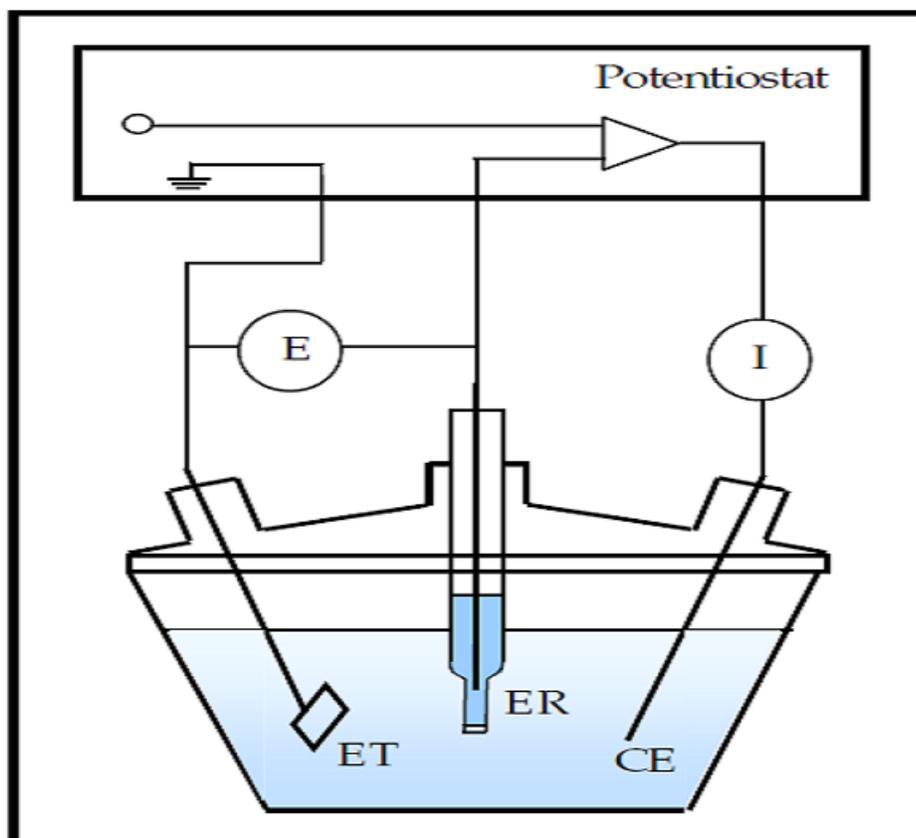


Figure I.8 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ;
ER : électrode de référence et CE : contre électrode [12].

I.6.2.2. Méthode transitoire (ou non-stationnaire) : impédances électrochimiques

Lorsqu'on impose à une électrode, en équilibre, une tension sinusoïdale de fréquence (ω), la réponse enregistrée est un courant sinusoïdal déphasé d'un angle (θ) par rapport à la tension. L'électrode résiste au passage du courant sinusoïdal par une impédance complexe qui est en partie ohmique et en partie capacitive.

L'impédance Z de l'interface électrode / solution dépend de l'intensité du courant d'échange, de la capacitance de la double couche électrique et de la fréquence (ω) de la tension électrique sinusoïdale.

L'impédance est une grandeur définie pour un système linéaire, c'est une fonction de transfert. Cette quantité est utilisée en l'extrapolant aux systèmes non-linéaires tels que les interfaces électrochimiques.

L'impédance Z représente le rapport entre le potentiel et le courant, comme défini par la loi d'ohm :

$$Z(\omega) = E(\omega) / I(\omega) \quad (\text{I.9})$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (rad.s⁻¹) et f , la fréquence en Hertz (Hz).

Lorsque la fréquence tend vers zéro ($f = 0$), la valeur de l'impédance Z tend vers une résistance pure : $Z = R$.

Lorsqu'un signal sinusoïdal (courant ou tension) est appliqué, la réponse à ce signal (tension ou courant) est obtenue avec un angle de déphasage (θ):

$$E = E_0 \cdot \sin \omega t \quad (\text{I.10})$$

E_0 : est l'amplitude du signal ;

ω : est la fréquence angulaire ou pulsation ;

t : est le temps en seconde ;

La réponse à ce signal est donc :

$$I = I_0 \sin (\omega t + \theta) \quad (\text{I.11})$$

θ : est l'angle de déphasage entre la tension et le courant ;

I_0 : est l'amplitude du signal résultant.

L'impédance est une quantité caractérisée par le module $|Z|$ et un angle θ :

$$Z = Z' - j Z'' \quad (\text{I.12})$$

Tel que : $j^2 = -1$

Où :

$$Z' = R_e(Z) = |Z| \cdot \cos \theta$$

$$Z'' = I_m(Z) = |Z| \cdot \sin \theta$$

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est résistive. Elle est capacitive (réactive) en présence d'un condensateur [16].

Ainsi que, $Z(w)$ est peut être représenté dans le plan complexe par sa partie réelle et sa partie imaginaire dans le diagramme de Nyquist (Figure I.9).

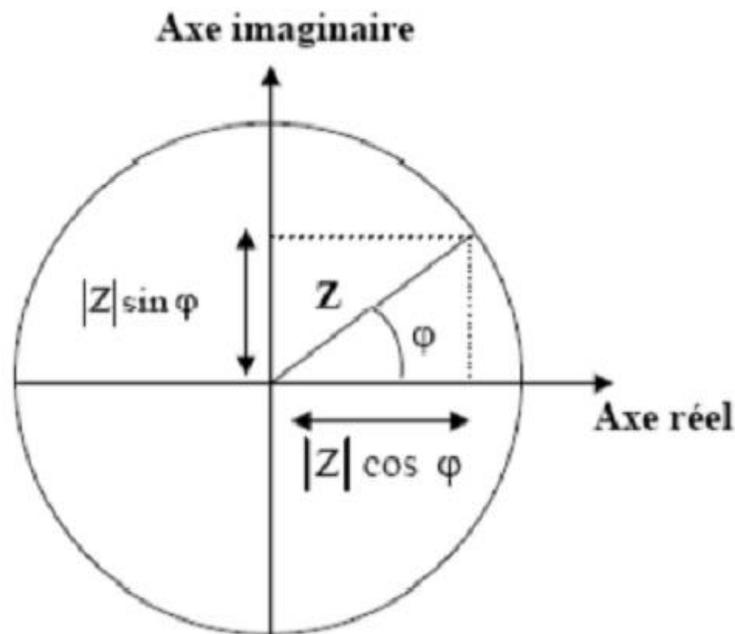


Figure I.9 : Représentation de l'impédance dans le plan complexe
(Diagramme de Nyquist) [12].

I.7. Moyens des Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même: enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode [17].

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par:

- Protection par revêtements ;
- Protection électrochimique ;
- Protection par inhibiteurs de corrosion [18].

Les moyens utilisés sont nombreux. La figure I.10 indique quels sont ces moyens :

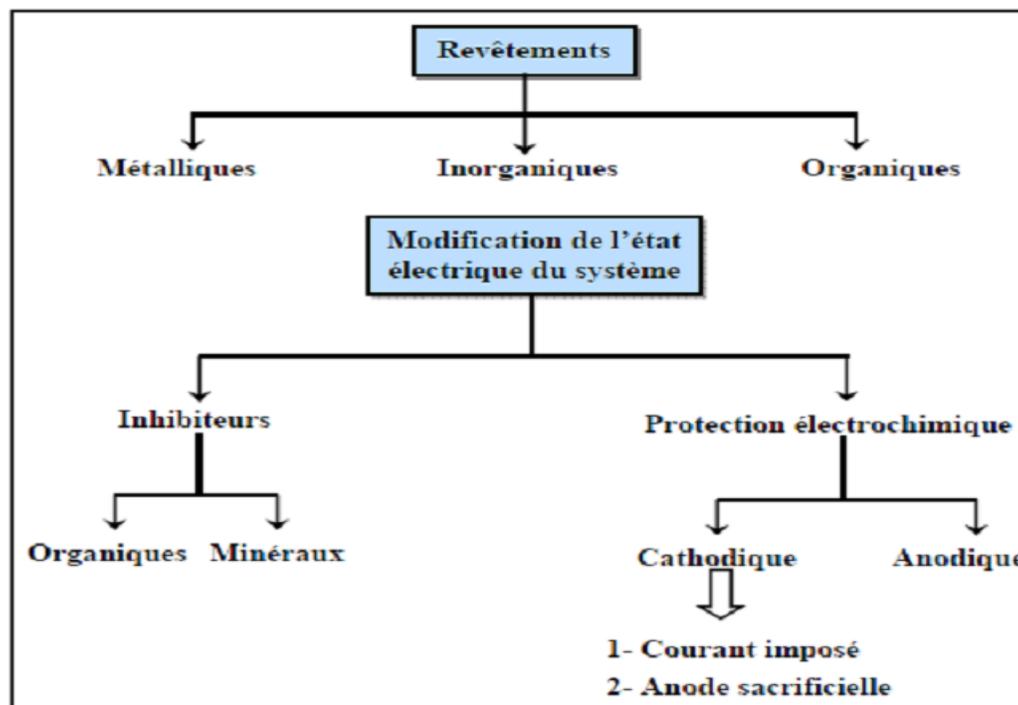


Figure I.10 : Les moyens de protection contre la corrosion [18].

1.7.1. Protection par revêtements

I.7.1.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome [19].

A. Mécanisme de protection par revêtements métalliques

Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques:

- ✓ revêtements nobles ou cathodiques ;
- ✓ revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels.

A.1. Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut (figure I.11).

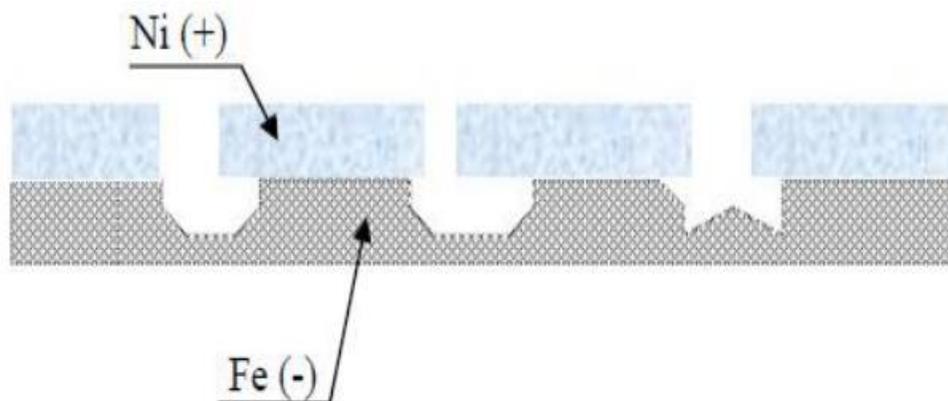


Figure I.11 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [19].

A.2. Revêtements anodiques ou sacrificiels

Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement (figure I.12) [19].

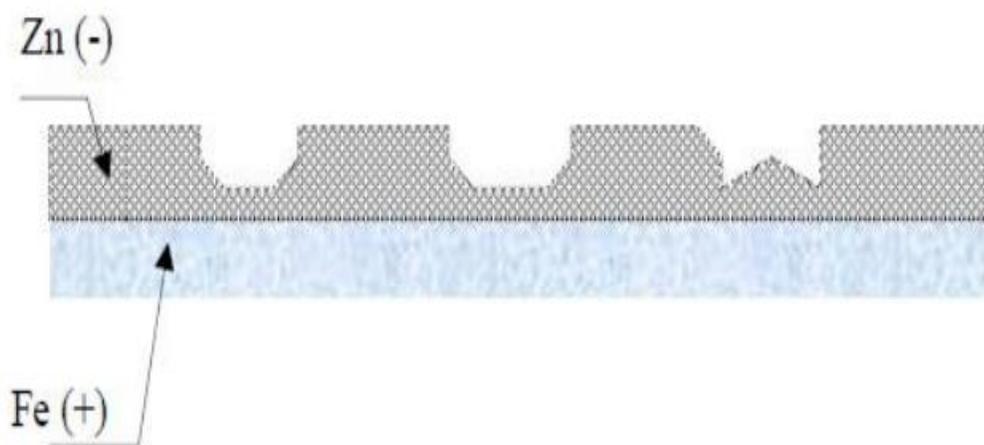


Figure I.12 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [19].

B. Techniques de revêtement métallique

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Les méthodes les plus couramment employées sont :

B.1. Dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce

à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution.

C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à $1 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches [12].

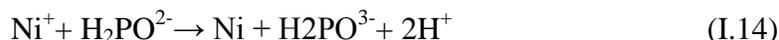
B.2. Dépôts chimiques (auto catalytique)

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 [19] :

- ✓ la réaction avec la surface du matériau à recouvrir (déposition du Cu sur le substrat):



- ✓ la réaction avec un autre corps (réduction des ions Ni^{2+} avec l'ion hypophosphite):



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.

B.3. Dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique PVD (Physical Vapour Deposit), soit par voie chimique CVD (Chemical Vapour Deposit). Parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un

bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente (3 à 30 nm.min⁻¹) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement [20].

B.4. Dépôts par immersion

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tel que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'inter diffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence [20].

B.5. Dépôts 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 utiliser pour projeter de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le cuivre et même des alliages comme l'acier inoxydables [19].

I.7.1.2. Revêtements inorganique

Parmi les revêtements inorganiques; on distingue deux types:

- ✓ les couches de conversion ;
- ✓ les couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches étrangères au substrat sont, en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, tels les procédés PVD et CVD ou l'émaillage. La composition des couches est alors indépendante de celle de substrat [11].

I.7.1.3. Revêtements organique

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imper muable entre le substrat métalliques et le milieu.

On classe les revêtements organiques pour la protection des métaux contre la corrosion en trois familles:

- ✓ les revêtements en bitume ;
- ✓ les revêtements polymériques ;
- ✓ les peintures et vernis [11].

I.7.2. Protection par modification de l'état électrique du système**I.7.2.1. Protection par inhibiteurs de corrosion**

Elle est réalisée par l'addition d'un composé chimique appelé l'inhibiteur de corrosion, soit comme protection permanente ou temporaire (stockage, nettoyage ou décapage). Un inhibiteur est un produit chimique ajouté à faible concentration dans l'électrolyte (le milieu corrosif), ralentit ou éliminer le processus de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique d'un métal placé dans ce milieu.

A. Classement des inhibiteurs

Les inhibiteurs sont classés selon leur réaction partielle en [21]:

- ✓ inhibiteurs anodiques ;
- ✓ inhibiteurs cathodiques ;
- ✓ inhibiteurs mixtes.

A.1. Inhibiteurs anodiques ou passivant

Les inhibiteurs sont des composés chimiques qui, par réaction avec les ions du métal subissant la corrosion ou bien par réaction avec ces ions et d 'autre ions contenus dans l'eau(Ca^{+2} en particulier), sont capable de former un dépôt passif protecteur sur les surfaces d'anode des systèmes de corrosion (inhibiteurs passivant). Leur utilisation nécessite de l'oxygène. Ils comportent des agents tels que : les chromates les nitrites, ou d'autres sels Comme: les hydroxydes, les silicates, les borates, les phosphates, les carbonates et les benzoates [21].

A.2. Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques sont des isolants électriques peu conducteurs qui s'opposent au passage des électrons et donc à la poursuite de la corrosion. Ils forment un film protecteur sur les surfaces cathodiques par la création d'un composé insoluble dans la zone de PH élevé bloquant ainsi la réaction électrochimique liée à la présence d'oxygène. Il faut, cependant remarquer que ce type d'inhibiteur ne stoppe jamais totalement la corrosion, les inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces et non dangereux que les inhibiteurs anodiques [21].

A.3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques où ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [21].

B. Domaine d'application

Souvent, on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs en milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieu neutre servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement. Les inhibiteurs pour une phase gazeuse sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage, (instruments de précision, composants électroniques, machines,...) [21].

I.8. Lutte contre la corrosion**I.8.1. la protection par revêtement métallique ou organique**

Il s'agit de la protection passive. En effet elle est constituée par le revêtement extérieur dont le rôle est de créer un effet de barrière électrique entre le métal des canalisations et le milieu environnant. Ce revêtement ne constitue cependant pas une protection absolue et définitive en raison des imperfections ou blessures susceptibles de se produire lors de la pose ou au cours de la vie de l'ouvrage. C'est pourquoi on maîtrise ces risques potentiels par l'installation d'une protection active complémentaire.

Avant d'effectuer toute procédure de revêtement il est important d'effectuer une préparation de surface du métal à protéger de façon à ce que le revêtement soit adhérent. Dans le domaine du transport des hydrocarbures par canalisation, en général les tronçons de conduite utilisés sont recouverts de corps gras destinés à éviter toute forme de corrosion durant leurs stockages.

Le décapage est donc un moyen permettant de débarrasser le métal de cette couche. Ainsi on peut réaliser un décapage par voie mécanique (on utilise les procédés suivant : Le sablage et le brossage) ou chimique (on utilise lors de cette opération des inhibiteurs de décapage (certains aldéhydes et alcools) qui empêche par adsorption la pénétration de l'hydrogène dans le métal

I.8.1.1. Protection Par Revêtement Métallique

Dans l'industrie du transport des hydrocarbures par canalisation ce type de protection passive n'est pas très souvent utilisé. On distingue deux types de revêtement métallique qui sont le revêtement métallique anodique et le revêtement métallique cathodique, suivant la place relative qu'occupe dans la classification électrochimique le métal qui constitue le revêtement et le métal à protéger.

Ainsi dans le cas de l'acier (fer) les revêtements à base de zinc, d'aluminium sont des revêtements métalliques anodiques et ceux à base de plomb, de cuivre, d'étain, de nickel, d'or constituent des revêtements métalliques cathodiques. Pour la réalisation de cette protection il existe plusieurs procédés dont :

- Immersion dans un bain fondu : le métal à protéger est immergé dans un bain chaud du métal protecteur ;
- Métallisation au pistolet : le métal fondu est projeté en gouttelette sur la structure à protéger.

Avant de passer à la partie suivante, il est important de noter que la protection métallique cathodique doit être effectuée avec beaucoup de précision, et prudence, car il suffit une seule faille pour que le métal qui était censé être protégé se dégrade au profit du métal Protecteur.

I.8.1.2. Protection Par Revêtement Organique (non métallique)

C'est le mode de protection passive appliqué sur les canalisations de transport de produits pétrolier et gazier. Il est important de savoir que l'efficacité de ce type de revêtement repose sur l'absence de défaut, mais en pratique cela quasi impossible. L'on exige d'un revêtement les caractéristiques suivantes:

- Une résistance d'isolement élevée pour présenter sous l'épaisseur d'application une résistance électrique convenable ;
- Une excellente adhérence avec le métal, pour éviter toute propagation d'un défaut de continuité accidentel ;
- Une étanchéité, continuité et homogénéité satisfaisante, pour ne pas être envahir par le milieu environnant ;
- Présenter une résistance assez élevée aux agents biologiques et aux produits transportés.

I.8.2. La protection cathodique**I.8.2.1. Principe**

La protection cathodique se définit comme une méthode de protection où les surface anodiques sont rendues cathodiques et le métal est rendu dans sa zone d'immunité (diagramme de pour/baix). Dans cette zone, à un potentiel fixé, le métal ne peut se corroder d'une façon thermodynamique. Il s'agit alors de fournir des électrons au métal pour qu'il cesse de s'ioniser dans ce milieu et qu'il atteigne le potentiel défini.

Le potentiel de l'acier dans les sols ou dans l'eau est de l'ordre de -400 (mV) par rapport à l'électrode d'hydrogène pour des PH neutres. Le principe de la protection cathodique trouve son application dans la pile élémentaire ou l'une des électrodes (anode) est toujours corrodée alors que l'autre ne l'est pas [19].

On peut protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel E_{prot} qui définit par l'équation suivante:

$$E_{\text{prot}} = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln 10^{-6} (\text{mol/l}) \quad (\text{I.15})$$

Deux méthodes de protection sont couramment employées en pratique.

I.8.2.2. La protection par anode sacrificielle

La protection cathodique par anode sacrificielle est une application du phénomène de corrosion galvanique, C'est-à dire le métal à protéger est couplé à un métal moins noble. Le potentiel de corrosion de l'ensemble doit être inférieur au potentiel de dissolution du métal à protéger; ce dernier devient alors cathodique par rapport à l'anode, qui se corrode.

On utilise cette méthode pour protéger les structures et les équipements en acier. Les anodes sacrificielles sont faites en zinc, en magnésium ou aluminium, métaux nettement moins nobles que l'acier.

I.8.2.3. protection cathodique par courant extérieur imposé

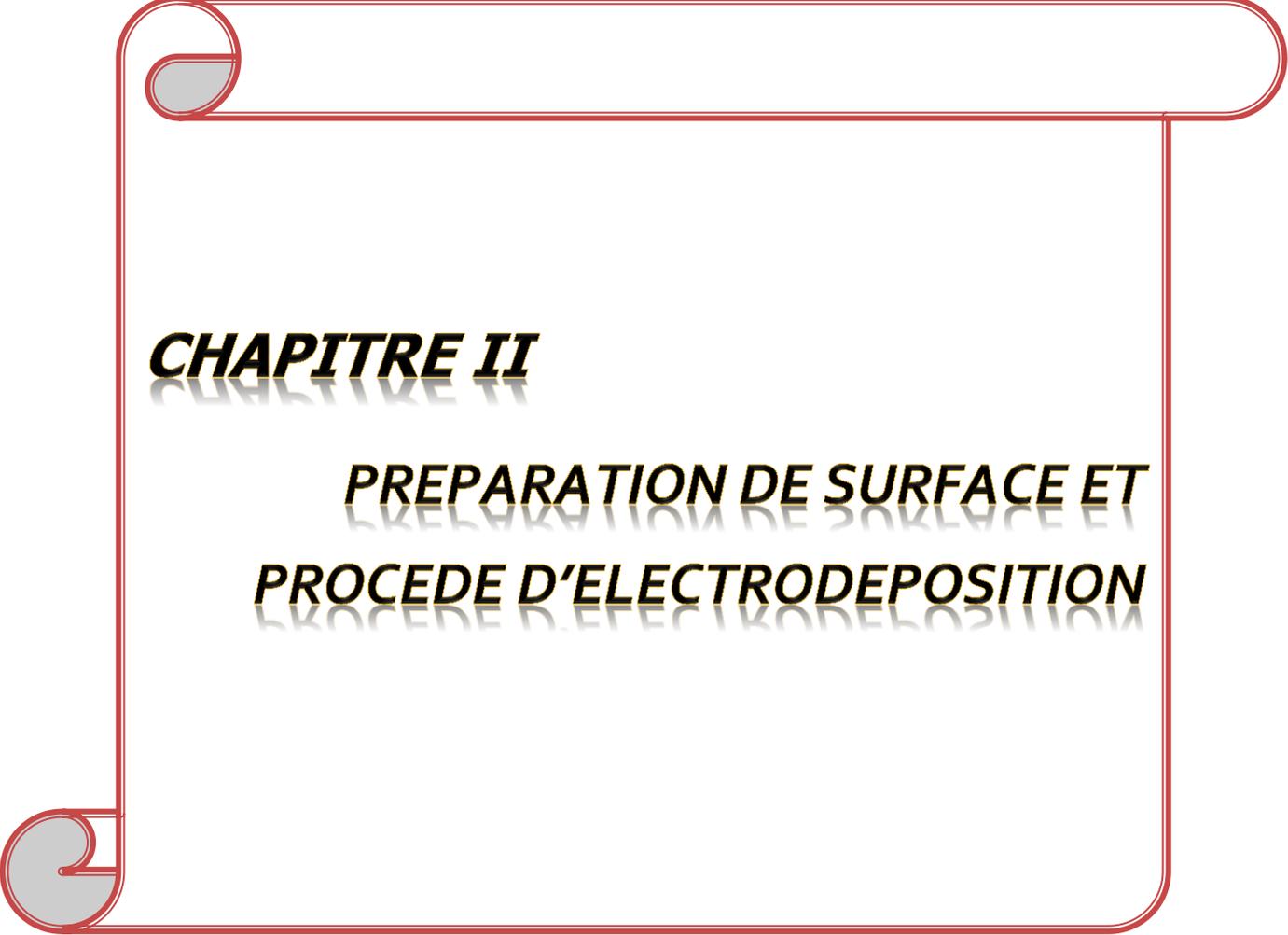
La protection cathodique par courant imposé (ou de soutirage) repose sur le même principe que montre la figure, mais l'anode est général inerte et le potentiel de corrosion de la structure à protéger est abaissé par l'action d'une source extérieure de courant (générateur de courant continu).

Selon les milieux, la densité de courant à imposer aux structures peut varier (entre 5 et 0,075 A/m²). Ainsi, la protection cathodique de réservoirs en acier doux contenant de l'acide sulfurique chaud nécessiterait une densité de courant de l'ordre de 400 A/m².

I.9. Conclusion

La corrosion est un phénomène complexe, parfois difficile à expliquer. Il y a plusieurs formes de corrosion possible pour un métal ou un alliage.

Pour lutter efficacement contre ce phénomène, il existe diverses méthodes de protection, parmi d'autre, la protection par revêtement métallique « Dépôts électrolytiques » dont fait l'objet de notre mémoire.



CHAPITRE II

***PREPARATION DE SURFACE ET
PROCEDE D'ELECTRODEPOSITION***

II.1. Introduction

Généralement, il est nécessaire avant de traiter ou d'observer une « surface » de préparer celle-ci. la nature de la préparation dépend de l'objet à atteindre.

Il faut cependant distinguer deux cas: le premier cas est la préparation de la surface dans le but de l'obtenir le plus « propre » possible afin d'analyser ses propriétés intrinsèques (cristallographie de surface ,état électronique de surface....). Il est alors nécessaire d'éliminer toutes les impuretés et polluants qui pourront fausser les mesures ultérieures.

Le second cas consiste à préparer la surface dans le but de la recouvrir ultérieurement l'idéal d'une bonne préparation est alors de permettre un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir est le revêtement exécuter.

Dans cette partie en présentera les étapes de préparation du surface (dégraissage ; décapage ; polissage ;...). Étapes nécessaires avant tout dépôt. Puis en passera à l'élaboration des dépôts composites Ni/MoS₂.

II.2. Préparation de surface

II.2.1. Définition

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données.

L'activité de traitement de surface se caractérise par une modification superficielle de l'état de surface des pièces à traiter. Cette modification peut être obtenue par moyens chimiques. Mais ces procédés génèrent aussi une pollution aqueuse importante chargée en métaux. Les buts du traitement de surface sont multiples [6]:

- ✓ Protection contre la corrosion ;
- ✓ Décoration (coloration, dépôt brillant, etc.) ;
- ✓ Techniques (phosphatation) ;
- ✓ Mécaniques (chromage dur, nickelage chimique).

II.2.2. Polissage

II.2.2.1. Le polissage mécanique

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface, soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives [22] :

- diminuer la rugosité ;
- diminuer la topologie de surface en éliminant les défauts superficiels mis en évidence par l'opération de décapage tels ;
- les microfissures ;
- les porosités. ;
- les inclusions.

II.2.2.2. Le polissage électrochimique

Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation [23].

II.2.2.3. Le polissage chimique

Le polissage chimique correspond à une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir (par exemple pour l'acier peu allié : solution aqueuse d'acide oxalique et d'eau oxygénée) [23].

II.2.3. Nettoyage des surfaces

Le nettoyage est une étape d'une gamme de transformations conférant à la surface traitée un état nécessaire et suffisant pour garantir la qualité du stade suivant et par là même du produit fini.

II.2.3.1. Dégraissage

A. Dégraissage chimique

Il est très souvent utilisé, mais pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur.

Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories d'une part, le dégraissant à base de solvants organiques (trichloréthylène, perchloréthylène) [24].

B. Dégraissage électrolytique

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

Cette technique donne de très bons résultats, cependant certains effets secondaires sont parfois néfastes (formation d'oxydes à l'anode, attaque du métal par la solution basique à la cathode, fragilisation du substrat par hydrogène, ré déposition d'impuretés à partir de bain pollué).

B.1. Paramètres de dégraissage électrolytique

B.1.1. Agitation :

Les forces mécaniques sont très importantes dans le dégraissage où elles interviennent à tous les stades pour mettre le métal continuellement en contact avec de la solution fraîche, arracher les salissures.

B.1.2. Temps de traitement :

Dans la pratique, celui-ci est souvent imposé par la cadence de l'installation déjà existences. Il est de quelques secondes à quelques minutes en aspersion et de quelques dizaines de minutes en immersion.

B.1.3. Concentration du dégraissant :

Elle dépend essentiellement du type de traitement est de l'ordre de 5 à 10 g/l pour l'aspersion, il faut monter de 20 à 100g/l pour l'immersion, de manière à compenser le manque d'effet mécanique.

B.1.4. Températures de traitement :

Une température élevée est encore actuellement un atout appréciable de la détergence; si l'abaissement de tension inter faciale qu'elle procure est négligeable devant le pouvoir des tensions actives, elle accélère les réactions de saponification et surtout elle ramollit les huiles épaisses et visqueuses ainsi que les cires et les graisses qui, sans cet effet, seraient très difficiles à retirer de la surface [25].

II.2.3.2. Décapage

A. Décapage mécanique

Le décapage mécanique peut être réalisé de diverses façons : grattage, grenaille, microbillage, brossage, sablage,.... Ces opérations peuvent s'opérer à sec comme la grenaille ou par voie humide comme le sablage humide.

L'abrasif utilisé lors du grenailage peut être des plus divers : grenailles métalliques, abrasif minéraux naturels (sable, silex) [24].

B. Décapage ionique

Fonctionne sur le stripping mécanique du plomb et ainsi de suite par des ions de gaz rares qui s'assemblent sous la forme d'un faisceau qui balaie la surface pour la nettoyer.

C. Décapage chimique

Le but de cette opération, comme la précédente, est d'éliminer les produits de surface indésirables (en particulier les oxydes). Dans le cas des aciers ordinaires, acier inoxydables, cuivre et alliage cuivreux, nickel, titane et leurs alliages. On utilise généralement une solution aqueuse acide (mélange d'acide sulfurique, chlorhydrique ...) pour enlever les couches organiques, les huiles ou les anciennes couches de peinture, il n'est guère possible d'utiliser des solutions acides, il est

préférable d'utiliser alors, soit des solutions aqueuses alcalines, soit des solvants organiques. Parfois, le décapage chimique est effectué par voie électrolytique.

L'électrolyte est soit une solution acide (sulfurique et / ou nitrique), soit une solution neutre (sulfate de sodium par exemple), la pièce à décaper constitue alors l'anode de la cellule d'électrolyse. Les pointes en relief sont dissoutes préférentiellement. Il est nécessaire de faire suivre ce décapage chimique d'un excellent rinçage afin d'éliminer toutes traces de produit corrosif [6].

II.2.4. Lavage, rinçage, égouttage, séchage

Les opérations de lavage et de rinçage permettent d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elles sont particulièrement nécessaires dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, ces derniers comportant généralement plusieurs états censives d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le lavage et le rinçage devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain, les quantités de sels ou molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et ainsi à la qualité du traitement [26].

II.3. Procédé d'électrodéposition

II.3.1. Définition

C'est une réaction électrochimique résulte d'un déplacement d'équilibre entre une électrode et l'électrolyte dans lequel elle se trouve immergée. L'immersion peut être totale ou bien ne concerner qu'une partie du matériau (ruissellement ou contact avec des gouttes par exemple) [27].

II.3.2. Principe d'électrodéposition

Les dépôts électrolytiques sont relativement simples à analyser : la pièce à revêtir est placée en position cathodique au contact d'une solution électrolytique contenant des ions M^{n+} du métal à déposer ou sous d'autres formes (Figure II.1), en particulier de complexes cyanurés. Ceux-ci subissent à la surface de la pièce, une réaction de réduction : $M^{n+} + ne^{-} \leftrightarrow M$ (II.1)

Le plus souvent, la consommation en ions M^{n+} est compensée par une dissolution symétrique des anodes en métal M. Pour quelques dépôts, en particulier ceux de Chrome, de Nickel et de Zinc, le métal M est introduit sous forme de sels qui se décomposent au contact de l'anode [28].

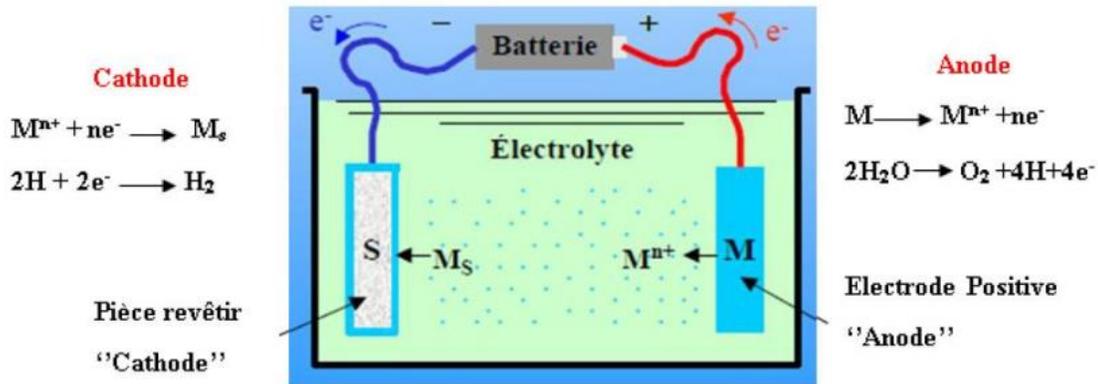


Figure II.1: Principe d'électrodéposition [29].

La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (II.2)$$

Où

E_0 : le potentiel standard du couple ox/red (V) ;

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K) ;

n : le nombre d'électrons mis en jeu ;

F : la constante de Faraday ($96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$) ;

a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma * \text{concentration} [\text{mol. l}^{-1}]$, où γ n'est que très rarement égal à un.

On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_I différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq}$$

Chapitre II Préparation de surface et procédé d'électrodéposition

Où E_1 : le potentiel appliqué (V),

i : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (A).

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode (η_{exp}) qui diffère de η par terme IR_S qui représente le terme de chute ohmique (La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail- référence) selon l'équation :

$$\eta_{\text{exp}} = \eta + IR_S \quad (\text{II.3})$$

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n , la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot \frac{t}{n \cdot f} \quad (\text{II.4})$$

Où : I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ; F est le faraday.

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t , la vitesse aura la forme :

$$v = \varepsilon / t \quad (\text{II.5})$$

La masse m peut être en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Ou } m = M \cdot I \cdot t / nF = M \cdot i \cdot S \cdot t \quad (\text{II.7})$$

$$\text{De (II.6) et (II.7), on déduit } v = \varepsilon / t = M \cdot i / n \cdot f \cdot \rho \quad (\text{II.8})$$

Où : i est la densité du courant [30].

II.3.3. Mécanisme d'électrodéposition

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation (II.1) dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électro cristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

II.3.3.1. Le transfert de charge

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation simplifiée :



M^{n+} : l'ion métallique,

n : la charge de l'ion métallique,

e^{-} : l'électron.

À laquelle est associé le potentiel d'équilibre EM du couple redox M^{n+}/M , appelé potentiel de Nernst, et dont l'expression est :

$$E_M = E_{M^{n+}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log_{10} [M^{n+}] \quad (\text{II.9})$$

avec : $E_{M^{n+}}^0$, le potentiel standard ($P=1$ atm, $T= 300$ K, $[M^{n+}] = 1$ M) du couple M^{n+}/M , et $2,3RT/F \approx 0,06$ V à $T= 300$ K ($F=96500$ Coulomb, $R=$ Constante des gaz parfaits) [31].

II.3.3.2. Le transport de matière

Outre la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion. Le plus souvent, l'un des trois modes l'emporte sur les autres, ce qui permet de simplifier son étude [31].

II.3.4. Avantages d'électrodéposition

La technique de dépôt par voie électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques de dépôt :

- La voie électrolytique est de plus en plus, à cause de sa grande souplesse ainsi elle est moins coûteuse, moins destructive et présente l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain,... de plus elle permet de travailler à des températures ordinaires [32] ;
- Pour la réalisation de certaines nano-structures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés ;
- Elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile ;
- Elle peut aussi permettre de préparer des multicouches de bonne qualité structurale [33].

II.3.5. Nickelage électrolytique

Bains de nickelage

On distingue quatre bains principaux dont la formulation comporte un sel métallique spécifique majoritaire :

A-Bains au sulfate (bain de Watts)

La source du nickel est essentiellement le sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dont la solubilité dans l'eau est élevée (570 g/L à 50 °C). Sa concentration dans les bains est comprise entre 150 et 400 g/l. L'augmentation de la concentration en sel métallique permet d'accroître la densité du courant limite de ce fait la déposition sera plus rapide.

En présence de sulfates, les anodes en nickel tendent à se passiver en formant un oxyde de nickel celui-ci a tendance à gêner la dissolution du nickel : il est donc nécessaire d'ajouter au bain des ions chlorures qui favorisent l'attaque anodique. Pour éviter cette situation, on ajoute notamment du chlorure de nickel NiCl_2 et/ou du chlorure d'ammonium NH_4Cl et/ou du chlorure de sodium NaCl . Cette introduction de chlorure a aussi pour effet d'améliorer la conductibilité des bains et la capacité de répartition comme on peut le constater sur la (Figure II.2) [34].

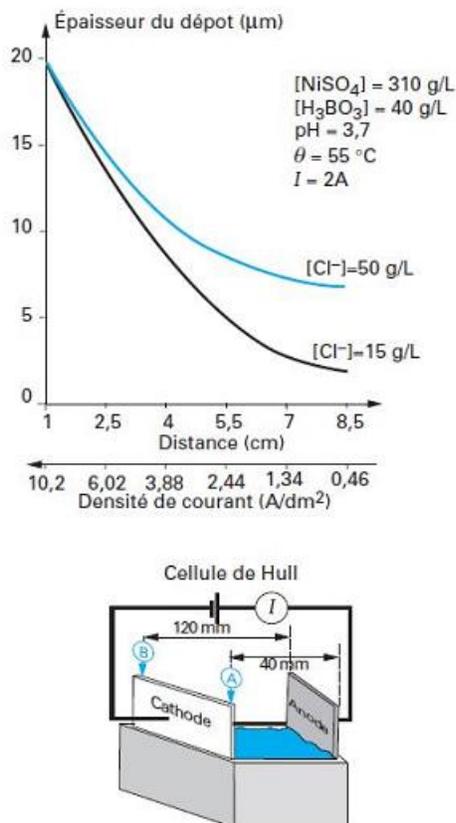


Figure II.2 : Influence de la teneur en chlorure d'un bain de sulfate de nickel sur la répartition d'un dépôt effectué en cellule de Hull [34].

Rôle du chlorure de nickel

Une des fonctions principales de l'ion chlorure est d'améliorer la dissolution anode en réduisant la polarisation. Il permet d'améliorer l'efficacité de la cathode et permet également d'améliorer la conductivité électrique de la solution. Une petite quantité de chlorure de nickel est généralement ajoutée aux solutions de sulfamate de nickel pour minimiser la passivité de l'anode, en particulier à fortes densités de courant.

B- Bains au chlorure

L'apport en sels métalliques s'effectue à l'aide de chlorure de nickel. Le Tableau II.1 donne les paramètres de fonctionnement d'un bain tout chlorure. La conductibilité de ces bains est plus élevée que celle des électrolytes au sulfate, la répartition du dépôt est meilleure, la tension entre les électrodes est plus faible, les ions chlorure dépassaient le nickel lors d'interruptions de courant, ces derniers

Chapitre II Préparation de surface et procédé d'électrodéposition

assurant une excellente adhérence du dépôt lors de la reprise. La dureté des dépôts obtenus peut atteindre 390 HV, ceci est dû à la concentration élevée en chlorure, les dépôts obtenus ont des contraintes internes élevées et sont fragiles.

Tableau II.1 : Bains de nickelage au chlorure.

Bains de nickelage au chlorure		
Paramètre	Tout chlorure [12]	Pré-nickelage au chlorure (bain de Wood)
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	280 à 300 g/l	100 à 250 g/l
Acide borique H_3BO_3	28 à 30 g/l	
Acide chlorhydrique Hcl		85 à 125 cm ³ g/l
Température	60 à 65 °C	20 à 30 °C
Densité de courant cathodique	3 à 8 A/dm ²	3 à 10 A/dm ²
Ph	2 à 2,3	1 à 1,5

C- Bains au sulfamate

Le composé principal de ce bain est le sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ celui-ci permet l'obtention des concentrations élevées en nickel. Il existe une formulation remarquable dite Ni-speed dans ce cas la solubilité du sulfamate est de 650 g/l contre 450 g/l pour un bain normal (Tableau II.2). En utilisant ce type de bain, on peut utiliser des densités de courant cathodique qui atteignent 50 A/dm² et ceci se produit 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 [23].

La raison de l'utilisation de ces bains résulte de son bon pouvoir couvrant, des vitesses de déposition supérieures à celles des bains au sulfate ainsi que des faibles contraintes internes résiduelles, son utilisation est conseillée pour la réalisation des dépôts de nickel épais.

Tableau II.2 : Bains de nickelage au sulfamate.

Bains de nickelage au sulfamate		
Paramètre	Sulfamate [12]	Ni-speed [12]
Sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	250 à 450 g/l	550 à 650 g/l
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5 à 30 g/l	5 à 15 g/l
Acide borique H_3BO_3	30 à 40 g/l	30 à 40 g/l
Température	40 à 60 °C	jusqu'à 60 °C
Densité de courant cathodique	5 à 20 A/dm ²	1 à 20 A/dm ²
pH	3,5 à 4,5	3,5 à 4,5

D- Bains au fluo borate

Ces bains ont un avantage d'être souple vis-à-vis de la densité du courant. Cela est dû à la concentration des électrolytes en fluo borate de nickel $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ qui varie de 220 à 480 g/l permettant d'obtenir une concentration élevée en ions nickel (de 55 à 120 g/l). Ceci-dit, il est possible d'augmenter les densités de courant cathodique jusqu'à 30 A/dm² pour les plus fortes teneurs en fluo borate [35]. La pénétration du nickel est cependant limitée aux fortes densités de courant [36]. L'acide borique, en plus de son rôle de tampon, permet d'éviter l'hydrolyse de l'acide fluo borique.

Tableau II.3 : Bain de nickelage au fluo borate.

Bain de nickelage au fluo borate	
Paramètre	Bain au fluo borate
Fluo borate de nickel $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	200 à 480 g/l
Acide fluo borique HBF_4	5 à 40 g/l
Acide borique H_3BO_3	30 à 40 g/l
Ph	2 à 3,5
Température	40 à 80 °C
Densité de courant cathodique	jusqu'à 30 A/dm ²

II.4.1. Electrodéposition des dépôts composites Ni/MoS₂

Les revêtements autolubrifiants modernes ont été introduits pour satisfaire la demande croissante de diminution du frottement dans les applications sévères. Le métal dichalcogénides MX₂ (où M est le molybdène ou le tungstène et X est le soufre ou le sélénium), en particulier les particules MoS₂ qui sont très intéressantes en raison de propriétés de frottement améliorées. Il est utilisé dans des applications impliquant des systèmes à vide ultra-élevé, automobile ou spatial, y compris les satellites et les véhicules de lancement où les lubrifiants liquides échouent. Une faible friction est nécessaire en particulier dans la mécanique du vide pour réduire la consommation d'énergie et la production de chaleur. L'objectif principal de l'application de ces revêtements est l'amélioration de la course à sec due à la réduction du frottement [37].

La propriété lubrifiante de MoS₂ peut être considérée en raison de sa structure lamellaire et des plans basaux inertes existants dans le cristal lisages individuels qui facilitent le cisaillement. Leurs structures cristallines ont plusieurs plans glissants et ne fonctionnent pas de manière significative pendant le glissement [38].

Les dislocations et les défauts ponctuels produits pendant la déformation de cisaillement sont rapidement annulés par la chaleur de frottement générée pendant le glissement. Cependant, MoS₂ contenant des films sont mous qui conduisent à une faible résistance à l'usure [39].

Il existe plusieurs études d'électrodéposition, y compris les MoS₂ paire de 2-nickel composite. Les meilleurs paramètres de placage ont été déterminés comme la concentration de 50 g/l MoS₂ dans l'électrolyte, 4 A/dm² densité de courant, PH = 4 et 48 °C température de placage pour avoir un contenu MoS₂ maximum dans le dépôt. D'autre part, Kumo a déclaré que les paramètres optimisés étaient de 30 g/l MoS₂, 4A/dm² densité de courant, PH = 3 et 48 °C. Il a également été indiqué que le montant dès l'agent tensions actif a été critique puisqu'il a restreint le transfert d'électrons pendant processus qui ont conduit à diminuer le contenu de MoS₂ du dépôt, même si les tensioactifs bénéfique pour disperser les MoS₂ particules dans la solution. La quantité optimale de surfactant a été fixée à 20 mg/l de MoS₂. Selon Chang et ses collègues, la température qui a exercé un effet indésirable et la concentration de particules dans le bain a montré un effet positif sur les MoS₂ le contenu du dépôt était les principaux paramètres. Le conclusion des résultats des tests effectués à l'aide de la conception expérimentale statistique. En outre, l'augmentation des MoS₂ concentration dans le bain a diminué le coefficient de frottement du revêtement, tandis que l'augmentation du volume d'usure [40].

II.4.2. mécanismes généraux

Mécanismes généraux de processus de Co-dépôt basés sur le transport de particules en raison de l'électrophorèse, le piégeage mécanique, l'adsorption et la diffusion convective ont été étudiés. Le modèle communément accepté implique la combinaison de trois étapes mouvement des particules solides de la solution à la surface de la cathode, comme indiqué par Kurozaki. Les particules dispersées sont transportées à la double couche de Helmholtz par en remuant dans la première étape. Ils sont facturés en raison du gradient de potentiel élevé et transportés à la cathode par électrophorèse dans la deuxième étape. Dans la troisième étape, les forces coulomb présentent entre les particules et les anions adsorbés conduit à l'adsorption et à l'incorporation de particules la surface de la cathode où les ions adsorbés sont réduits. D'autre part, Martin et William fait valoir que l'électrophorèse est sans pertinence, mais le processus est complètement mécanique provocation policière. L'extension du mécanisme en trois étapes à cinq pas est indiquée dans La figure II.3. Le chiffre comprend; formation de deux couches d'espèces adsorbé autour de particules à la limite hydrodynamique de la couche par agitation, diffusion de seulement les particules chargées positivement à la cathode en raison du champ électrique affectent, la réduction de la libre ou les espèces électro actives adsorbé à la cathode et l'incorporation de la particule dans le dépôt en raison de la réduction des espèces d'ions adsorbé sur les particules [41].

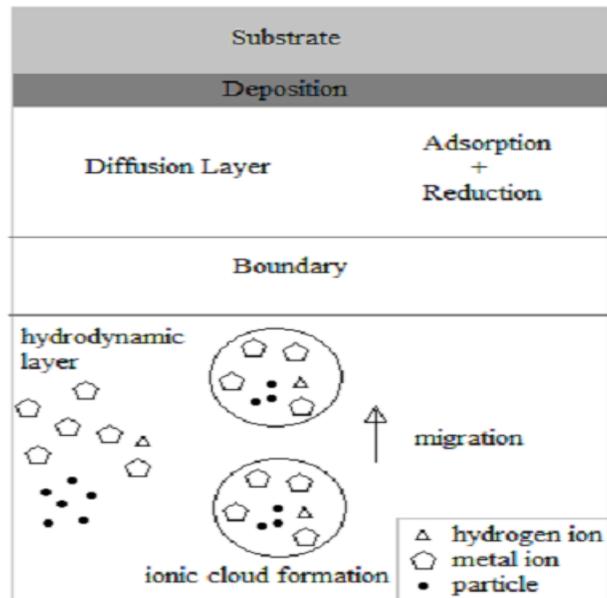


Figure II.3: les étapes des particules dispersées dans le revêtement composite par galvanoplastie [41].

Chapitre II Préparation de surface et procédé d'électrodéposition

Un mécanisme en deux étapes suggéré par la branche de l'Elimine ne couvre que la partie du processus impliquant l'intégration des particules au revêtement. La première était la liaison de l'adsorbé particules par les forces van der Waal lâches et la deuxième étape a été électrochimique dans la nature et a montré une forte adsorption des particules par les forces de coulomb sur le substrat ce modèle comprenait les effets de la concentration des particules et de la densité le taux d'encapsulation des particules dans le dépôt alors que les effets hydrodynamiques et les particules caractéristiques n'ont pas été considérées. Des études ont été menées pour inclure un pour surmonter ces omissions, mais la fonction n'était valable que pour une portée limitée de paramètres expérimentaux. Un mécanisme plus étendu comprenait des particules transport par agitation et encapsulation de particules dans la matrice de métal à la suite de la réduction des ions indiquées dans la figure II.4. Concentration, agitation et croissance des particules mécanisme étaient les parties les plus significatives du mécanisme. Nickel a été enduit à la fois sur le substrat et sur la particule incorporée pendant les MoS₂-Ni électrodéposition [42].

Le revêtement de nickel autour de la particule est devenu plus grand, et la croissance dendritique a été observée en raison de la déposition préférée aux arêtes vives des MoS₂ puisque ces pièces possèdent une résistance inférieure.

Par ce que la conduite de particules comme MoS₂ sont attirés par la cathode qu'ils agissent comme un plus tard, ce qui a entraîné la formation de grappes et l'augmentation de la rugosité observée (Figure II.5). D'autre part, lorsque les particules ajoutées étaient non conductrices, des dépôts plus lisses à faible porosité ont été observés parce que les dépôts ne se sont pas sélectivement sur les parties conductrices [42].

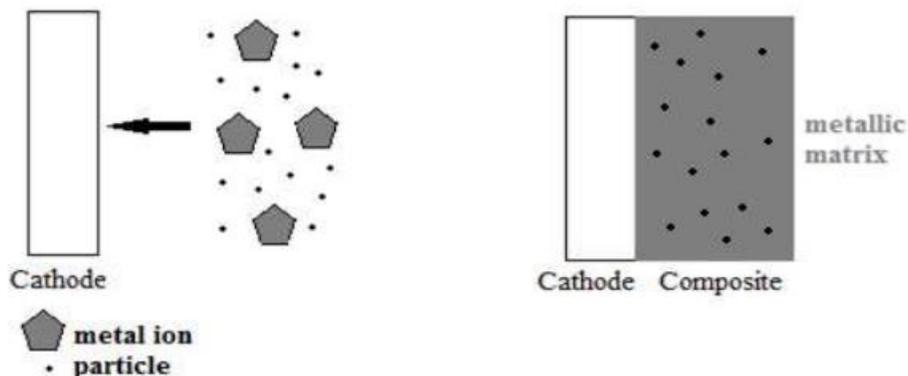


Figure II.4 : en capsulassions des particules dans la matrice métallique [42].

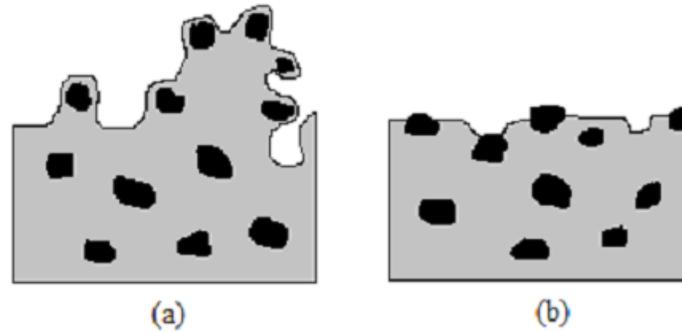


Figure II.5 : vue schématique du revêtement composite contenant
a) particules conductrices b) particules non conductrices [42].

II.4.3. potentiel Zeta

Le potentiel zêta qui est une mesure quantitative pour la charge de surface des particules indique degré de répulsion entre les particules chargées de façon similaire et la stabilité du système colloïdal. Le potentiel zêta plus élevé diminue l'agglomération des particules dans l'électrolyte. Les particules avec des potentiels zêtas proches de zéro forment des agrégats et conduisent à une faible suspension stabilité. Il a été affirmé que les particules chargées positivement Co déposent plus facilement depuis les particules sont attirées par électro statiquement à la cathode. Toutefois, selon l'étude de Shawki et Abdel Hamid, les particules chargées négativement ont été couvertes par les ions et ils se déplacent tous ensemble vers la cathode.

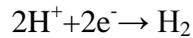
Lorsque le PH du bain de placage était de 2, la valeur de potentiel zêta la plus élevée a été atteinte et a entraîné une force répulsive énorme entre les particules et par conséquent agglomération des particules dans le bain de placage était le plus bas. En outre, il a été constaté que le tensioactif cationique l'addition au bain a changé le potentiel zêta du négatif aux valeurs positives et affecté distribution de particules [43].

II.4.4. Evolution de l'hydrogène

L'évolution de l'hydrogène est la réaction de l'électrode secondaire qui se déroule à la cathode électrodéposition à partir de solutions aqueuses. Il peut être ignoré dans de nombreux cas, mais il pourrait important, surtout lorsque l'évolution de l'hydrogène affecte la structure et la morphologie des dépôts. L'hydrogène est absorbés dans le substrat métal comme atomes de H, pas H_2 molécules, mais peut se réunir pour former des bulles de molécules dans les vides ou les postes vacants résultant dans

Chapitre II Préparation de surface et procédé d'électrodéposition

la fragilisation de l'hydrogène pendant le Co-dépôt d'hydrogène. Les bulles d'hydrogène qui sont adsorbé et collé à la surface conduisent à la croissance des pores pendant le dépôt avant qu'ils sont libérés alors que l'évolution de la bulle d'hydrogène peut aider le radeau de bulle important à la libre surface de la solution en apportant un effet d'agitation [44]. La réaction globale de l'hydrogène la cathode dans les solutions acides est:



Les étapes peuvent être répertoriées comme:

- a) le transport d'ions hydrogène vers la double couche cathodique ;
- b) rejet d'ions d'hydrogène au métal en acceptant un électron en d'autres termes, la transition du lien de solvation (solv) à la liaison d'adsorption (AD): $\text{H}^+_{\text{solv}} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}}$
- c) formation d'hydrogène moléculaire (H_2) sur la surface métallique en tenant la liaison d'adsorption ; La réaction peut être effectuée de deux façons, la réaction Tafel: $\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_{2\text{ad}}$ et Heyrovsky réaction: $\text{H}^+_{\text{solv}} + \text{H}_{\text{ad}} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2,\text{ad}}$
- d) désorption de $\text{H}_{2,\text{ad}}$ (hydrogène adsorbé) de la surface métallique et son voyage dans le solution ;
- e) l'élimination de l'hydrogène gazeux par diffusion.

Normalement, l'hydrogène gazeux s'écrase. Le transport d'ions hydrogène vers le double donnée en a) n'est pas si importante pour le dépôt cathodique d'hydrogène puisque les ions d'hydrogène sont prêtes à être utilisées dans des solutions aqueuses. La décharge d'hydrogène est contrôlée par l'activation polarisation (réactions b et c) et les réactions de Tafel et Heyrovsky à la forme adsorbé l'hydrogène moléculaire parce que la polarisation de la concentration peut être ignorée. Depuis le processus de désorption et l'enlèvement sous forme de gaz ou d'étapes d'hydrogène dissous (d et e) effectués très rapidement, ils ne contrôlent pas le processus de déposition. La réaction plus lente entre b et c sera l'étape de contrôle des dépôts d'hydrogène en fonction des conditions de dépôt comme la nature de la surface du matériau cathodique et la composition électrolytique [45]. La variation la surtension d'hydrogène (η) avec la densité de courant est donnée par l'équation de Tafel.

L'orientation de cristal préférée dans les dépôts électrolytiques a été observée en raison de l'inhibition de la croissance de certaines directions cristallines et permettre à d'autres de croître selon des études récentes. Différentes textures peuvent être développées en contrôlant les paramètres de placage comme la courante densité, PH, type additif et leurs concentrations et concentration d'ions

métalliques. Principalement le pH et la densité de courant ont été soulignés pour promouvoir un mode de croissance et conduire à des dépôts. La relation entre la texture et la densité de courant ainsi que le pH de watts 'l'électrolyte était en accord général, mais il y a quelques différences dans les valeurs densités de courant. À faible densité de courant, la texture (110) a été favorisée en raison de l'inhibition de croissance qui a été attribuée à l'adsorption d'hydrogène, parce que la surface métallique a été principalement HADS qui inhibe la déposition. D'autre part, la texture (100) a été observée à la densité de courant élevée en raison de la croissance non inhibée (mode de croissance libre) du nickel [46].

En accord avec les observations ci-dessus, l'orientation dominée a été déclarée (110) à 0,15 A/dm² et (100) à 0,5 A/dm². Similaire aux résultats ci-dessus, Fritz et. Al. A affirmé que l'augmentation LA densité de courant moyenne change de texture de (110) à (100) en raison de HER. (111) est le plus fort dans le modèle standard de ni poly cristallin orienté aléatoirement lorsque l'orientation préférentielle a diminué dans le revêtement [81]. Les pics plus forts de Ni (111) ont été dominants dans l'orientation des films composites Ni-PTFE. En composite Ni-Al₂O₃ l'augmentation du caractère aléatoire a été attribuée aux particules d'laubé qui entravent la croissance du grain de grains primaires qui sont orientés dans la croissance la plus rapide direction et rendement sites de nucléation pour la croissance de nouveaux grains orientés aléatoirement [47].

II.5. Différents types de Co-déposition

Les bains en eux-mêmes ne présentent aucune caractéristique spécifique. C'est le processus de dépôt qui caractérise chacun des types de Co-déposition à l'exception de la Co-déposition à l'équilibre. Il existe cinq modes de Co-déposition que l'on classe suivant l'influence de certains facteurs [6].

- **Co-déposition régulière**

Elle est caractérisée par un dépôt sous contrôle de la diffusion de la réaction cathodique du métal le plus noble. Ce type de Co-déposition apparaît dans les cas où les potentielles thermodynamiques des espèces déposées sont éloignées les uns des autres (diffusion de l'espèce la plus noble) et où les métaux ne forment pas de solution solide.

▪ **Co-déposition irrégulière**

Elle est aussi caractérisée par un dépôt contrôlé par la diffusion et est symptomatique des systèmes où les potentiels thermodynamiques des éléments de l'alliage sont très rapprochés et où les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides.

Dans ce cas, les facteurs cinétiques et surtout les facteurs thermodynamiques jouent un rôle dans la détermination de la composition de l'alliage.

▪ **Co-déposition à l'équilibre**

Elle est caractérisée par un rapport identique entre les éléments métalliques dans la phase solide et dans l'électrolyte. Ceci est possible seulement par l'application de très petits courants d'électrolyse qui n'éloignent pas le système de son état d'équilibre.

▪ **Co-déposition anormale**

Dans le cas de la Co-déposition anormale, l'élément le moins noble est déposé préférentiellement. Ce type de Co-déposition est rare et lié dans la plupart des cas à la Co-déposition d'un élément du groupe du fer (fer, cobalt, nickel). C'est le cas des alliages (ZnNi, ZnCo, CoFe,...).

▪ **Co-déposition induite**

Elle a lieu pour certains métaux qui ne peuvent normalement pas être déposés seuls en solution aqueuse tels que le germanium, le molybdène ou le tungstène. La Co-déposition induite est caractérisée par l'électrodéposition de ses espèces comme composant d'un alliage (alliés habituellement à un élément du groupe du fer). C'est le cas de CoFeMo [6].

II.6. Paramètres influençant l'électrodéposition

II.6.1. Température

L'intérêt d'une élévation de température est donc d'accroître le maximum admissible de densités de courant. En effet, elle augmente aussi bien les vitesses de réactions électrochimiques que celle de diffusion. Ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le rendement faradique pourrait être modifié. L'élévation de la température à ses limites dont la principale est bien, entendue, l'ébullition de la solution [9].

II.6.2. Agitation de l'électrolyse

L'agitation contribue à accélérer l'apport d'ions à la cathode, donc à augmenter la productivité. Elle peut être réalisée par circulation de l'électrolyte, mouvement des pièces, utilisation d'ultrasons ou brassage par l'air dans le cas de bains non oxydables [7].

II.6.3. PH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un PH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un PH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [13].

II.6.4. La densité de courant

Le courant appliqué est la plupart du temps continu, avec quelques % de résiduel alternatif. Il existe des variantes qui utilisent l'inversion de polarité (une trentaine de secondes en pièce cathodique, puis quelques secondes en pièce anodique) dans le but de réduire la porosité des dépôts. Les procédés les plus récents utilisent des courants pulsés de fréquence élevée, pour la réalisation de dépôts sur des pièces de petites dimensions [7].

II.6.5. Composition d'électrolyte

La structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électro actives, l'existence de complexes la nature et la concentration des anions et des cations indifférents [9].

II.6.6. Nature du métal à déposer

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse.

Andropov classe les métaux en trois groupes suivant La structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin.

- Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des densités de courant élevé donnent des dépôts grossiers, citons : Ag, Pb, Sn, Hg ;
- Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts Cu, Zn, Cd ;
- Le troisième est celui qui donne des dépôts très fin : Fe, Co, Ni ;
- Les dépôts du troisième groupe s'accompagnent d'une surtension importante et il est indispensable de considérer la décharge simultanée de l'hydrogène et la théorie du blocage des centres actifs [9].

II.6.7. Nature du substrat

Le métal de base conditionne en partie le choix du dépôt. Une fois choisi il faut que l'adhérence soit le meilleur possible, et pour cela, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère.

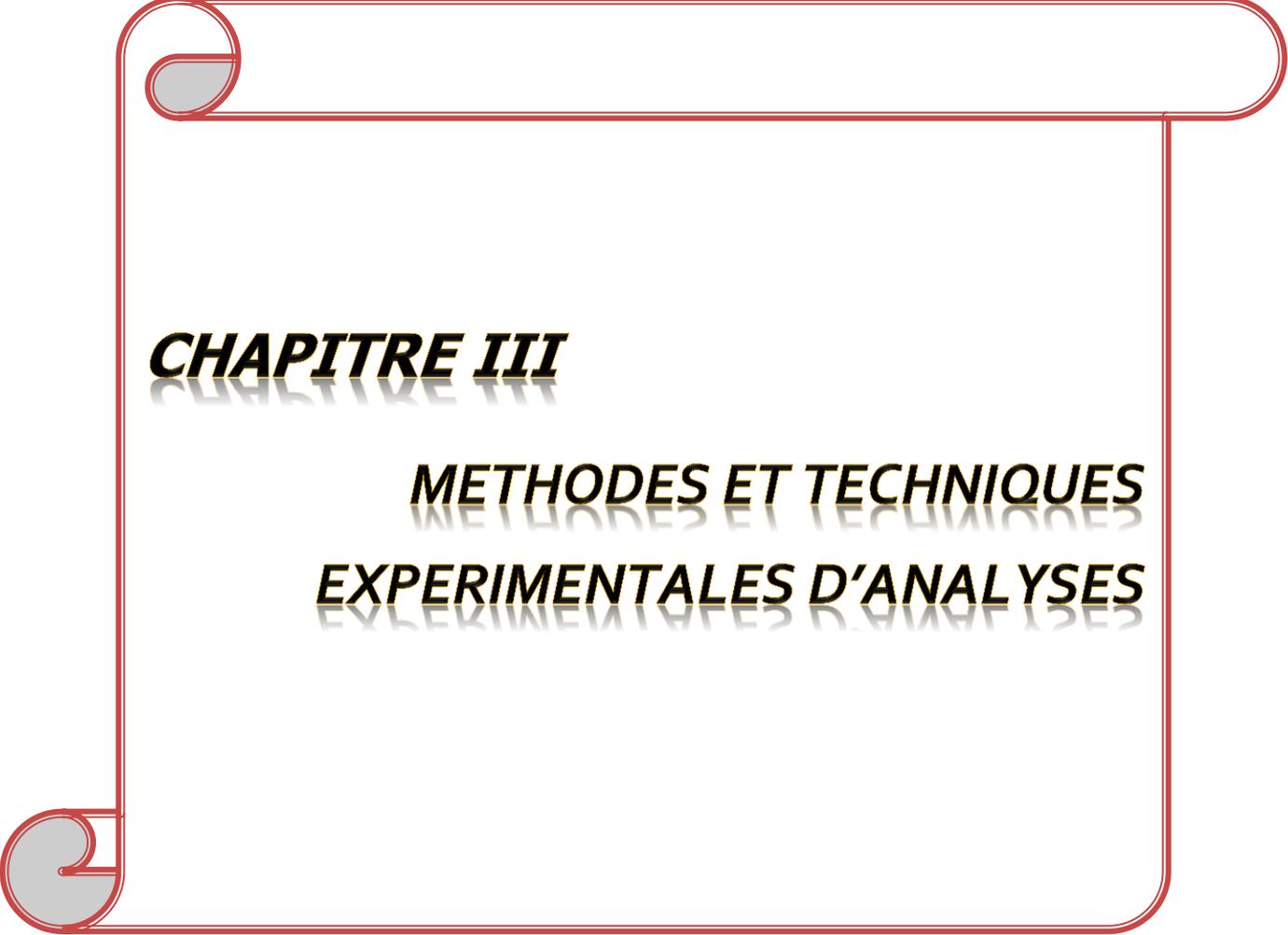
Dans la préparation de surface du métal à recouvrir, il est important de choisir judicieusement les gammes de traitement, la nature des bains et les conditions opératoires [9].

II.7. Conclusion

Une préparation de surface bien conduite permet de produire des surfaces techniquement transformées, donc d'états bien définis. Alors, ces surfaces soient capables de subir avec succès les traitements qui leur seront imposés, ou de remplir le rôle qui leur est dévolu.

Les dépôts de Ni purs et de l'alliage Ni/MoS₂ permettent l'obtention d'une amélioration importante des propriétés mécaniques entre autre la dureté des dépôts composites ainsi que les propriétés physico-chimiques des revêtements électro déposés qui résistent mieux à la corrosion.

Dans notre travail, on discutera de L'électrodéposition des revêtements composites Ni/MoS₂ en fonction de la densité du courant, à partir des bains électrolytique.



CHAPITRE III

***METHODES ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES D'ANALYSES***

III.1. Introduction

Dans ce chapitre on va présenter le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) ainsi que les différentes techniques de caractérisation (structurales, morphologiques et électrochimiques) utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés.

III.2. Dispositifs expérimentaux d'élaboration des dépôts**III. 2.1. Produits chimique**

Toutes les solutions utilisées ont été préparées par l'eau distillée (solvant) avec les produits chimiques suivants :

Chlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ;

Chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ;

Acide chlorhydrique (HCl) ;

Chlorure de sodium (NaCl) ;

Acide borique (H_3BO_3) ;

Carbonate de sodium (Na_2CO_3) ;

Molybdène disulfure (MoS_2) ;

Hydroxyde de sodium (NaOH).

III.2.2. Matériels utilisés

Générateur de courants continu.....Model GPS-18500 ;

PH-mètre.....Model 903 ;

Agitateur mécanique avec leur barreau aimantéDAIHAN LABTECH CO., LTD ;

Balance lectronique.....Sartorius1219MP.

III.2.3. Matériaux

III.2.3.1. Substrat utilisé

Comme substrat, nous avons utilisé les plaques rectangulaires de type d'acier, acier doux (0,19 % C). Le tableau suivant donne la composition chimique du substrat utilisé (en pourcentage massique) :

Tableau III.1 Compositions chimique du substrat.

Nuance d'acier		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	Ti
Désignation symbolique	Désignation numérique	Max	Max	Min	Max	Min	total	Min	Max	Max
P265NB	1,0423	0,19	0,25	0,40	0,025	0,015	0,02	0,009	0,05	0,03

III.2.3.2. Anodes utilisés

Afin de garantir l'enrichissement des bains électrolytiques par les ions de nickel, et pour l'homogénéité des dépôts, nous avons utilisé des plaques rectangulaires de nickel pure (99.5%).

III.2.4. Modes opératoires et conditions expérimentales

Avant toute déposition, les substrats ont subi un traitement de surface. La solution est soumise à l'agitation pendant 24h pour assurer une bonne dispersion des particules de MoS₂. Les conditions d'élaboration sont déterminées en fonction des propriétés recherchées.

III.2.4.1. Préparation des échantillons

Les revêtements Ni/MoS₂ ont été élaborés sur les substrats d'acier ayant subi au préalable une préparation de surface spécifique visant à garantir un état de surface reproductible et favorable à une bonne adhésion du revêtement. La préparation consiste en un polissage, dégraissage dans un bain alcalin à température ambiante pendant 3 min, puis d'un décapage dans une solution acide (HCl 10%) pendant 20 secondes, ces opérations sont toujours suivies à rinçage avec l'eau distillé et l'acétone.

A. Polissage

Les substrats ont été polis à l'aide d'un papier abrasif de différentes granulométries varie de 120 à 1200, puis, lavées à l'eau distillée et séchées.

B. Dégraissage électrolytique

Le substrat à nettoyer (plaque rectangulaire d'acier) est pris comme cathode dans un électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na₂CO₃) (tableau III.2).

Cette opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 3 A/dm² et à une température ambiante.

Tableau III.2 : Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires.

Compositions	NaOH	10 g/l
	Na ₂ CO ₃	30 g/l
Conditions	Densité du courant (A/dm ²)	2
	Temp (min)	3min
	Température (°C)	Ambiante
	Agitation	Magnétique

C. Décapage chimique

Le décapage chimique a été réalisé par l'immersion des substrats dans une solution aqueuse contenant HCl (10%). Afin de garantir l'élimination des couches des oxydes et les traces des huiles sur les substrats, en décapants ces derniers pendant 20 sec.

D. Rinçage

Une fois dégraissés et décapés, les échantillons sont suivis d'un rinçage avec l'eau distillé et l'acétone pour éviter le reste des oxydes adhérents sur le substrat.

III.2.4.2. Bain d'électrodéposition

Les revêtements composites de Ni/MoS₂ ont été déposés à partir des électrolytes en utilisant quatre concentrations différentes de MoS₂ (5, 10, 15 et 20 g/l), et dans des conditions proprement fixés (tableau III.4). Les dépôts ont été réalisés à partir des bains à une température ambiante (25C°) et à PH=4 ajusté par l'addition des solutions aqueuse HCl ou NaOH. Des plaquettes de nickel (99.95%) sont utilisées comme anode soluble pour l'enrichissement du bain par les ions Ni²⁺.

Tableau III.3 : Compositions chimique du bain d'électrodéposition pour obtenir un dépôt de nickel pur.

Compositions	NiCl ₂ .6H ₂ O	NH ₄ Cl	H ₃ BO ₃	NaCl
Concentrations (g)	22.5	21.4	18.6	5.85

Tableau III.4 : Compositions chimique des bains d'électrodéposition et conditions opératoires d'obtention un dépôt composite de Ni/MoS₂.

Compositions (g/l)	NiCl ₂ .6H ₂ O	22.5
	NH ₄ Cl	21.4
	H ₃ BO ₃	18.6
	NaCl	5.85
	MoS ₂	5, 10, 15,20
Conditions	Densité du courant (A/m ²)	3
	PH	4
	Temp (min)	60(min)
	Temperature (°C)	48

III.2.5. Dispositif d'électrodéposition

Le dispositif expérimental utilisé pour le revêtement électrolytique est composé de trois parties essentielles (Figure III.1) à savoir :

- ✓ Une source de courant (générateur de courant continu) ;
- ✓ Une cellule d'électrolyse, de 200 ml de volume qui contient trois électrodes, deux d'entre elles constituent les anodes qui sont en nickel dans notre cas, et la troisième constitue la cathode qui est l'acier ;
- ✓ Un ensemble d'appareils de mesure (PH mètre, thermomètre).

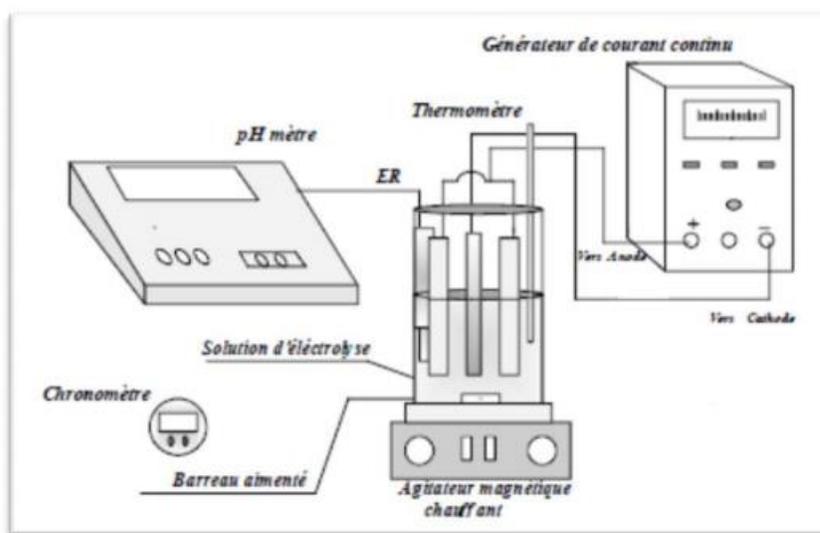


Figure III.1 : Schéma dispositif de montage d'électrodéposition [6].

III.3. Les techniques de caractérisation

Les différents dépôts obtenus par électrodéposition sont caractérisés par différentes techniques telles que : la qualité d'adhérence, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé d'un EDS (Analyse chimique élémentaire) afin d'observer la morphologie des différents revêtements élaborés et le pourcentage des éléments chimiques constituant ces revêtements, la diffraction des rayons X (DRX) pour identifier la structure cristallographique des phases obtenues.

III.3.1. Adhérence de la couche déposée

La mesure de l'adhérence des couches électrodéposées dans ce travail, a été effectuée par la méthode du choc thermique qui est décrit par le nom ASTM.B571.

Cet essai consiste à placer les échantillons ainsi revêtus dans un four pendant une heure à une température qui dépend du métal de base (cas d'acier à 250 °C). En suite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur de la présence ou non d'écaillage et de fissures.

III.3.2. Techniques d'analyse de surface**III.3.2.1. Diffractions des rayons X**

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques [12].

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure III.2). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [45] : $2 d (hkl) \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$

Avec :

$d (hkl)$: Distance inter réticulaire du plan cristallographique correspondant, c'est -à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) ;

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié ;

n : Ordre de la réflexion ;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

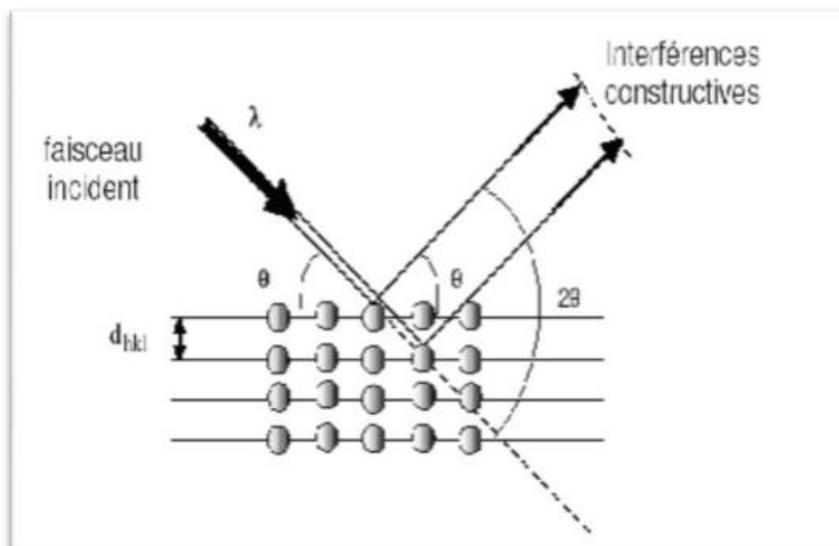


Figure III.2 : Famille Ce diffractomètre est caractérisé par : les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation Cu $K\alpha$ -rayonnement, ayant une longueur d'onde de $1,541838 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de $V= 40 \text{ kV}$ et un courant de $I= 40 \text{ mA}$. de plans cristallins en condition de Bragg [45]. L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé sur un Bruker diffractomètre Si (D8 modèle Advance).

Le schéma de l'appareillage est présenté dans la figure III.3.

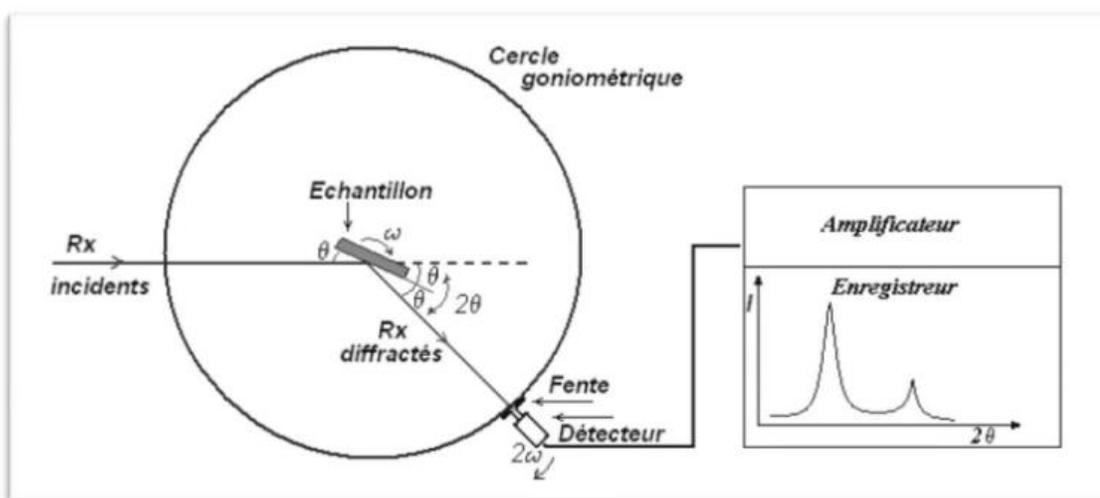
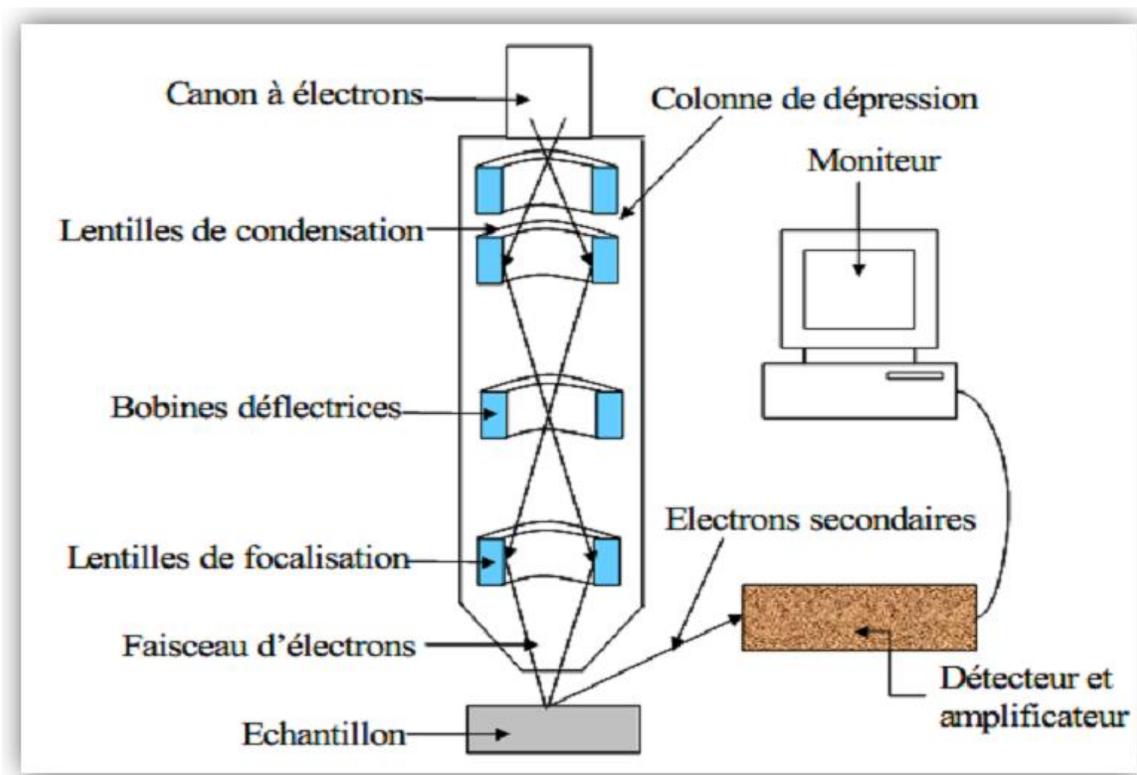


Figure III.3 : Principe d'une diffraction à deux cercles [45].

III.3.2.2. Microscopie Electronique à Balayage(MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage donne des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), les différences de composition, l'orientation cristalline et la présence des défauts. Cette technique nous permet aussi de déterminer l'épaisseur de nos couches en exploitant les images de la coupe perpendiculaire de la couche mince [46].

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière où l'échantillon est bombardé par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV). La présentation schématique du principe est illustrée sur la figure (III.4).



Figure(III.4): Vue schématique du Microscopie Electronique à Balayage [46].

III.3.3. Etude de la corrosion

L'amélioration de la résistance des dépôts et des couches Co-déposées à la corrosion électrochimique en milieu agressif est l'un des objectifs les plus importants.

Les tests de corrosion ont été effectués en utilisant la méthode de polarisation potentiodynamique.

III.3.3.1. Méthode de la polarisation potentiodynamique

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes :

- une électrode de travail (où la surface de dépôt immergé est mesurée) ;
- une électrode auxiliaire (contre électrode) en platine ;
- une électrode de référence au calomel saturée (SCE).

Cette cellule, présentée dans la figure (III.5), est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un Potentiostat/Galvanostat PGP Model 201. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel voltmaster4.

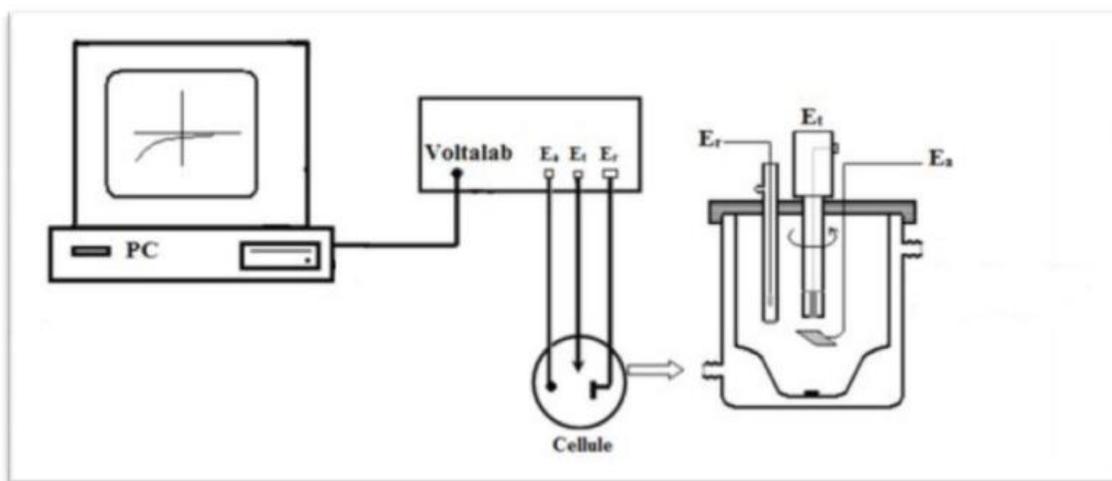


Figure III.5 : Montage expérimental des testes électrochimique : Potentiostat/Galvanostat « Voltalab » pilot par logiciel PGZ301 et cellule thermo statée double enveloppe [6].

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes étapes de la préparation des substrats a revêtu, ainsi que les différents produits utilisés lors de la préparation des bains électrolytiques. Ce chapitre est contient la description de principe fondamental des techniques d'analyse permettant l'étude de la réaction de réduction des cations métalliques, par électrolyse, l'observation de la morphologie des films métalliques déposés, par MEB, la caractérisation structurale, par DRX, et l'identification des éléments chimiques en présence, par EDS. Le principe de chacune de ces techniques d'analyse a été décrit dans ce chapitre. Dans ce chapitre, le dispositif expérimental pour les tests électrochimique des dépôts métalliques a été présenté aussi. Nous avons présenté aussi, dans ce chapitre, le dispositif expérimental pour la caractérisation électrochimique des dépôts métalliques et qui est composé d'une cellule électrochimique et les trois électrodes (de référence, la contre électrode et l'électrode de travail).



CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Nous présentons ici nos résultats expérimentaux relatifs à des dépôts Ni-MoS₂ élaborés en fonction de la concentration de MoS₂. Les alliages Ni-MoS₂ sont électrodéposés sur des substrats d'acier de type **BS2** par voie électrolytique.

Ce chapitre présente aussi des renseignements morphologiques, structurales, la composition chimique et électrochimiques de l'alliage Ni-MoS₂.

IV.1. La diffraction des rayons X (DRX)

➤ Analyse par Rayons X (Nickel pur)

La figure (IV.1) montre que les pics à $2\theta = 44,87^\circ$, $52,07^\circ$ et $76,67^\circ$ représentent la phase cristalline du nickel pur et correspondent aux plans ci-après : (111), (200) et (220) respectivement.

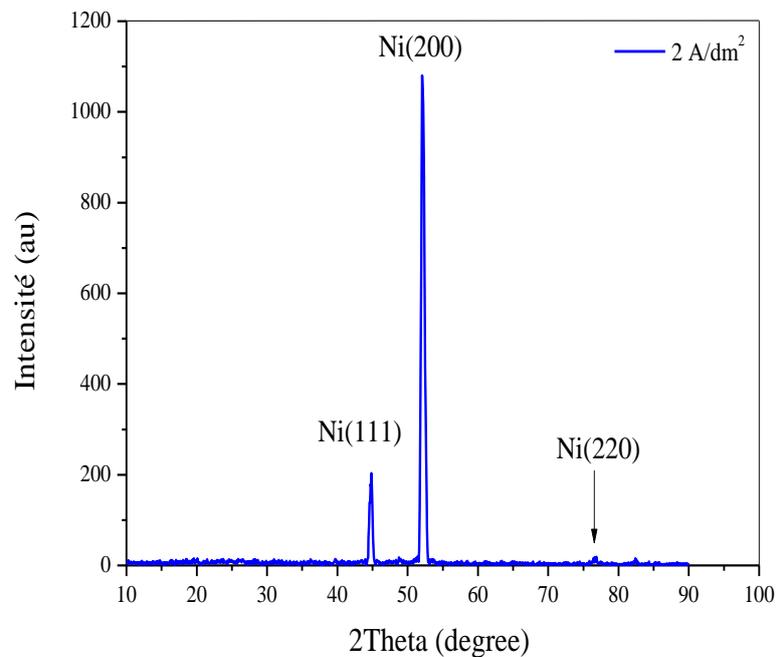


Figure IV.1: Analyse par diffractogramme X de dépôts de nickel pur.

➤ **Analyse par Rayons X (substrat d'acier)**

La figure (IV.2) montre que les pics à $2\theta = 45,05^\circ$, $65,29^\circ$ et $82,57^\circ$ représentent la phase cristalline des aciers **BS2** et correspondent aux plans ci-après : (110), (200) et (211) respectivement.

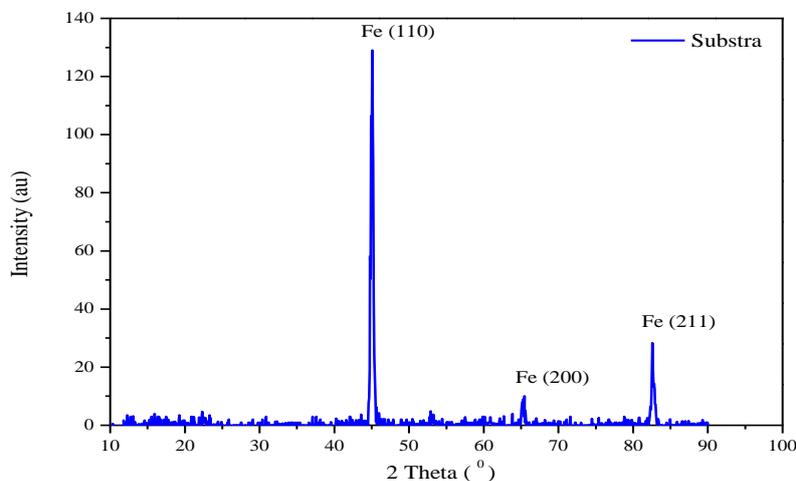


Figure IV.2: Analyse par diffractogramme X du Substrat d'acier.

➤ **Diffractogramme X de poudre de MoS₂ pur**

La figure (IV.3) montre que les pics à $2\theta = 14,36^\circ$, $32,67^\circ$, $33,53^\circ$, $35,86^\circ$, $39,54^\circ$, $44,11^\circ$, $49,77^\circ$, $56,01^\circ$, $58,31^\circ$, $60,10^\circ$, $62,79^\circ$, $70,15^\circ$, $72,79^\circ$, $75,97^\circ$, $77,55^\circ$, $78,09^\circ$, $80,18^\circ$ et $88,69^\circ$ représentent la phase cristalline du poudre de MoS₂ pur et correspondent aux plans ci-après : (002), (100), (101), (102), (103), (006), (105), (106), (110), (008), (107), (108), (203), (106), (0010), (109), (205) et (118) respectivement.

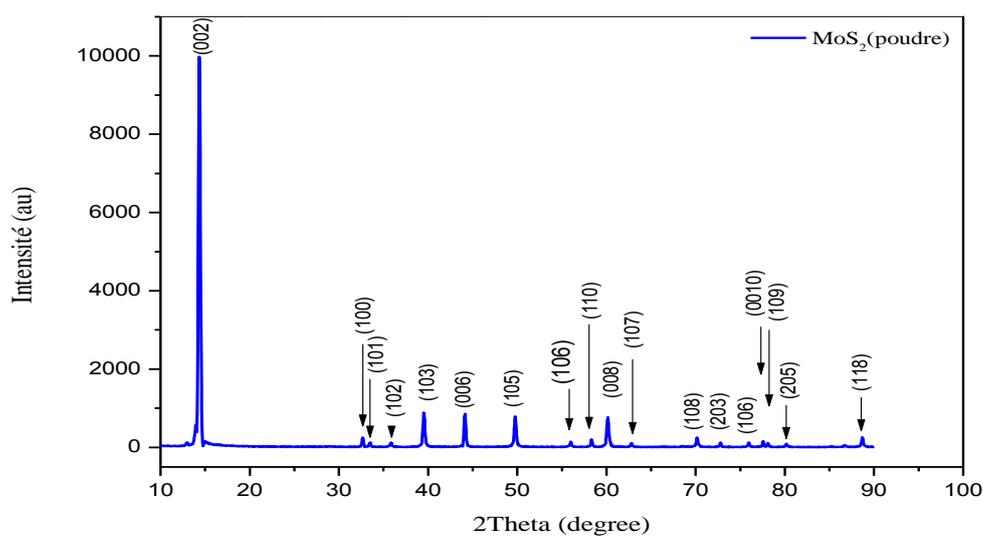


Figure IV.3: Analyse par diffractogramme X de poudre de MoS₂ pur.

➤ Analyse par diffractogramme X de dépôts de Ni-MoS₂

La figure (IV.4) montre que les pics à $2\theta = 14,38^\circ, 32,68^\circ, 33,5^\circ, 39,55^\circ, 49,76^\circ, 58,3^\circ,$ et $60,1^\circ$ représentent la phase cristalline du poudre de dépôts de Ni-MoS₂ et correspondent aux plans ci-après : (002), (100), (101), (103), (105), (110) et (008) respectivement. La phase de Ni apparaît à $2\theta = 44,46^\circ, 51,86^\circ$ et $76,37^\circ$ correspondent aux plans ci-après : (111), (200), et (220) respectivement. L'orientation préférentielle est celle (111) relatif à la phase Ni obtenue à la concentration de MoS₂ de 20 g/l.

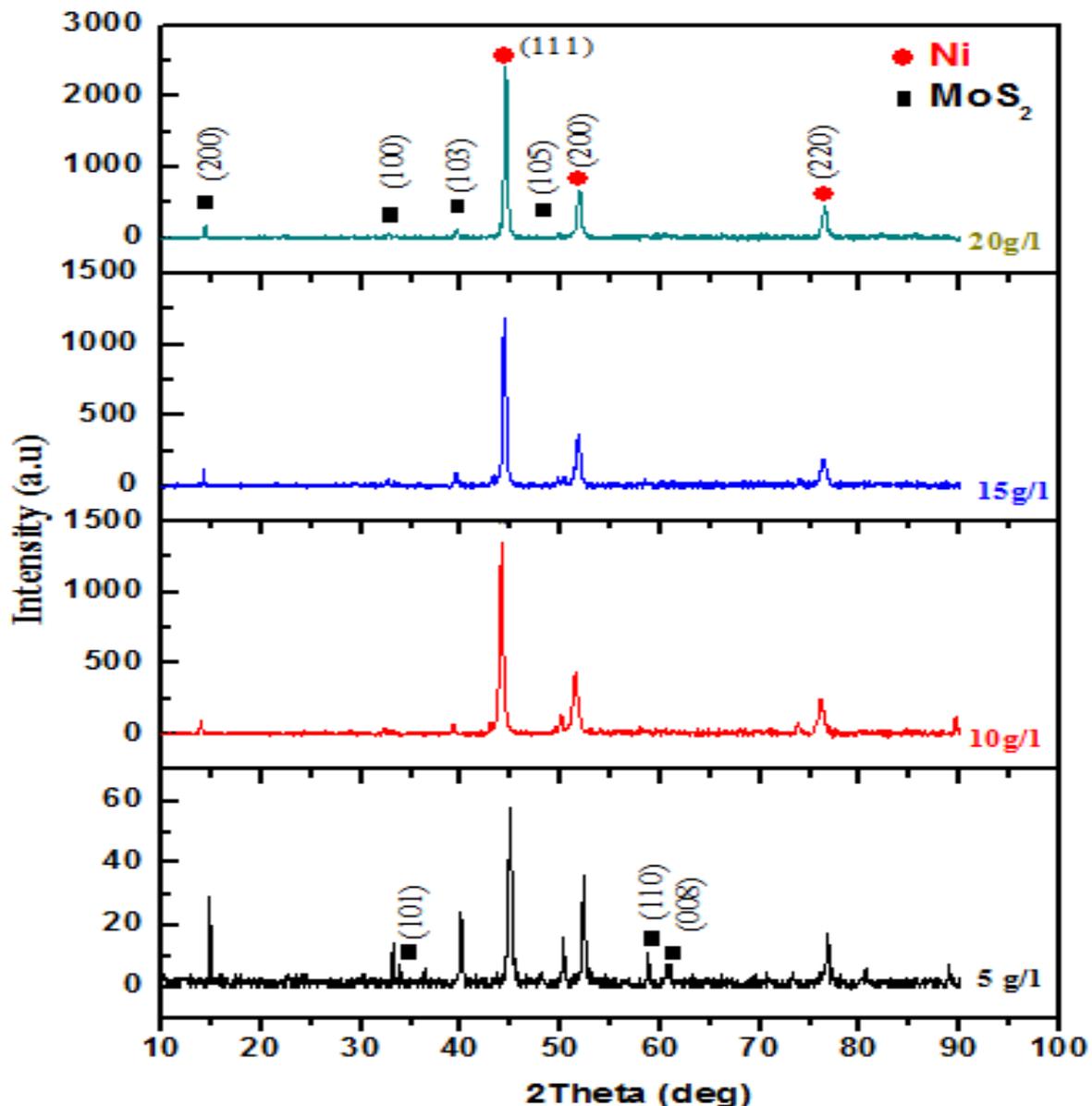


Figure IV.4: Analyse par diffractogramme X de dépôts Ni-MoS₂.

IV.2. Morphologie des dépôts électrodéposés

L'examen de la morphologie des différents dépôts électrodéposés, obtenus à partir du bain de chlorure de nickel pour une densité de courant $J = 3 \text{ A/dm}^2$, une durée de 60 minutes, a été réalisé à l'aide de la microscopie électronique à balayage. L'observation des différents échantillons a donné les résultats présentés dans la figure suivante :

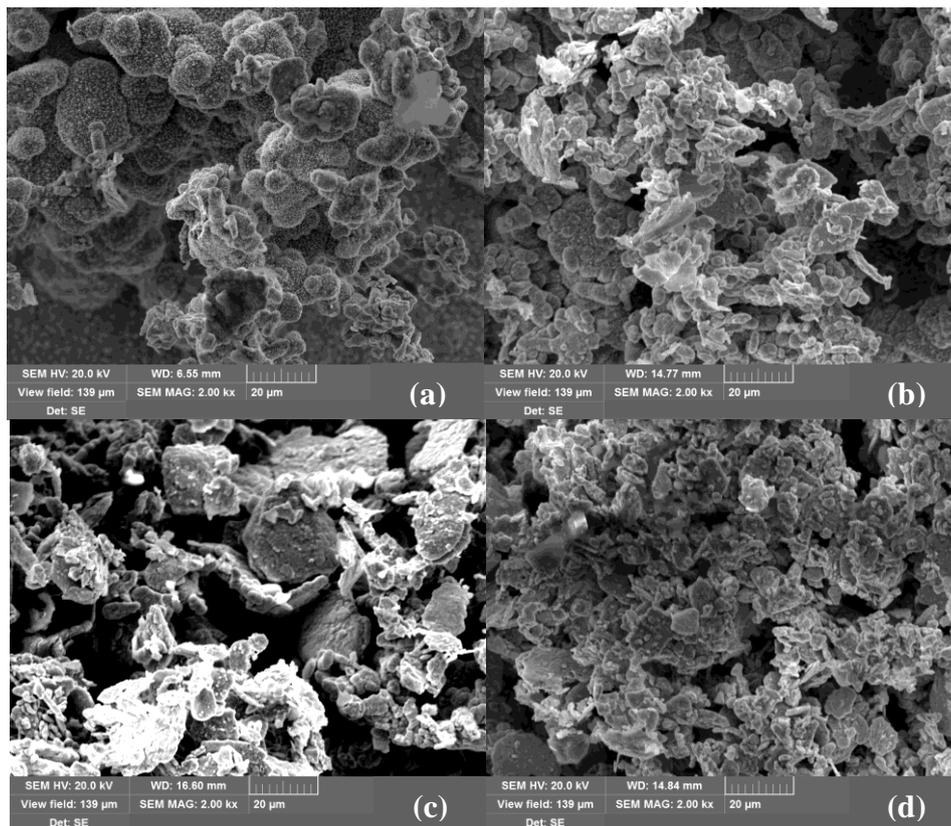


Figure IV.5 : Images MEB des dépôts composites Ni-MoS₂:
(a) 5g/l, (b) 10g/l, (c) 15g/l, et (d) 20g/l de MoS₂.

Les figures IV.5 et IV.6 présentent la morphologie des revêtements électrolytique Ni-MoS₂ préparés à différentes aux différentes concentrations de MoS₂. Il est clair que la présence des particules de MoS₂ en tant que Co-déposées dans la matrice de nickel, élargit nettement la surface réelle de ces dépôts composites. La vue d'ensemble de ces images (Figure IV.5), nous amène à une conclusion d'intensité de la rugosité de la surface des dépôts composites, contiennent également des pores profonds. Nous pouvons également observer que la rugosité de la surface des dépôts et la présence de pores augmentent avec l'augmentation de la concentration de MoS₂. Ce résultat était attendu, car l'augmentation du nombre de grains à la surface de dépôt le rend plus rugueuse et

concave où ces résultats sont très compatibles avec les résultats EDS (voir figure IV.7). L'analyse par EDSQ, montre bien la présence des particules Co-déposées dans la matrice de Ni, où on note que la quantité de nickel est le plus prédominant, parce que c'est un élément de base.

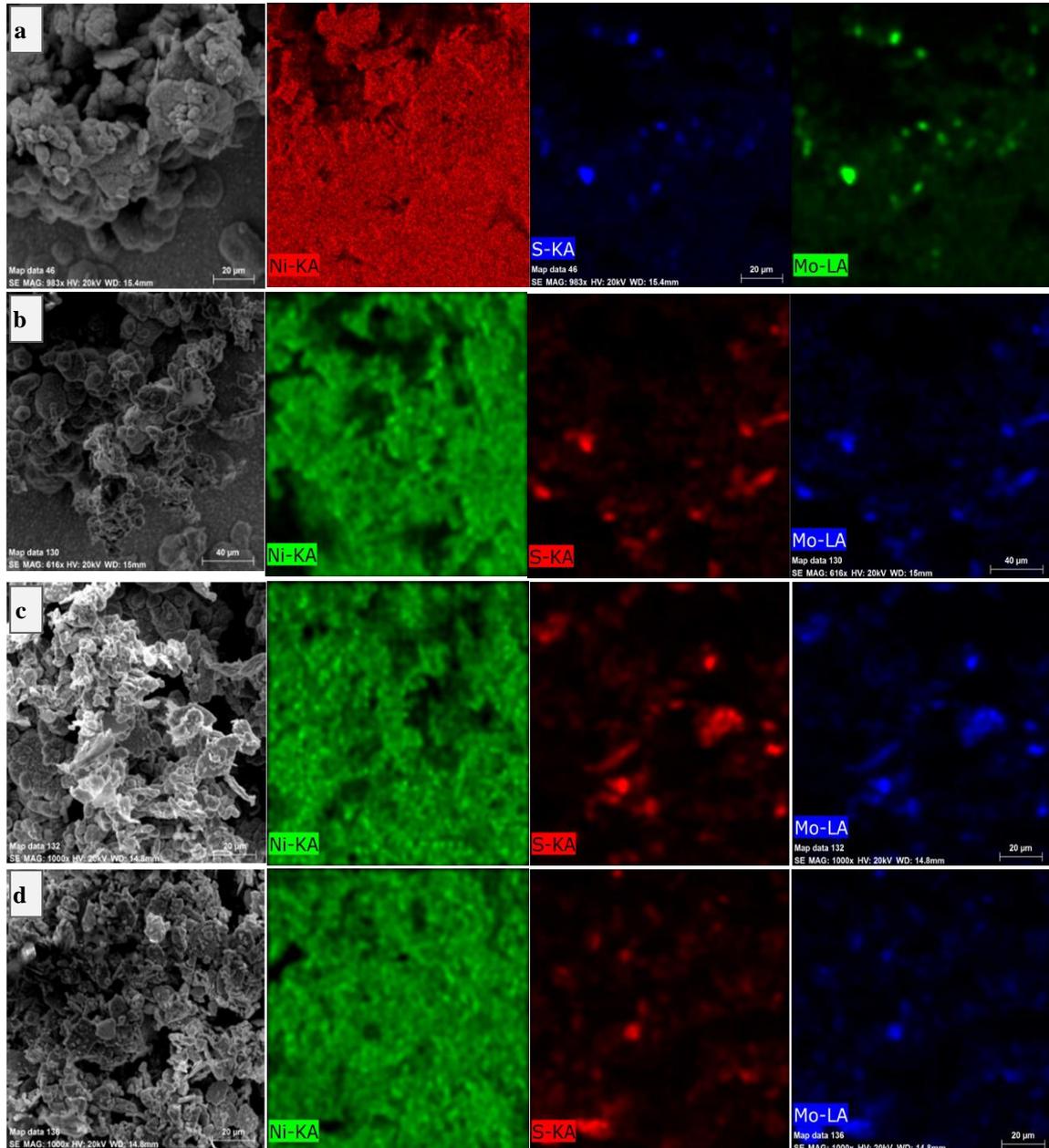


Figure IV.6 : Caractérisations morphologique des dépôts composites Ni-MoS₂ par EDXQ : (a) 5g/l, (b) 10g/l, (c) 15g/l, et (d) 20g/l de MoS₂.

IV.3. Analyse par EDS

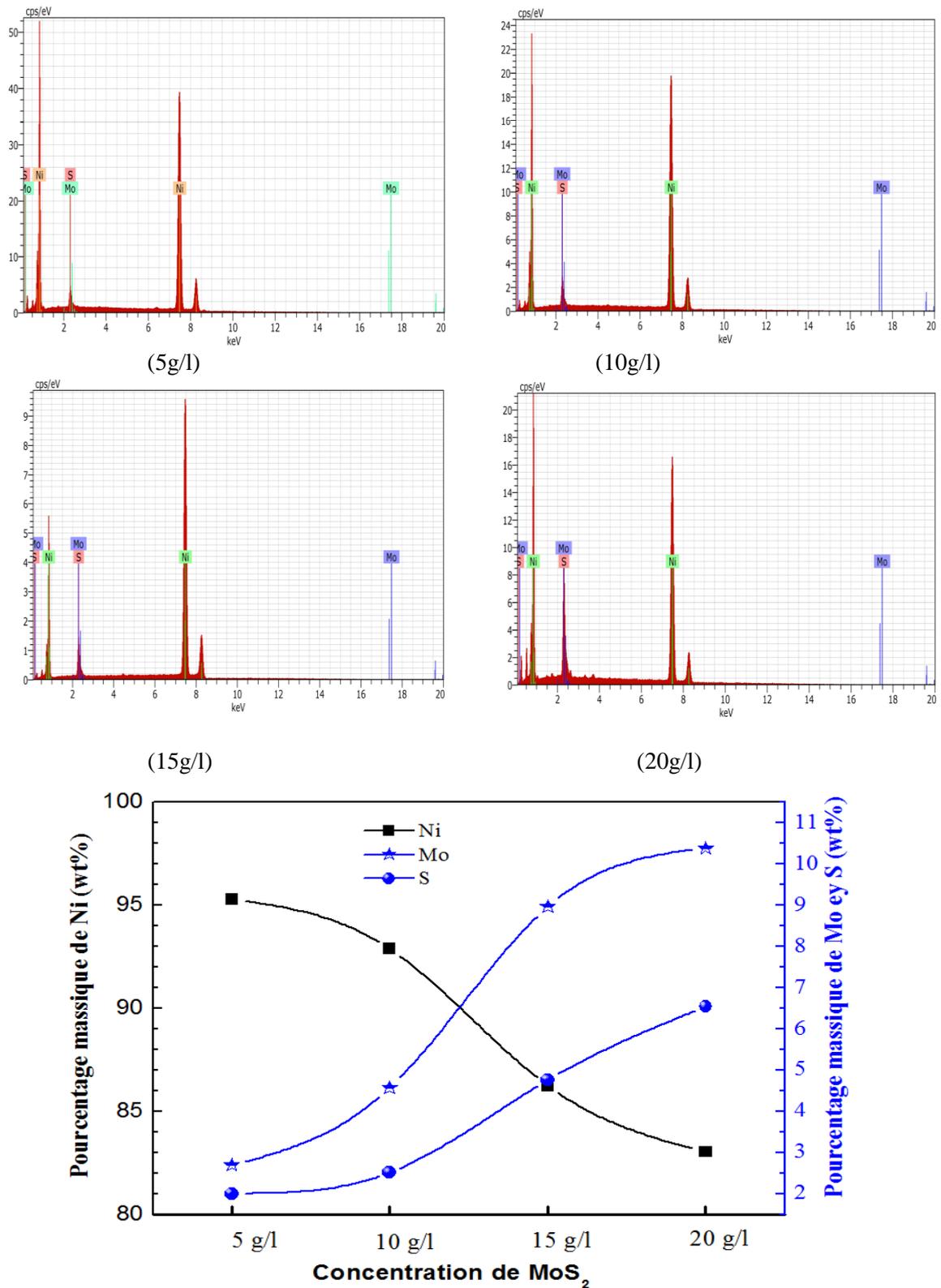


Figure IV.7: L'effet de la concentration de MoS₂ sur la composition chimique des dépôts composites Ni-MoS₂.

La figure IV.7, présente l'effet de la concentration de MoS₂ sur la composition chimique des dépôts composites Ni-MoS₂. En remarque que la quantité de nickel est prédominante pour toutes les concentrations, il est évident parce que le nickel est l'élément de base. Cette figure montre que l'augmentation de la teneur en Mo et S dans le dépôt a été atteinte par une augmentation de la concentration de MoS₂ dans l'électrolyte, ce comportement est dû à l'augmentation du mouvement des particules MoS₂ autour la cathode comme résultant de l'augmentation de la concentration de MoS₂.

IV.4. Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques

IV.4.1. Polarisation potentiodynamique

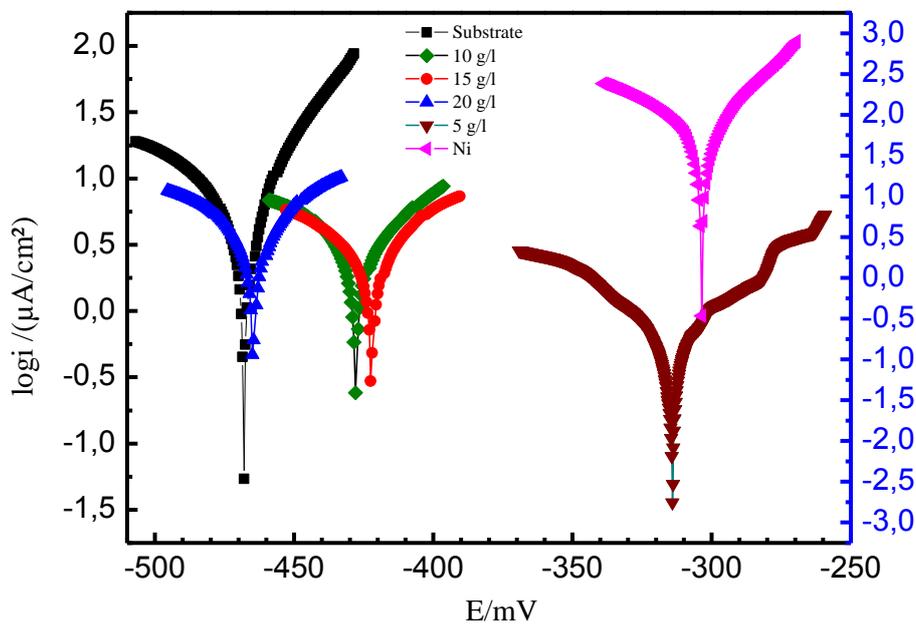
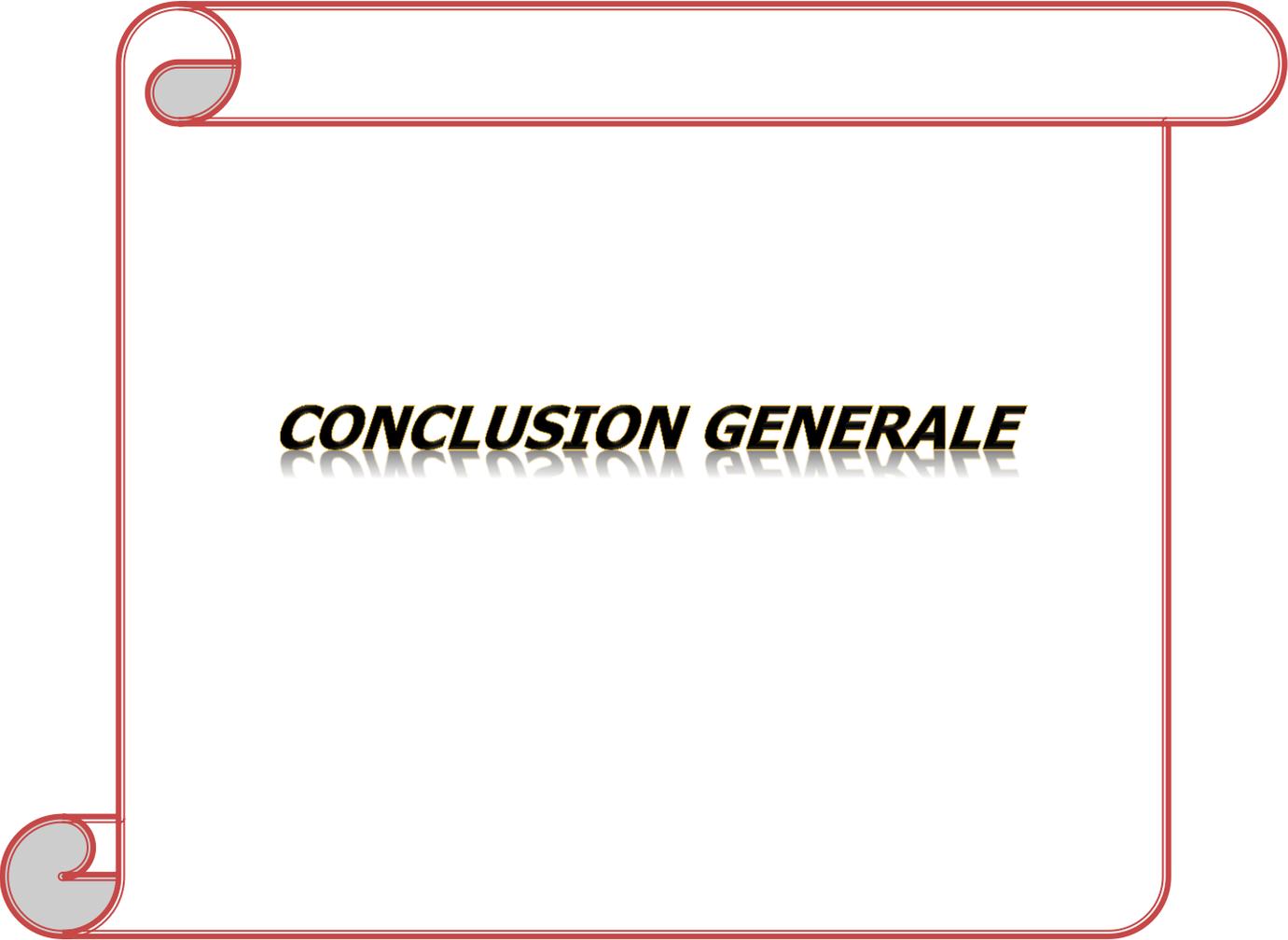


Figure IV.8 : Courbes de polarisation des différents dépôts électrolytiques Ni pur et MoS₂ dans le milieu 0,6 M NaCl.

contenu de MoS ₂ (g/l)	E _{corr} (mV)	R _p (KΩ.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	B _a (mV)	B _c (mV)	Taux de corrosion (mm/y)
Substrat	-467,7	1,34KΩ	7,2828	36,9	-88,7	85,18
5	-314,1	9,52	1,0401	81,3	-139,5	12,16
10	-427,9	3,29	1,3348	27,7	-24,7	15,61
15	-422,1	3,84	1,2214	26,6	-33	14,28
20	-464,6	2,25	1,6345	21,4	-23,1	19,11
Ni	-303,5	103,11	64,4193nA	32,3	-59	753,4nm

Tableau IV.1 : Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur et Ni-MoS₂ dans le milieu 0,6 M NaCl.

La figure IV.8 et le tableau IV.1 présentent les résultats de polarisation de substrat d'acier et des différents dépôts électrolytiques Ni pur et MoS₂ dans le milieu 0,6 M NaCl. On observe que la densité de corrosion la plus faible (64,4193 nA/cm²), est celle correspondante au dépôt nickel pur, ce qui nous amène à conclure que la présence des particules MoS₂ en tant que Co-déposées dans la matrice de nickel augmente la densité de corrosion des dépôts nickel pur et par conséquence réduire la résistance électrochimique de dépôt Ni pur. D'autre part, et pour toutes les concentrations utilisée, le dépôt Ni-MoS₂ présent des grandes résistances par rapport au celle de substrat d'acier. Ce résultat nous amène à conclure que les dépôts Ni-MoS₂ sont considérées comme protectifs à la corrosion.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, une étude expérimentale des revêtements composites Ni /MoS₂ de tungstène a été menée. Pour cela, l'influence de la concentration de MoS₂ a fait l'objet principal. Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats d'acier préalablement traités, ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles que le choc thermique, l'étude morphologique, la diffraction par rayons X et la mesure de la tenue de corrosion par les méthodes électrochimiques.

Cette étude nous a permis d'atteindre les objectifs recherchés :

L'électrodéposition des matériaux composites exige des bains permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques voulues. Le choix du bain a été dicté par le fait qu'il répond aux exigences suivantes: un bon rendement et un coût relativement faible.

La mesure de la qualité d'adhérence des couches électrodéposées effectuée par la méthode du choc thermique nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

L'étude morphologique a montré que la présence de MoS₂ en tant que Co-dépôt dans la matrice de nickel élargit nettement la surface réelle des couches. L'observation de ces couches par microscopie électronique à balayage nous amène à dire que ces revêtements composites Ni_MoS₂ sont uniformes, L'effet de la concentration de MoS₂ sur l'état des revêtements Ni-MoS₂ est clairement observé par l'augmentation du nombre des particules solides MoS₂ incorporés dans la matrice du nickel quand la concentration de MoS₂ augmente.

Les caractéristiques des pics de diffraction des rayons X représentent Ni phase cristalline correspondent aux plans ci-après: (111), (200) et (220), respectivement.

L'analyse par rayons X des différents revêtements Ni/MoS₂ électrodéposées à diverses concentration en MoS₂ procèdent des phases cristallines: Ni-MoS₂. (101), (110) et (008) respectivement. Sont relatifs à la phase (MoS₂)_x, pour la concentration de 5, 10 et 15 g/l en MoS₂. Les plans [(111) et (220)] sont généralement relatifs au nickel de structure cubique à faces centrées.

Conclusion générale

Les tests de corrosion effectués par la technique de polarisation potentiodynamique des dépôts dans un environnement agressif (Na Cl 0,6 M) permet que le meilleur dépôt composite qui résiste bien à la corrosion et celui en utilisant une concentration de 20 g/l en MoS₂, qui présente la valeur minimale de la densité de corrosion.

Références bibliographiques

- [1]. A. Ben Chenna, T. Zaiz, K. Chaouch et T. Lanez, « Evaluation de l'efficacité inhibitrice de trois dérivés ferrocéniques vis-à-vis de la corrosion de l'acier xc70 par la spectroscopie d'impédance électrochimique », Rev. SCI. fond. App. vol. 3 N°. 2 (2011).
- [2]. E. Nouicer, « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface », Thèse de doctorat, (2009).
- [3]. H. MARMI, «O. Rahim, Élaboration et Caractérisation des Dépôts Composites Ni – Co par Voie Electrolytique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2008).
- [4]. B. BADREDDINE, « Dépôt Par Electrodeposition Et Caractérisation De Matériaux Destines A La Fabrication De Cellules Photovoltaïques A Base De Couches Mincees », Mémoire de Magister, université Ferhat Abbas-Setif.
- [5]. Tarek DJEDID, «ETUDE DE L'EFFET DE LA CORROSION DES ARMATURES SUR LA DURABILITE DES OUVRAGES ENBETON ARME», Mémoire de MASTER, Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).
- [6]. ZAROOUR Madjeda, « Elaboration et caractérisation des dépôts composites Cu/WC électrodéposés », Mémoire de MASTER, Université Mohamed Khider-Biskra, (2016).
- [7]. Jean-Baptiste CAMBON, «Elaboration et caractérisation de revêtements anticorrosion par voie solgel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2012).
- [8]. G. DAUFIN, J. Talbot. « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, La Corrosion Des Métaux Et Alliages », 51 (507), pp.375-398, (1971).
- [9]. Bensaada S, «Corrosion », Article de Université Mohamed Khider-Biskra, (2016).
- [10]. Hakim bensabra, «Cours de Corrosion et Protection des Métaux », Université de JIJEL 2016.
- [11]. C. Vargel, « Corrosion de l'aluminium », DUNOD, (1999).
- [12]. K. Sieradzki, S. R. Brankovic, N. Dimitrov, Science Vol. 284. no. 5411(1999).
- [13]. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, « Métallurgie Générale », 2ème Edition, Masson, Paris, (1991).
- [14]. D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, V. 12, (1997).
- [15]. A. Caprani, « Applications des Méthodes Electrochimiques à l'Etude des Inhibiteurs de Corrosion, 4ème symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion », Ferrar, p .571, (1975).
- [16]. F. KHOUKHI, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, Huile et Gaz) », Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, (2008).

- [17]. J. P. Baïlon, J. M. Dorlot., "Des matériaux", 3ème édition, Presses internationales polytechniques, Canada, (2002).
- [18]. M. C. NEBBAR, « Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2010).
- [19]. J. Catonné, L. Lacour celle, « Les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe -Applications – Choix », CAST LYON, (1977).
- [20]. R. François, « Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés », IFP Publications, Editions Technip, (2009).
- [21]. Ch. FIAUD, « Inhibiteurs de corrosion », Technique de l'ingénieur, M160.
- [22]. Larbi lehlali, « L'effet de concentration de Ni Sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Ni-Zi », Mémoire de MASTER, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [23]. Henni Abderahim, « CO-DEPOSITION DES DEPOTS COMPOSITES Ni / Mo EN PRESENCE D'UN ADDITIF ORGANIQUE. », Mémoire de MASTER, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [24]. S. Audisio, U. Gillet, A.Galarie, H.Mazille, « Traitement de surface et protection contre la corrosion », Ecole d'été, Aussois, (1987).
- [25]. Amer mekkaoui, « élaboration et caractérisation des revêtements de nickel déposés par voie électrochimique » Mémoire de MASTER, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [26]. Ben aissa abderrazak « L'effet de densité du courant sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zinc-Cobalt » Mémoire de MASTER, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [27]. D. Quantin, Traitements de surface des métaux Galvanisation à chaud, M 1 534, p5.
- [28]. A.M. Alfantazi, G. Brehaut, U. Erb, The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn-Ni alloys, 1995.
- [29]. A. Nurhaswani, A. Azmin Mohammad, Morphology study of electrodeposited zinc from zinc sulfate solutions as anode for zinc-air and zinc-carbon batteries, 2013.
- [30]. S. DERBAL, «Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires Cu Zn Sn », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, (2014).
- [31]. MENTAR LOUBNA, « Electrodéposition et caractérisation des nanostructures de Co Cu », mémoire de magistère, UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF 2009.
- [32]. H. Wendt, G. Kreysa, « Génie électrochimie. Principe et procédés »T1, Ed. Dunod, Paris, (2001).
- [33]. M. BENAICHA, « Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation Physico- chimique et électrique », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, (2010).
- [34]. Rabe SLIMANI, « Réalisation et caractérisation de film de nickel déposé par des techniques électrochimique et chimique sur l'aluminium », THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2016.
- [35]. G.E.Thompson, K.Shimizu and G.C.Wood, Nature, 286, p. 471, (1980).

- [36]. K. Jüttner, *ElectrochimicaActa*, 35(1990), 1501.
- [37]. N. Kanani, *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice. Metal Finishing - A Key Technology* Berlin: Elsevier Ltd., 2004.
- [38]. C. Donnet and A. Erdemir, *Historical Developments and New Trends in Tribological and Solid Lubricant Coatings. Surf. Coat. Tech.*, 2004, 180–181(0): p.76.
- [39]. L. Shi, C. Sun and W. Liu, *Electrodeposited Nickel - Cobalt Composite Coating Containing MoS₂. Applied Surface Science*, 2008, 254(21): p. 6880.
- [40]. S. L. Kuo, *the Influence of Process Parameters on the MoS₂ Content of Ni-MoS₂ Composite Coating by the Robust Design Method. JCIE*, 2004, 27(2): p. 243.
- [41]. L. Benea, *Electrodeposition of Zirconia Particles in a Copper Matrix. Materials and Manufacturing Processes*, 1999, 14(2): p. 231.
- [42]. Z.-J. Huang and D.-S. Xiong, *MoS₂ Coated with Al₂O₃ for Ni-MoS₂ / Al₂O₃ Composite Coatings by Pulse Electrodeposition. Surf. Coat. Tech.*, 2008, 202(14): p.3208.
- [43]. E. Zuurdeeg, *Process for electro-codepositing inorganic particles and a metal on a surface*, 1980.
- [44]. N. D. Nikolic and K. I. Popov, *Hydrogen Co-deposition Effects on the Structure of Electrodeposited Copper Electrodeposition, in Modern Aspects of Electrochemistry*, S.S. Djokic, Editor Springer New York, p. 1, 2010.
- [45]. E. Raub and K. Müller, *Fundamentals of Metal Deposition* London: Elsevier Publishing Company, 1967.
- [46]. S. Psarrou, P. Gyftou and N. Spyrellis, *Electron Microscopy Study of Nickel and Nickel Composite Electrocoatings. Microchimica Acta*, 2001, 136(3): p. 159.
- [47]. T. Borkar and S. P. Harimkar, *Effect of Electro deposition Conditions and Reinforcement Content on Microstructure and Tribological Properties of Nickel Composite Coatings. Surf. Coat. Tech.*, 2011, 205(17–18): p. 4124.

Résumé

L'électrodéposition se réfère à un processus de croissance du film qui consiste en la formation d'un revêtement métallique sur un matériau de base se produisant à travers la réduction électrochimique des ions métalliques à partir d'un électrolyte. La technologie correspondante est souvent connue sous le nom galvanoplastie.

L'objectif de ce travail est d'élaborer et caractériser, d'une manière physico-chimique et électrochimique des alliages Ni/MoS₂ électrodéposées à différentes concentration en MoS₂ sur des substrats d'acier préalablement traités. Les couches de Ni purs et les différents dépôts composites Ni/MoS₂ sont électrodéposées dans les conditions d'élaboration d'une densité du courant égale à 3 A/dm², une température de 48±2 °C et dans un milieu acide (PH = 4). L'effet de la concentration de MoS₂ a été étudié afin de déterminer le meilleur dépôt composite.

L'étude morphologique a montré que la présence de bisulfure de molybdène (MoS₂) en tant que Co-déposé dans la matrice de cuivre change nettement la surface réelle des couches. La caractérisation par le rayon X révèle une phase cristalline de nickel avec le plan préférentiel (111). L'analyse par rayons X des différents revêtements Ni/ MoS₂ électrodéposées à différentes concentrations en MoS₂ conduit à trois phases cristallines : Ni, MoS₂.

La technique de polarisation potentiodynamique effectuées pour les dépôts composites élaborés dans le milieu agressif montrent que le dépôt Ni/MoS₂ dont la concentration de MoS₂ est de 20 g/l résiste mieux à la corrosion.

Mots clés : Electrodeposition, Ni pur, Ni/MoS₂, polarisation potentiodynamique.

ملخص

التوضع الكهربائي يعبر عن عملية نمو طبقة تتكون لتشكيل غلاف معدني على المواد الاساسية والتي تحدث من خلال عملية الارجاع الكهروكيميائية لايونات المعادن المتواجدة في المحاليل.

الهدف من هذا العمل هو دراسة طبقات Ni / MoS_2 بالطرق الفيزيائية والكيميائية و الكهروكيميائية بالتغيير في تركيز MoS_2 على صفائح الفولاذ المعالجة مسبقا. توضع طبقات النيكل النقي و خليط Ni / MoS_2 ، تم في ظل الشروط التالية : كثافة التيار = $3A/dm^2$ ، درجة حرارة = 48 ± 2 درجة مئوية، ودرجة الحموضة = 1. ثم دراسة تأثير تركيز MoS_2 لتحديد افضل توضع مركب.

اظهرت الدراسة المورفولوجية وجود حبيبات ثنائي كبريتات المليبدان (MoS_2) بوصفه مشاركا في مصفوفة النيكل لتشكيل الطبقة، ويغير بشكل كبير من السطح الفعلي للطبقات. التحليل بواسطة الاشعة السينية يكشف عن المرحلة البلورية للنيكل مع تفضيلية التوجه (111). اما بالنسبة الى مختلف طبقات Ni / MoS_2 بتركيزات مختلفة من MoS_2 فقد اظهرت المراحل التالية : Ni, MoS_2 .

الدراسة عن طريق تقنية الاستقطاب تبين ان مركب Ni / MoS_2 عند التركيز 20 غرام/لتر من MoS_2 لديها افضل مقاومة للتآكل.

كلمات البحث : التوضع الكهربائي، النيكل النقي، Ni / MoS_2 ، الاستقطاب.