



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche**  
**Scientifique**



**UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA**  
**Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie**

**Département des Sciences de la Matière**

**Filière de Physique**

**Thèse**  
Pour obtenir

**Le Diplôme de Doctorat en Sciences**

Option : **Physique des matériaux**

Par

**LEKMINE Farid**

Thème

---

**Etude de l'efficacité inhibitrice des composés cycliques soufrés  
dans des milieux acides sur des dépôts composites élaborés par  
voie électrolytique**

---

**Soutenue le: 09 /03/ 2021 Devant la commission d'examen :**

**Pr. Abdallah ATTAF**

Professeur Université de Biskra

**Président**

**Pr. Hachemi BEN TEMEM**

Professeur Université de Biskra

**Encadreur**

**Pr. Mohamed HADJADJ**

Professeur Université de Ouargla

**Co- encadreur**

**Pr. AbdelKader MIHI**

Professeur Université de Batna2

**Examineur**

**Pr. Mokhtar SAIDI**

Professeur Université de Ouargla

**Examineur**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# ***DEDICACES***

*Je dédie modestement ce travail à:*

*Ma mère, Rabi yarhamha, et mon cher père*

*Ma femme et mes enfants, Iyad Abdel-Wadoud, Ayoub  
Abdelmoumen.*

*Tous mes professeurs et tous ceux qui ont participé de près ou de  
loin pour mener cette recherche scientifique, ainsi que tous mes amis*

*Farid.*

# ***REMERCIEMENTS***

***Je Remercie Dieu tout puissant qui nous a éclairés vers le bon chemin.***

*Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **BEN TEMEM Hachemi**, professeur à l'Université de Biskra, et à Monsieur. **HADJADJ Mohamed**, professeur à l'Université d'Ouargla, pour l'honneur qu'ils m'ont accordé en acceptant de suggérer et de diriger ce Travail, je les remercie pour leur soutien scientifique et l'encadrement nécessaire à l'accomplissement de ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **ATTAF Abdallah**, Professeur à l'université de Biskra, pour sa disponibilité, ses orientations et l'honneur qu'il me fait pour avoir accepté de présider le jury de ce travail.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **MIHI AbdelKader**, professeur à l'université de Batna 2, Monsieur **SAIDI Mokhtar**, professeur à l'université d'Ouargla, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et examiner mon travail.*

*Un grand merci à l'ensemble des chercheurs de l'équipe de laboratoire LPCMA de l'université de Biskra et laboratoire de la corrosion de l'université de Batna.*

*Je tiens à remercier chacun de Dr. **NAOUN Mahieddine**, maître de conférences à l'Université de Batna 2, Dr. **Falek Mokhtar**, maître de conférences à l'Université de Biskra, et Dr. **Daghmouche Messaouda**, maître de conférences à l'Université de Ouargla, qui m'ont toujours aidé et encouragé.*

***Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat***

## *Liste des figures*

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Fig. I.1.</i>	Structure de l'interface métal-solution	8
<i>Fig. I.2.</i>	Modèle de Helmholtz; (a) présente la distribution des ions; (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface	9
<i>Fig. I.3.</i>	Modèle de Gouy-Chapman ; (a) présente la distribution des ions, (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface	10
<i>Fig. I.4.</i>	Modèle de Stern; (a) présente la distribution des ions, (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface	11
<i>Fig. I.5.</i>	Représentation de la formation du film passif selon Okamoto.	12
<i>Fig. I.6.</i>	La surtension $\eta$ en fonction du $\log  i $ ou un tracé de Tafel montrant la densité du courant d'échange peut être obtenu avec l'interception	14
<i>Fig. I.7.</i>	Changements de concentration au voisinage d'une électrode provoquant un effet de polarisation de concentration	15
<i>Fig. I.8.</i>	La concentration en fonction de la distance à la surface de l'électrode	16
<i>Fig. I.9.</i>	Courbes théoriques $E_{OCP} = f(t)$	17
<i>Fig. I.10.</i>	Courbe de polarisation d'un métal qui se corrode sous contrôle d'activation	18
<i>Fig. I.11.</i>	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	19
<i>Fig. I.12.</i>	Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte	19
<i>Fig. I.13.</i>	Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	20
<i>Fig. I.14.</i>	Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant	21
<i>Fig. I.15.</i>	Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées, Nyquist (a), Bode (b)	21
<i>Fig. I.16.</i>	Représentation de Nyquist d'une impédance électrochimique dans le cas de transfert de charge et le circuit électrique équivalent	22
<i>Fig. I.17.</i>	Diagramme de Nyquist dans le cas d'une diffusion et son circuit électrique équivalent	23
<i>Fig. I.18.</i>	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent	23
<i>Fig. I.19.</i>	Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de	24

	l'électrode dans l'électrolyte	
<b>Fig. I.20.</b>	Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur	24
<b>Fig. I.21</b>	Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface	25
<b>Fig. I.22.</b>	Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à l'interface	24
<b>Fig. I.23.</b>	Illustration de l'effet des inhibiteurs inorganiques anodiques et de leur mécanisme d'action	28
<b>Fig. I.24.</b>	Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique d'un métal dans une solution (a) avec inhibiteur anodique, (b) sans inhibiteur	29
<b>Fig. I.25.</b>	Courbe de polarisation potentiostatique, comportement électrochimique du métal, (a) avec l'inhibiteurs cathodiques, (b) sans inhibiteur	30
<b>Fig.I.26.</b>	L'illustration a montré le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques	30
<b>Fig. I. 27.</b>	Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	33
<b>Fig. II.1.</b>	Différent techniques de dépôt	43
<b>Fig. II.2.</b>	L'évolution de l'électrodeposition Ni-P, depuis les débuts de l'électrodéposition jusqu'aux revêtements Ni-P bien développés d'aujourd'hui	45
<b>Fig. II. 3.</b>	Schéma du dispositif expérimental	47
<b>Fig. II.4.</b>	Principe d'électrodeposition	47
<b>Fig. II.5.</b>	Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition	48
<b>Fig. II. 6.</b>	Comparaison de la teneur en phosphore, de densité de courant et de la contrainte interne dans les dépôts de Ni-P obtenus en fonction de la concentration d'acide phosphoreux, pour les électrolytes de sulfate et de sulfamate	51
<b>Fig. II. 7.</b>	Effet du pH sur la teneur en phosphore du dépôt	53
<b>Fig. II.8.</b>	Données bibliographiques sur la teneur en phosphore par rapport à la densité de courant (jusqu'à 40 A/ dm <sup>2</sup> )	54
<b>Fig. II. 9.</b>	La dureté d'un matériau en fonction de sa taille des grains	58

<b>Fig. II. 10.</b>	Influence de la teneur en phosphore du dépôt sur la dureté	58
<b>Fig. II.11.</b>	Variation de la dureté après une heure de recuit en fonction de la température	59
<b>Fig. III. 1.</b>	Morphologies de l'acier obtenues par (a) Microscope optique et (b) Microscope électronique à balayage	70
<b>Fig. III. 2.</b>	Spectre EDS du l'acier	71
<b>Fig. III. 3.</b>	Electrode de travail (acier X52)	73
<b>Fig. III.4.</b>	Schéma du dispositif expérimental de l'électrodéposition Ni-P	74
<b>Fig. III.5.</b>	(a) Schéma d'un diffractomètre, (b) représentation de la Loi de Bragg	76
<b>Fig. III. 6.</b>	Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir de spectre de diffraction des Rayons X	77
<b>Fig. III.7.</b>	Principe de fonctionnement du Microscope Electronique à Balayage (MEB) Couplé à l'analyse EDX	78
<b>Fig. III.8</b>	Images MEB de dépôts Ni-P avec des teneurs en P de (a) 0, (b) 4, (c) 8 à. %	79
<b>Fig.III.9.</b>	Schéma de microduromètre	81
<b>Fig. III.10.</b>	Schéma de principe de la mesure de la microdureté par la méthode Vickers	82
<b>Fig. III.11.</b>	Dispositif de polarisation	83
<b>Fig. III. 12.</b>	Montage pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique	84
<b>Fig. III.13.</b>	Réduction de Dithiole Thione	84
<b>Fig. III. 14.</b>	Formule de l'inhibiteur A (4,5-dimethyl- 1,2-dithiol-3-thione Contre ion (I))	85
<b>Fig. III. 15.</b>	Formule de l'inhibiteur B (3-méthylthio -5p . méthoxyphényl- 1,2dithiolylium Contre ion(I))	85
<b>Fig. III.16.</b>	Dispositif de polarisation	88
<b>Fig. III. 17.</b>	Montage pour le tracé des spectroscopies d'impédance électrochimique	89
<b>Fig. IV.1.</b>	Morphologie des dépôts composites Ni-P obtenus à différentes densités de courant : (a) 1 A. dm <sup>-2</sup> , (b) 3 A. dm <sup>-2</sup> ; (c) 5 A. dm <sup>-2</sup> , (d) 7 A. dm <sup>-2</sup> et (e) 9 A. dm <sup>-2</sup> .	93
<b>Fig. IV.2.</b>	Spectre EDS des dépôts Ni-P sur l'acier et la distribution des éléments dans le dépôt :(a) 1A. dm <sup>-2</sup> , (b) 3 A. dm <sup>-2</sup> ; (c) 5 A. dm <sup>-2</sup> , (d) 7 A. dm <sup>-2</sup> , (e) 9 A. dm <sup>-2</sup>	95
<b>Fig.IV.3.</b>	Influence de la densité du courant appliqué sur la composition des	96

alliages Ni-P

<b>Fig. IV.4.</b>	Diffractogrammes des rayons X des dépôts Ni-P en fonction de la densité de courant appliquée	97
<b>Fig. IV.5.</b>	Taille des cristallites des dépôts Ni-P en fonction de la densité de courant	99
<b>Fig. IV.6.</b>	Courbe de l'épaisseur en fonction de la densité de courant appliqué	100
<b>Fig. IV.7.</b>	Variation de la microdureté des dépôts Ni-P en fonction de la densité du courant	101
<b>Fig. IV.8.</b>	Effet de la densité de courant appliquée sur la dureté et la concentration de P dans les alliages	102
<b>Fig. IV.9.</b>	Variation du taux de corrosion pour les dépôts en fonction des densités de courant	103
<b>Fig. IV.10.</b>	Courbes de polarisation des revêtements Ni-P électrodéposés pour différentes densités de courant	104
<b>Fig. IV. 11.</b>	Diagrammes de Nyquist de l'alliage Ni-P déposé avec déférente densité de courant dans un milieu 1M HCl	105
<b>Fig. IV. 12.</b>	Taux de corrosion d'alliage Ni-P après 15 jours d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteur A	107
<b>Fig. IV. 13.</b>	Taux de corrosion d'alliage Ni-P après 15 jours d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteur B	108
<b>Fig. IV. 14.</b>	Courbes de polarisation relevées au potentiel de corrosion après 30 min d'immersion dans un milieu HCl 1M avec et sans inhibiteur A	109
<b>Fig. IV.15.</b>	Courbes de polarisation relevées au potentiel de corrosion après 30 min d'immersion Dans un milieu HCl 1M avec et sans inhibiteur B	109
<b>Fig. IV.16.</b>	Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration des inhibiteurs de corrosion	110
<b>Fig.IV.17.</b>	Diagrammes de Nyquist de l'alliage Ni-P dans un milieu 1M HCl en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur de corrosion A	112
<b>Fig. IV. 18.</b>	Diagrammes d'impédance représente Bode pour l'interface de l'alliage Ni-P dans un milieu HCL 1M en présence de l'inhibiteur A (a) représente le module, (b) représente l'angle de déphasage	112
<b>Fig. IV. 19.</b>	Diagrammes de Nyquist de l'alliage Ni-P dans un milieu 1M HCl en	112



	absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur de corrosion B	
<b>Fig. IV. 20.</b>	Diagrammes d'impédance représente Bode pour l'interface de l'alliage Ni-P dans un milieu HCL 1M en présence de l'inhibiteur B (a) représente le module, (b) représente l'angle de déphasage	113
<b>Fig. IV. 21.</b>	Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte	114
<b>Fig. IV. 22.</b>	Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur A sur l'alliage Ni-P dans 1M HCl à différentes concentrations.	115
<b>Fig. IV. 23.</b>	Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur B sur l'alliage Ni-P dans 1M HCl à différentes concentrations.	116
<b>Fig. IV. 24.</b>	Isothermes d'adsorption de Temkin pour les inhibiteurs sur l'alliage dans 1M HCl à différentes concentrations	116
<b>Fig. IV. 25.</b>	Isothermes d'adsorption de Temkin pour l'inhibiteur B sur l'alliage dans 1M HCl à différentes concentrations	117
<b>Fig. IV. 26.</b>	Isotherme d'adsorption de Frumkin pour l'inhibiteur A de corrosion sur l'alliage Ni-P dans 1M HCl à différentes concentrations	117
<b>Fig. IV. 27.</b>	Isotherme d'adsorption de Frumkin pour l'inhibiteur B de corrosion sur l'alliage Ni-P dans 1M HCl à différentes concentrations	118
<b>Fig. IV. 28.</b>	Courbes de polarisation de l'alliage Ni-P ( $j = 5 \text{ A dm}^{-2}$ ) avec et sans inhibiteurs A, B ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ m mol}$ )	121
<b>Fig. IV. 29.</b>	Nyquist de revêtement Ni-P avec et sans des inhibiteurs A, B	122
<b>Fig. IV. 30.</b>	Courbes de polarisation des alliages Ni-P déposés par voie électrochimique à différentes densités de courant et l'acier au carbone	123
<b>Fig. IV. 31.</b>	Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M avec différentes concentrations d'inhibiteur A	125
<b>Fig. IV. 32.</b>	Courbes de polarisation de l'acier au carbone, de revêtement Ni-P ( $5 \text{ A / dm}^2$ ) et de l'inhibiteur A ( $8 \times 10^{-5} \text{ mM}$ )	125
<b>Fig. IV.33.</b>	Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans 1M HCl contenant $8 \cdot 10^{-5} \text{ mM}$ de l'inhibiteur A, revêtement Ni-P	126
<b>Fig. IV.34.</b>	Circuit équivalent pour EIS	127

## *Liste des tableaux*

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Tableau. III.1</i>	Composition chimique des substrats utilisés	71
<i>Tableau. III.2</i>	Composition chimique et rôle des constituants du bain d'électrodéposition	72
<i>Tableau. III.3</i>	Matériel utilisé	72
<i>Tableau. III.4</i>	Composition chimique du bain de dégraissage	73
<i>Tableau.IV.1</i>	Taille des grains des revêtements Ni-P	99
<i>Tableau.IV.2</i>	Les épaisseurs des revêtements Ni-P	100
<i>Tableau.IV.3</i>	Paramètres de la corrosion des alliages Ni-P dans un milieu agressif 1M HCl, Calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel	104
<i>Tableau.IV.4</i>	Paramètres de la corrosion des alliages Ni-P, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif 1 M HCl	106
<i>Tableau.IV.5.</i>	Taux de corrosion des dépôts Ni-P dans un milieu 1 MHCl sans et avec différentes concentrations des inhibiteurs de corrosion A	107
<i>Tableau.IV.6.</i>	Taux de corrosion des dépôts Ni-P dans un milieu 1 M HCl sans et avec différentes concentrations des inhibiteurs de corrosion B	107
<i>Tableau. IV.7.</i>	Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'alliage Ni-P dans 1M HCl à diverses concentrations des inhibiteurs de corrosion A et B	110
<i>Tableau.IV.8.</i>	Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans 1M HCl contenant différentes concentrations des inhibiteurs (A, B)	112
<i>Tableau.IV. 9.</i>	Les valeurs de coefficient de corrélation pour les différentes isothermes	118
<i>Tableau IV. 10.</i>	Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour l'alliage Ni-P dans 1M HCl contenant deux inhibiteurs de corrosion	119
<i>Tableau. IV.11.</i>	Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'alliage Ni-P dans 1M HCl à $6.10^{-5}$ mol/l pour les inhibiteurs de corrosion A et B	120
<i>Tableau IV.12.</i>	Paramètres d'impédance électrochimique et l'efficacité d'inhibition de l'alliage Ni-P dans 1M HCl à $6.10^{-5}$ mol/l pour les inhibiteurs	122

de corrosion A et B

<b>Tableau IV.13.</b>	Paramètres de la corrosion des alliages Ni-P et l'acier au carbone dans un milieu agressif 1M HCl	123
<b>Tableau. IV.14.</b>	Propriétés de corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M avec différentes concentrations d'inhibiteur A	124
<b>Tableau. IV.15.</b>	Paramètres électrochimiques de polarisation de l'acier au carbone, Ni-P et inhibiteur A dans 1 M HCl	125

## Nomenclature générale

$i_a$	Courant anodique.
$i_c$	Courant cathodique.
$\Delta\Phi$	La différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche
$L_H$	Epaisseur (m)
$\phi_s$	Potentiel de la solution
$\phi_m$	Potentiel du métal
$\Delta G$	La différence entre l'énergie libre du métal $G_{C, M}$ et de son Produit de corrosion
$\Omega$	$G_{C, s}$ Ohm.
$E$	Potentiel équilibre (V/ENH)
$E^0$	Potentiel standard de l'électrode de métal M
$R$	La constante des gaz parfaits ( $R=8.31\text{joules.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$T$	La température absolue (K)
$F$	La constante de Faraday ( $F=96500\text{ coulombs / mole}$ )
$a_{M^{n+}}$	Rapport des activités des espèces oxydées et des espèces réduites.
$\log$	Logarithme décimal.
$\eta$	Surtension
$i$	Densité de courant.
$n$	Valence du métal (nombre d'oxydation).
$M$	Masse atomique [g/mole].
$t$	Temps(S)
$m$	

$\eta_A$	La masse déposée(g)
$\eta_c$	Surtension anodique
pH	Surtension cathodique
ET	Potentiel d'hydrogène.
ER	Electrode de travail
CE	L'électrode de référence;
ECS	Le contre électrode (ou électrode auxiliaire);
SIE	Electrode au calomel saturé.
	Spectroscopie D'impédance Electrochimique.
PGP	Potentiostat/Galvanostat
CPE	Elément à phase constante.
$\omega$	Pulsation.
n	Paramètre adimensionnel du CPE.
Qd	Paramètre caractéristique du CPE de la double couche.
QF	Paramètre caractéristique du CPE du film.
Re	Résistance de l'électrolyte.
Rc	Résistance de transfert charge.
Rp	Résistance de polarisation.
Re(Z)	Partie réelle de l'impédance.
Z''	Partie imaginaire de l'impédance.
Cd	Capacité de double couche.
CF	Capacité du film.

$Z_{CPE}$	Impédance de l'élément constant de phase
$Z_d$	Impédance de diffusion.
$Z_F$	Impédance Faradique.
$Z_w$	Impédance de Warburg.
$\chi^2$	Facteur d'erreur
$I_F$	Le courant faradique
$I_C$	Le courant capacitif
$H_F$	Haute fréquence.
$B_F$	Basse fréquence.
a, b, c	Longueurs des arrêtes de la maille cristalline [Å].
hkl	Indices de Miller.
d	Distance de deux plans réticulaires.
$\lambda$	Longueur d'onde des rayons X [Å].
$\theta$	Demi-angle de déviation des rayons X [deg.].
n	L'ordre de diffraction.
DRX	Diffractomètre des rayons X
IFR	L'intensité relative des pics théoriques du nickel
$\beta$	Largeur à mi-hauteur
D	Dimension linéaire moyenne
k	Constante de Scherrer
EDS	Spectrométrie à dispersion d'énergie.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
MO	Microscopie optique.

F	Force appliquée dans le test de micro-dureté [N].
t	Temps de l'expérience en (jours).
e	Épaisseur du dépôt [ $\mu\text{m}$ ].
$e_{th}$	Valeur théorique de l'épaisseur du dépôt [ $\mu\text{m}$ ].
$\Delta m$	Différence de masse en (g).
$m_f$	La masse de l'échantillon après revêtement.
$m_i$	La masse de l'échantillon avant revêtement.
S	Surface de la partie immergée de la pièce à revêtir [ $\text{cm}^2$ ].
$i_{corr}$	Densité de courant de corrosion.
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion.
V	Volt.
mV	Milli volt.
Cm	Centimètre.
$^{\circ}\text{C}$	degré Celsius
$\rho$	Masse volumique [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
P	La porosité totale du revêtement
CFC	Cubique face centrée
$b_a$	Coefficient de Tafel anodique, exprimée en mV.
$b_c$	Coefficient de Tafel cathodique, exprimée en mV.

# *Sommaire*

<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
------------------------------	----------

<i>Références bibliographique de l'introduction générale</i>	<i>4</i>
--	----------

## *Chapitre I*

### *Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs*

<i>Introduction</i>	<i>7</i>
<b>I.</b> Aspects électrochimiques de la corrosion	<i>7</i>
<b>I. 1.</b> Double Couche électrique	<i>9</i>
<b>I.1.1.</b> Modèle de Helmholtz	<i>9</i>
<b>I.1.2.</b> Modèle de Gouy-Chapman	<i>10</i>
<b>I.1.3.</b> Modèle de Stern	<i>10</i>
<b>I. 2.</b> Phénomène de passivité des métaux	<i>11</i>
<b>I.2.1.</b> Types de substrats et composition de film passive	<i>12</i>
<b>I.3.</b> Cinétique de corrosion et application de l'électrochimie à la corrosion	<i>13</i>
<b>I.3.1.</b> La surtension	<i>13</i>
<b>I.3.2.</b> Cinétique d'activation pure (transfert de charge)	<i>13</i>
<b>I.3.3.</b> Polarisation de la concentration	<i>15</i>
<b>I.4.</b> Méthodes électrochimiques	<i>17</i>
<b>I.4.1.</b> Techniques stationnaires	<i>17</i>
<b>I.4.1.1.</b> Suivi du potentiel en circuit ouvert	<i>17</i>
<b>I.4.1.2.</b> Courbe de polarisation	<i>18</i>
<b>I.4.1.3.</b> Méthode d'extrapolation des pentes de Tafel	<i>18</i>
<b>I.4.2.</b> Techniques transitoires	<i>19</i>
<b>I.4.2.1.</b> Méthode de la spectroscopie d'impédance	<i>19</i>
<b>I.4.2.2.</b> Analyse graphique de l'impédance électrochimique	<i>21</i>
<b>I.4.2.2.1.</b> Transfert de charge pur	<i>22</i>
<b>I.4.2.2.2.</b> La résistance de transfert de charge	<i>22</i>
<b>I.4.2.2.3.</b> Capacité de la double couche	<i>22</i>
<b>I.4.2.2.4.</b> Transfert de charge et diffusion	<i>22</i>
<b>I.4.2.2.5.</b> Hétérogénéités de surface	<i>23</i>
<b>I.5.</b> Application aux études sur l'inhibition de la corrosion	<i>24</i>
<b>I.5.1.</b> Adsorption simple	<i>24</i>



<b>I.5.2.</b>	Formation d'un film tridimensionnel	<b>25</b>
<b>I.6.</b>	Inhibiteurs de corrosion	<b>26</b>
<b>I.6.1.</b>	Historique	<b>26</b>
<b>I.6.2.</b>	Définition	<b>26</b>
<b>I.6.3.</b>	Propriétés	<b>27</b>
<b>I.6.4.</b>	L'utilisation des inhibiteurs	<b>27</b>
<b>I.6.5.</b>	Conditions et facteurs d'emploi des inhibiteurs	<b>27</b>
<b>I.6.6.</b>	Les classes d'inhibiteurs	<b>28</b>
<b>I.6.6.1.</b>	Selon leur composition chimique de l'inhibiteur	<b>28</b>
<b>I.6.6.1.1.</b>	Les inhibiteurs inorganiques	<b>28</b>
<b>I.6.7.1.1.a</b>	Inhibiteurs anodiques	<b>28</b>
<b>I.6.7.1.1.b</b>	Inhibiteurs cathodiques	<b>29</b>
<b>I.6.6.1.2.</b>	Les inhibiteurs organiques	<b>31</b>
<b>I.6.6.2.</b>	Selon leur mode d'action	<b>32</b>
<b>I.6.6.2.1.</b>	Adsorption des molécules inhibitrices à la surface	<b>32</b>
<b>I.6.6.2.2.</b>	Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	<b>32</b>
<b>I.6.6.2.3.</b>	Mécanisme d'action électrochimique	<b>32</b>
<b>I.6.7.</b>	Isotherme d'adsorption	<b>34</b>
<b>I.6.7.1.</b>	Isotherme de Langmuir	<b>34</b>
<b>I.6.7.2.</b>	Isotherme de Temkin	<b>34</b>
<b>I.6.7.3.</b>	Isotherme de Frumkin	<b>35</b>
<b>I.6.8.</b>	Pouvoir protecteur des films formés	<b>35</b>
<b>I. 7.</b>	Les composés organiques soufrés	<b>35</b>
<b>I.7.1.</b>	Utilisation des composés hétérogènes comme inhibiteurs de corrosion	<b>36</b>
	Conclusion	<b>37</b>
	<i>Références bibliographique de chapitre I</i>	<b>38</b>

## ***Chapitre II***

### ***Généralité sur l'électrodéposition Ni-P***

<b>II.</b>	<b>Introduction</b>	<b>43</b>
<b>II.1.</b>	Description de l'électrodéposition	<b>43</b>
<b>II.2.</b>	L'histoire de l'électrodéposition Ni-P	<b>44</b>
<b>II.3.</b>	Les avantages de l'électrodéposition	<b>45</b>
<b>II.4.</b>	Principe fondamental et paramètres d'électrodéposition	<b>46</b>
<b>II.4.1.</b>	Principe	<b>46</b>

<b>II.4.2.</b>	Mécanismes de l'électrodéposition	<b>47</b>
<b>II.4.2.1.</b>	Le transfert de masse	<b>47</b>
<b>II.4.2.2.</b>	Le transfert de Charges	<b>48</b>
<b>II.4.2.3.</b>	Les réactions chimiques	<b>48</b>
<b>II.4.2.4.</b>	Les réactions de surface	<b>48</b>
<b>II.4.2.5.</b>	L'incorporation	<b>48</b>
<b>II.4.3.</b>	Classification des systèmes de codéposition	<b>49</b>
<b>II.4.3.1.</b>	Classification de Brenner	<b>49</b>
<b>II.4.3.2.</b>	Classification de Landolt	<b>50</b>
<b>II.5.</b>	Influence des conditions d'élaboration sur la composition de Ni-P	<b>50</b>
<b>II.5.1.</b>	Modification du bain d'électrodéposition	<b>50</b>
<b>II.5.1.1.</b>	Le bain Watts	<b>50</b>
<b>II.5.1.2.</b>	Bains de sulfamate	<b>51</b>
<b>II.5.1.3.</b>	Le bain de méthane sulfonate ou de l'acide méthane sulfonique	<b>52</b>
<b>II.5.1.4.</b>	La source de phosphore	<b>52</b>
<b>II.5.2.</b>	Les additifs	<b>52</b>
<b>II.5.3.</b>	Le pH	<b>53</b>
<b>II.5.4.</b>	Densité de courant	<b>53</b>
<b>II.5.5.</b>	Nature du métal à déposer	<b>54</b>
<b>II.5.6.</b>	Effet de la température	<b>54</b>
<b>II.5.7.</b>	Agitation du bain	<b>54</b>
<b>II.6.</b>	Mécanisme d'incorporation de phosphore lors de l'électrodéposition d'alliages	<b>55</b>
<b>II.6.1.</b>	Mécanisme direct	<b>55</b>
<b>II.6.2.</b>	Mécanisme indirect	<b>55</b>
<b>II.7.</b>	Propriétés des alliages Ni-P	<b>56</b>
<b>II.7.1.</b>	Structure et microstructure	<b>56</b>
<b>II.7.2.</b>	Propriétés mécaniques	<b>57</b>
<b>II.7.3.</b>	Les contraintes internes	<b>58</b>
<b>II.7.4.</b>	Propriétés magnétiques	<b>58</b>
<b>II.7.5.</b>	Traitement thermique	<b>59</b>
<b>II.7.6.</b>	Adhérence	<b>60</b>
<b>II.7.7.</b>	Propriétés électrochimiques (La résistance à la corrosion)	<b>60</b>
	<b><i>Références bibliographique de chapitre II</i></b>	<b>63</b>

## ***Chapitre III***

### ***Matériaux et procédures expérimentales***

<b>III.</b>	<b>Introduction</b>	<b>70</b>
<b>III.1.</b>	Caractéristique du substrat utilisé	<b>70</b>
<b>III.2.</b>	Anodes utilisé	<b>71</b>
<b>III.3.</b>	Caractéristique du bain d'électrodéposition	<b>71</b>
<b>III.4.</b>	Caractéristique des matériels utilisés	<b>72</b>
<b>III.5.</b>	Préparation des substrats	<b>72</b>
<b>III.5.1.</b>	Polissage mécanique	<b>73</b>
<b>III.5.2.</b>	Caractéristique du bain de dégraissage	<b>73</b>
<b>III.5.3.</b>	Caractéristique du bain de décapage chimique	<b>73</b>
<b>III.5.4.</b>	Caractéristique du bain de Rinçage	<b>74</b>
<b>III.6.</b>	Elaboration du revêtement Ni-P en régime continu	<b>74</b>
<b>III.6.1.</b>	Principes d'électrodéposition et caractéristiques du montage	<b>74</b>
<b>III.7.</b>	Elaboration des dépôts	<b>75</b>
<b>III.7.1.</b>	Variation des paramètres d'élaboration	<b>75</b>
<b>III.7.1.1.</b>	Variation de la densité de courant	<b>75</b>
<b>III.8.</b>	Techniques de caractérisation	<b>75</b>
<b>III.8.1.</b>	Analyse microstructurale	<b>75</b>
<b>III.8.2.</b>	Diffraction des rayons X (DRX)	<b>75</b>
<b>III.8.3.</b>	Principe d'analyse	<b>76</b>
<b>III.8.4.</b>	Détermination des propriétés structurales	<b>76</b>
<b>III.9.</b>	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	<b>77</b>
<b>III.9.1.</b>	Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry)	<b>78</b>
<b>III.9.1.1.</b>	Principe d'EDS	<b>78</b>
<b>III.10.</b>	Microscope optique	<b>79</b>
<b>III.11.</b>	Caractérisation mécanique	<b>79</b>
<b>III.11.1.</b>	Technique de mesure de la dureté	<b>79</b>
<b>III.11.2.</b>	Mesure de l'adhérence du dépôt	<b>81</b>
<b>III.11.3.</b>	L'épaisseur de revêtement	<b>81</b>
<b>III.12.</b>	Préparation des inhibiteurs	<b>82</b>
<b>III.12.1.</b>	Utilisations	<b>82</b>
<b>III.12.2.</b>	Propriétés physiques	<b>84</b>
<b>III.12.3.</b>	Structure cristalline	<b>83</b>

<b>III.12.4.</b>	Propriétés électrochimiques	<b>83</b>
<b>III.13.</b>	Inhibiteur A	<b>83</b>
<b>III.13.1.</b>	Caractérisation	<b>84</b>
<b>III.14.</b>	Inhibiteur B	<b>84</b>
<b>III.14.1.</b>	Caractérisation	<b>84</b>
<b>III.15.</b>	Méthodes d'évaluation de la corrosion	<b>85</b>
<b>III.15.1.</b>	Méthode de la masse perdue	<b>85</b>
<b>III.15.2.</b>	Techniques électrochimiques	<b>85</b>
<b>III.15.2.1.</b>	Techniques stationnaires	<b>86</b>
<b>III.15.2.2.</b>	Test de polarisation	<b>86</b>
<b>III.15.3.</b>	Techniques transitoires	<b>87</b>
<b>III.15.3.1.</b>	Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>87</b>
	<i>Références bibliographique de chapitre III</i>	<b>90</b>

## ***Chapitre IV***

### ***Résultats & discussions***

<b>IV.</b>	<b>Introduction</b>	<b>92</b>
<b>IV.1.</b>	<b>Effets de la densité de courant</b>	<b>92</b>
<b>IV.1.1.</b>	<b>Adhérence des dépôts</b>	<b>92</b>
<b>IV.2.</b>	<b>Caractérisation des dépôts</b>	<b>92</b>
<b>IV.2.1.</b>	Effet de la densité de courant sur la morphologie	<b>92</b>
<b>IV.2.2.</b>	Effet de la densité de courant sur la composition chimique des dépôts	<b>94</b>
<b>IV.2.3.</b>	Analyses par diffraction des rayons X (DRX)	<b>96</b>
<b>IV.2.4.</b>	La taille des cristallites	<b>98</b>
<b>IV.2.5.</b>	L'épaisseur de revêtement Ni-P	<b>99</b>
<b>IV.2.6.</b>	Mesure de la micro dureté	<b>101</b>
<b>IV.2.7.</b>	Comportement électrochimique des dépôts Ni-P dans 1M HCl	<b>102</b>
<b>IV.2.7.1.</b>	Méthode de la masse perdue	<b>102</b>
<b>IV.2.7.2.</b>	Courbes de polarisation (voltampérométrie)	<b>103</b>
<b>IV.2.7.3.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)	<b>105</b>
<b>IV.3.</b>	Inhibition de la corrosion de l'alliage Ni-P par deux inhibiteurs A, B	<b>106</b>
<b>IV.3.1.</b>	Étude gravimétrique (La masse perdue)	<b>106</b>
<b>IV.3.2.</b>	Étude électrochimique	<b>108</b>
<b>IV.3.2.1.</b>	Courbes de polarisation potentiodynamique	<b>108</b>
<b>IV.3.2.2.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>111</b>

<b>IV.4.</b>	Isotherme d'adsorption	<b>114</b>
<b>IV.5.</b>	Étude comparative entre l'effet des deux inhibiteurs de corrosion sur l'alliage	<b>120</b>
<b>IV.5.1.</b>	Comparaison par la technique de polarisation	<b>120</b>
<b>IV.5.2.</b>	Comparaison par la technique de microscopie d'impédance électrochimique	<b>121</b>
<b>IV.6.</b>	Étude comparative entre l'effet du revêtement Ni-P et de l'inhibiteur A sur l'acier	<b>122</b>
<b>IV.6.1.</b>	Comparaison par la technique de polarisation	<b>122</b>
<b>IV.6.1.1.</b>	Polarisation potentiodynamique des alliages avec différentes densités de courant et l'acier au carbone	<b>122</b>
<b>IV.6.1.2.</b>	Polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone avec différentes concentrations de l'inhibiteur A	<b>124</b>
<b>IV.6.2.</b>	Comparaison par la technique de microscopie d'impédance électrochimique	<b>126</b>
	Conclusion	<b>127</b>
	<i>Références bibliographique de chapitre IV</i>	<b>128</b>
	<b><i>Conclusion générale</i></b>	
	<i>Conclusion générale</i>	<b>130</b>
	<i>Perspectives</i>	<b>132</b>
	<i>Résumé</i>	<b>133</b>

# **Introduction Générale**

## *Introduction générale*

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

Les aciers au carbone tel que l'acier X52 ont été largement utilisés dans différentes industries, en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et de leur faible coût [1]. Ces derniers sont connus pour être sensible à la corrosion, ce qui est préjudiciable à la plupart des structures métalliques, provoquant des préoccupations environnementales et humaines notoires et par conséquent des pertes économiques. Pour ou afin de combattre ce fléau, une des solutions proposées les plus remarquables est la réalisation de revêtements sur le substrat. Les propriétés d'un dépôt déposé, peuvent être très différentes de celles du substrat pour répondre aux spécificités d'usage du couple revêtement-substrat. En conjuguant les propriétés volumiques du matériau de base, le substrat et les propriétés de surface conférées par le revêtement, des solutions sont apportées à des problèmes aussi variés que l'augmentation de la durée de vie des outils de coupe, l'amélioration de la résistance à la corrosion en milieux agressifs des revêtements de nickel et les alliages à base de nickel qui sont désormais considérés parmi les métaux les plus importants et sont utilisés dans une large gamme d'applications.

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

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

Les revêtements Ni-P peuvent être déposés efficacement sur l'acier [4, 5], les alliages d'aluminium [6] et le cuivre [7-10]. Le processus d'électrodéposition joue un rôle crucial dans la formation de films minces sur les matériaux, résultant de la réduction électrochimique des ions métalliques dans les solutions électrolytiques. À ce stade, plusieurs chercheurs s'intéressent aux revêtements Ni-P en raison de leurs propriétés importantes telles que la résistance à la corrosion, la bonne capacité de soudage, la conductivité électrique élevée, la formation de surface lisse et la symétrie, le faible coefficient de frottement, l'activité électrique et les propriétés paramagnétiques obtenues par les procédés électrochimiques simples et aussi pour leur aspect brillant et lisse, contrairement au dépôt de Ni [6-9, 11]. Malgré la complexité de ce dépôt, son diagramme de phases montre l'existence de plusieurs états stables en fonction du pourcentage de phosphore [12]. Les revêtements Ni-P sont divisés en trois catégories: faible, moyen et haut P. Étant donné que la teneur en P détermine largement les propriétés des revêtements Ni-P, cela montre l'importance de la composition chimique du bain d'électrodéposition [10]. Les propriétés métallurgiques des alliages dépendent également des pourcentages de phosphore. L'alliage Ni-P avec une teneur en P supérieure à 8% en poids (teneur élevée en phosphore) possède d'excellentes propriétés mécaniques, telles que la dureté, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion [8, 10, 13]. Bien qu'il existe plusieurs recherches sur l'électrodéposition d'alliages Ni-P [6,7, 14 - 19], il existe des études limitées sur l'effet de la densité de courant sur les caractéristiques des revêtements Ni-P.

Les acides, comme l'acide chlorhydrique, sont couramment utilisés dans le domaine industriel pour éliminer le produit de corrosion de la surface métallique. Une méthode utile pour contrôler le processus de corrosion consiste en l'ajout d'inhibiteurs. L'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus importantes de protection des métaux et les plus pratiques contre la corrosion métallique, en particulier dans les milieux acides, en raison de leur coût, de leur efficacité et de leur facilité d'application.

Les inhibiteurs de corrosion les plus courants sont les composés organiques en raison de leur adsorption avantageuse [20]. Généralement, les molécules inhibitrices peuvent s'adsorber physiquement ou chimiquement sur une surface métallique corrodée, formant une couche protectrice d'adsorption. La puissance de l'inhibition dépend de la structure moléculaire de l'inhibiteur. La présence des paires d'électrons isolés dans les hétéroatomes est une caractéristique importante qui contrôle l'adsorption sur la surface métallique [21]. L'action d'inhibition du nickel et de ses alliages dans les milieux acides par divers inhibiteurs organiques et inorganiques a été largement étudiée par de nombreux chercheurs [22-33].



Dans ce travail, nous nous sommes fixés deux principaux objectifs. Le premier est l'étude de l'influence de la densité du courant sur les différentes caractéristiques des revêtements Ni-P. Les dépôts sont obtenus par la technique d'électrodéposition (courant continu) sur un substrat d'acier à partir d'un bain de sulfate de nickel, de sodium hypophosphite et des additifs. L'évolution morphologique, structurale, microstructurale, mécanique et le comportement électrochimique de ces alliages dans un milieu HCl 1M ont été respectivement étudiées par ; microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, micro dureté et analyse potentiodynamique. Le deuxième objectif était d'étudier l'efficacité inhibitrice de deux composés organiques sur les revêtements nickel-phosphore dans une solution de 1 mole d'acide chlorhydrique par différentes méthodes chimiques et électrochimiques.

Ce manuscrit comprend une introduction générale, trois chapitres, une conclusion générale et les références bibliographiques. Il est structuré comme suit: Après l' introduction générale, le premier chapitre qui est consacré pour une étude théorique et cinétique de la corrosion des matériaux métalliques afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion des métaux et une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement les inhibiteurs organiques. Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur l'aspect théorique de l'électrodéposition ainsi qu'à un exposé sur le processus de formation et de croissance d'un dépôt électrochimique. Le troisième chapitre résume la mise en place de montages d'électrodéposition, la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de la caractérisation de surface des dépôts (MEB, EDX et DRX) et la préparation des inhibiteurs de corrosion. L'étude des tests d'inhibition (gravimétrie, voltampérométrie et impédance électrochimique). Le manuscrit s'achève par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives d'étude.

- [1] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E. E. Ebenso, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 256 (2018) 565- 573.
- [2] T. Watanabe, *Nano plating-microstructure formation theory of plated films and a database of plated films"*, Elsevier science, (2004).
- [3] J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, *Journal of Alloys and Compounds* , Vol. 571, (2013), 183-204
- [4] K. Dhanapal, V. Narayanan, A. Stephen, *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 166 (2015), 153-159.
- [5] M.M.V. Parente, O.R. Mattos, S.L. Diaz, P. Limaneto, F.J. Fabrimiranda, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 31 (2001) 677–683
- [6] A.M. Pillai, A. Rajendra, A.K. Sharma, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 9, (2012), 785–797
- [7] Y.E. Sknar, O.O. Savchuk, I.V. Sknar, *Applied Surface Science* Vol. 423, (2017), 340-348.
- [8] A.R. Madram, H. Pourfarzad, H. R. Zare, *Electrochimica Acta*, Vol.85, (2012), 263-267.
- [9] L. Chang, C.-H. Chen, H. Fang, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 155, No.1, (2008), D57-D61.
- [10] A. Bahramian, M. Eyraud, F. Vacandio, P. Knauth, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 345, (2018), 40-52.
- [11] M.S. Nur Ariffah, M.S. Nurulakmal, A.S. Anasyida, E.K. Shiu, *Materials Science Forum*, Vol. 819, (2015), 97- 102.
- [12] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 31. No. 2, ( 2010), 200-201
- [13] A. Bai, P-Y. Chuang, C-C. Hu, *Materials Chemistry and Physics* Vol. 82, Issue 1, (2003), 93-100
- [14] D. B. Lewis, G.W. Marshall, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 78, Issues 1-3 (1996), 150-156.
- [15] P. Peeters, G. v. d. Hoorn, T. Daenen, A. Kurowski, G. Staikov, *Electrochimica Acta*

- Vol. 47, Issues 1-2 (2001). 161-169
- [16] L. Chang, P.W. Kao, C.-H. Chen, *Scripta Materialia*, Vol. 56, Issues 8, (2007). 713-716.
- [17] H.-C Huang, S.-T. Chung, S.-J. Pan, W.-T. Tsai, C.-S. Lin, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 7, (2010). 2097-2103.
- [18] N. Kobayashi, T. Uenoya, H. Fujiwara and H. Miyamoto, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 62, No.11, (2013). 710 - 716.
- [19] Y. Kasazaki, H. Fujiwara and H. Miyamoto, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 253, (2014). 154-160
- [20] A. Espinoza-Vázquez, G. E. Negrón-Silva, R. González-Olvera, D. Angeles-Beltrán, M. Romero-Romo and M. Palomar-Pardavé, *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 42, (2017),163–174.
- [21] E. E. Ebenso, T. Arslan, F. Kandemirli, C. Caner, and I. Love, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 110, No. 5, (2010),1003–1018.
- [22] H. M. Hassan, A. Attia, W. A. Zordok and A.M. Eldesoky, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Vol. 5, Issue 8, (2014) 369-380
- [23] A. S. Fouda, H. Tawfik, N. M. Abdallah and A. M. Ahmd, *International Journal Electrochemical Science*, Vol. 8, (2013), 3390 - 3405
- [24] A.S. Fouda, A. A. Shafie, and H. S. Gadow, *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 20, (2002), 13-23
- [25] H. Shokry, E.M. Mabrouk, *Arabian Journal of Chemistry* Vol. 10, Supplement 2, (2017), S3402- S3411
- [26] A. A. AKSûT and S. BiLgiç, *Corrosion Science*, Vol. 33, No. 3, (1992), 379- 387
- [27] Gökhan Gece, Semra Bilgiç, *Corrosion Science*, Vol. 52, (2010), 3435–3443
- [28] M. Abdallah, A.Y. El-Etre, *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol.21 No.4, (2003), 315-326
- [29] E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, Vol. 47.No.9, (1991) 677- 686

## *Références bibliographique de l'introduction*

---

- [30] G.Y. Elewady, A.H. El-Askalany and A.F. Molouk, *Portugaliae Electrochimica Acta* , Vol. 26, No. 6, (2008), 503-516
- [31] S. Hinnov, J. Tamm, *Chemistry*, Vol. 60, No.3, (2011), 184-192
- [32] E. E. Abd El Aal, W. Zakria, A. Diab, and S.M. Abd El Haleem, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 12, No.2, (2003), 172-178
- [33] M. Abdallah, S.M. Abdel-Waneess, R. Assi, *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 27, No.2, (2009), 77-85

# Chapitre I

*Lutte contre la corrosion par  
l'utilisation d'inhibiteurs*

**Introduction**

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

Ce chapitre a pour but de cadrer le sujet et de présenter la problématique du sujet traité. Dans un premier temps, une brève synthèse sur la corrosion et la lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs puis présentée une revue bibliographique sur les méthodes d'évaluation de la corrosion.

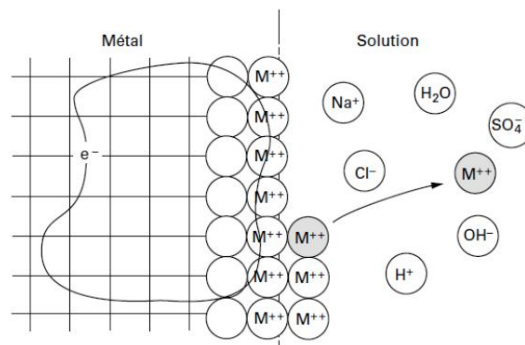
**I. Aspects électrochimiques de la corrosion**

Evans puis Wagner et Traud [1,2]. Sont les premiers à avoir défini la corrosion, en présence d'une phase liquide, comme un processus électrochimique, en ce sens qu'elle met en jeu des réactions entre des ions et des électrons. Selon la norme ISO 8044 (1999), qui a définie comme l'interaction physique et chimique entre le métal et le milieu environnant, ce qui entraîne un changement des propriétés des métaux. C'est, en fait, le quel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés.

D'une manière générale, la corrosion est considérée comme une réaction physico-chimique entre un métal et son environnement (aqueux ou gazeux). Cette dernière entraîne des modifications dans les propriétés du métal et notamment une dégradation significative de sa fonction. Dans tous les cas, la corrosion peut être classée en deux types:

*La corrosion sèche* : la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux, il s'agit ici d'une corrosion des métaux par le dioxygène gazeux.

*Corrosion humide* ou la corrosion aqueuse est de nature électrochimique. Elle à lieu entre un métal et une solution aqueuse et caractérisée par l'apparition d'un courant électrique, c'est à dire un mouvement d'électrons au sein du métal (Fig. I.1).



**Fig. I. 1.** Structure de l'interface métal-solution [3].

Le métal est constitué :

- Des atomes dont l'environnement électronique disposés suivant un empilement compact rigide.
- Des électrons libres capables de se déplacer à l'intérieur de celui-ci (métal). Ces électrons confèrent à la phase métallique les propriétés comme la conductivité électrique. [4]

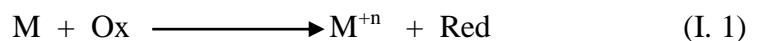
La phase aqueuse est constituée :

- Des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés.
- Des ions positifs (cations) ou négatifs (anions).

Lorsqu'un métal M est plongé dans une solution. A l'interface métal- solution, deux réactions chimiques simultanées avoir lieu :

- Une réaction de dissolution du métal dans l'eau (réaction anodique). Les atomes du métal s'oxyde sous forme d'ions  $M^{n+}$  libérés dans la phase aqueuse en laissant des électrons dans le métal.
- Une réaction de réduction dans laquelle les électrons provenant de l'ionisation des atomes du métal sont neutralisés. L'ion ou la molécule de la phase aqueuse vient être réduit pour se transformer en une autre espèce chimique. Une telle réaction est par exemple la formation d'ion hydroxyde  $OH^-$  par réduction de l'oxygène dissous dans l'eau.

La somme des deux demi-réactions électrochimiques (anodique, cathodique) donne la réaction de corrosion suivante ;



## I. 1 Double Couche électrique

Les réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux phases (liquide et métallique). Cette zone constitue la double couche électrique qui contient des charges du côté de l'électrolyte, et des charges dans la surface du métal, égales et opposées à celle de l'électrolyte [5].

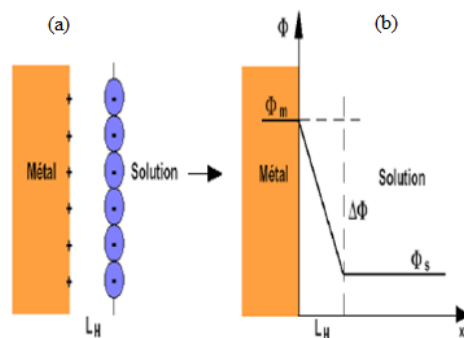
Afin de mettre en évidence la structure de la double couche électrochimique, Plusieurs modèles ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche électrique.

### I.1.1 Modèle de Helmholtz

Ce modèle qui a été introduit par Helmholtz en 1879 [6], envisageait un arrangement des charges en deux plans parallèles de charges opposés, formant ainsi un « condensateur électrique » (figure I. 2). La largeur de cette zone  $L_{GC}$  peut être de l'ordre de 10 nm. La capacitance  $C_d$  de l'interface est fonction de la distance  $L_H$  entre les ions et la surface. Elle est obtenue par:

$$C_d = \frac{\zeta_0 \zeta_r}{L_H} \quad (I. 2)$$

Où:  $\zeta_0$  et  $\zeta_r$  sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du milieu. Il faut noter que  $\zeta_r$  est constant dans l'espace considéré;  $\phi_m$  le potentiel de métal ;  $\phi_s$  le potentiel de la solution;  $L_H$  la distance de l'interface ;  $\Delta\phi = \phi_m - \phi_s$

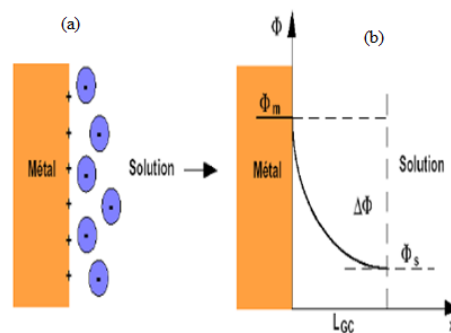


**Fig. I. 2.** Modèle de Helmholtz ; (a) présente la distribution des ions ; (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface.



### I.1.2 Modèle de Gouy-Chapman

Ce modèle, proposé en 1913 par Gouy et Chapman [7], repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée de potentiel  $V_m$ , d'une couche dite diffuse dans laquelle la distribution des contre-ions et des co-ions, Contrairement à Helmholtz, ce modèle sont répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée « double couche diffuse » ou couche de Gouy-Chapman. La largeur de cette zone  $L_{GC}$  peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz (figure I-3).

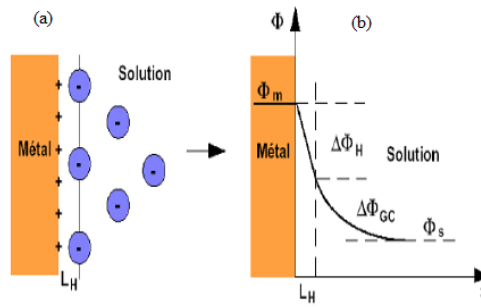


**Fig. I. 3.** Modèle de Gouy-Chapman ; (a) présente la distribution des ions, (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface.

### I.1.3 Modèle de Stern

Ce modèle est proposé par Stern en 1924 [8] peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédant. La première est une couche dite compacte (Couche de Stern), d'épaisseur  $L_H$ , qui contient les ions présentant une interaction forte avec la surface et qui matérialise leur distance minimum d'approche. La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. C'est une combinaison des modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman. La différence de potentiel  $\Delta\phi$  entre le métal et la solution est déterminée par la relation suivante :

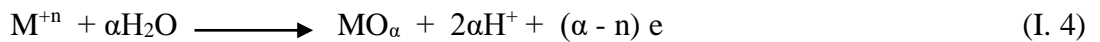
$$\Delta\phi = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{GC} \quad (I. 3)$$



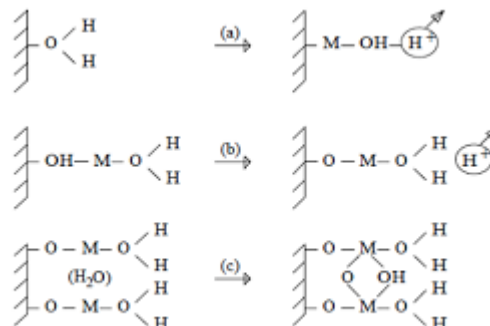
**Fig. I. 4.** Modèle de Stern ; (a) présente la distribution des ions, (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface

### I. 2 Phénomène de passivité des métaux

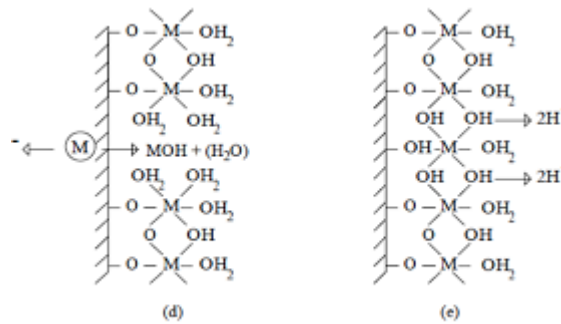
Lorsque le métal M est immergé dans la solution, ce métal s'oxyde en  $M^{+n}$ . Les espèces formées durant l'oxydation forment un film suffisamment compact, adhérent et organisé pour que les vitesses de dissolution anodique du métal soient considérablement ralenties. On appelle ce phénomène « la passivité ». De nombreux chercheurs [9, 10, 11] ont expliqués les principaux mécanismes de formation des films passifs. Selon Okamoto, le film se développe à partir d'une couche hydratée puis, les cations du matériau issus de sa dissolution s'insèrent dans ce film dans le même temps, l'eau adsorbée se déprotonise afin de conserver la neutralité électrique du film passif (figure I.5).



On outre, [12], observé que la passivation, peut se produire automatiquement sans l'influence d'un potentiel externe ou par des moyens artificiels avec un potentiel anodique imposé.



(a) dissolution d'un cation et déprotonation, (b) répétition du processus, (c) 'pontage' entre site voisine,



(d) film partiellement formé, (e) film consolidé par déprotonation et formation d'un « pont » au point de dissolution facile

**Fig. I. 5** Représentation de la formation du film passif selon Okamoto. [13]

### I.2.1 Types de substrats et composition de film passive

De nos jours, la recherche électrochimique se concentre sur les substrats bien préparés, mais les couches minces déposées diffèrent des métaux purs ou des alliages binaires, par exemple l'acier se comporte complètement différemment du fer pur [14,15]. Ils peuvent être distingués grâce à des techniques de préparation avancées:

- ✓ *Monocristaux*: Donnent des informations approfondies sur les principes fondamentaux de la cinétique de passivité [14], mais ont généralement peu d'importance pour les matériaux techniques.
- ✓ *Les couches minces sur différents substrats*: Les couches minces qui ont été formées par l'électrodéposition ou par des techniques de dépôt en phase vapeur, avec une structure amorphe, par exemple, avec des atomes métalliques marqués ou avec la microbalance à quartz [16].
- ✓ *poly cristallins*: l'orientation des grains et la concentration des défauts sont connues. Des techniques micro électrochimiques avancées étudient les propriétés individuelles des grains simples [17], tandis que les expériences électrochimiques courantes donnent des valeurs moyennes de différents grains uniquement.
- ✓ Métaux poly cristallins: des impuretés et une texture définie.
- ✓ Alliages (monocristaux ou poly cristallins).
- ✓ Métaux avec modification de surface définie [18], par ex. Implantation ionique. Cela permet également la préparation d'alliages de surface ou de «films passifs artificiels», par ex. nitrures ou carbures
- ✓ Effets d'un ancien film passif et prétraitement (nettoyage, polissage).
- ✓ Potentiel/temps (ECP).

- ✓ Chimie de la solution (corrosion, incorporation d'électrolyte de support).
- ✓ Hydrodynamique.
- ✓ Après traitement (séchage, modification) du film.

### **I.3. Cinétique de corrosion et application de l'électrochimie à la corrosion**

La thermodynamique explique une situation de corrosion en termes de stabilité des espèces chimiques et des réactions associées aux processus de corrosion, mais ne peuvent pas être utilisés pour prédire les courants de corrosion ou les taux de corrosion. En réalité, les effets de polarisation contrôlent les courants cathodiques et anodiques qui font partie intégrante des processus de corrosion.

#### **I.3.1 La surtension**

Lorsque deux processus complémentaires se produisent sur une seule surface métallique, le potentiel de corrosion qui résulte de telles situations est un compromis entre les différents potentiels d'équilibre de deux réactions anodiques et cathodiques impliquées. La différence entre le potentiel résultant ( $E$ ) et chaque potentiel d'équilibre de réaction individuel ( $E_{eq}$ ) est la surtension ( $\eta$ ) et également appelée polarisation [19] (Eq I. 5).

$$\eta = E - E_{eq} \quad (\text{I. 5})$$

La polarisation est dite anodique lorsque le potentiel tend vers la direction positive (noble) ou cathodique lorsque si le potentiel tend vers la direction négative (active).

Il existe trois types distincts de polarisation, comme exprimé dans l'équation. (I.6):

$$\eta_{total} = \eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_{oh} \quad (\text{I.6})$$

Où  $\eta_{total}$  est la polarisation totale ;  $\eta_{act}$  est la polarisation d'activation (transfert de charge) ;  $\eta_{con}$  est Polarisation de la concentration  $\eta_{oh}$  est la polarisation ohmique.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend uniquement du type cinétique régissant le processus électrochimique de corrosion (cinétique d'activation pure, de diffusion ou mixte).

#### **I.3.2 Cinétique d'activation pure (transfert de charge) :**

Lorsque du passage du courant d'électrode de travail et de l'électrode auxiliaire sont immergés dans la solution où elle se produit en cas de corrosion active, c'est-à-dire en l'absence de couche de passivation, où les réactions d'oxydation et de réduction qui se

produisent sur la surface de séparation s'accompagnent d'un processus de transfert de charge , donc aberration potentielle d'électrode par rapport a le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$ . La densité du courant donnée par l'équation de Butler-Volmer (I.7):

$$i_{reaction} = i_0 \exp(-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{reaction}) - i_0 \exp((1-\beta) \frac{nF}{RT} \eta_{reaction}) \quad (I.7)$$

$$\eta_{reaction} = E - E_{eq}$$

Où  $i_{reaction}$  est le courant anodique ou cathodique,  $\beta$  est la barrière de transfert de charge (coefficient de symétrie) pour la réaction anodique ou cathodique, généralement proche de 0,5;  $n$  est le nombre d'électrons participants,  $R$  est la constante de gaz, soit  $8,314 \text{ (J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$ ,  $T$  est la température absolue (K),  $F$  est constante de faraday  $96\,485 \text{ C}$

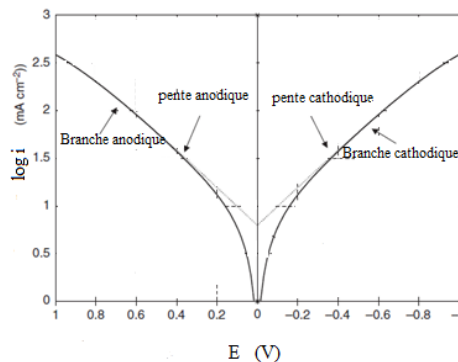
Lorsque  $\eta_{réaction}$  est cathodique, c'est-à-dire négative, le deuxième terme de l'équation de Butler-Vollmer est négligé et la densité de courant cathodique ( $i_c$ ) peut être exprimée par une équation plus simple [équation. (I.8) [et leurs logarithmes] sont équivalents. (I.9)]:

$$I_{reaction} = i_c = i_0 \exp(-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{reaction}) \quad (I.8)$$

$$\eta_{reaction} = \eta_c = b_c \log_{10}(i_c/i_0) \quad (I.9)$$

Où  $b_c$  est le coefficient de cathode de Tafel décrit dans l'équation (I.10), qui peut être obtenu à partir de la droite du graphique de  $\eta$  comme  $\log | i |$  L'intersection qui donne une valeur à  $i_0$  comme le montre la figure (I.6).

$$b_c = - 2,303 \frac{RT}{\beta nF} \quad (I.10)$$



**Fig. I. 6** La surtension  $\eta$  en fonction du  $\log | i |$  ou un tracé de Tafel montrant la densité du courant d'échange peut être obtenu avec l'interception.

De même, lorsque  $\eta_{réaction}$  est une anode, c'est-à-dire qu'elle est positive, le premier terme de l'équation de Butler-Volmer est négligé et la densité de courant d'anode ( $i_a$ ) peut être exprimée par l'équation. (I.11) et leur logarithme dans l'équation. (I.12), avec  $b_a$  obtenu en traçant une  $\eta_{réaction}$  contre  $\log |i|$  [Éq. (I.13)]:

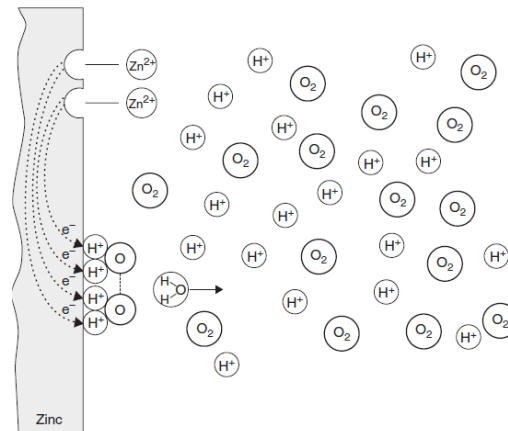
$$i_{reaction} = i_a = -i_0 \exp \left( (1-\beta) \frac{nF}{RT} \eta_{reaction} \right) \quad (I.11)$$

$$\eta_a = b_a \log \left( \frac{|i_a|}{i_0} \right) \quad (I.12)$$

$$b_a = 2,303 \frac{RT}{\beta nF} \quad (I.13)$$

### I.3.3 Polarisation de la concentration

Polarisation de concentration est un type de polarisation résultant de la différence de concentration à l'interface électrode / solution et de la concentration dans le cœur de la solution, comme le montre la figure (I.7).



**Fig. I. 7.** Changements de concentration au voisinage d'une électrode provoquant un effet de polarisation de concentration.

Pour le transport de masse purement contrôlé par diffusion, le flux d'une espèce vers la surface à partir de la masse est décrit avec la première loi de Fick dans l'équation. (I.14):

$$J_0 = -D_0 \left( \frac{\delta C_0}{\delta x} \right) \quad (I.14)$$

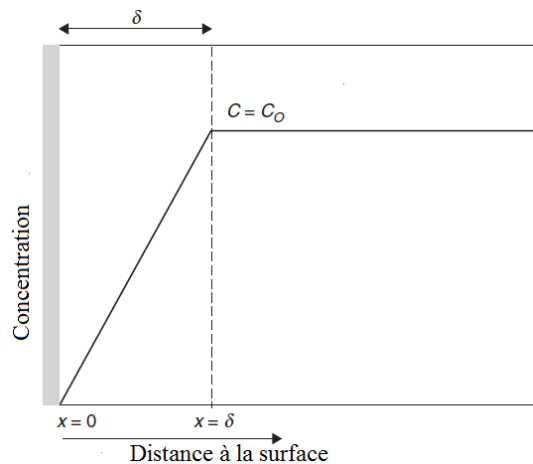
Où  $J_0$  est le flux des espèces ( $\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ );  $D_0$  est le coefficient de diffusion des espèces ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $\delta C_0$  est le gradient de concentration des espèces à travers l'interface

électrode/solution ( $\text{mol cm}^{-3}$ );  $\delta$  est la couche de diffusion Nernst ou couche diffuse (cm); Le coefficient de diffusion peut être approximé à l'aide de l'équation. (I.15)

$$D_0 = \frac{TA}{\mu} \quad (\text{I.15})$$

Où  $\mu$  : la viscosité de la solution ; T : la température absolue ; A : constante de système.

La figure (I. 8) illustre le changement de concentration en fonction de la distance à la surface de l'électrode approximé par un simple gradient.



**Fig. I. 8** La concentration en fonction de la distance à la surface de l'électrode.

Pour une espèce chimique consommée par la réaction cathodique à la surface corrodante, le gradient de concentration ( $\delta C_0 / \delta x$ ) est le plus élevé lorsque la concentration de cette espèce est complètement épuisée à la surface, c'est-à-dire  $C_0 = 0$ . Il s'ensuit que le courant cathodique est limité dans cette condition, comme exprimé par l'équation. (I.16).

$$i_c = i_L = -nFD_0 \frac{C_0}{\delta} \quad (\text{I.16})$$

Lorsque le courant cathodique est inférieur à  $i_L$ ,  $\eta_{\text{conc}}$  peut être évalué à l'aide d'une expression dérivé de l'équation de Nernst (Eq. (I.17)):

$$\eta_{\text{concentration}} = \frac{2,303 RT}{nF} \log \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (\text{I.17})$$

Il existe deux méthodes basées sur des mesures de polarisation pour déterminer les taux de corrosion: l'extrapolation des pentes de Tafel avec potentiel de corrosion (méthode Stern) et la méthode de résistance à la polarisation (méthode Stern et Geary).

## I.4 Méthodes électrochimiques

Dans le cadre des études des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes, des techniques dites stationnaire et technique transitoire.

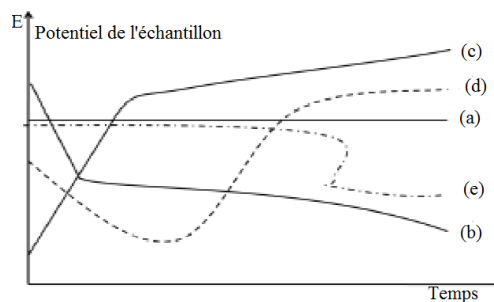
### I.4.1 Techniques stationnaires

L'utilisation de la méthode stationnaire pour étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; prennent en compte tous les couples redox dans la solution [20].

#### I.4.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface (métal / électrolyte), corrosion, passivation. Le potentiel à circuit ouvert noté OCP (Open Circuit Potential) est le potentiel de revêtement plongé dans une solution corrosive. Cette grandeur n'est pas caractéristique au dépôt 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 M/S 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 présentées sur la figure (I.9) suivante :



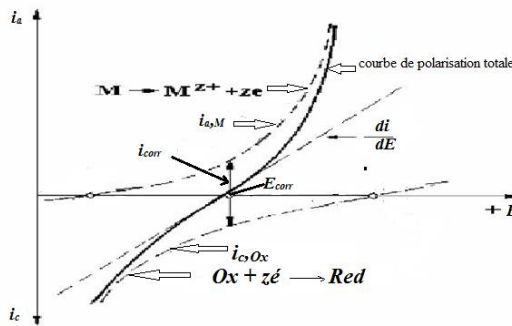
**Fig. I. 9.** Courbes théoriques  $E_{OCP} = f(t)$  [21].

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



**I.4.1.2 Courbe de polarisation**

Les méthodes de mesure de polarisation, basées sur des concepts électrochimiques, permettent de déterminer des paramètres de la corrosion de réaction instantanées à l'interface électrode/solution, telles que la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion, à partir d'une seule expérience. Mais, peut impliquer des facteurs générateurs d'erreurs tels que des limitations de diffusion, une résistance élevée aux solutions, la présence de concurrents pour des réactions de réduction-oxydation, et aucune distribution uniforme de courant et de potentiel, etc. La courbe de polarisation est composé d'une courbe anodique partielle d'oxydation des métaux ( $i_{a,M}$ ) et d'une courbe cathodique partielle de réduction d'un oxydant à partir d'une solution ( $i_{c,Ox}$ ) (figure (I.10)).



**Fig. I. 10.** Courbe de polarisation d'un métal qui se corrode sous contrôle d'activation

A partir de la figure (I. 10). Les vitesses anodique et cathodique sont exactement égales dans potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ); ainsi la densité de courant appliquée est nulle. Confirme que, tous les électrons générés par le métal d'oxydation dans la réaction de dissolution sont consommés par la réaction de réduction d'oxydant sur la même surface métallique.

**I.4.1.3 Méthode d'extrapolation des pentes de Tafel**

La courbe de tafel est connue sous le nom de diagramme de Stern (polarisation non linéaire) basée sur l'équation. (I.18). Cette méthode à utiliser pour la détermination de potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et la densité de courent de corrosion ( $i_{corr}$ ), ainsi les droites de Tafel  $B_a$  et  $B_c$  (equation I.18 et I.19), qui déterminer à partir d'une seule courbe de polarisation (Figure. I.11.).

$$b_a = \left( \frac{dE}{d \log i} \right) = + \frac{2,3 RT}{\alpha(a,M)zF} \tag{I.18}$$

$$b_c = \left( \frac{dE}{d \log i} \right) = - \frac{2,3 RT}{\alpha(c,ox)zF} \tag{I.19}$$

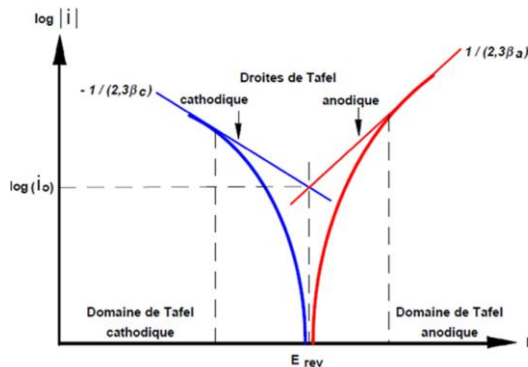


Fig. I.11 Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Cette figure illustre un comportement électrochimique hypothétique d'un métal M immergé dans un électrolyte contenant les ions H<sup>+</sup> (oxydant). Les deux lignes de Tafel se croisent au point de coordonnées ( $E_{corr}$ ,  $\log(i_{corr})$ ) qui permet d'estimer la densité de courant de corrosion par l'extrapolation des droites de Tafel à potentiel de corrosion.

### I.4.2 Techniques transitoires

#### I.4.2.1 Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est la technique non stationnaire utilisée pour l'étude des processus de la corrosion, et n'est pas destructive [22, 23], et permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique globale (Fig. I.12) [24].

Le principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

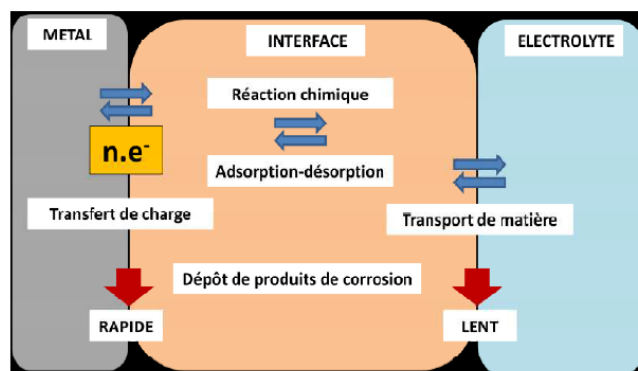
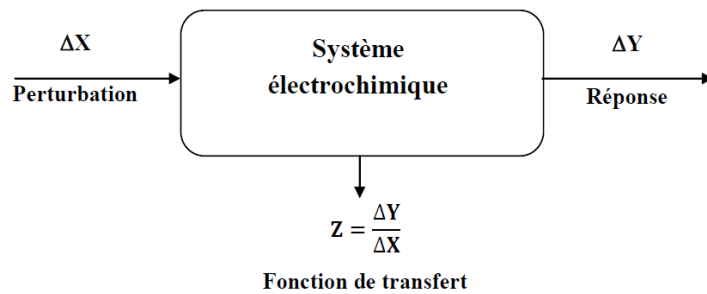


Fig. I. 12 Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

De manière classique, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin (\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin (x t \varphi)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\varphi$  (figure I.13)



**Fig. I. 13** Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin \omega t \quad (I.20)$$

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin (\omega t + \varphi) \quad (I.21)$$

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = Z \exp(j\varphi) \quad (I.22)$$

Donc il peut être écrire la relation de l'impédance ce forme :

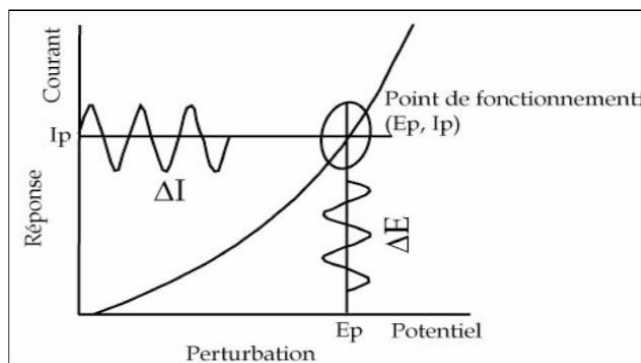
$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1} \quad (I.23)$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (I.24)$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im} / Z_{Re}) \quad (I.25)$$

Où,  $\Delta E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$  et  $\Delta I(\omega)$  la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$  Figure (I.14)

La spectroscopie d'impédance électrochimique présente plusieurs avantages, la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice, les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres: les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière: diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences, permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

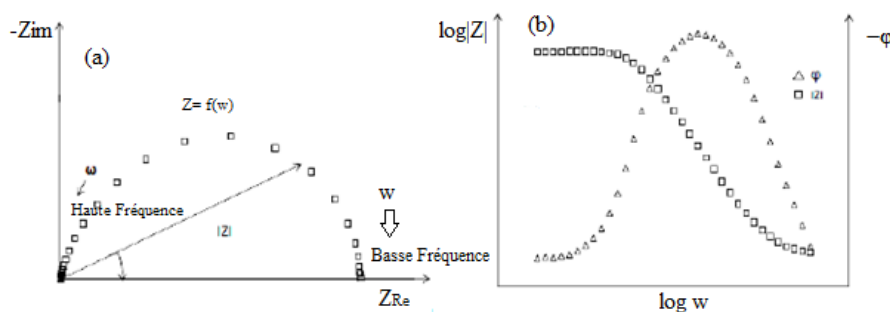


**Fig. I. 14.** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant

#### I.4.2.2 Analyse graphique de l'impédance électrochimique

La représentation des diagrammes d'impédance se fait par deux modes qui peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes, dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z_{Re}(w)$  en abscisse et  $-Z_{im}(w)$  en ordonnée et dans la représentation de Bode est visualiser les diagrammes, l'abscisse correspond à la pulsation et l'ordonnée à son module (Figure I.15) [25].

L'analyse du diagramme de Nyquist associé au système électrochimique apporte des informations comme les capacités et les résistances associées aux processus électrochimiques qui ont lieu à l'interface métal/ solution et aussi, permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme de l'impédance. Autrement dit, ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.



**Fig. I. 15** Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées, Nyquist (a), Bode (b)

**I.4.2.2.1 Transfert de charge pur**

L'impédance globale  $Z(\omega)$  dans le plan de Nyquist se réduit à un demi-cercle schématisé par la figure (I.15.a).

**I.4.2.2.2 La résistance de transfert de charge**

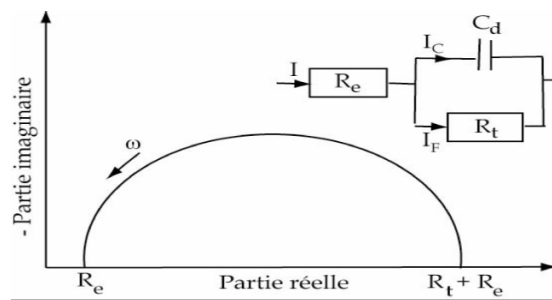
La résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) est due à un processus faradique, qui est impliqué par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode/solution. Lors des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode, la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. [26]. La valeur de la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) est donnée à la limite des hautes fréquences tandis que la valeur de la résistance de polarisation  $R_p$  (la somme algébrique de résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) et la résistance de transfert de charge ( $R_t$ )) est donnée à la limite des basses fréquences.

**I.4.2.2.3. Capacité de la double couche**

Le paramètre  $C_{dl}$  traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique formée à l'interface électrode-électrolyte. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La capacité de la double charge  $C_{dl}$  est donnée par la relation

$$C_{dc} = 1 / 2\pi f_{max} R_t \tag{I.26}$$

Où :  $R_t$  est la résistance de transfère de charge,  $f$  est la fréquence du signal maximale en Hertz.

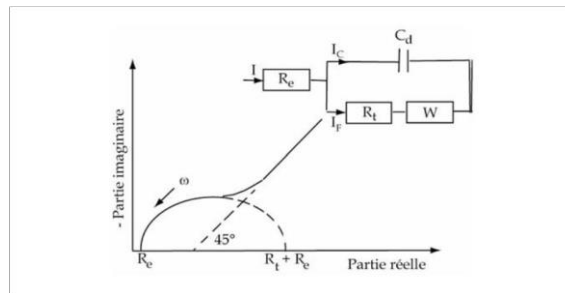


**Fig. I. 16** Représentation de Nyquist d'une impédance électrochimique dans le cas de transfert de charge et le circuit électrique équivalent [27].

**I.4.2.2.4 Transfert de charge et diffusion**

Lorsque le transport de matière limite le processus à la surface de l'électrode, le diagramme de Nyquist présente aux hautes fréquences, une boucle capacitive liée au transfert de charge, et aux basses, et aux basses fréquences, une droite formant un angle de

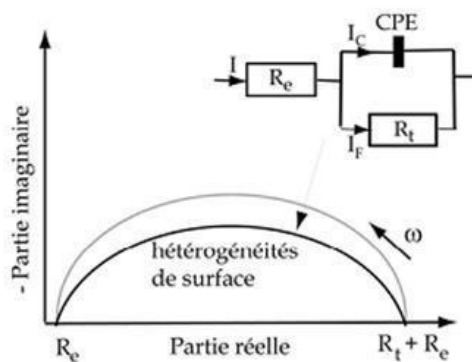
45° par rapport à l'axe des réels. la vitesse de la réaction est sous contrôle mixte transfert - diffusion [28]. Le circuit électrique équivalent modélisant l'impédance correspond à une résistance d'électrolyte mise en série avec une capacité de la double couche ( $C_d$ ) cette dernière mise en parallèle avec l'impédance de diffusion de Warburg ( $W$ ), et un transfert de charge ( $R_t$ ) (Fig. I.17).



**Fig. I. 17.** Diagramme de Nyquist dans le cas d'une diffusion et son circuit électrique équivalent.

#### I.4.2.2.5 Hétérogénéités de surface

Dans le cas de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. la modélisation par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile. Les réactions d'oxydoréduction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (figure I.18) [29].



**Fig. I. 18** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [32].

La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur de  $n$ . Si  $n$  est proche de 0, la CPE

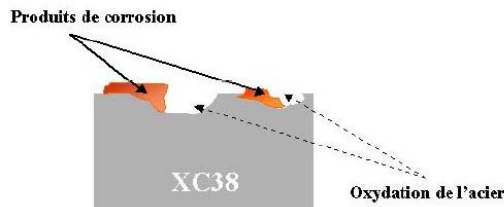
représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour  $n = 0,5$ , le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [30, 31].

### I.5. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Les inhibiteurs de corrosion s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface. L'utilisation de la technique de la spectroscopie d'impédance permet, de déterminer le mode d'action du l'inhibiteur [29].

#### I.5.1. Adsorption simple

Dans le cas d'une adsorption simple, le diagramme de Nyquist est présenté par une boucle capacitive plus ou moins aplaniée, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels; en raison, soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode (figure I.19).

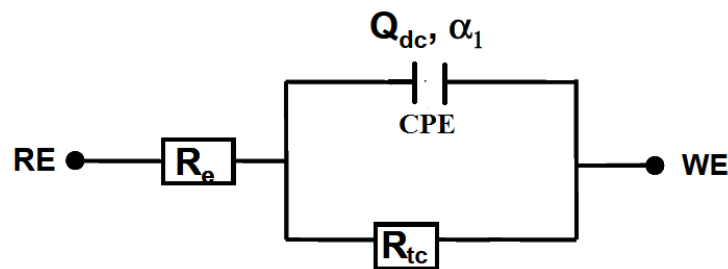


**Fig. I. 19.** Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte [33].

Le circuit électrique équivalent modélisant l'impédance correspond à un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $\alpha$ . Un tel élément est décrit par l'équation suivante

$$(Z_{CPE}) = (1/C)(j\omega)^{-\alpha} \tag{I.27}$$

Dans un cas idéal, le coefficient  $\alpha$  vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan. Le CPE représentatif du mécanisme d'adsorption simple est représenté sur la figure (I.20)



**Fig. I. 20** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur

La valeur de la capacité de double-couche est obtenue par l'équation (I.28) :

$$C_{dc} = Q_{dc} (\omega_{max})^{\alpha-1} \quad (I.28)$$

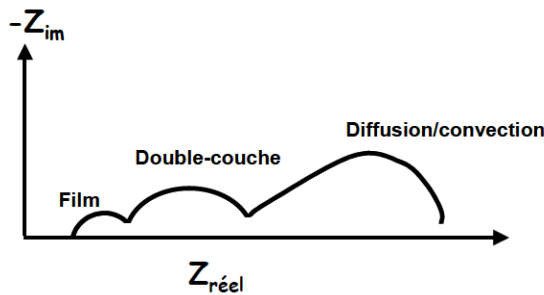
Avec

$(Q_{dc})$  est un élément à phase constante;

$\omega = 2\pi f$  tel que  $f$  représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

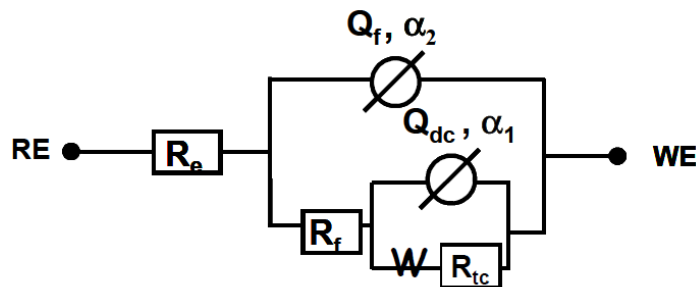
### I.5.2. Formation d'un film tridimensionnel

Dans le cas d'une formation d'un film tridimensionnel, le diagramme de Nyquist est présenté par deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences (figure I.21).



**Fig. I.21.** Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface [29]

Le circuit équivalent dans le cas d'une formation d'un film tridimensionnel est présenté sur la figure (I.22).



**Fig. I.22.** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à l'interface [29]

Où,  $R_f$  représente la résistance du film inhibiteur,  $C_f$  représente la capacité du film et s'exprime par la relation (I.29) :



$$C_f = \varepsilon \varepsilon_0 (A/d) \tag{I.29}$$

Avec :

- $\varepsilon$  : constante diélectrique relative du film,
- $\varepsilon_0$  : permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ ),
- $A_0$  : surface active,
- $d$  : épaisseur du film.

## **I.6. Inhibiteurs de corrosion**

### **I.6.1. Historique**

Il est difficile de déterminer la référence de base pour l'utilisation d'inhibiteurs dans le passé, mais il est connu qu'au cours des siècles précédents, on avait constaté que le dépôt de chaux dans les canaux des eaux s'était transformé en une sorte de protection involontaire. En 1945, moins de 30 publications semblaient étudier l'inhibition. De 1945 à 1954, Les chercheurs s'est étendue sur l'inhibition dans tous les domaines industriels, en particulier le pétrole, le raffinage du pétrole, les cycles d'eau de refroidissement, l'eau chaude et les moteurs diazals.

### **I.6.2. Définition**

Selon l'Association Nationale de l'Ingénierie de Corrosion (NACE) « un inhibiteur de corrosion est une produits chimiques qui, lorsqu'elle est ajoutée à faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminue la vitesse de la réaction d'oxydation du métal dans son environnement» [34]. La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte (en faisant modifier l'interface matériau/milieu) [35]

Les inhibiteurs sont des produits chimiques qui recouvrent la surface de métal directement ou indirectement afin de le protéger de l'environnement. Ils constituent la première ligne de défense contre la corrosion. La protection de l'inhibiteur peut être: une protection permanente [36] ou une protection temporaire, durant une période ou la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage. Un inhibiteur est efficace s'il est

stable à la température d'utilisation et à faible concentration. Il doit être non toxique, pas cher et disponible [37]

### **I.6.3. Propriétés**

Les inhibiteurs de corrosion doivent avoir un certain nombre de propriétés fondamentales:

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal.
- être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydes.
- être soluble dans milieu corrosif.
- être efficace à faible concentration.
- être peu coûteux.
- être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

### **I.6.4. L'utilisation des inhibiteurs**

L'inhibiteur de corrosion est utilisé comme outil ou moyen de protection des métaux:

- Soit comme protection permanente de l'origine dans certaines conditions [38]
- Soit comme protection temporaire d'origine dans un délai déterminé (stockage, décapage ou nettoyage).
- Un inhibiteur peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

### **I.6.5. Conditions et facteurs d'emploi des inhibiteurs**

Plusieurs facteurs peuvent affecter le changement d'un mécanisme anticorrosion, tels que le type de minéraux, le pH, la composition, les impuretés, l'excitation, la température, l'ingénierie du système, la concentration de l'inhibiteur et un ou plusieurs mélanges d'inhibiteurs potentiels et les réactions de l'inhibiteur à l'environnement, comme l'effet catalyseur Sédimentation ou pollution. [39 - 42]

### I.6.6. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [43]:

- Selon leur composition chimique: Les inhibiteurs de corrosion peuvent être des produits chimiques synthétiques ou naturels et peuvent être classés par: la nature chimique organique ou inorganique; [39]
- selon leur mode d'action: le mécanisme d'action en tant que mélange anodique, cathodique ou anodique-cathodique et par action d'adsorption, ou; comme oxydants ou non oxydants. [39]
  - inhibiteurs passivants (ils forment des films de passivation)
- selon la nature électrochimique du processus:
  - Les inhibiteurs anodiques.
  - Les inhibiteurs cathodiques;
  - Les inhibiteurs mixtes [29], [44].
- le milieu environnant (acide, neutre, basique).

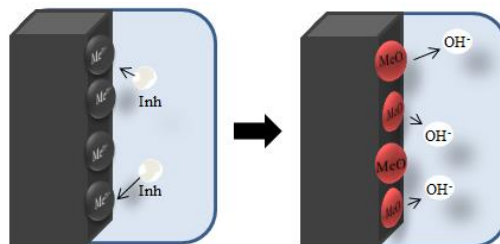
#### I.6.6.1. Selon leur composition chimique de l'inhibiteur

##### I.6.6.1.1 Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques ont des actions cathodiques ou anodiques

##### I.6.6.1.1.a. Inhibiteurs anodiques

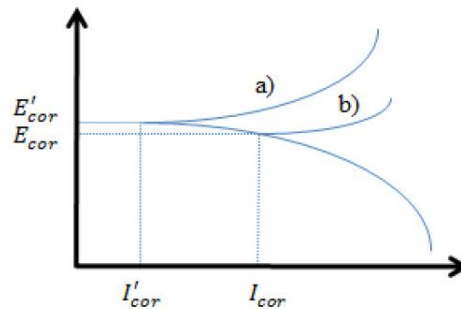
Les inhibiteurs anodiques sont appelés aussi inhibiteurs de passivation qui à réagissent avec le produit de corrosion, initialement formé, ce film passif est insoluble sur la surface métallique c'est-à-dire en formant la couche d'oxyde à la surface du métal comme les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$  (les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... [39] [45]). La figure (I.23) montre comment est le mécanisme de l'effet inhibiteur anodique.



**Fig. I. 23** Illustration de l'effet des inhibiteurs inorganiques anodiques et de leur mécanisme d'action. [39]

La réaction anodique est affectée par les inhibiteurs de corrosion et le potentiel de corrosion du métal est déplacé vers des valeurs plus positives. De plus, la valeur du courant dans la courbe diminue avec la présence de l'inhibiteur de corrosion (figure I. 24).

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide.



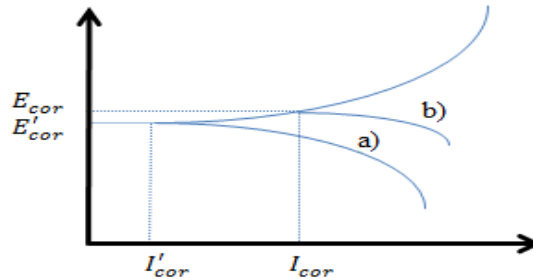
**Fig. I. 24.** Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique d'un métal dans une solution (a) avec inhibiteur anodique, (b) sans inhibiteur. [39].

Lorsque les concentrations d'inhibiteur est élevées, la densité de courant cathodique au potentiel de passivation primaire plus élevée que la densité de courant anodique critique, c'est-à-dire, décale le potentiel d'un sens noble et, par conséquent, le métal est passivé. [46,47]. Mais au contraire pour les concentrations inférieures à la valeur critique sont pires que sans inhibiteurs du tout. En raison de provoquer des piqûres, une réduction due à la zone anodique par rapport à la cathodique, ou peut accélérer la corrosion, comme la corrosion généralisée, en raison des fissure complète de la passivité. [46]. Pour l'efficacité des inhibiteurs anodiques, il est très important que les concentrations d'inhibiteurs soient suffisamment élevées dans la solution. Par ce que la quantité inappropriée des inhibiteurs affecte la formation d'une protection de film, car elle ne couvrira pas complètement le métal, laissant les sites du métal exposés, provoquant ainsi une corrosion localisée. [39, 46, 47].

#### **I.6.1.1.b. Inhibiteurs cathodiques**

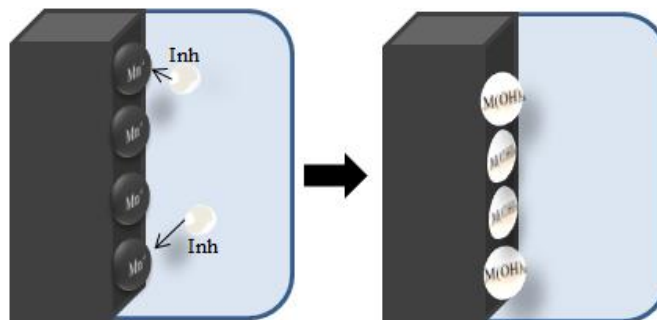
Ces inhibiteurs ont des ions métalliques capables de produire une réaction cathodique en raison de l'alcalinité, produisant ainsi des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur les sites cathodiques. Déposer sur le métal un film compact et adhérent, limitant la diffusion d'espèces réductibles dans ces zones. Ainsi, l'augmentation de l'impédance de la surface et la restriction de diffusion des espèces réductibles, c'est-à-dire la diffusion d'oxygène et les électrons conducteurs dans ces zones. Ces inhibiteurs provoquent

une inhibition cathodique élevée. [39,45, 48]. Lorsque la réaction cathodique est affectée, le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus négatives comme indiqué sur la courbe de polarisation figure (I.25).



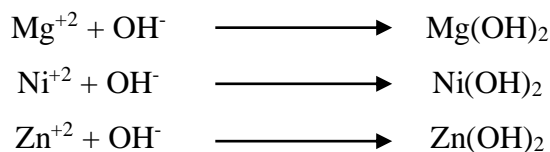
**Fig. I.25.** Courbe de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique du métal.  
(a)avec l'inhibiteurs cathodiques, (b) sans inhibiteur [39]

Les inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, ils sont donc considérablement plus sûrs que l'inhibiteur anodique, en raison de forment une barrière de précipités insolubles sur le métal, le recouvrant. Ainsi, restreint le contact du métal avec l'environnement, même s'il est complètement immergé, empêchant l'apparition de la réaction de corrosion. La figure (I.26) montre l'illustration de l'effet mécanique des inhibiteurs cathodiques pour limiter le processus de corrosion. [39]



**Fig. I.26** L'illustration a montré le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques inorganiques sont les ions par exemple



Les polyphosphates, les phosphonates, les tanins, les lignines et les sels de calcium qui présentent le même mécanisme de réaction. Se déposent sur le site cathodique de la surface métallique. [39, 49]

Ces inhibiteurs cathodiques ne dépendent donc que de la chimie de l'eau, ne sont pas dus à la composition métallique, de ce fait ils sont applicables à tous les métaux. [39, 46] Ces inhibiteurs cathodiques minimisent la libération d'ions hydrogène en raison d'un phénomène qui peut rendre difficile la décharge de l'hydrogène, appelé surtension.

#### **I.6.6.1.2. Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. Leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [50]. L'efficacité de ce dernier est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur.

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- La fonction amine (-NH<sub>2</sub>) : Il a des effets spécifiques tels que, l'effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmante à la surface du métal et/ ou l'hydrophobisation de la surface du métal. [51].
- La fonction thiol (-SH) : il a des effets être largement aussi efficaces, notamment à température élevée qui entraîne une augmentation du taux de recouvrement de la surface métallique [52]. Mais il a des inconvénients en milieu acide, est le risque de décomposition avec formation de H<sub>2</sub>S favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers [53]. C'est pour ces raisons qu'il les rendait moins utilisés que les amines.

- La fonction alcool (-OH) : Sont des composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices comme les alcools acétyléniques sont très utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide.
- La fonction carboxyle (- COOH) : dans ces composés l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices comme les alcools et Par ailleurs, les acides carboxyliques et carboxylates sont de bons inhibiteurs pour les aciers ordinaires. Ils ont l'avantage de ne pas être dangereux s'ils sont utilisés à faible concentration et ne présentent pas de toxicité apparente. [51]

### **I.6.6.2. Selon leur mode d'action**

#### **I.6.6.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

➤ L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres [54]).

➤ L'adsorption chimique résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface. C'est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

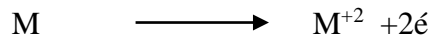
#### **I.6.6.2.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat**

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition d'interphase. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [29].

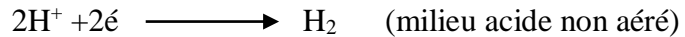
#### **I.6.6.2.3. Mécanisme d'action électrochimique**

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



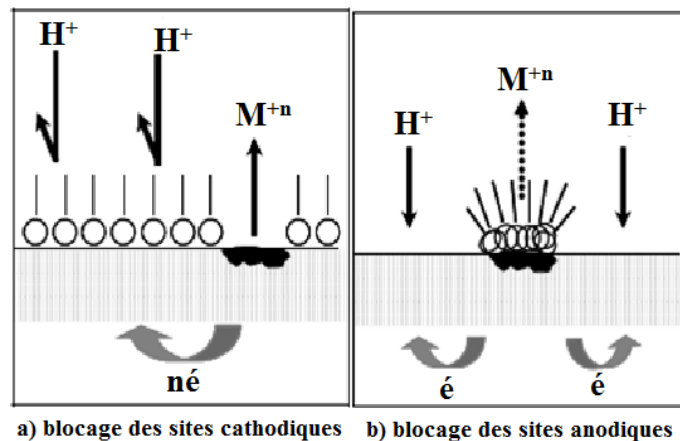
- Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Ou :



On peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), voire les deux (figure I. 27).



**Fig. I. 27** Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial, le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques). Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus



fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interrassiale).

### I.6.7. Isotherme d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes: Langmuir, Frumkin et Temkin.

#### I.6.7. 1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [43]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ , sachant que  $\theta$  représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ( $0 < \theta < 1$ ).

$$V_{ads} = K_{ads}(1-\theta)C_{ihn} \quad (I.30)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (I.31)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1-\theta)C_{ihn} = K_{des}\theta \quad (I.32)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{ihn} = b C_{ihn} \quad (I.33)$$

La fraction de sites occupés  $\theta$ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b C_{ihn}}{1+b C_{ihn}} \quad (I.34)$$

Dans cette équation,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption.

#### I.6.7. 2. Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$  et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$bC_{inh} = \exp^{(a\theta)} - 1 / 1 - \exp^{(-a(1-\theta))} \quad (I.35)$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

### I.6.7.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante

$$\ln(\theta/C(\theta-1)) = \ln K + 2a\theta \quad (I.36)$$

Le paramètre «  $a$  » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm<sup>3</sup>, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si «  $a$  » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si  $a$  est négatif, les interactions sont répulsives, si  $a = 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

### I.6.8. Pouvoir protecteur des films formés

Le pouvoir protecteur de l'inhibiteur caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). L'efficacité de l'inhibiteur peut être mesurée par les équations suivantes:

$$\text{Pouvoir protecteur } E (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \cdot 100 \quad (I.37)$$

Ou

$$E (\%) = \frac{\tau_{inh} - \tau_{corr}}{\tau_{corr}} \cdot 100 \quad (I.38)$$

où,  $E (\%)$  est l'efficacité de l'inhibiteur (pourcentage),  $i_{corr}$ ,  $i_{corr}^{inh}$ ,  $\tau_{inh}$ ,  $\tau_{corr}$  représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur, le taux de corrosion du métal avec inhibiteur, le taux de corrosion du métal sans inhibiteur. [55]

## I. 7. Les composés organiques soufrés

Les composés organiques soufrés est des composés qui comporte au moins un atome de soufre. Ce composé a utilisés pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique [56]. Généralement, les composés soufrés sont d'une utilisation moins courante que les composés

azotés, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à  $10^{-3}$  M [57, 58]. En outre, un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre. Selon Every et Riggs, [59].

L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier mais l'ajoute à elle de formaldéhyde dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène [60]. Presque toutes les molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement : on constate que lorsque la température du milieu corrosif s'élève, le taux de recouvrement par l'inhibiteur augmente, dans la limite de stabilité du composé. Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés : décapage des métaux, industrie pétrolière.

Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ( $H_2N-CS-NH_2$ ) [61]. Sont également utilisés :

- ✓ Les mercaptans ( $RSR'$ ) [62];
- ✓ les composés sulfonium ( $RR'R''S$ ) [63];
- ✓ les sulfoxydes ( $RR'SO$ ) [64];
- ✓ les thiocyanates ( $RSCN$ ) [65];
- ✓ les thiazoles ( $C_3H_3NS$ ) [66].

### **I.7.1. Utilisation des composés hétérogènes comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide**

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques qui, ajoutés en faible concentration à l'eau ou tout autre fluide de processus, Pour ralentir ou réduisent la vitesse de corrosion [67,68]. Les inhibiteurs sont considérés comme la première ligne de défense dans les structures métalliques qui traitent des milieux corrosifs. Les composés oxygénés, sulfuriques et nitrogène sont les plus couramment utilisés dans les environnements pétroliers et les milieux acides. La taille d'une molécule contenant des groupes fonctionnels, des atomes polaires tels que O- S- N et des liaisons non saturées permet une bonne absorption et

couverture Sur la surface du métal [29, 68, 69]. Selon [Machu], les composés avec un atome de soufre au centre de l'acide sulfurique donnent un bon rapport d'inhibition. Le rapport atteint 90% à la concentration de  $10^{-3}$  M. [Hackerman] dit que plus le nombre d'azote contenant un atome est élevé, plus le taux d'inhibition dans le milieu acide, tel que l'eau chlorée, est élevé. L'opinion de [Every] et de [Riggs] selon laquelle plus le composé contient un atome d'azote et de soufre ensemble était plus efficace en inhibition [66].

### **Conclusion**

La corrosion est responsable de nombreuses pertes principalement dans le domaine industriel. Il existe plusieurs méthodes de protection ce phénomène, tel que, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages. Ils présentent l'originalité d'être le moyen efficace d'intervention sur le milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. L'utilisation de l'inhibiteur en raison de son faible coût et de sa méthode de pratique. Les composés soufrés être largement aussi efficaces, notamment à température élevée et en milieu sulfurique.

- [1] U. R. EVANS, J. Franclin Institut 208 (1929), p. 45 cité dans « ROBIN J., Introduction aux méthodes électrochimiques. Edition Masson et Cie (1967)
- [2] D. Karima, Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Thèse de Doctorat en Science, Université 20 Août 1955 Skikda. (2018).
- [3] J. Crolet, G. Béranger, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 150, (1994).
- [4] C. Vargel, Corrosion de L'aluminium, Dunod, Paris, (1999).
- [5] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combarade « Métallurgie du minerai au matériau », *Edition Masson*, (1998).
- [6] W. A. Helmholtz, physic. Tech. Reichsantalt I, Vol. **925** (1879)
- [7] D. L. Chapman, Philosophical Magazine Series 6, Vol. **25**,148 (1913)
- [8] H. O. Stern, Electrochemical. Vol. **30** (1924)
- [9] G. Okamoto, Corrosion Science. Vol. **13** (1973)
- [10] N. Sato, Corrosion, Vol. **45** (1973)
- [11] J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, Electrochimica Acta, Vol. **45**, (2000)
- [12] N. Perez, Electrochemistry and Corrosion Science. Second Edition. Springer International Publishing Switzerland (2016)
- [13] O. Assowe Dabar, Etude des processus de corrosion du nickel par dynamique moléculaire avec un potentiel réactif ReaxFF, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2012).
- [14] D.G. Wiesler, M.F. Toney, O.R. Melroy, C.S. McMillan, W.H. Smyrl, Surface Science. Vol. **302** (1994) 341- 349
- [15] M. Kozłowski, W.H. Smyrl, L. Atanasoska, R. Atanasoski, Electrochimica Acta, 34 (1989)1763- 1768
- [16] M. Stratmann, K. Hoffmann, corrosion science, Vol. **29**, Issues 11-12 (1989) 1329-1352
- [17] S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze, Electrochimica Acta, Vol. **41**, Issues **6** (1996) 863-870
- [18] P. Marcus, B. Baroux, M. Keddam (Eds.), European Federation of Corrosion Publication 12, The Institute of Materials, London, England, (1994)
- [19] P. R. Roberge, Corrosion engineering Principles and Practice, Vol. 45 Issues 1 (2013) 27-33

- [20] B. W. Rossiter, J. F. Hamilton, New-York : John Wiley & sons, Inc, **2**(1986)
- [21] J.P.Millet, Introduction aux méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion In AUDISIO.S, Beranger.G, Derrien.F, Moran.F, Tache, G. "Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels", Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2010) 617-632.
- [22] P.M.S. Monk, R.J Mortimer, D. R Rosseinsky, Electrochromism: fundamentals and applications. Wiley-VCH (2008)
- [23] A. Bard, L, Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and applications. John Miley & sons, Inc. (2001)
- [24] N. Hackerman, H. R. Schmidt, The journal of physical and colloid chemistry, vol. 53, Issues. 5, (1949), 629-638
- [25] D. E. Williams, J. Asher, Corrosion Science, Vol.**24**, Issues.3 (1984) 185- 196
- [26] F. Mansfeld, Electrochimica Acta , Vol. **35**, Issues 10 (1990) 1533-1544
- [27] K. Rahmouni, Takenouti. H, Hajjaji.N, Srhiri.A, Robbiola. L, Electrochimica Acta, Vol.**54** (2009) 5206-5215
- [28] W. Trabelsi, Recherche de nouveaux prétraitements non toxiques à base de molécules de silane pour la protection de l'acier galvanisé contre la corrosion. Thèse de doctorat, Institut Nationale des Sciences Appliquées et de Technologies INSAT, Tunis, (2006).
- [29] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005)
- [30] B.A. Boukamp, den Otter M.W. et H.J.M. Bouwmeester , Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. **8**, (2004) 592-598
- [31] M. Li, S. Xu, Y. Zhu, P. Yang, L. Wang, P.K. Chu, Journal of Alloys and Compounds, **589** (2014) 364-375
- [32] P. Zoltowski, Journal of Electro analytical Chemistry, Vol. **443**, Issues 1 (1998) 149-154
- [33] H. Hamani, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff. Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas –Sétif-1, (2015).
- [34] E.H. Norman, NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, Vol.**4** (1965)

- [35] J. P.MILLET, - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, (2008).
- [36] E. Heitz Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. N. **6** (1975)
- [37] P. B. Raja, M.G. Sethuraman, Materials Letters. Vol. **62** (2008) 113-116
- [38] C. G. Dariva and A. F. Galio, Developments in corrosion protection , chapitre **16**, (2014)
- [39] S.J. García, T.H. Muster, Ö. Özkanat, N. Sherman, A.E. Hughes, H. Terryn, J.H.W. dewit, J.M.C. Mol, Electrochimica Acta, **Vol. 55**, No.7 (2010) 2457-2465
- [40] D. Huang, J. Hu, G.Ling Song, X. Guo, Electrochimica Acta, Vol. **56**, (2011)10166-10178
- [41] L. Yohai, M. Vázquez, M.B. Valcarce, Electrochimica Acta, Vol. **102**(2013). 88-96
- [42] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993).
- [43] H. NORMAN. E, Scope and importance of inhibitor technology, Corrosion, NACE, (1973) 28-41
- [44] P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, New York: Mc Graw Hill Handbook, (1999).
- [45] A. C. Dutra e L. D. P. Nunes, Proteção catódica técnicas de combate a corrosão, 5ed, Rio de Janeiro: interciências, (2011)
- [46] E. Bardal, Corrosion and protection, London: Springer, (2004).
- [47] D. Talbot e J. Talbot, Corrosion science and technology, Florida: CRC Press, (2000).
- [48] L. V. Ramanathan, Corrosão e seu controle, São Paulo: Hemus, 1988.
- [49] Fiaud, C., Lemaitre, C., Pébère, N., Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245-266
- [50] I. Bouali. Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications, Thèse de doctorat. Université de Lorraine; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc), (2018)
- [51] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M. Christov, Corrosion Science, Vol. **45**, No. 1, (2003) 33–58

- [52] V. Smanio - Renaud, Etude des mécanismes de Fragilisation Par l'Hydrogène des aciers non alliés en milieu H<sub>2</sub>S humide : contribution de l'émission acoustique, Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2008).
- [53] K.F. Khaled, M.M. Al-Qahtanin, Materials Chemistry and Physics, Vol.113, No.1(2009) 150-158
- [54] M.S. Al-Otaibi, A.M. Al-Mayouf, M. Khan, A.A. Mousa, S.A. Al-Mazroa, H.Z. Alkathlan, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 7 (2014) 340–346.
- [55] W. Machu, Proc. 3<sup>h</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. No. 5, (1971) 107
- [56] K. Shekhter, N. Likhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, Politekh. Inst., 542, 95 (1983).
- [57] O.H. Boumediene, Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl, Thèse de doctorat, Université aboubekr belkaid. Tlemcen, (2013)
- [58] M. A. QURAIISHI, F. A. ANSARI, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.36 (2006) 309–314
- [59] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, (1990)
- [60] G. Schmitt, British Corrosion Journal, Vol. 19, No.4 (2013) 165- 176
- [61] A. Balezin, S.M. Belen'kii, Yu P Aronson, N.M. Belen'kaya, Zashchita Metallov, Vol. 4, (1968)
- [62] W.J. Settineri, W.W. Frenier, J.R. Oswal, US Patent 3.996.147 (1976).
- [63] D. D. N. Singh, B. Gaur, Corrosion science. Vol. 51, No. 8 (1995) 593 - 601.
- [64] J. Shukla, K.S. Pitre, C.S. Goswami, Journal of the Electrochemical Society of India, Vol. 53, No.13 (2004).
- [65] M. A. Quraishi, M. Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Venkatakrishna Iyer, Anti-Corrosion. Method. Mater. Vol. 43, (1996)
- [66] دقموش مسعودة. تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن. مذكرة الدكتوراة. جامعة قاصدي مرباح – ورقلة. (2014).
- [67] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 1965, vol. 4, n°1, pp. 79-80.



- [68] DJ. Daoud, Etude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases schiff, Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif – 1 (2016)
- [69] S. Nakarin, Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2008)

# Chapitre II

*Généralité sur  
l'électrodéposition Ni-P*

II. Introduction

Les couches minces répondent à des besoins d'amélioration des propriétés des métaux tel que, les propriétés mécaniques et anticorrosion des matériaux. Depuis quelques années, les nanomatériaux font l'objet d'un intérêt depuis des chercheurs, puisque ceux-ci semblent présenter des comportements physiques et chimiques attrayants. La plupart des études qui ont été réalisées jusqu'à présent se sont principalement intéressées à l'influence de la diminution de la taille de grain. Cependant ce paramètre seul ne peut expliquer les modifications observées. Effectivement, de nombreuses propriétés (dureté, dissolution, ...) sont conditionnées par l'état métallurgique du matériau (pureté, microstructure, porosité, défauts, ...) qui est largement influencé par la méthode de synthèse. Pour cela, plusieurs techniques qui peuvent être utilisées pour élaborer des couches minces dans des microstructures et des nanostructures. Certaines de ces techniques sont: Le procédé sol gel [1], méthode de dépôt chimique [2], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [3] et méthode d'électrodéposition [4]....etc. (figure II.1).

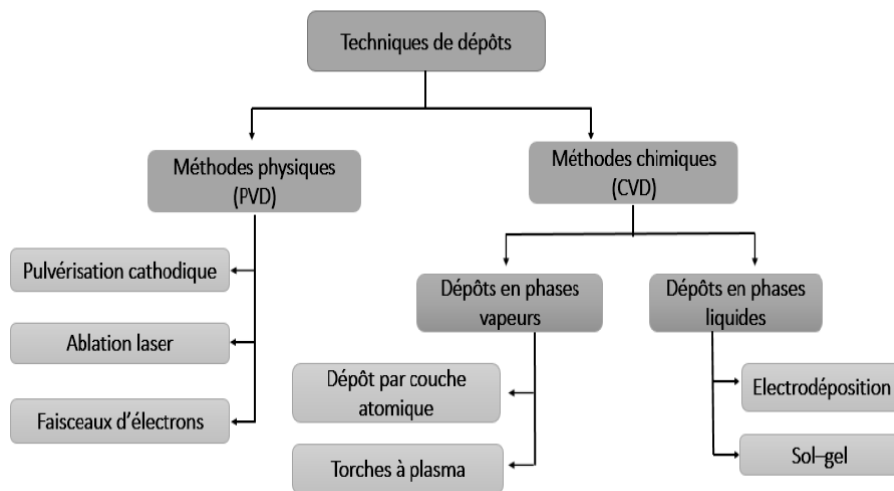


Fig. II. 1 Différente technique de dépôt [5].

Ce chapitre porte notamment sur la technique d'électrodéposition qui a été utilisée pour élaborer des alliages Ni-P. Cette synthèse bibliographique regroupant des notions sur les revêtements Ni-P, mécanismes d'électrodéposition et d'incorporation de P. Ensuite, Influence des conditions d'élaboration sur la composition de Ni-P, les propriétés et le comportement électrochimique sont présentés, les travaux antérieurs concernant l'alliage Ni-P obtenus par électrodéposition sont ensuite présentés.

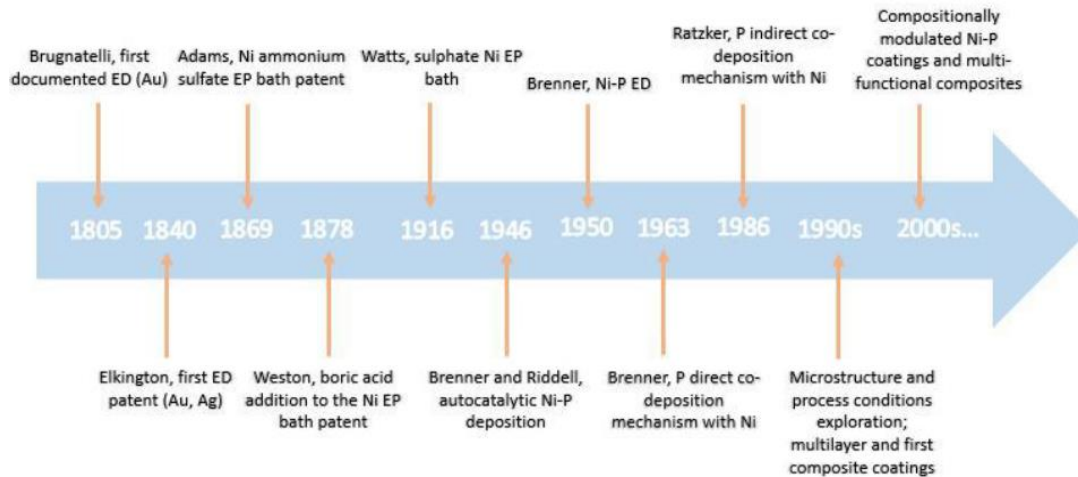
II.1. Description de l'électrodéposition

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

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

## **II.2. L'historique de l'électrodéposition Ni-P**

Les débuts de l'électrodéposition moderne remontent au début du 18 siècle, En 1840, Henry et George Elkington obtiennent le premier brevet de dépôt d'or et d'argent utilisant des électrolytes de cyanure de potassium. L'électrodéposition s'est rapidement répandue dans le monde entier et est devenue un processus courant de dépôt de métaux précieux et non précieux, notamment le cuivre, l'or, le nickel, le laiton, l'étain et le zinc. [6]. En 1916, Watts a introduit la célèbre formule pour le nickelage rapide du bain de sulfate d'acide qui est devenu une formule de référence en raison de sa stabilité et de sa diversité. [7]. En outre, [8] a montré qu'une large gamme de revêtements peuvent être déposés par cathode à partir d'un bain de Nickel par un contrôle approprié des conditions de fonctionnement, y compris la température et la densité de courant, ainsi que le type et le degré d'agitation. En 1946, Brenner et Riddle ont découvert des dépôts Ni-P par "L'électrolyses" en ajoutant de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur à un bain de nickel [9]. D'autres études de Brenner ont conduit à la mise au point d'un procédé d'électrodéposition en alliage Ni-P pour préciser le mécanisme de formation de l'alliage et l'optimisation du dépôt [10, 11]. Après les travaux de Brenner, de nombreux chercheurs ont poursuivi la recherche sur codéposition d'alliages et de l'influence des conditions de dépôt sur la microstructure et les propriétés, en raison des nombreux avantages de l'alliage. La figure (II.2) fournit une chronologie de l'évolution de l'électrodéposition des alliages Ni-P, depuis les premiers débuts de l'électrodéposition des métaux vers les revêtements Ni-P modernes [12].



**Fig. II.2** L'évolution de l'électrodeposition Ni-P, depuis les débuts de l'électrodeposition jusqu'aux revêtements Ni-P bien développés d'aujourd'hui [12].

### II.3. Les avantages de l'électrodeposition

Dini [13] a comparé les revêtements produits par diverses techniques de dépôt (PVD, CVD, ...) en prenant en compte un large éventail de propriétés, notamment la structure, la porosité, la densité, les contraintes, la corrosion, l'adhérence, la tribologie, la fatigue et la conductivité thermique. Ses conclusions ont montré qu'aucune technologie de revêtement ne fournit des résultats supérieurs en termes de paramètres pris en compte. Au lieu de cela, le choix de la technique de revêtement doit être fait en prenant en considération un certain nombre de facteurs, tels que la compatibilité du substrat, l'adhérence, la porosité, la possibilité de réparation ou de revernir, la diffusion, l'effet du cycle thermique, la résistance à l'usure et à la corrosion, tout en établissant simultanément un équilibre raisonnable entre les avantages obtenus et les coûts supportés. L'électrodeposition peut offrir des avantages suivants:

- ✓ - L'appareil de cette technique est très simple et les dépôts peuvent être réalisés sur une surface relativement large par l'électrodeposition et qui ne peut pas être obtenue par d'autres méthodes de préparation;
- ✓ - la possibilité de fabrication simple à faible coût de multicouches dans de nombreux systèmes différents;
- ✓ - une phase d'alliage non cristallin (amorphes) Ni-P peut être facilement obtenue avec une épaisseur de nm sur des substrats très différents;
- ✓ - la capacité de former des revêtements avec des phases hors équilibre et il est adapté pour une production à l'échelle industrielle;
- ✓ - La possibilité de fabrication simple à faible coût de multicouches dans de nombreux systèmes différents;

- ✓ - Elle permet d'obtenir un taux de dépôt plus élevé avec des électrolytes plus simples et montre l'avantage supplémentaire de contrôler la composition du dépôt et la microstructure en modifiant la densité de courant et les conditions de fonctionnement;
- ✓ - Des dépôts avec d'épaisseur (<1 mm) sont facilement obtenus par l'électrodéposition bien que la plupart des techniques nécessitent une épaisseur de revêtement de 10-25  $\mu\text{m}$ ;
- ✓ - bénéficie d'un excellent avantage de produire des dépôts d'épaisseur uniforme, en particulier sur des substrats de forme complexe;
- ✓ - Conditions de fonctionnement douces: les températures sont généralement comprises entre 2 et 70 ° C, pressions normales;
- ✓ - Possibilité de concevoir des revêtements composites multifonctionnels possédant une combinaison de propriétés difficiles d'accès dans le domaine des revêtements en alliage pur [14-23].

## **II.4. Principe fondamental et paramètres d'électrodéposition**

### **II.4.1. Principe.**

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

Lorsqu'on plonge un métal M dans une solution électrolytique contenant de ses ions  $M^{+n}$ , Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons :



Le substrat (électrode de travail) sur lequel la précipitation est effectuée est une cathode, dans lequel la solution est contient des ions  $M^{+n}$  avec une charge positive. Lorsque le courant électrique passe, La polarisation des électrodes drainera ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sous forme de métal M (figure II.4).

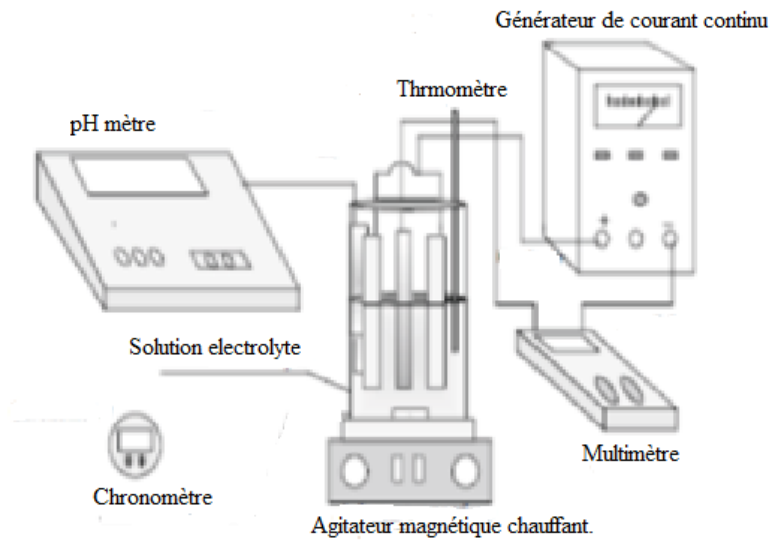
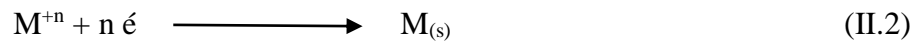


Fig. II. 3 Schéma du dispositif expérimental

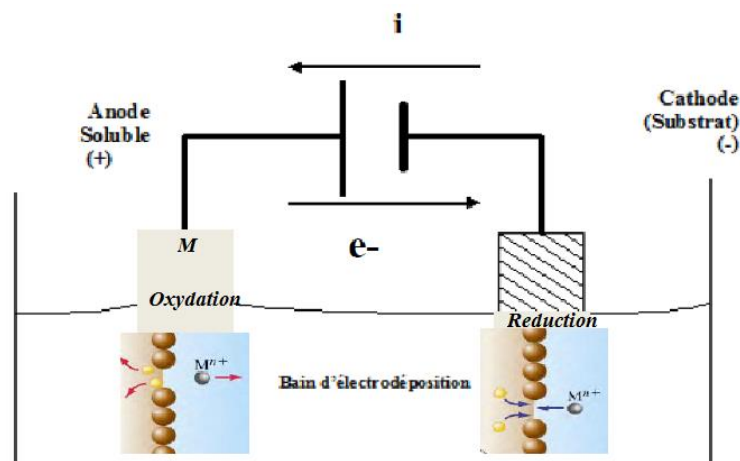


Fig. II.4 Principe d'électrodéposition.

### II.4.2. Mécanismes de l'électrodéposition

Généralement, le mécanisme d'électrodéposition des métaux fait intervenir cinq étapes principales (figure II.5)

#### II.4.2.1. Le transfert de masse

Les ions métalliques dans l'électrolyte migrent vers la cathode ou de l'anode vers la solution sous influence d'un gradient de potentiel, de concentration, de température et de l'agitation. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents :

- ✓ *Le transport par migration* : concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique.

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

**II.4.2.2. Le transfert de charges**

A la surface de la cathode, Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté de la solution vers la cathode. Le champ électrique présent dans cette couche de diffusion sont alignées les molécules d'eau des ions hydratés. Ensuite, les ions métalliques pénètrent dans la double couche électrochimique dans laquelle, en raison de la présence d'un champ plus élevé, les ions perdent leurs couches hydratées. Les ions individuels sont ensuite réduits et adsorbés à la surface de la cathode. Transfert de charge avec la formation des atomes à la surface de la cathode.

**II.4.2.3. Les réactions chimiques**

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

**II.4.2.4. Les réactions de surface**

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

**II.4.2.5. L'incorporation:**

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

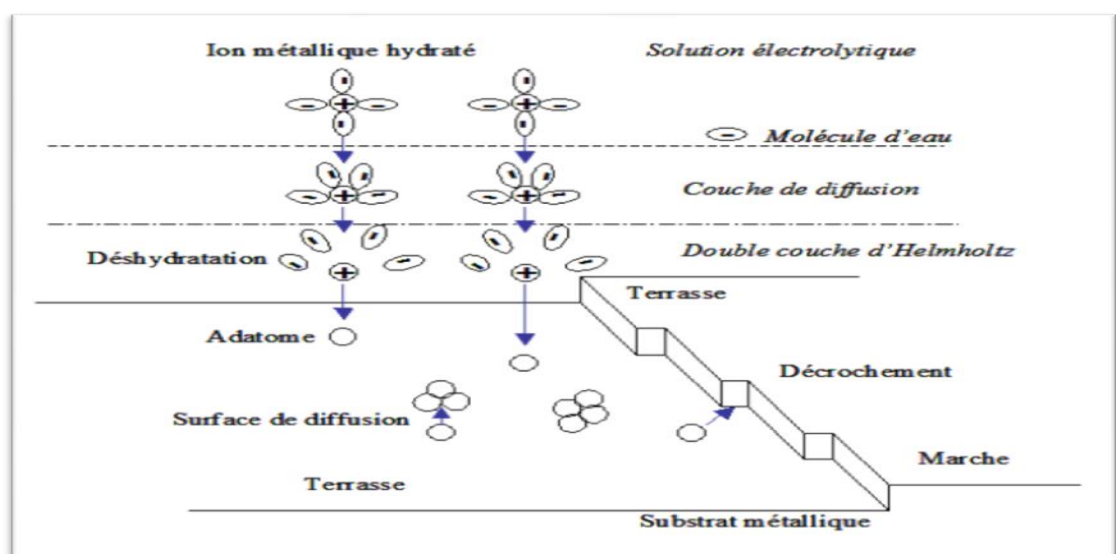


Fig. II.5 Représentation des mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition [24].



### II.4.3. Classification des systèmes de codéposition

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

#### II.4.3.1. Classification de Brenner

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

1. *Systèmes réguliers*: Les métaux sont déposés sous contrôle diffusionnel, et la composition de l'alliage peut être déterminée à l'aide des modèles diffusionnel.
2. *Systèmes irréguliers*: Grâce à des potentiels réversibles assez proches, les métaux peuvent former des alliages binaires sous contrôle d'activation. La composition des alliages peut être déterminée à l'aide des facteurs thermodynamiques et cinétiques.
3. *Systèmes équilibrés*: Les alliages formés présentent le même rapport de concentration en éléments métalliques que dans le bain. Pour maintenir le système dans son état d'équilibre il faut appliquent Les courants très faibles.
4. *Systèmes anormaux*: dans lesquels le métal moins noble est déposé préférentiellement selon le choix des conditions expérimentales (Composition du bain, pH ...). Ces systèmes peuvent évoluer vers de la codéposition normale. par exemple Les alliages métalliques du groupe fer.
5. *Systèmes induits*: La formation de l'alliage de certains métaux, comme le phosphore, est possible seulement en présence d'un métal de groupe de fer, appelé « inducteur ». [10,25].

#### II.4.3.2. Classification de Landolt

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

- ✓ *Systèmes de codéposition non interactive*: Dans ce système les courants partiels sont indépendants les uns des autres et la composition de l'alliage peut être déterminée à partir des facteurs cinétiques des métaux à l'état pur.
- ✓ *Systèmes couplés par le transfert de charge*: Dans ce système la vitesse de transfert de charge de l'espèce A est contrôlée par celle de l'espèce B, classés en deux types :

- ✓ *Codéposition inhibée* : Dans ce type de codéposition le transfert de charge d'une espèce est ralenti par celui de l'autre. Par exemple, dans le cas du dépôt Zn-Ni la densité de courant partiel du nickel lors de la codéposition est largement inférieure à celle observée en l'absence de zinc, autrement dit, la décharge du nickel est ralenti par celle du zinc.
- ✓ *Codéposition catalysée*: L'effet inverse est observé lorsque le transfert de charge d'une espèce est accéléré par celui de l'autre. Ce type de codéposition est plutôt observé parmi les métaux du groupe du fer (Fe, Co, Ni). Par exemple, dans le cas du dépôt Fe-Ni la décharge du fer est catalysée par celle du nickel ou l'électrodéposition des alliages de tungstène ou de molybdène prend lieu sous effet catalytique (inducteur) des métaux du groupe du fer.
- ✓ *Systèmes couplés par le transport de masse*: Dans ce système le taux de codéposition de l'espèce A dépend du transport de masse d'une espèce Y, consommée ou produite à la cathode en raison de la codéposition d'un autre composé. Par exemple, la réduction de l'eau lors de la codéposition de deux métaux conduit à une augmentation du pH dans la couche de diffusion. Ce changement local de pH peut influencer les cinétiques de décharge des espèces métalliques et donc modifier la composition de l'alliage déposé. [25, 26]

### II.5. Influence des conditions d'élaboration sur la composition de Ni-P

Différents paramètres influencent sur la structure des dépôts électrolytiques. Cette caractéristique est d'une importance primordiale car elle conditionne les propriétés des dépôts. La structure dépend de plusieurs paramètres tels que, La composition de bain, les additifs, le pH du bain, la densité de courant, la température, l'agitation du bain, la nature du métal à déposer et l'état de surface du substrat.

#### II.5.1. Modification du bain d'électrodéposition

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des revêtements de Ni-P déposé par voie électrochimique dépendent de la composition du bain électrolytique utilisé. Il existe plusieurs types de bains qui dépendent de la nature de la source de nickel la plus utilisée sont le bain Watts et ceux à base de sulfamate et d'anions sulfonate.

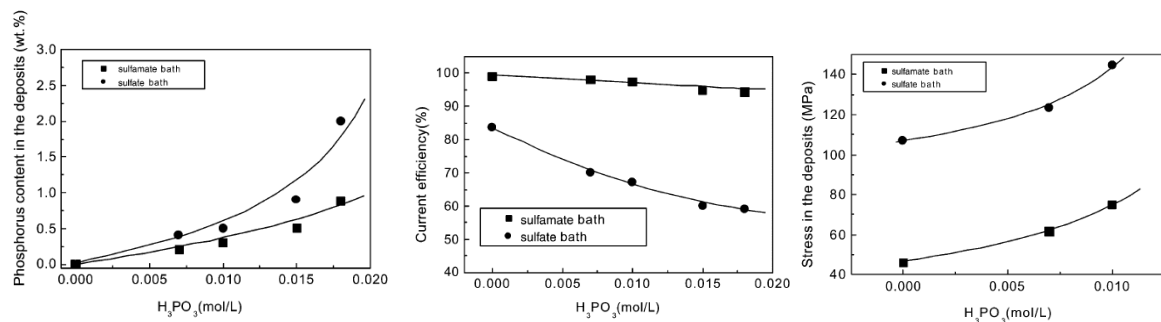
##### II.5.1.1. Le bain Watts

La plupart des bains d'électrodéposition Ni-P sont basées sur la formulation «Watts» en raison de sa simplicité et de son coût raisonnable, Qui contient le sulfate de nickel, le chlorure de nickel, l'acide borique et l'acide phosphorique (source de phosphore). Un bain de Watts modifié contenant de l'hypophosphite de sodium comme source de phosphore a

également été rapporté dans de nombreux travaux. [27, 31]. D'autre côté, l'utilisation de chlorure de nickel pour l'augmentation de la conductivité, l'épaisseur de dépôt [31] et favorise la dissolution active des anodes de nickel [32, 33]. Dans les électrolytes de chlorure, l'activité des ions  $\text{Ni}^{+2}$  est supérieure à celle de l'électrolyte au sulfate [34, 35]. Cependant, les dépôts obtenus à partir d'électrolytes de chlorure avec de fortes concentrations de chlorure posséderaient une texture différente et une contrainte interne supérieure à celles obtenues à partir de sulfates [35]. Il est possible de fonctionner sans chlorure dans le bain si des anodes en nickel activé au soufre sont utilisées dans des conditions de fonctionnement appropriées. Néanmoins, une faible concentration en chlorure de nickel (5 g/l) est généralement recommandée [36].

### II.5.1.2. Bains de sulfamate

L'utilisation de sulfamate de nickel en raison leur solubilité élevée dans les bains, ce qui permet d'atteindre une concentration en nickel plus élevée que celle d'autres électrolytes au nickel et facilite des taux de dépôt plus élevés. [37, 38]. Les dépôts de Ni-P obtenus à partir de bains de sulfamate présentent une contrainte interne plus faible, une bonne ductilité et permettent une efficacité de courant plus élevée. [20, 38, 39]. Cependant, Les solutions de nickel sont préférées dans certains cas aux solutions de sulfate de nickel en raison de l'influence faible sur pH, des taux de précipitation plus élevés et des propriétés mécaniques supérieures du revêtement [40]. La figure (II.6) montre une comparaison de la teneur en phosphore, de l'efficacité du courant et de la contrainte interne dans les dépôts de Ni-P obtenus en fonction de la concentration en acide phosphoreux, pour les bains sulfate et sulfamate.



**Fig. II. 6** comparaison de la teneur en phosphore, de densité de courant et de la contrainte interne dans les dépôts de Ni-P obtenus en fonction de la concentration d'acide phosphoreux, pour les électrolytes de sulfate et de sulfamate. [39].

**II.5.1.3. Le bain de méthanesulfonate ou de l'acide méthanesulfonique**

L'utilisation de méthanesulfonate pour réduire des difficultés cinétique de l'électrodéposition Ni-P que lors de l'utilisation de bain de sulfate [41]. Les alliages obtenus à partir de bain de sulfate possèdent une teneur plus élevée en phosphore [42]. L'acide méthane sulfonique a une bonne conductivité électrolytique. Une grande variété des revêtements de surface et des films est disponible à partir d'électrolytes d'acide méthanesulfonique par rapport au bain de Watts, un bain de méthanesulfonate peut être considéré comme permettant une densité de courant plus élevée et un pouvoir de déposition plus élevé. Des taux maximum de dépôt de nickel peuvent être atteints avec des dépôts ayant une faible porosité, une faible contrainte interne et une ductilité élevée [43]. Le bain méthanesulfonate considéré comme un électrolyte «vert» car il présente peu de problèmes d'environnement, de stockage, de transport ou d'élimination, étant facilement biodégradable. De plus, l'acide méthanesulfonique offre une solubilité élevée pour les sels métalliques tels que ceux de Pb et d'Ag, qui ne sont solubles que dans un nombre limité d'électrolytes acides. [44].

**II.5.1.4. La source de phosphore**

La source de phosphore dans le bain d'électrodéposition Ni-P est typiquement l'acide phosphore ou hypophosphite de sodium. En générale, la qualité des dépôts de Ni-P à partir d'électrolytes contenant d'hypophosphite est variable, car les dépôts s'assombrissent à des périodes plus longues ou à une densité de courant plus élevée, tandis que les dépôts de Ni-P à partir de bains contenant de l'acide phosphoreux sont souvent lisses et bréant [21]. La phosphine ( $\text{PH}_3$ ) est plus facilement produite à partir d'hypophosphite qu'à partir d'acide phosphoreux, le taux de réduction de  $\text{H}_3\text{PO}_3$  étant le facteur limitant de la codéposition du phosphore dans ce cas [45].

**II.5.2. Les additifs**

Les additifs sont un autre facteur dans l'électrodéposition Ni-P. Ce sont des matières organiques ou inorganiques qui peuvent être ajoutées à faible concentrations au bain pour influencer la croissance des grains et les cristaux directs, pour ralentir ou supprimer les réactions secondaires indésirables, Contribue à la conductivité électrique, de la dissolution des métaux, ...etc.

Les additifs sont répartis selon leur fonction comme suit: Agents mouillants de surface, inhibiteurs, auxiliaire, tampon, électrolytes conducteurs et facteurs de synthèse chimique. Il est important de garder à l'esprit que ces espèces sont également incorporées dans la peinture lors du dépôt et peuvent produire divers effets néfastes sur les propriétés de sédimentation. Par exemple, il peut provoquer moins d'usure et détériorer les propriétés

mécaniques des dépôts. En tant que tel, leur utilisation doit être soigneusement améliorée. Les additifs le plus couramment utilisé dans l'électrodéposition de Ni-P est la saccharine qui a diminué la contrainte interne des dépôts Ni-P [46], diminue la teneur en phosphore dans le revêtement et apporte une amélioration de l'efficacité actuelle [47, 48]. Donc ce sont des composés ajoutés pour améliorer les propriétés finales des dépôts ou pour avoir des propriétés nouvelles [49].

### II.5.3. Le pH

Le pH du bain pour l'électrodéposition nickel-phosphore joue un rôle très important. Selon les auteurs. La teneur en phosphore est inversement proportionnelle au pH [19, 50-52] (figure II.7). Morikawa et al [53] a observé que l'électrodéposition d'alliage Ni-P est contrôlée par le taux de dépôt de Ni et par la forte interaction entre P et Ni, et que l'alliage Ni-P est formé par un mécanisme direct. Tandis que, Harris et Dang [51], croient que la concentration en Ni du bain n'a aucun effet appréciable sur le taux de dépôt ou la teneur en P du dépôt, à n'importe quel pH. Donc si le pH est trop bas de la valeur optimale, l'efficacité du courant de cathode peut être considérablement réduite. D'un autre côté, si le pH est supérieur d'une valeur optimale, les dépôts risquent d'être décolorés ou stressés. Donc pour maintenir le pH constant il faut utiliser des solutions tampons. Le pH est un facteur très important prépondérant et son élévation : augmente la vitesse du dépôt, diminue la stabilité du bain, diminue la teneur en phosphore du dépôt.

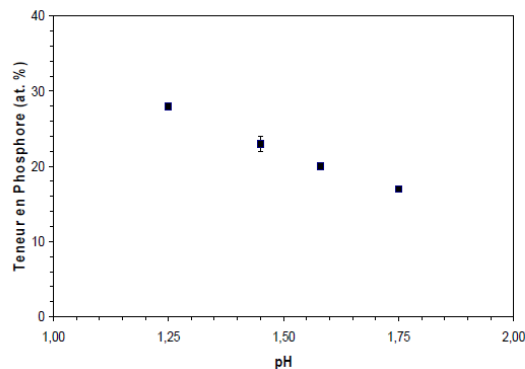
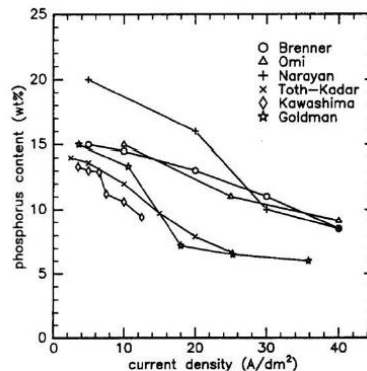


Fig. II.7. Effet du pH sur la teneur en phosphore du dépôt [51].

### II.5.4. Densité de courant

La densité de courant est un paramètre principal pour élaborer les revêtements Ni-P par la technique d'électrodéposition et aussi la concentration de la solution, la température, le pH du bain et la vitesse d'agitation. Ainsi, elle a un effet notable sur l'incorporation de phosphore dans la structure des dépôts Ni-P (changement de la microstructure). De nombreux auteurs [10, 54, 29, 55 - 57] observent que la diminution progressive de la teneur en

phosphore avec l'augmentation de la densité de courant appliquée figure (II.8). Bredael et al [54] ont observé, une transition abrupte d'une teneur de phosphore élevée à faible teneur en phosphore avec une augmentation de la densité de courant dans un bain contient l'acide phosphoreux, mais Pillai et al [55] ont constaté qu'à une concentration plus élevée de  $H_3PO_3$  dans le bain, la teneur en phosphore du revêtement était indépendante de la densité de courant. Cette dispersion des résultats peut être principalement attribuée aux différentes compositions de bain utilisée.



**Fig. II.8** Données bibliographiques sur la teneur en phosphore par rapport à la densité de courant (jusqu'à  $40 \text{ A.dm}^{-2}$ ) [54].

### II.5.5. Nature du métal à déposer

Selon les auteurs [58, 59]. On peut considérer trois groupes des métaux:

- ✓ Les métaux ayant une tendance marquée à donner des dépôts grossiers : Ag, Pb, Sn...
- ✓ Les métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte : Cu, Zn, Cd...
- ✓ Les métaux qui donnent des dépôts très fins, lisse et semi brillant : Fe, Co, Ni...

### II.5.6. Effet de la température

L'effet de la température est très important dans l'électrodéposition puisque ce paramètre joue un rôle non négligeable sur l'incorporation de phosphore. Les auteurs montrant que l'augmentation de la température provoque une diminution de la teneur en phosphore [60- 62]. Cependant, une température trop basse conduit à une efficacité et à un taux de dépôt insatisfaisants, donc un compromis est nécessaire. Des températures de 50 à 70 °C sont généralement adoptées comme acceptables pour la faisabilité optimale du processus d'électrodéposition Ni-P [12].

### II.5.7. Agitation du bain

L'importance de ce facteur consiste à faciliter la propagation des ions dans la solution, à assurer des concentrations égales et dans la plupart des cas à augmenter les densités de

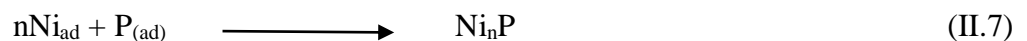
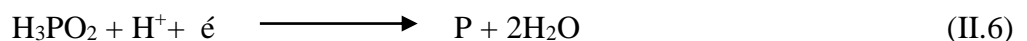
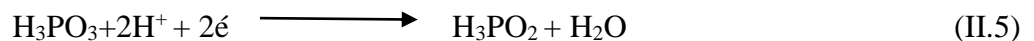
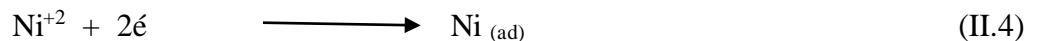
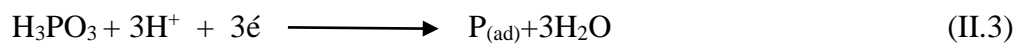
courant. De plus, il aide à éloigner les bulles de gaz qui se forment lors de l'électrolyse, qui formé des trous à la fin de dépôt [63].

**II.6 Mécanisme d'incorporation de phosphore lors de l'électrodéposition d'alliages Ni-P**

Les processus d'électrodéposition sont commandés par un courant électrique passant entre l'anode et la cathode. Deux mécanismes a été généralement proposés afin d'expliquées le processus d'incorporation de phosphore lors de l'électrodéposition d'alliages Ni-P, à savoir : Le mécanisme direct et indirect.

**II.6.1. Mécanisme direct**

De nombreux chercheurs ont étudié la structure et le mécanisme d'électrodéposition d'alliages Ni-P, suggéré en premier lieu par Brenner [10], Il a été proposé que les ions Ni<sup>+2</sup> et l'acide phosphorique soient directement réduits en atomes Ni et P qui forment alors l'alliage Ni<sub>x</sub> - P comme suit:

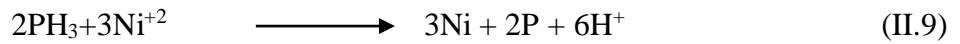
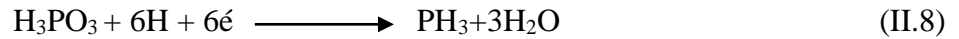


L'acide phosphoreux est partiellement réduit en P, mais peut également être oxydé par une réaction homogène à l'anode, diminuant ainsi l'efficacité globale du procédé [64]. La formation de l'alliage Ni-P en raison de la polarisation (la différence entre le potentiel d'équilibre de l'électrode et son potentiel de fonctionnement lorsque le courant traverse le circuit) conduisant au l'incorporation de phosphore [10, 53]. L'argument principal contre le mécanisme direct est que dans les solutions aqueuses, le phosphore ne pouvait pas être déposé seul [65]. Cependant, il peut être déposé en présence d'un métal du groupe du fer tel que le nickel [10].

**II.6.2. Mécanisme indirect**

Le mécanisme indirect, qui avait été proposé pour la première fois par Fedotev et al [66] puis par Ratzker et al. [67], et ont soutenu par Zeller et Landau [68]. L'ion

hypophosphite est initialement réduit en phosphine (PH<sub>3</sub>) en présence d'ions H<sup>+</sup>, (équation II.8). Le PH<sub>3</sub> est ensuite oxydé en P en présence d'ions Ni<sup>+2</sup>, tandis que Ni<sup>+2</sup> est simultanément réduit en Ni métallique (équation II.9). Donc le PH<sub>3</sub> est considérée comme un intermédiaire dans l'électrodéposition Ni-P selon les réactions suivantes: [51-53, 27].



À travers ce qui précède, il existe un désaccord sur la question de savoir si un mécanisme peut être supposé directement ou indirectement, car la plupart des auteurs soutiennent le mécanisme indirect. La formation et l'incorporation de phosphore dans un réseau de nickel sont complexes et peuvent utiliser plusieurs mécanismes différents pour coder le contrôle, selon la composition du bain et les conditions expérimentales.

## **II.7. Propriétés des alliages Ni-P**

### **II.7. 1. Structure et microstructure**

Les propriétés des revêtements Ni-P dépendent fortement de la quantité de phosphore qui contrôle leurs microstructures telles que, la taille et la distribution des grains, la surface spécifique, l'état de surface. Il a été rapporté que la microstructure des revêtements Ni-P est soit amorphe, soit cristalline, ou les deux, selon la teneur en phosphore. La transition peut être caractérisée par une diminution progressive de la taille des grains à mesure que la teneur en phosphore du dépôt augmente, [69, 70] Les auteurs [71, 72, 62,] définie trois domaines de composition correspondant à trois états structuraux différents :

- Teneur en phosphore de (0 à 9 %), le dépôt obtenu est cristallisé. Les analyses cristallographiques et les observations par microscopie électronique montrent la présence de nickel cristallisé dans le système cubique à faces centrées.
- Teneur en phosphore de (9 à 17 %), la matrice Ni-P est micro cristallisée. Les diffractions de rayons X, de même que les observations MET, montrent un affinement structural important.
- Teneur en phosphore de (17 à 22 %), la solution solide de nickel sursaturée en phosphore est amorphe.

En suite, fayyad et al [73] ont signale des structures cristallines (β), cristallines amorphes mixtes (β et γ coexistent) et amorphes (γ) pour des structures faibles (1 à 5% en P), moyennes



(6 à 9% en P) et élevées (10 à 13% en P), respectivement. De récentes études [74, 75] ont montré que les alliages Ni-P n'étaient pas réellement des solutions solides homogènes de phosphore dans du nickel. En effet, Hentschel [75] a montré que les joints de grains concentrent une majeure partie de la quantité de métalloïde. Duncan [76] on obtient un alliage formé de deux phases  $\beta$  et  $\gamma$  après le nickelage chimique. La phase  $\beta$  est une solution solide cristalline du phosphore dans le nickel et contient au maximum 4,5% de phosphore. La phase  $\gamma$  est amorphe et se compose de 11 à 15% de phosphore.

Hejie Yang [77] voit que les différences morphologies de surface, les microstructures et les distributions de composition chimique entre la couche amorphe Ni-P. dans une structure circulée avec des nodules de type chou-fleur et ne comprend presque pas de micropores à sa surface, supportant ainsi un degré de résistance à la corrosion plus élevé que celui des revêtements Ni-P conventionnels. Plusieurs études sur différents effets de la microstructure des alliages Ni-P et son revêtement composite comprennent [78–80]. Il existe d'autres facteurs affectent les degrés de cristallinité comme, les températures de traitement thermique et le moment du traitement thermique. Zhang et Yao ont étudié de manière intensive les effets du traitement thermique sur la transformation des microstructures du revêtement Ni-P d'amorphes en cristallins [81].

### **II.7. 2. Propriétés mécaniques**

De nombreux travaux portent sur les propriétés mécaniques des alliages Ni-P électrodéposés en termes de dureté. Elle est liée à la teneur en phosphore car elle augmente avec la teneur en phosphore, tandis qu'une autre augmentation de la teneur en phosphore entraîne une détérioration de la dureté [45]. (Figure II.9). Les auteurs [82, 72] ont mesuré des valeurs de microdureté Vickers des alliages amorphes Ni-P ont une valeur de 400  $H_v$ , autour de 300  $H_v$  pour des alliages cristallisés et 650  $H_v$  pour les alliages mono cristallisés, et aussi, d'un autre côté Pillai et al. [55] ont observé que l'électrodéposition Ni-P avec une teneur en phosphore de 4 à 7% présentent une bonne microdureté (7,74–8,57 GPa) et que la microdureté de ces alliages augmente jusqu'à 12 GPa en recuisant à 400 °C pendant 1 h. la baisse de dureté qui a été observée lorsque les dépôts deviennent amorphes en raison de l'inclusion d'hydrogène et aussi la présence de vides remplis de gaz.[83,68] (figure II.10). D'un autre coté la résistance à la corrosion des dépôts Ni-P est inversement proportionnelle à la microdureté des dépôts [84, 21].

Une autre façon de garantir de bonnes propriétés mécaniques et électrochimiques consiste à concevoir des revêtements multicouches. Par exemple, un revêtement duplex

constitué d'une couche intérieure à haute teneur en phosphore et d'une couche extérieure à faible teneur en phosphore présente une structure qui combine les caractéristiques avantageuses caractéristiques pour chacune des deux compositions [85 - 87].

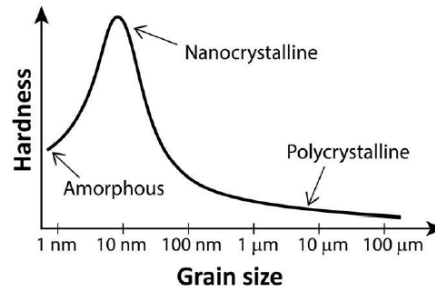


Fig. II. 9. La dureté d'un matériau en fonction de sa taille des grains [88].

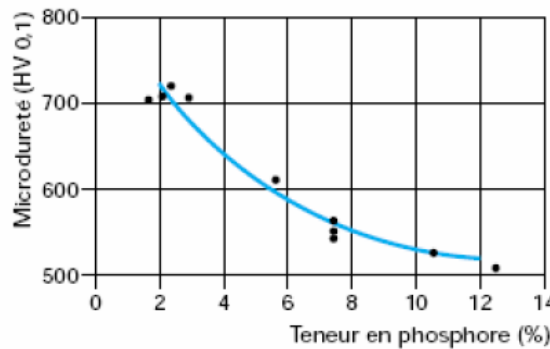


Fig. II. 10. Influence de la teneur en phosphore du dépôt sur la dureté [72].

### II.7. 3. Les contraintes internes

Les contraintes internes est très importante pour la fabrication et l'utilisation de revêtements Ni-P, qui a des avantages dans les structures mécaniques, car elles ont tendance à inhiber la formation et la croissance des fissures, elles augmentent la résistance et la dureté du revêtement [89]. De nombreux facteurs influencent la contrainte interne en particulier la composition du bain et les conditions expérimentales et la teneur en phosphore, donc la structure cristallographique, ce dernier influencer sur la valeur de contrainte interne [38]. Lin et al. [90] ont trouvés que les dépôts amorphes de Ni-P présentent des contraintes internes plus faibles que les dépôts cristallins. Néanmoins, la haute teneur en phosphore caractéristique des alliages amorphes s'accompagne d'une efficacité de courant cathodique plus faible.

### II.7. 4. Propriétés magnétiques

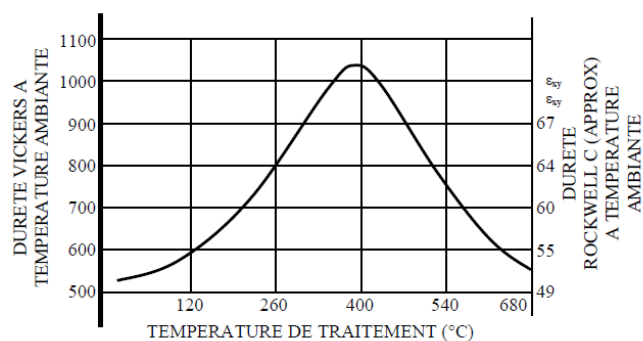
Les métaux du groupe du fer tel que le nickel est des matériaux ferromagnétique typique, tandis que les propriétés magnétiques de l'alliage Ni-P présentent une fonction de sa

composition et les conditions de préparation [91]. Selon la théorie de Weiss, le nickel présente des propriétés ferromagnétiques en raison des forces d'échange mécanique quantique qui font que les spins des atomes vicinaux de Ni ses parallèles [92], mais dans l'alliage Ni-P, le moment magnétique diminue avec l'incorporation de phosphore dans la matrice de Ni [93]. L'incorporation de phosphore dans la matrice de Nickel élargit la séparation entre les atomes de Ni et avec l'augmentation des distances d'échange interatomiques, les forces diminuent rapidement. L'effet déclaré rend la transition des propriétés ferromagnétiques aux propriétés paramagnétiques [94, 95]. En plus de ce qui précède, le traitement thermique convertit les alliages Ni-P du paramagnétique au magnétique ferreux [96].

### II.7. 5. Traitement thermique

Certains travaux rapportent que les propriétés mécaniques et microstructurales des alliages Ni-P peuvent être modifiées à travers des essais de traitement thermique de type recuit. Ils ont pour but :

- Réduire la fragilisation des dépôts par l'hydrogène.
- Augmenter la dureté des dépôts en raison des phases cristallines de précipitation. La plupart des études rapportent la détection d'un mélange de  $Ni_3P$  et de Ni (fcc) [84], mais l'augmentation de la température à des températures supérieures à la température de transition entraîne une diminution de la dureté en raison de la recristallisation et du grossissement des grains. [45, 97, 98] (Figure II.11).
- Améliorer l'adhérence des dépôts.



**Fig. II.11** Variation de la dureté après une heure de recuit en fonction de la température [72].

La température de recuit entraîne la détérioration de la résistance à la corrosion des dépôts en raison de la formation de structure fissurée dans les revêtements traités thermiquement, ce qui a favorisé la corrosion localisée.

La teneur en phosphore des dépôts a diminué à une température de recuit plus élevée, en raison du remplacement du phosphore par l'oxygène de l'atmosphère. Bai et Hu [96] ont trouvé que la cristallisation des dépôts de Ni-P contenant 24 % de P se produisait à 400 C<sup>0</sup>, tandis que les dépôts avec 28 % de P montrant une transformation de phase à 200 C<sup>0</sup> conduit à la diminution de la teneur en phosphore des dépôts à une température de recuit plus élevée, en raison du remplacement du phosphore par l'oxygène. En plus Habazaki et al. [99] ont étudié l'effet du recuit sur la microstructure et le comportement à la corrosion des alliages Ni-P amorphes électrodéposés. Les résultats obtenus indiquent que La cristallisation d'alliages avec une teneur en P intermédiaire (19,2 % < P < 24,6 %) A d'abord conduit à un mélange de Ni (fcc), Ni<sub>3</sub>P.

### **II.7.6. Adhérence**

L'adhérence est très importante pour la fabrication et l'utilisation de revêtements Ni-P, Plus d'adhésion d'un revêtement est fort, plus il assurera de protection contre la corrosion, en raison de la formation de fortes liaisons entre le dépôt Ni-P et le métal. L'adhérence est dépendent de type de substrat. L'électrodéposition Ni-P présente une bonne adhérence sur une gamme de substrats très différents (laiton, acier doux, cuivre, etc.). Par contre l'adhérence de l'acier inoxydable très faible en raison de la formation d'une couche d'oxyde passive qui empêche le revêtement Ni-P de coller à sa surface. Liu et al. [100] étudié leurs propriétés de frottement et d'adhérence des revêtements Ni-P préparés sur du métal Mg et sur deux types d'alliages, AZ31 et AZ91. Les résultats montrent que l'adhérence de ces revêtements de Mg est supérieure à ceux en Mg pur.

### **II.7.7. Propriétés électrochimiques (La résistance à la corrosion)**

Les propriétés électrochimiques comme la résistance à la corrosion ont été peu étudiées en comparaison aux nombreux travaux sur les propriétés mécaniques des revêtement Ni-P. Les chercheurs offrent diverses informations sur les caractéristiques de corrosion de l'alliage Ni-P, en particulier sur la nature de sa dissolution anodique, sa capacité à passiver, sa sensibilité aux piqûres et sa relation avec la teneur en phosphore, que le phosphore améliore la résistance à la corrosion du nickel en raison de la réaction avec l'eau dans laquelle se forment les ions hypophosphite. Ces ions empêchent la poursuite de la dissolution du nickel par

passivation chimique [101], et aussi Krolikovski et Butkiewicz [102], observé que les alliages amorphes présentent une suppression de dissolution tandis que dans le cas des alliages cristallins. En plus, la résistance à la corrosion des revêtements Ni-P est élevée que dans le cas du Ni pur [45], aussi dans les solutions acide, les revêtements Ni-P présentent une résistance à la corrosion inférieure par rapport aux paramètres neutres ou alcalins [103]. D'autre côté, les dépôts de Ni-P dans les solutions corrosives diminue avec la augmentation de leur teneur en phosphore [104]

- [1] M. Niederber, Accounts of Chemical Research. Vol.**40**, No.9, (2007) 793-800.
- [2] P. Xu, X. Han, C. Wang, B. Zhang, X. Wang, and H. L. Wang, Macromolecular Rapid Communications. Vol.**29**, No.16 (2008)1392-1397.
- [3] S. W. Kim, S. Fujita, and S. Fujita, APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.**86**, No. 15, (2005), 1-3.
- [4] Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri, and K. Arai, Materials Research Bulletin. Vol.**38**, No.7, (2003), 1257-1265.
- [5] Boussaha Asma, Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar- Annaba, (2018).
- [6] G. Dubpernell. The Story of Nickel Plating, Plating, Vol. **46**, (1959), 599.
- [7] O. P. Watts. Transactions of the American Electrochemical Society, Vol. **29**, (1916), 395 - 403.
- [8] S. Wang, N. Zhou, F. C. Walsh. Transactions of the Institute of Metal Finishing, Vol. **94**, No. 5 (2016), 274–282.
- [9] A. Brenner, G. E. Riddel. Nickel plating by chemical reduction. United States Patent Office 2532283a. (1950).
- [10] A. Brenner. Electrodeposition of Alloys: Principles and practice, Academic Press, Vol. **1**, (1963)
- [11] A. Brenner, D. Couch, E. Williams, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. **44**, No. 1 (1950), 109.
- [12] A. Lelevic and F.C. Walsh, Surface & Coatings Technology, Vol. 369,(2019),198-220
- [13] J.W. Dini, Materials and Manufacturing Processes. Vol. 12, No. 3, (1997), 437–472.
- [14] B.P. Daly, F.J. Barry. International Materials Reviews, Vol.**48**, No.5 (2003) 326-338
- [15] R. L. Zeller III, U. Landau, Journal of The Electrochemical Society, Vol. **138**, No. 4 (1991), 1010–1017.
- [16] Z. Fang, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. **7**, No. 3, (1997), 148–151.
- [17] C. A. Ross, L. M. Goldman, and F. Spaepen , Journal of the Electrochemical Society, Vol. **140**, No. 1, (1993), 91–98.
- [18] J. Crousier, Z. Hanane, J. P. Crousier, Electrochimica Acta, Vol. **38**, No. 2-3, (1993), 261–266.
- [19] P. Pouderoux, I. Chassaing, J. P. Bonino and A. Rousset, Surface and Coatings Technology, Vol.**45**, No.1-3 (1991) 161- 170.
- [20] C. S. Lin, C. Y. Lee, F. J. Chen, C. T. Chien, P. L. Lin, W. C. Chung, Journal of The

- Electrochemical Society, Vol. **153**, No. 6, (2006), C387.
- [21] X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng, Z. Fan, X. Wang. Surface and Coatings Technology, Vol. **202**, No. 2 (2007), 294–300.
- [22] L. Shi, C. Sun, W. Liu. , Applied Surface Science, Vol. **254**, No. 21 (2008), 6880–6885.
- [23] Kanani. N. Electroplating-Basic Principles, Processes and Practice, Elsevier Science, 2004, pp. 142–177.
- [24] T. Watanabe, in: T. Watanabe (Ed.) Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films, Elsevier Oxford, (2004) 255-696.
- [25] Niusha Shakibi Nia. Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructures. Thèse doctorat. Université de La Rochelle, (2014).
- [26] D. Landolt, Electrochemical and materials science aspects of alloy deposition. Electrochimica Acta, Vol. 39, No. 8-9, (1994), 1075-1090.
- [27] A. P. Ordine, S. L. Díaz, I. C. Margarit, O. E. Barcia, O. R. Mattos. Electrochimica Acta, Vol. **51**, No. 8-9 (2006), 1480–1486.
- [28] Y. Zeng, S. Zhou. Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. **469**, No. 1, (1999), 79–83.
- [29] C. C. Hu, A. Bai. Surface and Coatings Technology, Vol. **137**, No. 2-3, (2001), 181–187.
- [30] N. Spyrellis, E. A. Pavlatou, S. Spanou, A. Zoikis-Karathanasis. Society of China (English Edition), Vol. **19**, No. 4, (2009), 800–804.
- [31] M. Dadvand, N. Dadvand, G. J. Kipouros. Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. **55**, No. 1 (2016), 1–12.
- [32] B. MacDougall. Journal of the Electrochemical Society **126**, no. 6 (1979), 919.
- [33] E. E. Abd El Aal, W. Zakria, A. Diab, S. M. Abd El Haleem. Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. **12**, No. 2, (2003), 172–178.
- [34] D. Mockute, R. Butkiene, O. Nivinskiene. , Russian Journal of Electrochemistry, Vol. **37**, No. 4, (2001), 376–381.
- [35] E. Dávalos, R. López, H. Ruiz, A. Méndez, R. Antaño-López, G. Trejo. , International Journal of Electrochemical Science, Vol. **8**, No. 7, (2013), 9785–9800.
- [36] I. Rose. Nickel Plating Handbook. Tech. rep. 1. Nickel Institute, 2014, 1–78.
- [37] G. A. Di Bari. Electrodeposition of Nickel, Modern Electroplating: Fifth Edition.

- John Wiley & Sons, Inc., 2011, 79–114.
- [38] D. Baudrand. Nickel sulfamate plating, its mystique and practicality, *Metal Finishing*, Vol. **94**, No.7, (1996), 15–18.
- [39] M. H. Seo, J. S. Kim, W. S. Hwang, D. J. Kim, S. S. Hwang, B. S. Chun. *Surface and Coatings Technology*, Vol. **176**, No. 2, (2004), 135–140.
- [40] N. Martyak. Electroplating of low-stress nickel. CA Patent 2236933 A1. Dec. 1998.
- [41] Y. E. Sknar, O. O. Savchuk, I. V. Sknar. *Applied Surface Science*, Vol. **423**, (2017), 340–348.
- [42] O. Savchuk, Y. Sknar, I. Sknar, A. Cheremysinova, Y. Kozlov. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. **4**, No. 6 (88) (2017), 41–46.
- [43] F. C. Walsh, C. Ponce de León. *Surface and Coatings Technology*, Vol. **259**, No. PC (2014), 676–697.
- [44] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney. *Green Chemistry*, Vol. **1**, No. 3 (1999), 127-140.
- [45] O. Berkh, J. Zahavi. *Corrosion Reviews*, Vol. **14**, No. 3-4, (1996), 323–341.
- [46] F. J. Chen, Y. N. Pan, C. Y. Lee, C. S. Lin. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. **157**, No. 3, (2010), D154.
- [47] W. E. Hansal, G. Sandulache, R. Mann, P. Leisner. *Electrochimica Acta*, Vol. **114**, (2013), 851–858.
- [48] A. Zoikis-Karathanasis, T. Milickovic-Kosanovic, I. Deligkiozi. Effect of organic additives in the structure and functional properties of Ni-P composite coatings reinforced by nano-SiC and MWCNT, 10th Pan-Hellenic Scientific Congress of Chemical Engineering, Patra. 2015.
- [49] Mentar Loubna, Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu, Thèse de doctorat, Université de Setif 1, (2013).
- [50] F. Machizaud, M. Laridjani, E. Du Tremolet de lacheisserie, *Journal of Magnetism and Magnetic materials*, Vol. 92, No. 2, (1990), 207-216.
- [51] T.M. HARRIS, Q.D. DANG, *Journal of the Electrochemistry Society*, Vol. 140, (1993), 81-83.
- [52] J. Crousier, Z. Hanane, J. P. Crousier. *Thin Solid Films*, Vol. **248**, No. 1, (1994), 51–56.
- [53] T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi, Y. Fukumoto, C. Iwakura. *Electrochimica Acta*, Vol. **42**, No. 1, (1997), 115–118.
- [54] E. Bredael, J. P. Celis, J. R. Roos., *Surface and Coatings Technology*, Vol. **58**, No.



- 1, (1993), 63–71.
- [55] A. M. Pillai, A. Rajendra, A. K. Sharma., *Journal of Coatings Technology Research*, Vol. **9**, No. 6 (2012), 785–797.
- [56] M.-C. Chou, M.-D. Ger, S.-T. Ke, Y.-R. Huang and S.-T. Wu, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **92**, No(1), (2005), 146- 151.
- [57] W.-T. Tsai, and S.-T. Chung, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. **95**, (2014), 292-297.
- [58] L. Lacourcelle, *Revêtements métalliques par voie électrolytique*, *Technique de l'ingénieur*, (1973) ; M1591.
- [59] Djaghout Ilhem, *Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel*, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2016).
- [60] G. Beckmann, P. Dietrich, P. Grau, M. Petzold, F. Froehlich, , *Wear*, Vol. **107**, No. 3, (1986), 195-212.
- [61] A. Thomas, *Surface Engineering*, Vol. **3**, No. 2, (1987), 117-122.
- [62] D.R. Tate, *Transactions of the American Society for Metals*, Vol. **35**, (1945), 374.
- [63] D. Landolt, *corrosion and surface chemistry of metals*, Presses polytechniques et universitaires romandes, A Swiss academic publisher (2007).
- [64] J. L. Carbajal and R. E. White, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.**135**, No.12, (1988) 2952–2957.
- [65] T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, H. Moon, Y. D Kim, *Materials Characterization*, Vol. **58**, (2007), 800–804.
- [66] N. Fedot'ev, P. Vyacheslavov, *Tr. Leningr. Tekhnol. Inst. im. Lensoveta*, Vol. **53** (1959) 30.
- [67] M. Ratzker, D. S. Lashmore, K. W. Pratt, *Plating And Surface Finishing*, Vol. **73**, No. 9 (1986), 74–82.
- [68] R. Zeller, U. Landau. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. **137**, No. 4 (1990), 1107-1112.
- [69] E. Bredael. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. **141**, No. 1, (1994), 294.
- [70] G. McMahon and U. Erb, *Journal of Materials Science Letters*, Vol.**8**, No.7,( 1989), 865–868.
- [71] P. Demareciaux, *Adhérence et propriétés tribologiques des revêtements obtenus par projection thermique hypersonique*, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologiques de Lille, (1995).

- [72] Etcheverry Bernard, Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP – Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite, Thèse de doctorat, L'institut National Polytechnique De Toulouse, (2006).
- [73] E. M. Fayyad, A. M. Abdullah, M. K. Hassan, A. M. Mohamed, G. Jarjoura, Z. Farhat, *Emergent Materials*, Vol.1 (2018), 3-24.
- [74] D. Chicot, J. Lesage, *Mécanique Industrielle et Matériaux*, Vol. **47**, (1994), 347-377.
- [75] D. Chicot, J. Lesage, *Matériaux et Techniques*, Vol. 10-11, (1994), 19-23.
- [76] H. Buckle, Use of the hardness test to determine other material properties, in : *Science of hardness testing and its research applications*, Edited by J.H.Westbrook and Conrad Metals Park, Ohio, (1971), 453-491.
- [77] H. Yang, Y. Gao, W. Qin, Y. Li, *Surface Coating Technology*, Vol. **281**, (2015), 176–183
- [78] W.C. Sun, P. Zhang, F. Zhang, W.W. Hou, K. Zhao,. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Vol. 93, No. 4, (2015), 180–185
- [79] H. Liu, R.X. Guo, Y. Zong, B.Q. He, Z. Liu, *Surface Coating Technology*, Vol. 204,(2010), 1549–1555
- [80] B.S. Geng,W.Y.H.Wei, L.F. Hou, S. Li, *RareMetal Mat. Eng.* 38, 71 (2009)
- [81] Y.Z. Zhang, M. Yao, *Transactions of the IMF*, Vol. **77**, No. 2, (1999), 78–83
- [82] Y. Tirupataiah, G. Sundararajan, *Materials Science Engineering*, Vol. **91**, (1987), 169-180.
- [83] K. Suzuki, F. Itoh, T. Fukunaga, T. Honda. *Proc. of the 3rd Internat. Conf. On Rapidly Quenched Metals*, Brighton **2**, No. 410, (1978).
- [84] D. Nava, C. E. Dávalos, A. Martínez-Hernández, F. Manríquez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, J. J. Pérez-Bueno, G. Trejo. *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. **8**, No. 2, (2013), 2670–2681.
- [85] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu. *Surface and Coatings Technology*, Vol. **200**, No. 12-13, (2006), 3719–3726.
- [86] L. Wang, Y. Gao, T. Xu, Q. Xue. *Applied Surface Science*, Vol. **252**, No. 20, (2006), 7361–7372.
- [87] H. Luo, X. Wang, S. Gao, C. Dong, X. Li., *Surface and Coatings Technology*, Vol. **311** (2017), 70–79.
- [88] C. T. J. Low, F. C. Walsh. *Multifunctional nanostructured metallic coatings by electrodeposition*, *Multifunctional Materials for Tribological Applications*. Ed. By R. J. K. Wood. Vol. 4. Pan Stanford, ( 2015). 227–258.

- [89] Amir Sadeghi. Microstructure evolution and strengthening mechanism in Ni-based composite coatings, Thèse doctorat, Technische Universität Chemnitz, (2016).
- [90] C. S. Lin, C. Y. Lee, F. J. Chen, W. C. Li. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. **152**, No. 6, (2005), C370.
- [91] I. Bakonyi, A. Burgstaller, W. Socher, J. Voitländer, E. Tóth-Kádár, A. Lovas, H. Ebert, E. Wachtel, N. Willmann, H. H. Liebermann., *Physical Review B*, Vol. **47**, No. 22, (1993), 14961–14976.
- [92] C. Serrano-Cinca, Y. Fuertes-Callén, C. Mar-Molinero. Measuring DEA efficiency in internet companies. Vol. **38**. 4. *IEEE/Wiley*, (2005), 557–573.
- [93] P. A. Albert, Z. Kovac, H. R. Lilienthal, T. R. McGuire, Y. Nakamura., *Journal of Applied Physics*, Vol. **38**, No. 3, (1967), 1258–1259.
- [94] K. Dhanapal, V. Narayanan, and A. Stephen. , *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **166**, (2015), 153–159.
- [95] C. C. Hu, A. Bai. , *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **77**, No. 1, (2003), 215–225.
- [96] A. Bai, C. C. Hu., *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **79**, No. 1, (2003), 49–57.
- [97] K. G. Keong, W. Sha, S. Malinov. , *Surface and Coatings Technology*, Vol. **168**, No. 2-3, (2003), 263–274.
- [98] I. Apachitei, F. D. Tichelaar, J. Duszczyk, L. Katgerman., *Surface and Coatings Technology*, Vol. **149**, No. 2-3, (2002), 263–278.
- [99] H. Habazaki, Y. P. Lu, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto., *Corrosion Science*, Vol. **32**, No. 11, (1991), 1227–1235.
- [100] Z. Liu, W. Gao, *International Journal of Modern Physics B*, Vol. **20**, (2006), 4637–4642.
- [101] R. B. Diegle, N. R. Sorensen, C. R. Clayton, M. A. Helfand, Y. C. Yu., *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **135**, No. 5, (1988), 1085–1092.
- [102] A. Królikowski, P. Butkiewicz. *Electrochimica Acta* **38**, no. 14 (1993), pp. 1979–1983.
- [103] B. Bozzini, P. L. Cavallotti, J. P. Celis, A. Fanigliulo. , *Corrosion Science*, Vol. **45**, No. 6, (2003), 1161–1171.
- [104] A. Bai, P. Y. Chuang, C. C. Hu., *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **82**, No. 1, (2003), 93–100

# Chapitre III

*Matériaux et procédures  
expérimentales*



### III. Introduction

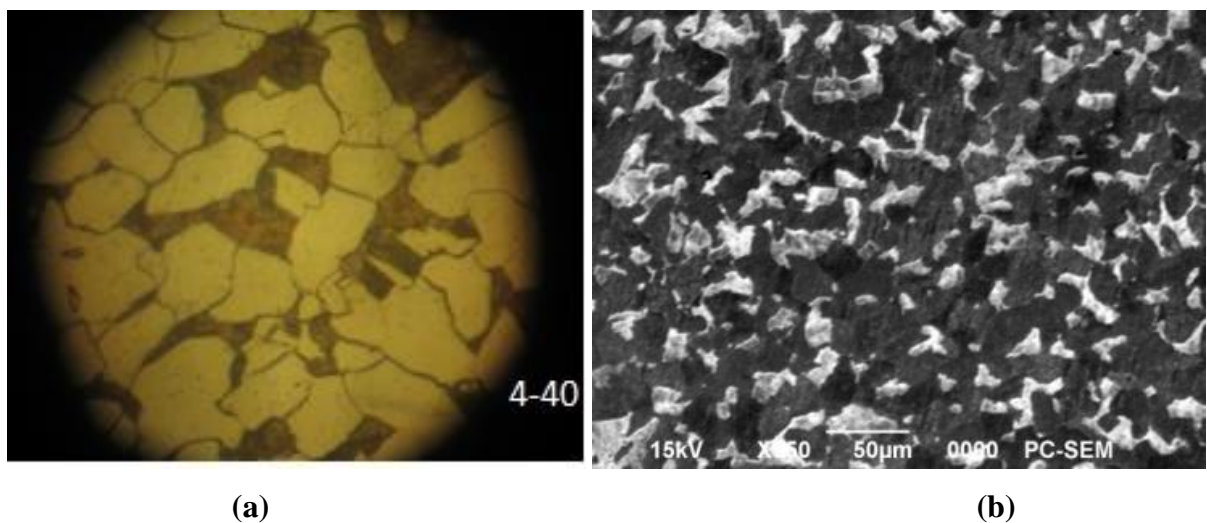
Dans ce chapitre on va présenter le dispositif expérimental et les conditions opératoires utilisées pour l'électrodéposition des revêtements Ni-P sur un substrat d'acier de type X52. Pour caractériser ces revêtements nous avons utilisés les techniques de caractérisations suivantes: la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, les mesures mécaniques. D'autre part, les méthodes électrochimiques, Stationnaires et non stationnaires ont été utilisées pour étudier l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans un milieu acide contient 1M HCl.

#### III.1. Caractéristique du substrat utilisé

Dans cette étude nous avons utilisés comme cathode un substrat d'acier de la norme API 5L, de grade X52. Cet acier est un matériau destiné pour la fabrication des pipelines dans l'industrie pétrolière. La forme des échantillons est rectangulaire avec une surface de 2 cm<sup>2</sup>, ont été utilisés comme substrat pour déposé des revêtements Ni - P.

La morphologie de surface et de la composition chimique de l'acier présentée sur la figure (III. 1), ont été observées et caractérisée à l'aide d'un microscope optique et d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) figure (III. 2).

La ferrite apparaît sous le microscope optique sous la forme d'une phase blanche, la perlite est plus foncée comme indiqué sur la figure (III.1.a), et la ferrite du microscope électronique à balayage (MEB) est sombre et la perlite est claire comme indiqué sur la figure (III.1.b). La composition chimique en pourcentage massique est donnée dans le tableau III.1



**Fig. III.1.** Morphologies de l'acier obtenues par (a) Microscope optique et (b) Microscope électronique à balayage

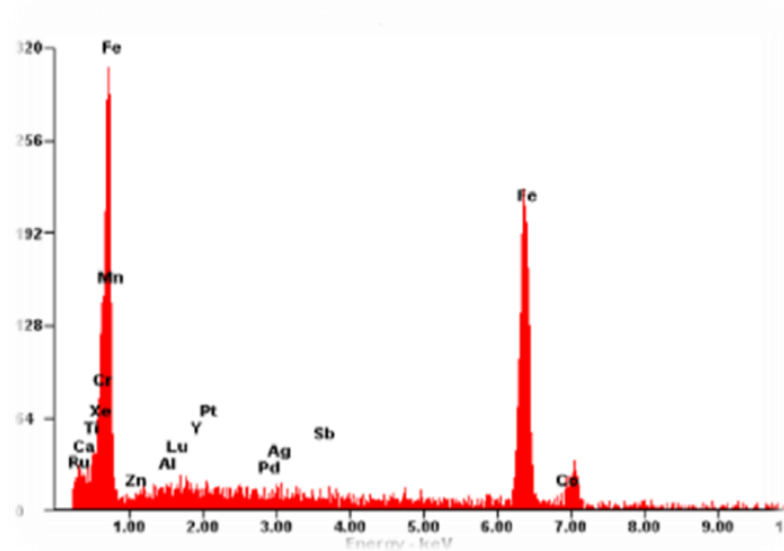


Fig. III. 2. Spectre EDX de l'acier.

Tableau III.1. Composition chimique des substrats utilisés.

Elément	C	Mn	Cu	Al	S	Si	P	Nb	Ti	Mo	V
Wt (%)	0.16	1.17	0.19	0.04	0.07	0.23	0.007	0.01	0.01	0.06	0.01

### III.2. Anodes utilisé

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

### III.3. Caractéristique du bain d'électrodéposition

Le bain utilisé dans notre étude a été choisi d'après les travaux de Mahalingam et al [1]. Le rôle de ses différents composants a été décrit en détail dans le chapitre II. Le tableau III.2 illustre les principales caractéristiques du bain utilisé. Lors de l'électrodéposition, la valeur de pH du bain est 3, la température entre (75-80 °C) et sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. Le bain a été changé pour chaque dépôt afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité et de garantir la bonne reproductibilité des essais.

**Tableau III.2** Composition chimique et rôle des constituants du bain d'électrodéposition.

Composition	Formule chimique	Concentration (g/L)	Le rôle
Sulfate de Nickel hydraté	NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	52	Source de nickel
Hypophosphite de sodium hydraté	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	26	Source de phosphore
Saccharine	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> S	0,1	Agent complexant
Chlorure de sodium	NaCl	24	conductivité
Acide borique	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40	pH

### III.4. Caractéristique des matériels utilisés

Les matériels utilisés dans notre étude ont été présentés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3.** Matériels utilisés

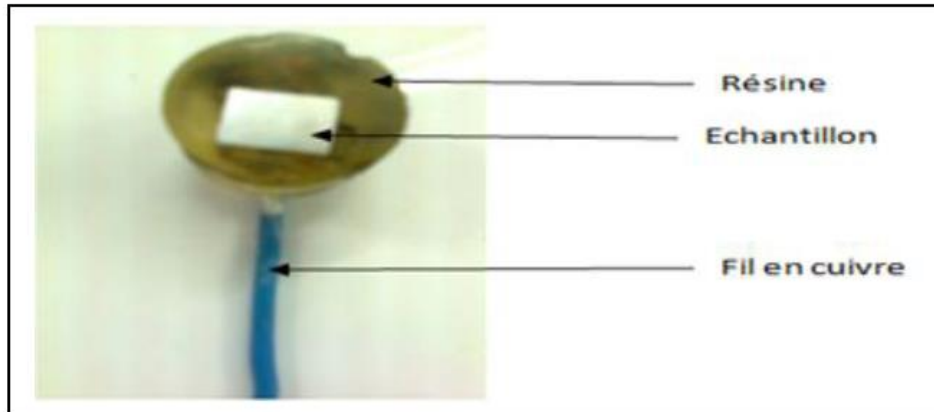
Matériel	Type - Model
Agitateur mécanique avec barreau aimanté	LMS-1003
Diffractomètre des rayons X	BRUKER-AXS-D8
Microscope électronique à balayage de type	JEOL JSM-6390LV
Générateur de courant continu	Model 1601
Multimètre	PM 2517 E
Balance électronique	FA-2004B
Microscope optique	UNITRON A6-1588
Microduromètre	Wolpert Wilson Instruments-402UD
Potentiostat	PGP-201 ; 301
Polisseuse	MECAPOL P260
pH-mètre	903

### III.5. Préparation des substrats

La préparation des substrats avant l'électrodéposition est une étape préalable pour tout revêtement. Nous avons préparé des substrats d'une surface de 2 cm<sup>2</sup> de l'acier, lié à un fil conducteur et enrobé dans une résine thermodurcissable et inerte chimiquement (Figure III.3). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. En suite, Consiste en un polissage, dégraissage, puis d'un décapage, suivi un rinçage avec l'eau distillé. Cette opération est utilisé



pour obtenu à une bonne adhésion des revêtements Ni-P sur le substrat (l'acier).



**Fig. III. 3** Electrode de travail (acier).

### III.5.1. Polissage mécanique :

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

### III.5.2. Caractéristique du bain de dégraissage

Après le polissage mécanique nous avons fait le dégraissage de nos substrats dans une solution alcaline contenant un mélange du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) [2]. La composition du bain de dégraissage est présentée dans le tableau (III.4). L'opération est réalisée pendant 3 minutes dans les conditions suivantes : La densité de courant  $j = 4 \text{ A.dm}^{-2}$ , une température environ de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  et sous agitation mécanique.

**Tableau III. 4** Composition chimique du bain de dégraissage.

Composants	Formule chimique	Concentration (g/L)
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	15
Carbonate de sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	50

### III.5.3. Caractéristique du bain de décapage chimique

Le décapage chimique a été réalisé dans une solution diluée d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$  10% en volume) qui a été préparé à partir d'une autre solution concentré ( $\text{HCl}$  37 %). Les échantillons ont été totalement immergés dans la solution acide pendant 2 min.

### III.5.4. Caractéristique du bain de Rinçage

Après la réalisation de décapage chimique des échantillons, on fait le rinçage immédiatement par l'eau distillée, l'acétone puis par la solution de notre bain.

### III.6. Elaboration du revêtement Ni-P en régime continu

#### III.6.1. Principes d'électrodéposition et caractéristiques du montage

L'électrodéposition des alliages Ni-P en régime continu à différentes densités de courant a été effectuée, dans le but de préparer des alliages anti corrosion. Nous décrivons la technique d'électrodéposition utilisée dans notre étude afin d'élaborer des dépôts Ni-P. Celle-ci consiste à imposer différentes densités de courant (1 à 9 A.dm<sup>-2</sup>) entre la cathode (acier) et l'anode (Nickel pur) plongées dans un bain contenant des sels métalliques de l'alliage à déposer (Tableau III. 2). La formation du dépôt s'effectue par réduction des cations métalliques en solution (chapitre II). Les constituants du dispositif expérimental sont illustrés sur la figure (III.4). Nous avons utilisé un bécher de volume de 300 ml, placée sur une plaque chauffante et d'agitation, reliée à un pH mètre et thermomètre pour mesurer le pH et la température du bain. Par la suite, la distance entre les électrodes est environ de 1 cm entre l'anode et la cathode.

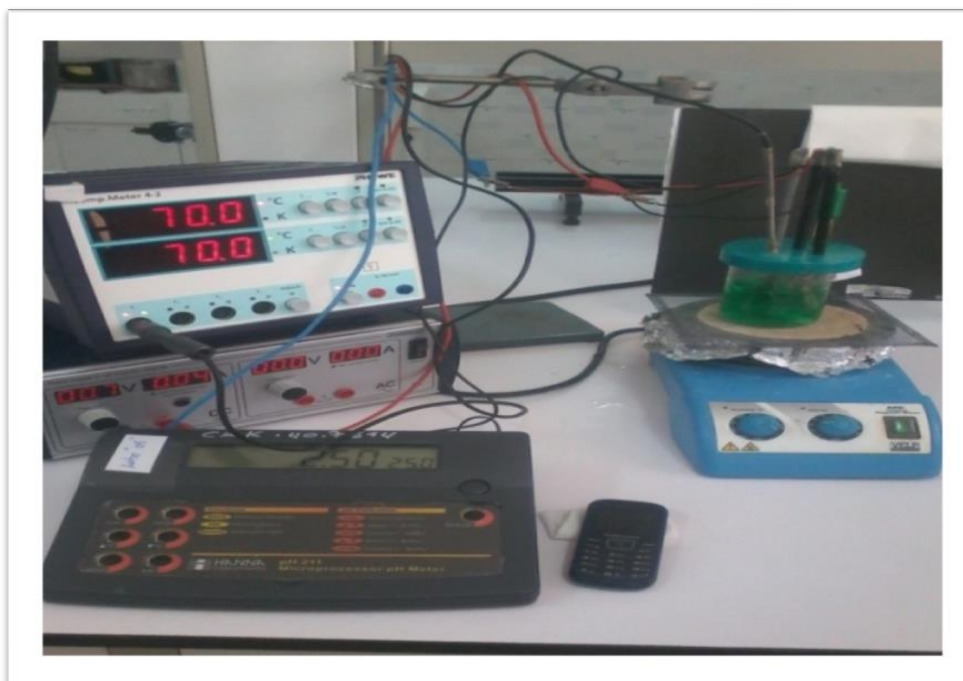


Fig. III.4 Le dispositif expérimental de l'électrodéposition Ni-P.

**III.7. Elaboration des dépôts****III.7.1. Variation des paramètres d'élaboration****III.7.1.1 Variation de la densité de courant**

L'électrodéposition des alliages Ni-P en régime continu a été effectuée en faisant varier les densités de courant de (1- 9 A.dm<sup>-2</sup>), L'effet de la variation de ce paramètre sur les caractéristiques des dépôts sera ensuite étudié par des analyses morphologiques, microstructurales, compositionnelles et Le comportement électrochimique des alliages dans un milieu 1 M HCl (Chapitre IV).

**III.8. Techniques de caractérisation****III.8.1. Analyse microstructurale**

La microstructure des alliages est influencée par la densité de courant appliqué. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur la microstructure des différents dépôts obtenus nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation, tel que l'analyse par la diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Nous résumons ici le principe de chacune technique et définissons leur cadre d'utilisation dans le cas de notre étude.

**III.8.2. Diffraction des rayons X (DRX)**

L'étude de la caractérisation structurale des matériaux exige l'emploi de la technique de la diffraction des rayons X. Cette technique permet d'identifier les différentes phases et d'obtenir des informations sur la microstructure (mise en évidence d'une texture cristallographique, estimation de taille de grains ...). En outre, est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsqu'un faisceau de rayon X (l'onde électromagnétique) tombe sur un matériau.

L'appareil utilisé dans cette étude est un diffractomètre BRUKER-AXS-D8. Le schéma d'un diffractomètre est présenté sur La figure III.5.a. La source des rayons X est fournie par une anticathode en cuivre ( $\lambda K_{\alpha} \text{ Cu} = 0,154056 \text{ \AA}$ ). La largeur du faisceau est contrôlée par la taille des fentes utilisées afin d'obtenir une résolution optimale. Dans le cas d'une simple identification des phases, un domaine angulaire de 10 à 90° est balayé par un pas de 0,03°, un temps de comptage de 1s. En outre les caractéristique d'alimentation du tube sont V=40 kV et I= 40 mA.

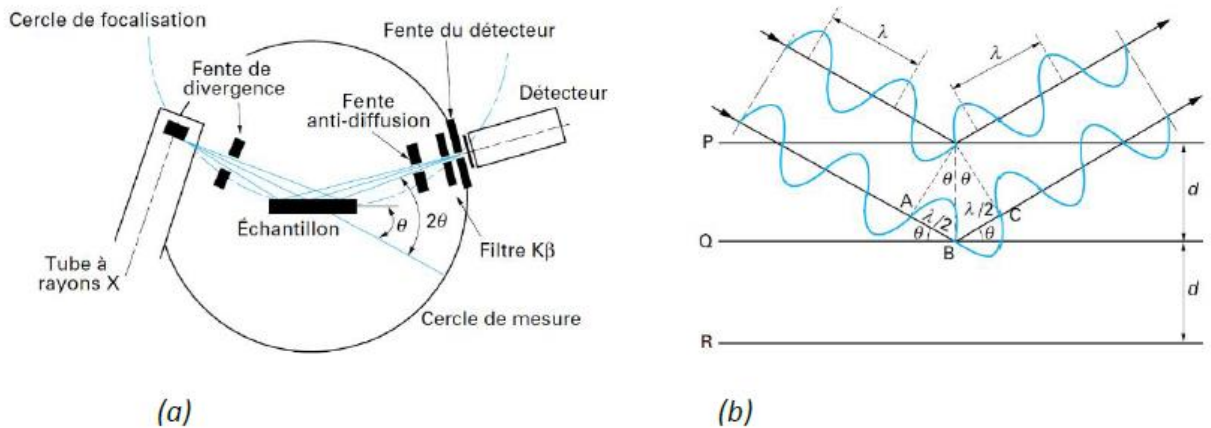


Fig. III. 5. (a) Schéma d'un diffractomètre, (b) représentation de la Loi de Bragg [3,4].

### III.8.3. Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure III.5.b). Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta \tag{III-1}$$

Où :

$d_{(hkl)}$  : distance interréticulaire des plans d'indice (hkl);

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X;

$\theta$ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface des dépôts étudié ;

$n$ : Ordre de réfraction (égal à 1),

### III.8.4. Détermination des propriétés structurales

La détermination de la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer [5] (équation III.2). Cette relation permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent.

$$\beta = \frac{K \lambda}{D \cos \theta} \tag{III.2}$$

Où,

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle  $2\theta$

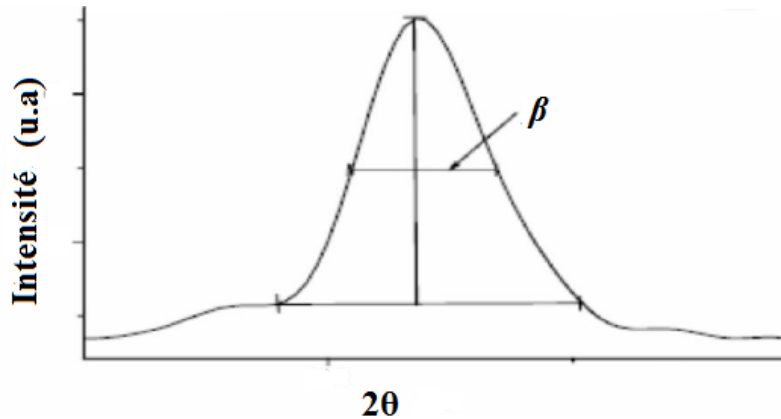
(Fig. III.6), (FWHM (Full width half maximum)).

$D$  : Dimension linéaire moyenne des cristallites ( $[D] = \text{nm}$ ).

$\theta$ : est l'angle de diffraction en radian.

$\lambda$ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

k : Constante de Scherrer  $k = 0,9$ .

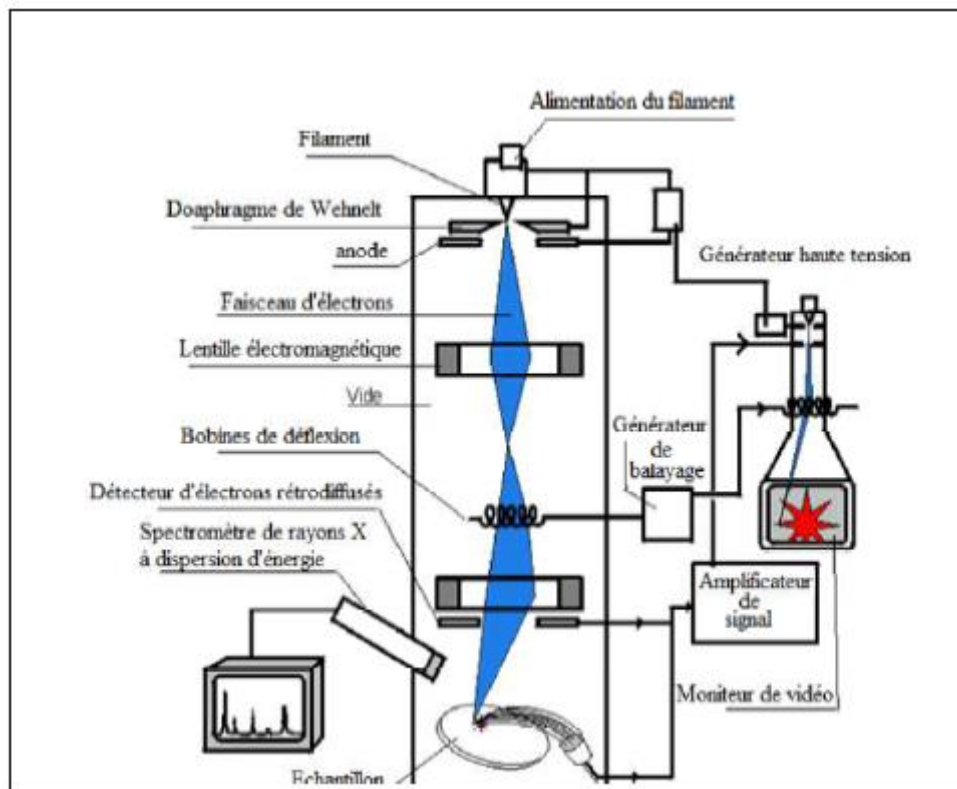


**Fig. III. 6** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir de spectre de diffraction des Rayons X.

### III.9. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Microscopie Electronique à Balayage est une technique a pour but d'obtenir des informations sur la morphologie (forme, taille, arrangement des particules) (figure III.8), la topographie (détermination de défauts de surface, texture), et la composition chimique de l'échantillon, l'orientation cristalline et la présence des défauts à l'aide de trois signaux résultants de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon. Les trois signaux principalement utilisés en microscopie sont les émissions d'électrons dits « secondaires » ayant une faible énergie donner des informations sur la morphologie de surface, Les électrons rétrodiffusés réagissent avec la matière et sont réémis avec une énergie cinétique élevée qui dépend de la nature des éléments chimiques. Ceux qui possèdent un numéro atomique élevé produisent davantage d'électrons rétrodiffusés que les autres. Les électrons rétrodiffusés offrent donc une information complémentaire à celle de l'analyse topographique. En outre, les rayons X. L'observation des revêtements après le polissage mécanique et l'électrochimique.

Les analyses dispersives en énergie (EDX) couplées avec la MEB nous ont permis d'évaluer la composition chimique et d'avoir une première estimation du niveau de contamination dans nos dépôts. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) utilisé est de type MEB FEI Phillips FEG/ESEM quanta 200, (figure III.7).



**Fig. III.7** Principe de fonctionnement du Microscopie Electronique à Balayage (MEB) Couplé à l'analyse EDX.

### III.9.1 Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry)

Cette technique présentée par CASTING en 1951 permet de déterminer la concentration des éléments présents, dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons localisé à la surface. La plupart des MEB sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons.

#### III.9.1.1. Principe d'EDS

Pour recueillir les rayons X émis par le faisceau lors de son impact sur l'échantillon, on utilise deux sortes de détecteurs : soit le détecteur à monocristaux qui est utilisé en sélection de longueur d'onde (Wave Length Dispersion Spectrometry WDS), soit le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie (Energy Dispersion Spectrometry EDS).

Les spectromètres à dispersion en énergie utilisent une diode Li-Si qui permet de faire l'acquisition instantanée et immédiate de l'ensemble du spectre sur un analyseur multicanal d'où un gain de temps pour la reconnaissance qualitative des éléments présents. La précision

peut être améliorée par des temps d'acquisition longs qui permettent d'optimiser les résultats suivant la précision escomptée [2].

Dès que l'on a le spectre, il est facile d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergie dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné. L'acquisition des spectres des rayons X et le calcul des concentrations est fait par traitement informatique qui se base sur l'analyse X en dispersion d'énergie.

L'analyse élémentaire EDS des échantillons a été réalisée à l'aide de microscope Philips XL 30 ESEM (CRNA)

### **III.10. Microscope optique**

Les sections polies du l'acier sont observées à l'aide d'un microscope optique, équipé du contraste de Normaski, les images sont acquises numériquement. Son intérêt est double, suivant l'agrandissement de l'optique choisi d'une part, les défauts structuraux (fissures) sont observés d'un faible et moyen grandissement, d'autre part, la morphologie et la texture des renforts et des précipités et secondes phases de la matrice sont révélées d'un fort agrandissement. Les zones potentielles d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau sont d'abord choisies au microscope optique. Une observation plus fine au microscope électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux [6].

### **III.11. Caractérisation mécanique**

#### **III.11.1. Technique de mesure de la dureté**

Les propriétés mécaniques telles que la microdureté est une caractéristique très importante pour la qualité d'un métal. L'emploi d'un certain revêtement, dans une application particulière, dépend de sa résistance aux actions extérieures dont ses qualités mécaniques. Celles-ci varient fortement avec les conditions d'électrodéposition, la composition de la solution, la présence ou l'absence des substances tensioactives, la granulométrie des particules électrodéposés, ...etc.

Une microdurtimètre de type Wolpert Wilson Instruments-402UD appartenant au département de physique de l'université de Biskra a été utilisé pour évaluer la microdureté Vickers dans notre étude. Le pénétrateur est une pyramide de base carrée et d'angle au sommet de 136°. Le schéma de la mesure est présenté en figure III.9 et III.10. La méthode utilisée est celle de Vickers qui est l'une des plus précises méthodes pour la détermination de la micro dureté des couches minces. L'empreinte laissée dans la surface à essayer par une pyramide en diamant à

base carrée, permet d'accéder à l'indice de micro dureté de Vickers (Hv). La valeur de la microdureté d'un revêtement est obtenue en prenant la moyenne de cinq mesures au minimum. [7].

Le pénétrateur est appliqué pendant une durée de 10 s à la surface du matériau. L'empreinte formée sur la surface se forme d'un carré et on mesure les deux diagonales ( $d_1$ ) et ( $d_2$ ) de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur ( $d$ ) en effectuant la moyenne de ( $d_1$ ) et ( $d_2$ ) (Equation III.3). En prenant en moyenne cinq mesures pour chaque échantillon.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (\text{III.3})$$

La dureté Vickers est définie par la formule suivante: [8, 9]

$$H_v = \frac{1,189 F}{d^2} \quad (\text{III.4})$$

$$H_v = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{g d^2} \quad (\text{III.5})$$

Où  $H_v$  : Durté vickers ;

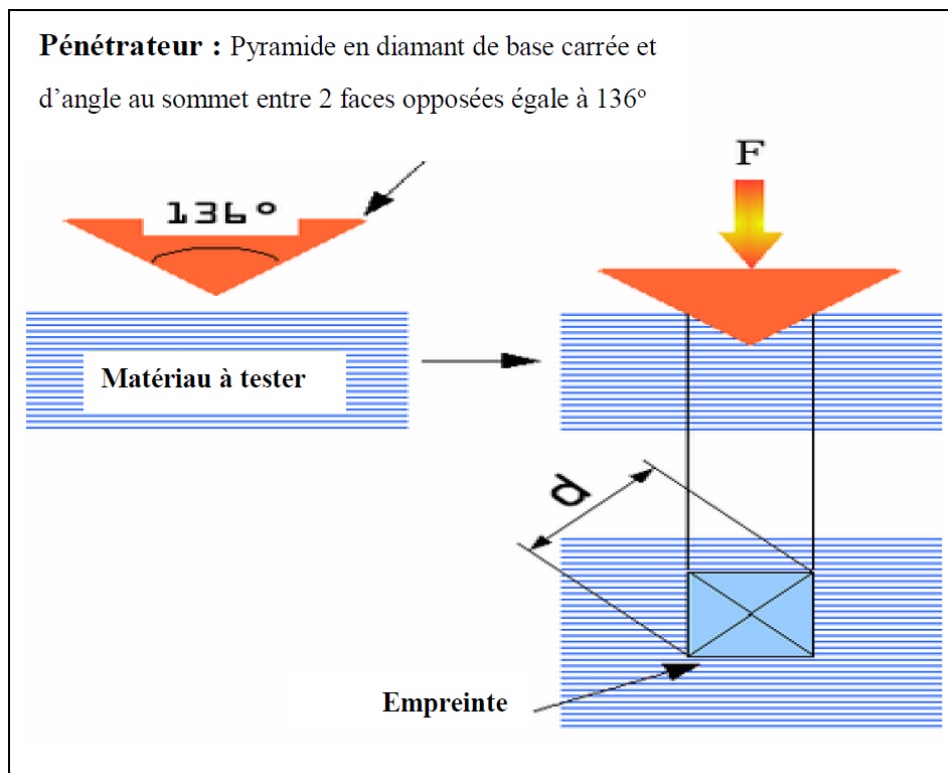
F : force appliquée (N)

d : Moyenne de deux diagonales de l'empreinte (mm),  $g = 9.80665$



**Fig. III.9.** Schéma de microduromètre





**Fig. III.10.** Schéma de principe de la mesure de la microdureté par la méthode Vickers [4]

### III.11.2. Mesure de l'adhérence du dépôt

L'adhérence au substrat fait partie des caractéristiques importantes et essentielles du processus de revêtement où le dépôt est bon et durable uniquement si l'adhérence au substrat est meilleure. La réalisation d'un dépôt de bonne qualité est subordonnée avant tout à son adhérence.

Pour tester l'adhérence des dépôts Ni-P. Nous avons effectué une teste qui connut sous le nom de choc thermique. Cet essai consiste à placer les échantillons revêtus dans un four pendant 30 minutes à une température 300 °C). Ensuite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante est effectuée. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillage et de fissures [10].

### III.11.3. L'épaisseur de revêtement

Pour déterminer l'épaisseur des dépôts on utilise la loi de Faraday stipule que la masse(g) du dépôt est proportionnelle ou courant I(A) qui a traversé la cuve électrolytique pendant un temps (30 minutes) :

$$\Delta m = \frac{A \cdot I \cdot t}{F \cdot Z} = \rho \cdot s \cdot e_{th} \quad (\text{III.6})$$

$$e = \eta \cdot e_{th} = \frac{1}{F} \cdot \frac{A \cdot I}{Z \cdot S \cdot \rho} \cdot t = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \quad (\text{III.7})$$

Où :

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

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

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

$\Delta m$  : masse de dépôt(g)

$F$  : constante de Faraday

$Z$  : nombre des électrons.

$I$  : le courant(A).

$A$  : masse atomique.

$\rho$  : masse volumique.

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

### III.12. Préparation des inhibiteurs

Les deux inhibiteurs de notre étude sont des composés organiques du soufre, hétérocycliques, sous le nom scientifique dithiole-1,2 thione-3, de formule détaillée représentée sur la figure (III.11), Ils sont obtenus par des réactions de sulfuration de divers précurseurs, à l'aide du soufre ou de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> [11]. Lors de ces réactions, des groupements chimiques contenus déjà dans les réactifs de départ viennent occuper les seules les positions 4 et 5 dithiole-1,2 thione-3.

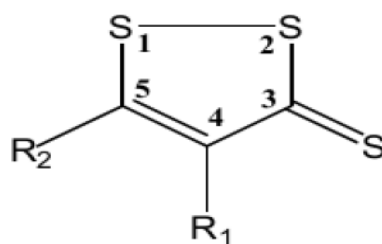


Fig. III. 11 Formule détaillée des dithiole-1,2 thiones-3.

#### III.12.1. Utilisations

Ces composés ont été utilisés dans plusieurs domaines d'applications tels que: Comment des inhibiteurs de corrosion pour les surfaces métalliques et en particulier ceux de l'acier dans les installations pétrolières [12]. Les inhibiteurs de polymérisation dans les réactions radicalaires [13], Comme les dithiol-1,2 thione-3 ne s'oxydent pas à l'air, ils sont

utilisés comme des antioxydants dans les carburants et des huiles de graissage. [14,15]. Il a été essayé comme matériau pour fabriquer des électrodes dans des batteries.

C'est également un facteur de protection contre la corrosion de la surface du fer par l'acide chlorhydrique. Pesticides et champignons végétaux [16].

### III.12.2. Propriétés physiques

Généralement, les propriétés physiques du dithiole-1,2 thione-3 sont des cristaux colorés entre le rouge et l'orange, et ils ont des points de fusion plus élevés que ceux qui ont été remplacés par des composés aliphatiques qui ont une couleur jaune. Huiles plus lourdes. Stable thermiquement, inodore. Il est soluble dans les hydrocarbures aromatiques, dans l'acide sulfurique concentré et diméthyle formine [17].

### III.12.3. Structure cristalline

La figure (III.12) présente les longueurs des liaisons C=C, C=S et S C ont été déterminés exactement [17].

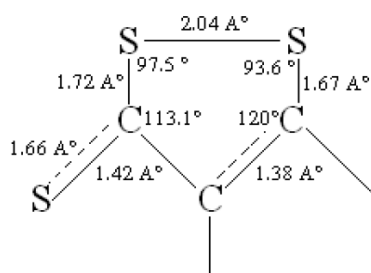


Fig. III. 12 Distances et angles des Dithiole Thiones

### III.12.4. Propriétés électrochimiques :

Le comportement électrochimique des composés dithiole thione en milieux organiques (DMF) peut être décrit par une réduction à deux électrons, chimiquement réversible, conduisant aux dianions après l'ouverture de cycle dithiolique. La figure (III.13) présente le comportement électrochimique de Thiole thione [17].

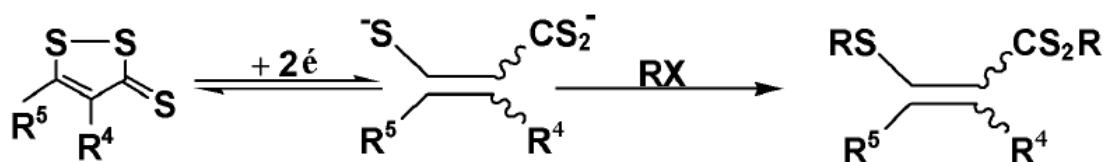
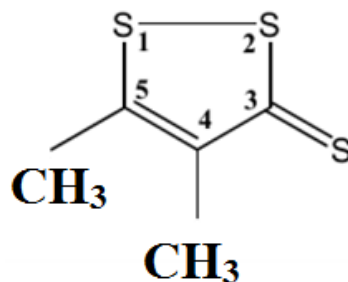
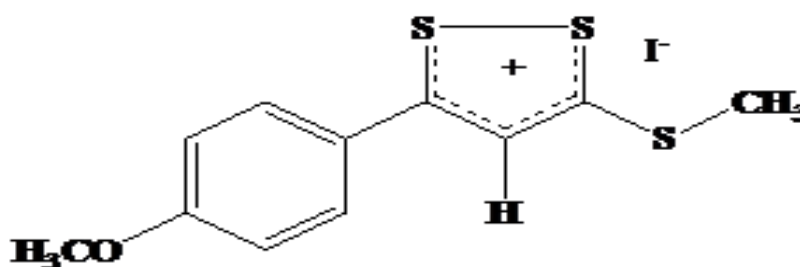


Fig. III.13 Réduction de Dithiole Thione

Notre étude est basée sur deux composés organiques, à savoir ;



**Fig. III. 14** Formule de l'inhibiteur A (4,5-diméthyl- 1,2-dithiol-3-thione Contre ion (I<sup>-</sup>))



**Fig. III. 15** Formule de l'inhibiteur B (3-méthylthio -5p. méthoxyphényl-1,2dithiolylium Contre ion (I<sup>-</sup>))

### III.13. Inhibiteur A

Le composé organique (inhibiteur A) est un produit commercial, ont été délivrée par le Professeur Mohamed Hadjadj, laboratoire de VPRS d'université kasdi merbah ouargla.

#### III.13.1. Caractérisation

Nom scientifique : 4,5-diméthyl-1,2-dithiole-3-thione

Point de fusion 96-98 °C (Lit. F = 98 °C) [18],

RMN <sup>1</sup>H (89,55 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS) : 2,16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ; 2,50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### III.14. Inhibiteur B

Ce composé est préparé à partir de Sulfarlem, qui est un comprimé enrobé de polymère (composé chimique), jaune orangé (une boîte de 60 comprimés), et chaque comprimé contient 25 mg. Faire fondre 30 comprimés dans 50 ml de toluène après dissolution complète du composé. La solution est filtrée et lavée 3 fois 50 ml d'eau distillée. Après évaporation et recyclage du toluène de la toxine, nous avons obtenu des aiguilles rouges et orange.

Nous dissolvons dans (50 ml) de Toluène dans un Erlenmeyer de 250 ml équipé d'eau

de refroidissement réversible et il dispose d'un barreau magnétique placé sur la plaque chauffante. Après avoir dissous le composé entier, nous ajoutons une quantité d'iodure de méthyle ou (10 ml) de sulfate de méthyle à une température de 40 ° C et l'expérience dure une journée entière. Nous l'avons suivie en changeant la couleur du milieu en rouge et en l'apparence du sel déposé. Ensuite, nous la lavons avec du Toluène et laissons sécher à l'air [16].

### **III.14.1. Caractérisation**

Nom scientifique : 3-méthylthio -5p. méthoxyphényl-1,2dithiolium

Cristaux radioactifs jaunes

Point de fusion 155 ° C [19]

Rendement = 51%

RMN-<sup>1</sup>H: 3, 72 (S, 3H, OMe); 6, 70 (d, 2H, J = 10 Hz), 7, 4 (d, 2H, J = 10 Hz); 7,76 (S, 1 H) [20]

### **III.15. Méthodes d'évaluation de la corrosion**

Les techniques électrochimiques ont utilisés pour étudier le comportement à la corrosion des revêtements Ni- P dans un milieu HCl en absence et en présence des inhibiteurs de corrosion. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en trois groupes distincts : Méthode de la masse perdue, méthode stationnaire et la méthode non stationnaires dites transitoires.

#### **III.15.1. Méthode de la masse perdue.**

La méthode la plus précise est la mesure de la perte de masse, cependant elle présente trois inconvénients, elle est destructive, longue et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai.

L'utilisation de cette méthode pour étudier le comportement à la corrosion des revêtements Ni-P en présence et en absence de l'inhibiteur de corrosion dans un milieu 1 M HCl pendant 15 jours. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse ( $\Delta m$ ) subie par un échantillon de surface S, pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température ambiante. Après cette période d'immersion, les échantillons sont retirés de la solution, rincés avec l'eau distillée et l'acétone puis séchés.

Finalement, les échantillons sont pesés afin de déterminer la masse perdue et le taux de corrosion pour chaque revêtement. La vitesse de corrosion  $V_{\text{corr}}$  est donnée par l'expression suivante et exprimée en ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ).

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (\text{III.8})$$

Où :

$\Delta m$  : la perte de masse exprimée en (g) ;

t : le temps d'immersion en (an) ;

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

Le taux d'inhibition E (%) est calculé par la relation suivante :

$$E (\%) = \frac{V_{corr} - V}{V_{corr}} \times 100 \quad (\text{III.9})$$

Où :

$V_{corr}$  : la vitesse de corrosion sans inhibiteur ;

V : la vitesse de corrosion avec inhibiteur.

### III.15.2. Techniques électrochimiques

Dans le cadre de l'étude de la corrosion des revêtements Ni-P dans un milieu 1M HCl, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes, des techniques dites stationnaires et des techniques transitoires.

#### III.15.2.1. Techniques stationnaires

L'utilisation de la méthode stationnaire pour étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; prennent en compte tous les couples redox dans la solution [21].

#### III.15.2.2. Test de polarisation

Le potentiomètre ont utilisé pour confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaire anodique et cathodique de l'électrode de travail. Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans la figure (III.16), 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.

Pour tous les essais électrochimiques réalisés, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes: les échantillons Ni-P comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé(ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est placée en face de l'électrode de travail. Les courbes de polarisation ont été interprétées à l'aide du logiciel voltamaster 4. Ce test reste toutefois insuffisant pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation de test de polarisation devient alors indispensable.

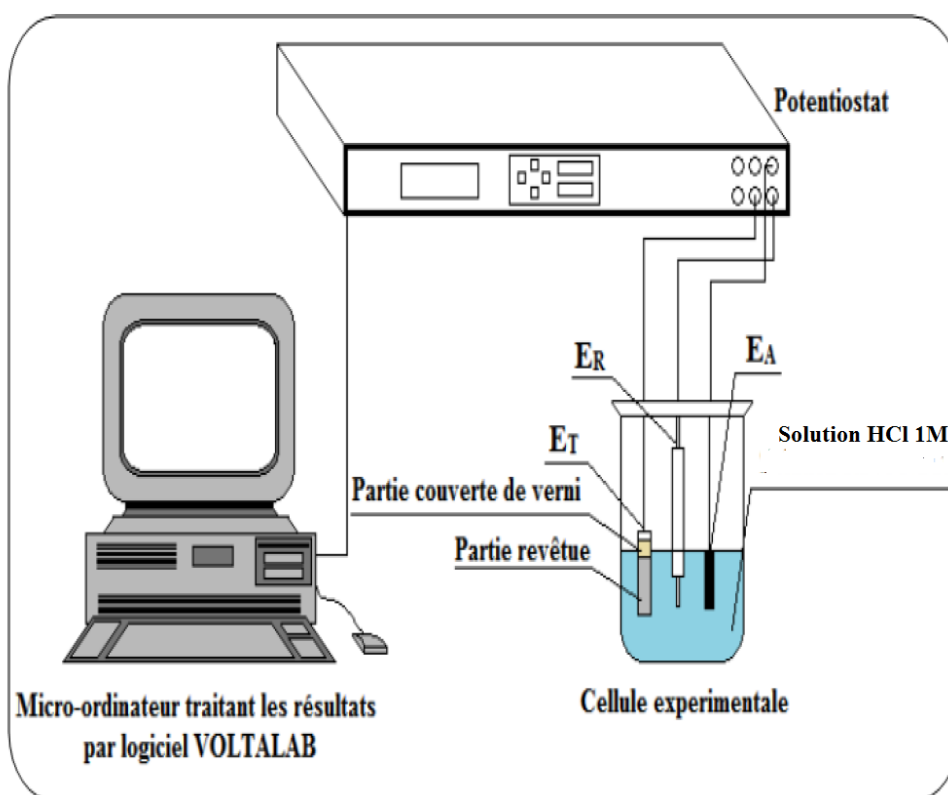


Fig. III.16 Dispositif de polarisation

Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour différentes concentrations, le temps d'immersion de l'électrode de travail est de 30 minutes.

Les branches anodique et cathodique ont été obtenues consécutivement de -300 à 100 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.

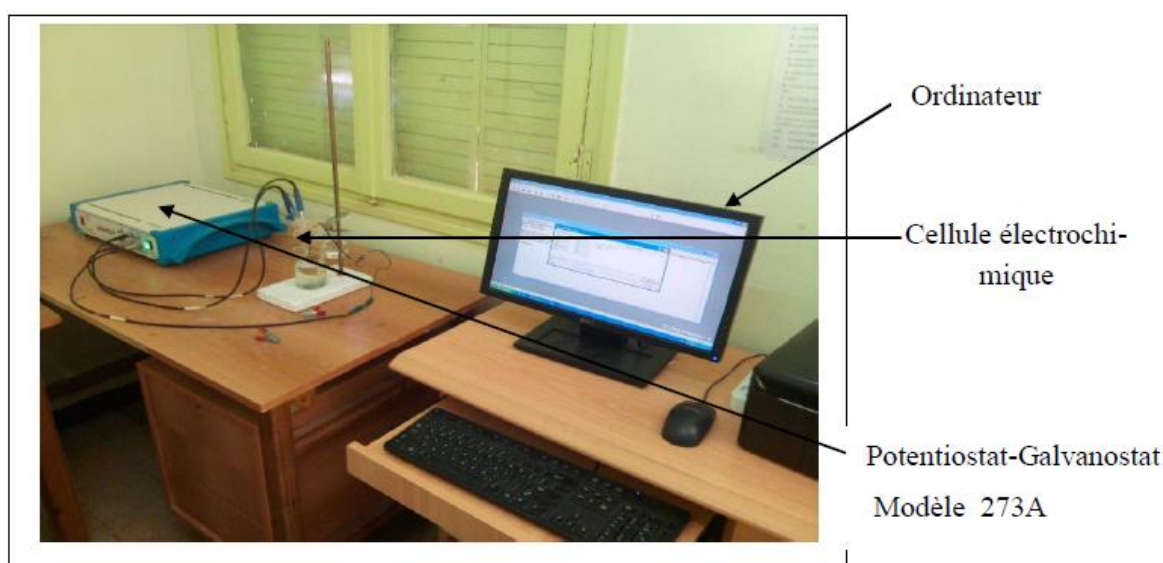
### III.15.3. Techniques transitoires

#### III.15.3.1. Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique est illustré à la figure (III.17). Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé

une cellule à trois électrodes: Echantillon Ni-P comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé(ECS) comme électrode de référence. Cette dernière est placée en face de l'électrode de travail.

Le trace des diagrammes d'impédance électrochimique a été effectuée à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat de type PGZ301 associé au logiciel <<Volta Master4 >> et avec une amplitude de signal 10 mV, la gamme de fréquence 10 kHz - 10 mHz avec une amplitude de perturbation de 10 mV.



**Fig. III. 17.** Montage pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique



- [1] T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, Hosun Moon, Yong Deak Kim, *Materials Characterization*, Vol. **58** (2007) 800-804
- [2] H. Ben Temam, Synthèse par voie Electrochimique de Revêtements Composites Constitués d'une Matrice de Nickel et d'une Dispersion de Particules Solides, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider–Biskra,(2007).
- [3] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation base documentaire : TIB386DUO, (1996).
- [4] Niusha Shakibi Nia. Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructures. Thèse doctorat. Université de La Rochelle, (2014).
- [5] R. Mishra, R. Balasubramaniam, *Corrosion Science*, Vol. **46**, No.12 (2004) 3019-3029.
- [6] R.Levy, M.Saurat, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de l'ingénieur 4 (1989), M 1680.
- [7] W. Metzger et Th. Florian, *Traitements de surface*, Vol. **532**, (1983) 67-70.
- [8] Y.T.Cheng, C.M.Cheng, *Applied physics letters*, Vol. **73**, (1998)
- [9] J-L. Halary, *Introduction à la mécanique des polymères*, INPL, (1995)
- [10] H. B. Temam, A. Chala, S. Rahmane, *Surface & Coatings Technology*, Vol. **205**, (2011) S161–S164.
- [11] R. C. Penwell, B. N Gangulu, T. W. Smith, *journal polymers sciences. Macrom. Rev.* (1978) 13-63.
- [12] R. Hausler, A. B. Alink, E. M. Johns et D. W. Stegmann, *Eur. Pat. Appl. Ep.* Vol. **275** (1989).
- [13] F. Petillon et J. E.Guerchais ; *International journal of sulfur chemistry*. Vol. **8** (1973).
- [14] A.F. Allaoui. Thèse magistère université kasdi M Ouargla n° 235/03 (2001) 8; 51-56.
- [15] H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, C. F. Marais, R. Otte et J. T. Z. Hatting; *Organometallics*, Vol. **7** (1988).
- [16] دقموش مسعودة. تحضير و تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض المركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن. مذكرة الدكتوراة. جامعة قاصدي مرباح – ورقلة. 2014.
- [17] Aggoune Med Salah, Contribution à l'étude de l'effet d'inhibition de quelques

- dithiole thiones durant l'électropolymérisation de l'aniline, Mémoire Magister, Université de Ouargla, (2009)
- [18] Inzelt G, Horanyi G. *Electrochim. Acta*, 1990, 35:27.
- [19] D. R. Stevens and A. C. Whitaker, *Chemistry Abstract*, Vol. **45**, (1951).
- [20] M. Saïdi, *Comportement électrochimique de quelques dithiolethiones dithiolones*, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, (1988).
- [21] W. B. Rossiter, F. J. Hamilton, *Physical methods of chemistry, Electrochemical methods*, Wiley-Interscience, Vol. **2**, 1986.

# Chapitre IV

*Résultats & discussions*

**IV. Introduction**

Le présent chapitre sera donc consacré à l'interprétation des résultats obtenus. Dans un premier temps, nous présentons l'étude de l'influence de la variation de la densité de courant appliquée sur les différentes propriétés des dépôts composites nickel-phosphore élaborés par voie électrolytique sur des substrats d'acier préalablement traités à savoir : la morphologie, la structure cristalline, la microdureté, la composition chimique des dépôts et la tenue à la corrosion dans un milieu agressif. Ensuite, une étude de l'efficacité inhibitrice dans un milieu acide sur des dépôts composites Ni-P ainsi élaborés de deux composés cycliques soufrés qui présentant des propriétés intrinsèques importantes à différentes concentrations a été réalisée. Dans tout le manuscrit, les inhibiteurs de corrosion utilisés sont (A) et (B), avec :

L'inhibiteur A est : 4,5-diméthyl-1,2-dithiole-3-thione

L'inhibiteur B est : 3-méthylthio-5p. méthoxyphényl-1,2 dithiolylium

**IV.1. Effets de la densité de courant**

Pour étudier l'effet de la densité de courant sur les différentes propriétés des revêtements composites Ni-P, nous sommes dans l'obligation de varier la densité de courant de 1 à 9 A.dm<sup>2</sup>.

**IV.1.1. Adhérence des dépôts**

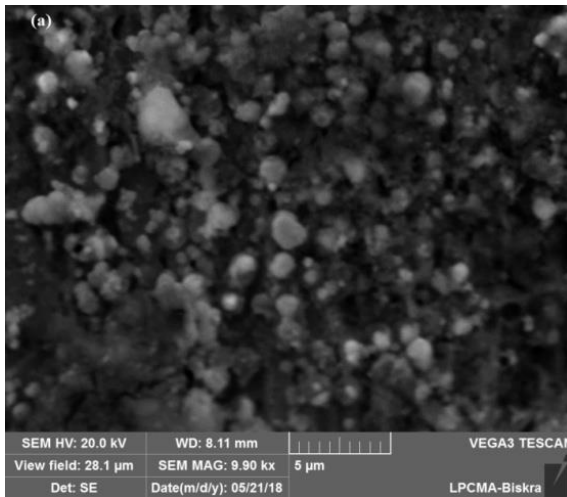
Un dépôt n'est donc bon et durable que si son adhérence au substrat est meilleure. A cet effet, nous avons effectué un test d'adhérence connu sous le nom du choc thermique selon la norme ASTM.B571.

Afin de tester l'adhésion des revêtements Ni-P, les échantillons ont été chauffés à 300 °C pendant 30 minutes puis immergés dans l'eau à température ambiante. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillage et de fissures [1, 2]. Ces tests, nous ont mené à conclure que les revêtements ont une très bonne adhérence. Cette performance d'adhésion est indispensable pour tout genre de dépôt, vu qu'un dépôt ne peut être acceptable que si l'adhérence au substrat est de bonne qualité.

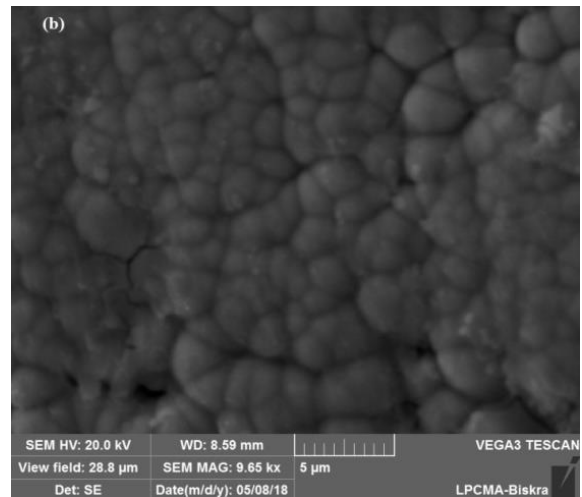
**IV.2. Caractérisation des dépôts****IV.2.1. Effet de la densité de courant sur la morphologie**

L'examen des différents revêtements Ni-P électrodéposés par microscopie électronique à balayage montre que toute la surface du substrat est recouverte d'une manière homogène et compacte. On outre, on observe bien que la morphologie de la couche Ni-P

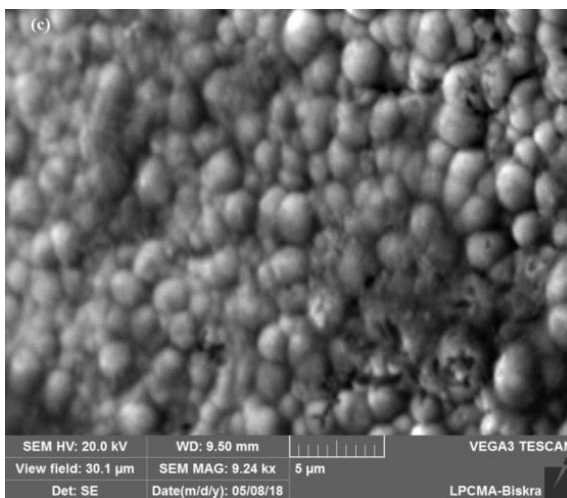
évolue différemment selon la valeur de la densité de courant appliquée figure (IV.1). De plus, la morphologie de surface semble être composée de nodules de structures de type «chou-fleur» typiques aux matériaux amorphes [3]. On constate également que la forme des grains est sphérique pour tous les dépôts. Une légère différence de la frontière entre les nœuds qui augmente progressivement avec l'augmentation de la densité de courant. La taille moyenne des grains varie entre 14,40 et 52.71 nm. Il me semble que la morphologie de la couche Ni-P déposée avec une densité de courant 5 A.dm<sup>-2</sup> est typique figure (IV.1. c). L'observation au MEB des dépôts composites Ni-P obtenus avec une densité de courant de 9 A.dm<sup>-2</sup> montre que la morphologie des couches examinées est significativement influencée par l'augmentation de la densité de courant, ceci se traduit par un détachement de grains dans des endroits précis probablement dû à la contamination du substrat figure (IV.1.e).



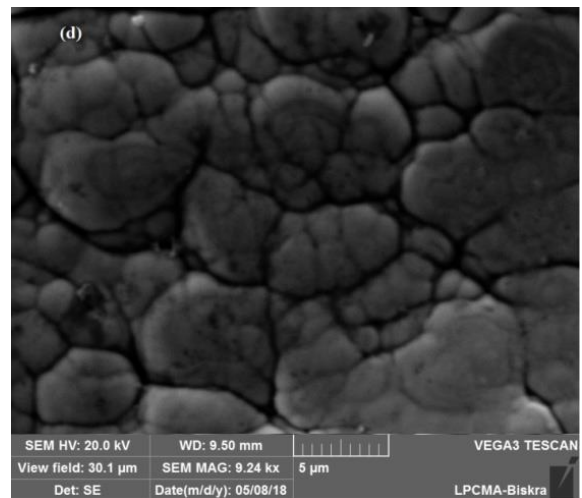
(a)



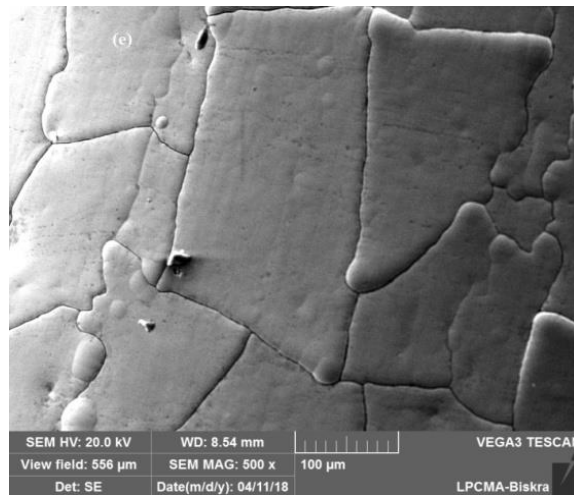
(b)



(c)



(d)



(e)

**Fig. IV.1.** Morphologie des dépôts composites Ni-P obtenus à différentes densités de courant : (a) 1 A. dm<sup>-2</sup>, (b) 3 A. dm<sup>-2</sup>; (c) 5 A. dm<sup>-2</sup>, (d) 7 A. dm<sup>-2</sup> et (e) 9 A. dm<sup>-2</sup>.

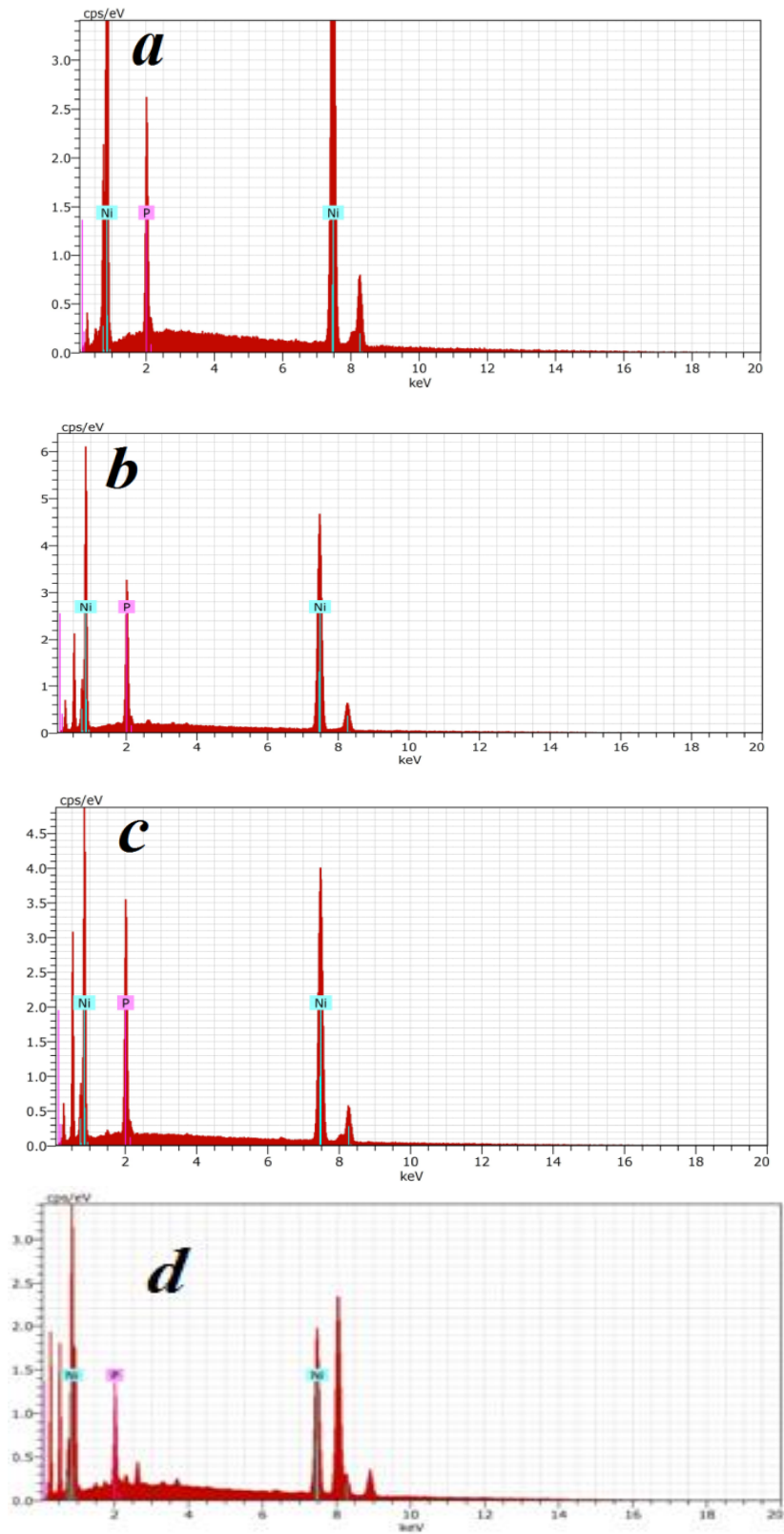
Lorsque la densité de courant augmente, la taille des grains diminue. Les petites cristallites sont agrégées en nodules plus gros d'une taille moyenne comprise 14,40 nm. Les figures IV.1 (b, d, e) montrent chacune une zone fissurée de revêtements Ni-P déposés. Cette zone de fissure peut être attribuée aux contraintes internes provoquées par l'intensification de la réaction hydrogène [1]. Il est à noter que la morphologie de ces revêtements est similaire à celles obtenues par T. Mahalingam et K. Dhanapal [3, 4].

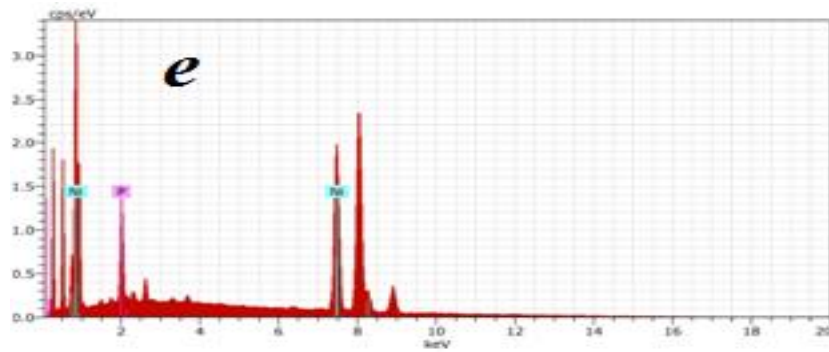
#### IV.2.2. Effet de la densité de courant sur la composition chimique des dépôts

La microanalyse est une technique d'analyse qui permet l'obtention du pourcentage élémentaire et atomique de la composition d'un dépôt. Afin d'évaluer l'effet de la densité de courant sur la teneur en P du revêtement, des échantillons ont été préparés avec différentes densités de courant, de (1 à 9 A.dm<sup>-2</sup>) et de température du bain (75-80 °C). L'effet de la densité de courant sur la teneur en P (% en poids) des alliages est illustré dans les figures (IV.2) et (IV.3) respectivement.

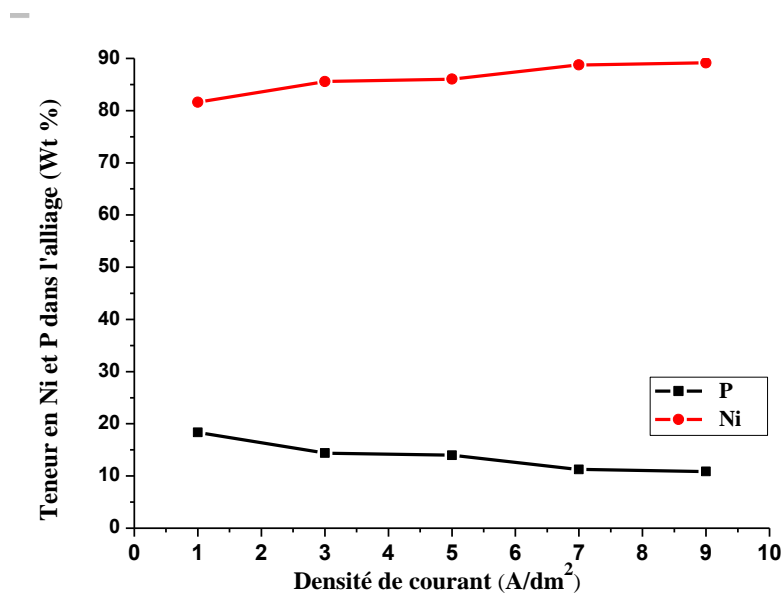
Les résultats ont montré que la teneur en phosphore des revêtements Ni-P diminue avec l'augmentation de la densité de courant. En général une diminution de la teneur en phosphore avec l'augmentation de la densité de courant est rapportée dans la littérature par de nombreux auteurs, bien qu'une grande dispersion entre les valeurs de densité de courant des différents auteurs soit observée [5]. Ce comportement est dû à l'augmentation du mouvement des ions Ni<sup>+2</sup> vers la cathode suite à la variation de la densité de courant. L'augmentation de la

densité de courant provoque une baisse de la teneur en phosphore dans le dépôt, qui peut être attribuée à une restriction partielle des particules de phosphore par les ions nickel.





**Fig. IV.2.** Spectre EDS des dépôts Ni-P et la distribution des éléments dans le dépôt: (a) 1 A. dm<sup>-2</sup>, (b) 3 A. dm<sup>-2</sup>; (c) 5 A. dm<sup>-2</sup>, (d) 7 A. dm<sup>-2</sup> et (e) 9 A. dm<sup>-2</sup>



**Fig. IV.3.** Influence de la densité du courant appliquée sur la composition des alliages Ni-P.

#### IV.2.3. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

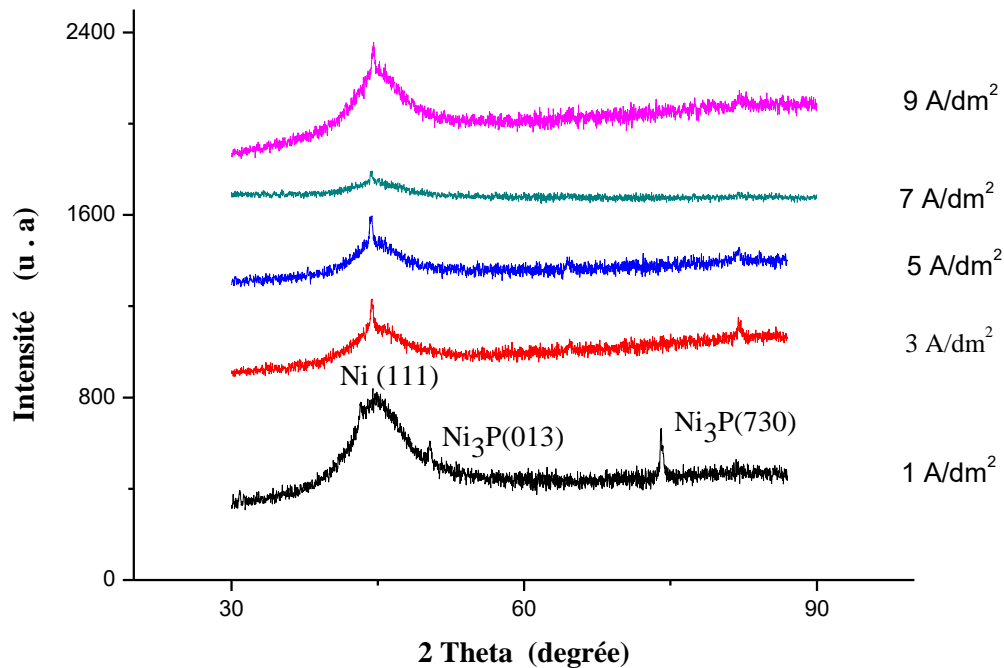
La structure de l'alliage Ni-P a été déterminée à l'aide de l'instrument de diffraction des rayons X avec un rayonnement Cu-K $\alpha$  de longueur d'onde 1,5406 Å. La figure (IV.4) montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X des revêtements Ni-P déposés pendant 30 min avec différentes densités de courant. L'élargissement des pics de diffraction et la diminution de leurs intensités peuvent être dus à la réduction de la taille des grains et l'introduction des défauts cristallins.

D'après la figure (IV. 4), aucun pic de diffraction de l'acier n'est trouvé dans tous les spectres indiquant que les substrats sont complètement recouverts par le revêtement Ni-P, ce qui prouve que les fissures susmentionnées étaient superficielles et n'ont pas atteint le



substrat. Les détails structuraux de Ni et Ni<sub>3</sub>P ont été calculés en utilisant les modèles de référence: 98-004-3397 et 98-005-4177 respectivement.

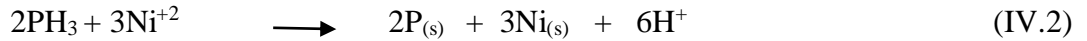
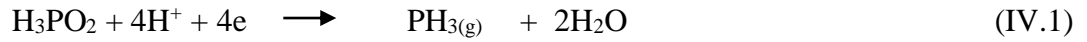
Les dépôts élaborés présentent une nature amorphe avec un large pic autour de 44,360 indiquant le plan (111) du nickel, et des plans de (013) et (730) du Ni<sub>3</sub>P à la densité de courant de  $j = 1 \text{ A. dm}^{-2}$  comme indiqué sur la figure (IV. 4). Par la comparaison entre les spectres, nous remarquons qu'il y a un décalage du pic (111), ces comportements peuvent être liés à la distorsion du réseau cristallin suite à la diffusion des atomes du phosphore dans le réseau du nickel. Il a été montré que les dépôts électrolytiques texturés associent un mélange de grains fins et gros. Cela signifie que les petits grains sont orientés aléatoirement et présentent souvent une forte concentration de défauts [6].



**Fig. IV. 4.** Diffractogrammes des rayons X des dépôts Ni-P en fonction de la densité de courant appliquée

Il n'apparaît pas des pics de phosphore, ce qui devrait être expliqué comme suit: Dans les solutions aqueuses, le phosphore ne pouvait pas être déposé seul [7]. Cependant, il peut être déposé en présence d'un métal du groupe du fer tel que le nickel, ce phénomène est appelé Co-dépôt (incorporation) [8]. Étant donné que l'incorporation directe du phosphore dans la matrice du nickel n'est pas possible, le mécanisme indirect proposé par Ratzker et al.

[9] est la réaction probable pour la formation de films d'alliage Ni-P. Les deux réactions possibles suivantes conduisent au dépôt simultané de Ni et de P dans notre travail actuel:



Une autre raison serait qu'à faible densité de courant appliquée, de fortes limites de phase  $\text{Ni}_3\text{P}$  se forment.

#### IV.2.4. Taille des cristallites

La taille des cristallites a été déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer modifiée par Warren Biscoe [6]

$$\tau = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{IV. 3})$$

Où

$\theta$  est la position du pic dans le diffractogramme des Rayons X.

$\beta$  est relatif à l'intégrante élargissement du pic (en radians) qui été approchée à la largeur à mi-hauteur (LMH).

$\lambda$  est la longueur d'onde (en Å).

$\tau$  est la taille des cristallites.

A partir des valeurs de la taille des cristallites de Ni pour les dépôts obtenus, qui a été calculée de la largeur du pic de diffraction (111), nous observons qu'elle est influencée par la densité de courant (fig. IV.5). Suite à l'augmentation de la densité de courant nous observons une diminution de la taille des cristallites des dépôts Ni-P. La valeur maximale 52,71 nm pour le dépôt Ni-P (1A.dm<sup>-2</sup>, 18,37 Wt % de P); et une valeur minimale 14,40 nm pour le dépôt Ni-P (5 A.dm<sup>-2</sup>, 13,97 Wt %), tableau (IV.1).

Malgré que les changements de la taille des grains ne sont pas significatifs, nous observons une tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du la densité de courant et la concentration de phosphore.

Tableau IV. 1. Taille des cristallites des revêtements Ni-P.

Densité de courant (A/dm <sup>2</sup> )	Teneur en phosphore (Wt %)	Position (2θ)	FWHM	Taille des cristallites (nm)
1	18,37	44,4027	0,3149	52,71
3	14,42	44,4294	0,1968	42,16
5	13,97	44,5878	0,3360	14,40
7	11,23	44,3544	0,5760	24,69
9	10,88	43,2755	0,1574	26,35

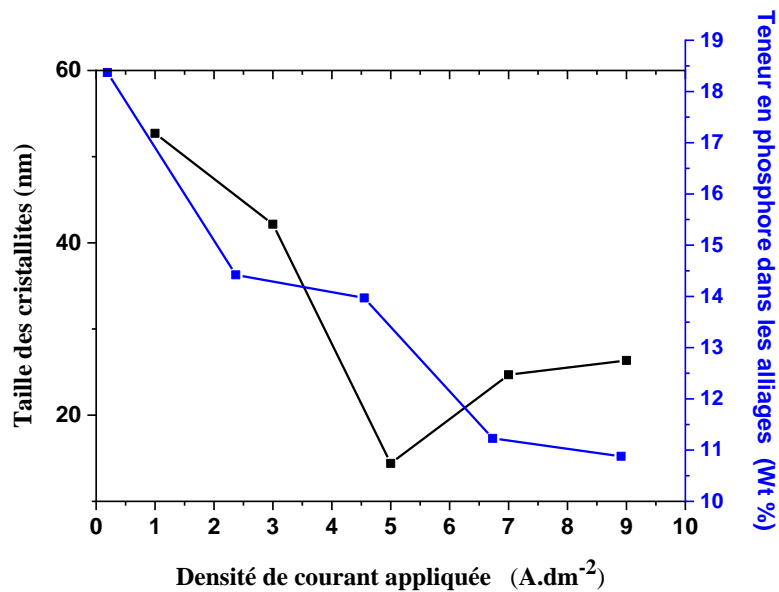


Fig. IV. 5. Taille des cristallites des dépôts Ni-P en fonction de la densité de courant.

#### IV.2.5. Epaisseur de revêtement Ni-P

Pour calculer l'épaisseur des dépôts, nous utilisons la loi de Faraday qui stipule que la masse (g) du dépôt est proportionnelle au courant I(A) qui traverse la cuve électrolytique pendant un temps (30 minutes) :

$$\Delta m = \frac{A \cdot I \cdot t}{F \cdot Z} = \rho \cdot s \cdot e_{th} \tag{IV.4}$$

$$e = \eta \cdot e_{th} = \frac{1}{F} \cdot \frac{A \cdot I}{Z \cdot S \cdot \rho} \cdot t = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S} \tag{IV.5}$$

Tel que :

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

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

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

$\Delta m$  : masse de dépôt (g)

F : constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)

Z : nombre des électrons de valence.

I : intensité du courant (A).

A : masse atomique.

$\rho$  : masse volumique (g/cm<sup>3</sup>).

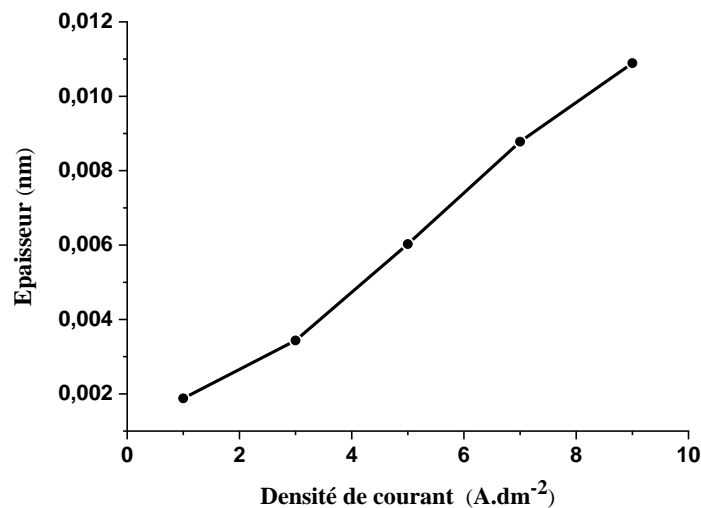
S : la surface immergée dans le bain (cm<sup>2</sup>).

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau IV.2.** Epaisseurs des revêtements Ni-P

Densité de courant (A.dm <sup>-2</sup> )	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>f</sub> (g)	$\Delta m$ (g)	Epaisseur (nm)
1	7.0084	7.0189	0.0105	0.001878
3	6.5531	6.5723	0.0192	0.003434
5	6.8906	6.9243	0.0337	0.006025
7	6.5473	6.5964	0.0491	0.008780
9	6.2016	6.2625	0.0609	0.010890

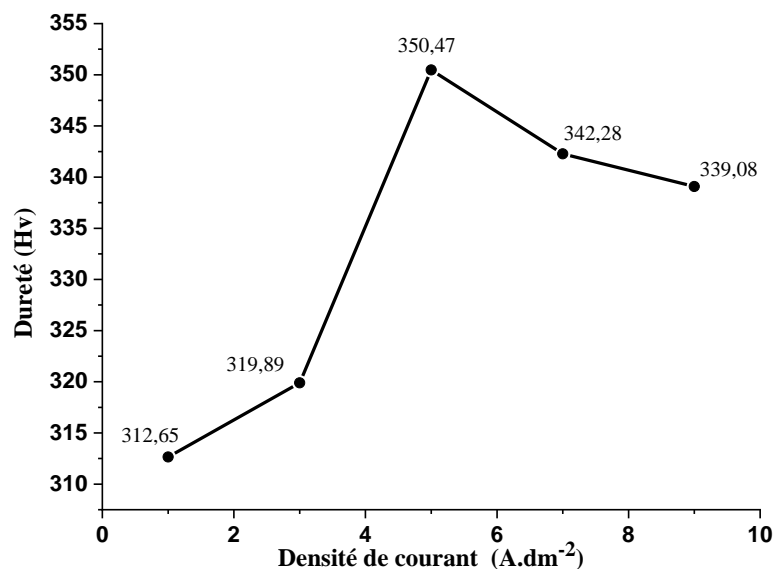
A partir de tableau (IV.2), on déduit que la valeur de l'épaisseur augmente avec l'augmentation de la densité de courant (relation proportionnelle entre l'épaisseur et le courant imposé) comme il est illustré dans la figure (IV.6).



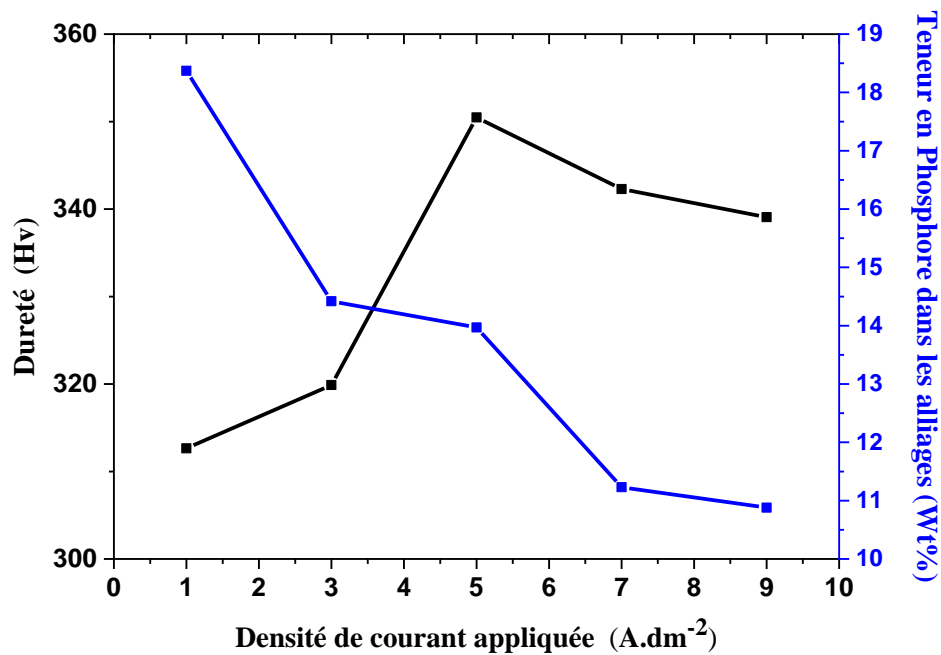
**Fig. IV. 6.** Courbe de l'épaisseur en fonction de la densité de courant appliqué.

#### IV.2.6. Mesure de la microdureté

La figure (IV.7) présente la dureté des échantillons revêtus de Ni-P. Les valeurs sont la moyenne de cinq mesures. Il est clair que la dureté des revêtements Ni-P augmente avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une valeur maximale pour une valeur de la densité de courant  $5 \text{ A.dm}^{-2}$ . Nous pouvons clairement voir que les revêtements ont atteint une dureté plus élevée pour la densité de courant  $5 \text{ A.dm}^{-2}$ . Au-delà de cette valeur, on constate une diminution de la dureté. Autrement dit, la dureté est inversement proportionnelle à la teneur en phosphore (Figure (IV.8)). Le revêtement obtenu à  $5 \text{ A.dm}^{-2}$  avec la teneur en P (13,97% en poids de P) possède le plus haut degré de dureté:  $350,47 \text{ HV}_{\text{N100}}$ , tandis que  $312,65 \text{ HV}_{\text{N100}}$  est obtenu pour le revêtement de l'échantillon à  $1 \text{ A.dm}^{-2}$  avec le contenu le plus élevé en P (18,37% en poids). La diminution de la dureté de l'échantillon à  $7 \text{ A.dm}^{-2}$  et  $9 \text{ A.dm}^{-2}$  peut être expliquée d'une part, par la présence de fissures, d'autre part, par le détachement de grains. En plus, l'augmentation de la dureté en raison de l'existence de composé  $\text{Ni}_3\text{P}$  dans le revêtement [10,9].



**Fig. IV.7.** Variation de la microdureté des dépôts Ni-P en fonction de la densité du courant



**Fig. IV.8.** Effet de la densité de courant appliquée sur la dureté et la teneur en phosphore dans les alliages.

#### IV.2.7. Comportement électrochimique des dépôts Ni-P dans 1M HCl.

##### IV.2.7.1. Méthode de la masse perdue.

Les tests de corrosion ont été effectués selon la méthode gravimétrique par immersion des échantillons élaborés par voie électrolytique dans une solution agressive de HCl (1M) pendant une durée de 15 jours à température ambiante. Ensuite, les échantillons seront retirés et rincés avec de l'eau distillée, séchée et pesés. Le taux de corrosion a été calculé par la formule suivante:

$$T_{corr} = \frac{365 \cdot \Delta m}{S \cdot t} \quad (IV.6)$$

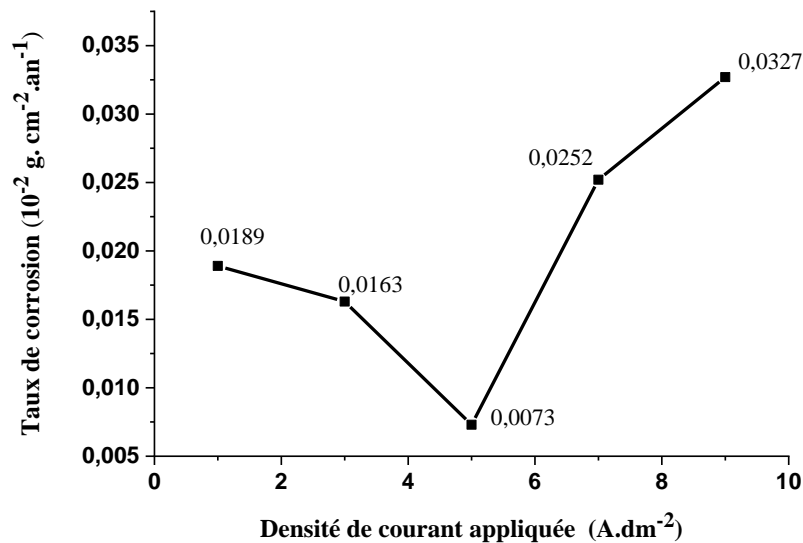
Où

$T_{corr}$  : Taux de corrosion en (g/cm<sup>2</sup>/an).

$\Delta m$  : différence de masse en (g).

S : surface immergée en (cm<sup>2</sup>).

t : temps d'immersion en (an).



**Fig. IV. 9.** Variation du taux de corrosion pour les dépôts en fonction des densités de courant

Sur la base des résultats obtenus sur la Figure (IV.9), nous pouvons dire que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une valeur minimale  $0,0073 \cdot 10^{-2}$  ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ) relative au taux élevé de phosphore (13,97 Wt %) correspondante à la densité de courant optimale de  $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ . Au-delà de cette valeur de la densité de courant, on constate une augmentation remarquable de la vitesse de corrosion. Cela est dû à la présence de fissures et au détachement de dépôt dans des sites déterminés cas de dépôt élaboré à  $J = 9 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  par exemple. En conséquence, on peut dire que  $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  est l'excellente valeur de la densité de courant qui donne un dépôt de bonne tenue à la corrosion et possède une valeur de dureté élevée.

#### IV.2.7.2. Courbes de polarisation (courbes potentiodynamiques)

Le comportement électrochimique des dépôts Ni-P élaboré par voie électrolytique avec différentes densités de courant dans un milieu HCl 1M a été réalisé avec la technique de polarisation potentiodynamique, une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV/s}$  et la température ambiante. Nous présentons par les courbes de Tafel les résultats cinétiques obtenus sur la figure (IV.10).

Les valeurs de la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), le taux de corrosion, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), en milieu HCl 0,1 M sont répertoriées dans le Tableau (IV.3).

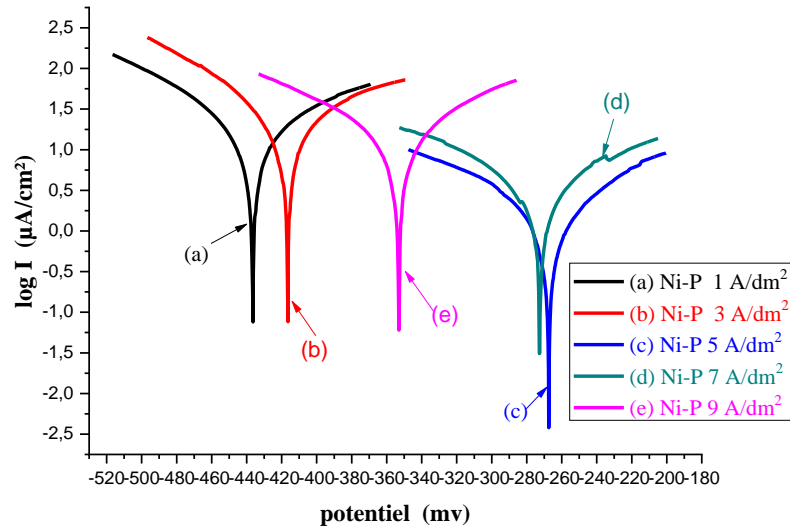


Fig. IV.10. Courbes de polarisation des revêtements Ni-P électrodéposés pour différentes densités de courant.

Tableau IV.3 Paramètres de la corrosion des alliages Ni-P dans le milieu agressif 1M HCl, obtenus à partir des droites de Tafel.

J (A.dm <sup>-2</sup> )	E (i=0) (mV)	R <sub>p</sub> Ω.cm <sup>2</sup>	I <sub>corr</sub> (µA/cm <sup>2</sup> )	T <sub>corr</sub> (µm/y)
1	-436.5	934.98	20.1053	235.1
3	-416.5	668.83	26.2974	307.5
5	-267.4	9.71x10 <sup>3</sup>	2.0636	24.13
7	-272.5	4.06x10 <sup>3</sup>	3.8793	45.37
9	-353	1.03x10 <sup>3</sup>	14.0098	163.8

Puisque la densité de courant de corrosion est inversement proportionnelle à la résistance à la corrosion. Donc, les résultats du tableau ci-dessus montrent bien que le revêtement Ni-P élaboré à une densité de courant de 5 A.dm<sup>-2</sup> possède une bonne tenue à la corrosion dans le milieu corrosif considéré, en raison du potentiel de corrosion plus positif (E<sub>corr</sub> = - 267,4 mV), densité de courant de corrosion plus faible (i<sub>corr</sub> = 2,0636 µm.cm<sup>-2</sup>) et résistance de polarisation plus élevée (R<sub>p</sub> = 9,71.10<sup>3</sup> ohm.cm<sup>2</sup>)

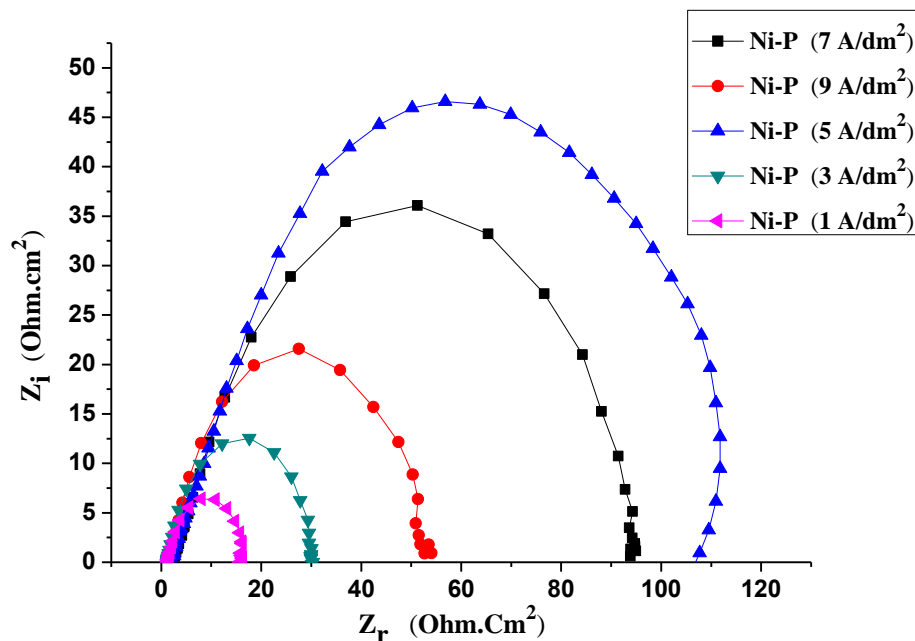
L'augmentation de la résistance à la corrosion du revêtement Ni-P est due à la réaction du phosphore avec le milieu acide pour former des anions hypophosphites (H<sub>2</sub>PO<sup>-2</sup>). Ce dernier agit par adsorption sur la surface de l'électrode et formant une barrière entre l'alliage et l'électrolyte [11]. La variation de la vitesse de corrosion possède le même aspect que celle



obtenue par la technique de la masse perdue et par conséquent, on peut conclure que ces deux techniques sont fiables.

#### IV.2.7.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Pour mieux comprendre l'effet de la variation de la densité de courant sur le comportement vis-à-vis le milieu corrosif (comportement à l'interface) des revêtements. Des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées dans le milieu corrosif 1M HCl en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude 10 mV sur un domaine de fréquence de 10 kHz à 10 mHz, afin de caractériser le comportement électrochimique des alliages Ni-P électrodéposés avec différentes densités de courant allant de 1 A.dm<sup>-2</sup> à 9 A.dm<sup>-2</sup>.



**Fig. IV. 11.** Diagrammes de Nyquist de l'alliage Ni-P déposé avec différentes densités de courant dans un milieu HCl 1M.

Les diagrammes de Nyquist, obtenus pour différents dépôts Ni-P (Figure IV. 11) montrent que la taille des boucles capacitives, augmentent avec l'augmentation de la densité de courant de la déposition jusqu'à ( $J = 5 \text{ A.dm}^{-2}$ ) puis diminuent.

Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface hétérogène [12-17]. Les valeurs des résistances de transfert de charge, déterminées à partir des limites basses fréquences sur les diagrammes de Nyquist, confirment un pouvoir protecteur satisfaisant pour une densité de courant 5A.dm<sup>-2</sup>. L'extrapolation des boucles capacitives sur l'axe des réels a permis d'estimer la résistance de

transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et de calculer ensuite la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) en utilisant l'équation suivante:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} \times R_{tc}} \quad (IV.7)$$

Où  $f_{max}$  est la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale.

**Tableau IV.4** Paramètres de corrosion des alliages Ni-P, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu 1M HCl.

Densité de courant (A/dm <sup>2</sup> )	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )
1	2,457	15,76	780,32
3	1,875	28,36	422,60
5	3,694	114,7	277,2
7	4,789	92,79	320,68
9	2,965	49,91	402,56

### IV.3. Inhibition de la corrosion de l'alliage Ni-P par deux inhibiteurs A et B

Dans cette partie, nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de deux inhibiteurs de corrosion dans un milieu corrosif 1M HCl pour les alliages Ni-P ainsi élaboré. A cet effet, trois techniques expérimentales à savoir : la méthode de la masse perdue, polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées.

#### IV.3.1. Étude gravimétrique (La masse perdue).

Les mesures de la perte de masse sont souvent prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution aqueuse. Les dimensions des échantillons sur lesquels les différents dépôts Ni-P sont réalisés sont (1cm. 1cm. 0,5 cm). Les échantillons sont immergés dans la solution 1M HCl avec et sans addition de deux inhibiteurs de corrosion A et B à différentes concentrations. Le phénomène de corrosion étant un phénomène lent, l'efficacité inhibitrice est déterminée après 15 jours d'immersion, à la température ambiante. Le taux de recouvrement de la surface ( $\theta$ ) et l'efficacité inhibitrice sont déterminé par la relation ci-dessous (IV.8), en prenant la moyenne des trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

$$E (\%) = \frac{\Delta m - \Delta m_{inh}}{\Delta m} \cdot 100 \quad (IV.8)$$

Les paramètres de corrosion des dépôts Ni-P, obtenus par la méthode de la masse perdue avec des concentrations des inhibiteurs allant de  $2.10^{-5}$  mol/l à  $8.10^{-5}$  mol/l dans un milieu 1M HCl, sont regroupé dans les deux tableaux (IV.5), (IV.6) respectivement.

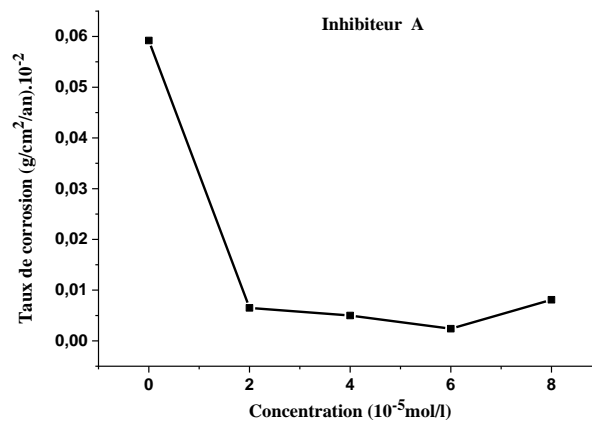
**Tableau IV.5** Taux de corrosion des dépôts Ni-P dans un milieu HCl 1 mol/l avec et sans inhibiteur de corrosion A

Echantillon	$C_{inhi}$ (mol/l)	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)	$\Delta m$ (g)	$T_{corr}$ $g/cm^2 \cdot an \cdot 10^{-2}$	$\theta$	E (%)
Ni-P (5A.dm <sup>2</sup> )	00	6,6028	6,5955	0. 0073	0.0592	--	--
Ni-P (5A.dm <sup>2</sup> ) + Inhibiteur (A)	$2.10^{-5}$	6,4933	6,4925	0.0008	0, 0065	0,8832	88,32 %
	$4.10^{-5}$	5,5319	5,5313	0.0006	0,0050	0,9167	91,67 %
	$6.10^{-5}$	6,0593	6,0590	0.0003	0,0024	0,9505	95,05 %
	$8.10^{-5}$	7,4923	7,4913	0.0010	0,0081	0,8588	85,88 %

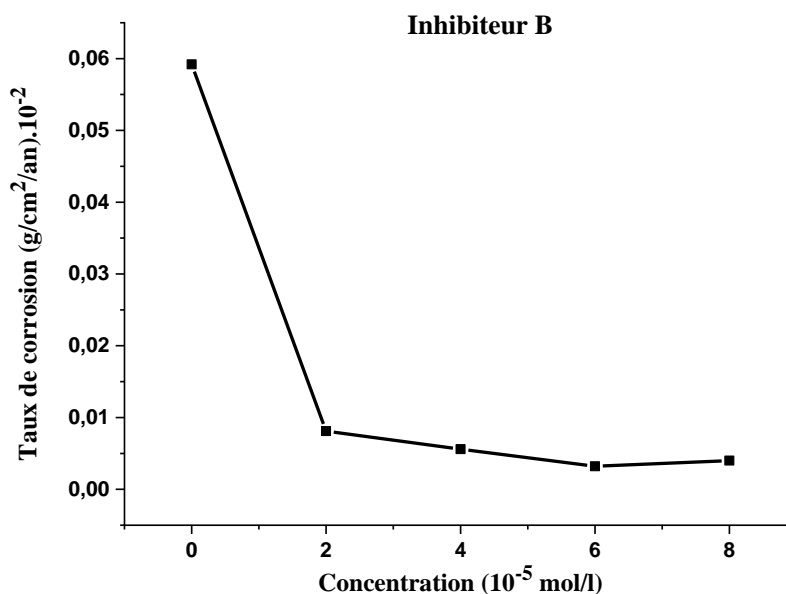
**Tableau IV.6** Taux de corrosion des dépôts Ni-P dans un milieu 1 M HCl avec et sans inhibiteur de corrosion B

	$C_{inh}$ (mol/l)	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)	$\Delta m$ (g)	$T_{corr}$ $(g/cm^2 \cdot an) \cdot 10^{-2}$	$\theta$	E (%)
Ni-P (5A.dm <sup>2</sup> )	00	6,6028	6,5955	0. 0073	0.0592	--	--
Ni-P (5A.dm <sup>2</sup> ) + Inhibiteur (B)	$2.10^{-5}$	6,5702	6,5692	0,0010	0.0081	0,8565	85,65 %
	$4.10^{-5}$	7,4546	7,4539	0.0007	0.0056	0.9002	90,02 %
	$6.10^{-5}$	5,9737	5,9733	0.0004	0.0032	0.9467	94,67 %
	$8.10^{-5}$	5,4398	5,4393	0.0005	0,0040	0.9234	92,34 %

Le taux de corrosion exprimé en  $(g \cdot cm^{-2} \cdot an^{-1})$  en fonction de la concentration des deux inhibiteurs en (mol/l), est présenté sur les figures (IV.12), (IV.13) ci-dessous.



**Fig. IV. 12.** Taux de corrosion d'alliage Ni-P après 15 jours d'immersion dans HCl 1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur A.



**Fig. IV. 13.** Taux de corrosion d'alliage Ni-P après 15 jours d'immersion dans HCl 1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur B.

L'analyse des résultats montre clairement qu'en présence d'inhibiteur, le taux de corrosion diminue, et le taux de recouvrement ( $\theta$ ) augmente. D'autre part, l'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de **95,05%**, **94,67%** pour les inhibiteurs A et B respectivement avec une concentration de  **$6 \cdot 10^{-5}$  mol/l**. Ce résultat est dû à l'adsorption des inhibiteurs de corrosion sur les sites les plus actifs, formant ainsi une couche protectrice.

### IV.3.2. Étude électrochimique.

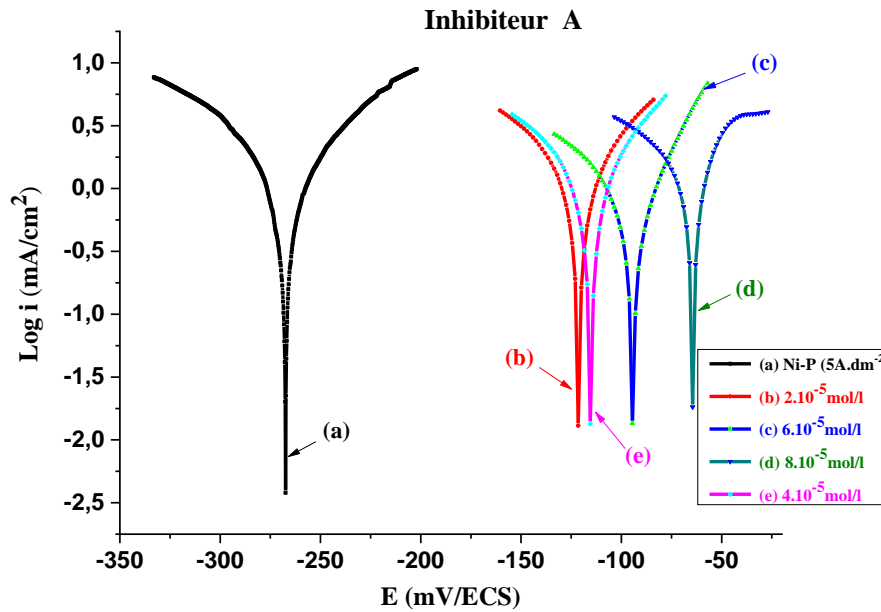
La méthode de la masse perdue détermine l'efficacité inhibitrice, mais ne permet pas d'accéder aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique) sont des méthodes indispensables. L'aspect quantitatif de ces techniques permet d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge,...).

#### IV.3.2.1. Courbes de polarisation (courbes potentiodynamique)

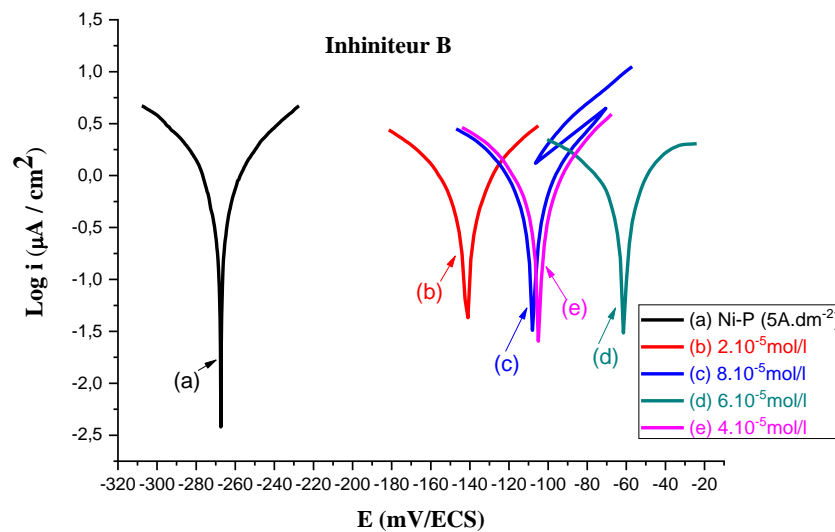
Afin d'accéder aux différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'alliage Ni-P dans un milieu 1M HCl en absence et en présence de deux inhibiteurs de corrosion A et B sous différentes concentrations. Des mesures ont été prises à température ambiante, Les figure (IV.14) et (IV.15) représentent les courbes de polarisation des inhibiteurs A et B respective. L'efficacité inhibitrice E (%) est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$E (\%) = \frac{I_0 - I_{inh}}{I_0} \times 100 \tag{IV.9}$$

Où  $I_0$  et  $I_{inh}$  présentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur. Les différents paramètres électrochimiques sont présentés dans le tableau (IV.7).



**Fig. IV.14.** Courbes de polarisation relevées au potentiel de corrosion après 30 min d’immersion dans un milieu HCl 1M avec et sans différentes concentration d’inhibiteur A.

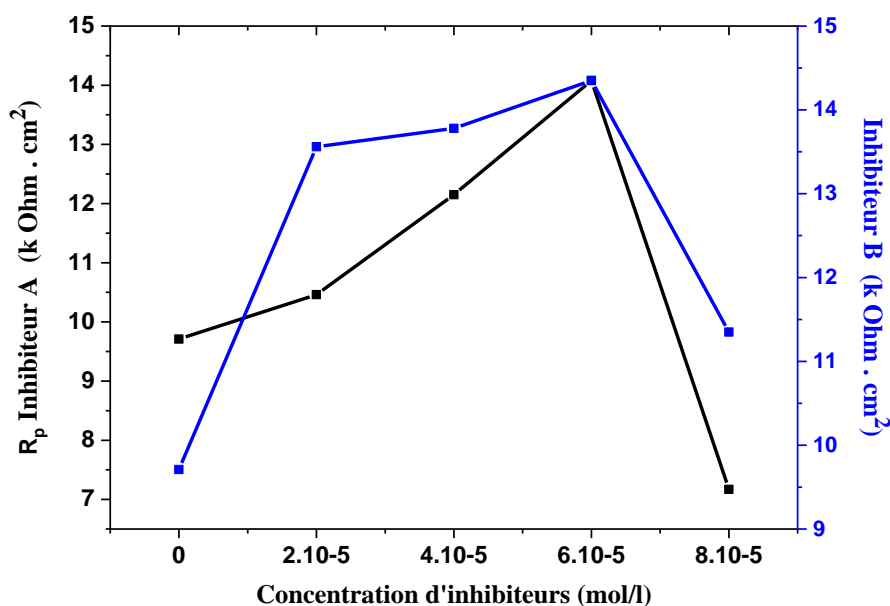


**Fig. IV.15.** Courbes de polarisation relevées au potentiel de corrosion après 30 min d’immersion dans un milieu 1M HCl avec et sans différentes concentration d’inhibiteur B

**Tableau IV.7.** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de l'alliage Ni-P dans HCl 1M à diverses concentrations des inhibiteurs de corrosion A et B.

Ech.	C <sub>inhi</sub> (mol/l)	E <sub>corr</sub> (i=0) mV	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)	R <sub>p</sub> kΩ.cm <sup>2</sup>	T <sub>corr</sub> (μm/an)	E (%)
Ni-P	00	-267,4	2,0636	83,89	-107,1	9,71	24,13	<b>00</b>
Ni-P + Inhi.A	2.10 <sup>-5</sup>	-121,2	0,2045	60,4	-77	10.46	14,39	<b>90,09</b>
	4.10 <sup>-5</sup>	-115	0,1378	54,7	-69,3	12.15	13,20	<b>93,32</b>
	6.10 <sup>-5</sup>	-94,1	0,0528	30,4	-40,9	14,08	5,452	<b>97,44</b>
	8.10 <sup>-5</sup>	-64,5	0,2189	66,5	-115	7,17	19,83	<b>89,39</b>
Ni-P + Inhi.B	2.10 <sup>-5</sup>	-141,5	0.3522	88,40	-111,8	13,56	14,50	<b>82,93</b>
	4.10 <sup>-5</sup>	-119,3	0,1584	42,6	-49,3	13,78	07,97	<b>92,32</b>
	6.10 <sup>-5</sup>	-107,8	0,0755	43,4	-55	14,35	07,22	<b>96,34</b>
	8.10 <sup>-5</sup>	-104,6	0,1956	81,7	-130,8	11,35	17,41	<b>90,52</b>

D'après les courbes de polarisation figures (IV.14), (IV.15), et le tableau (IV.7), on peut conclure que l'addition des inhibiteurs de corrosion A et B, diminue considérablement la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) jusqu'à atteindre la valeur minimale 0,0528 et 0,0755 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) correspondant au déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) vers des valeurs positives de -267,4 mV/ECS sans inhibiteur à -94,1 et -107,8 mV/ECS pour les inhibiteurs de corrosion A et B respectivement. Ce qui suggère que les molécules inhibitrices forment une couche adsorbée sur la surface de l'alliage bloquant ainsi le processus de corrosion. Son effet augmente progressivement avec l'addition des inhibiteurs jusqu'à la concentration de  $6.10^{-5}$  mol/l (valeur minimale).



**Fig. IV.16** Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration des inhibiteurs de corrosion.

Quant à la résistance de polarisation ( $R_p$ ), on constate une augmentation jusqu'à une valeur maximale de 14,08 ( $k\Omega.cm^2$ ) et 14,35 ( $k\Omega.cm^2$ ) pour les deux inhibiteurs A, B respectivement figure (IV.16). Tant disque, l'efficacité inhibitrice connaît aussi une augmentation qui atteint une valeur maximale de 70,05 % et 77,41 % pour les inhibiteurs A et B respectivement. Ceci, toujours pour la valeur de concentration optimale.

**IV.3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique**

Pour connaître les mécanismes de la corrosion et de protection qui se produisent à la surface du revêtement dans 1M HCl, en absence et en présence des l'inhibiteurs de corrosion à différentes concentrations, nous avons tracé les diagrammes d'impédance électrochimiques au potentiel de corrosion, en utilisant un appareil PGZ 301 connecté à un PC, associée au logiciel volta master 4. Ces spectres ont été obtenus au potentiel d'abandon, après 30 minutes d'immersion, dans un intervalle de fréquences entre 10 kHz à 10 mHz, avec une amplitude de 10 mV. Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédances et les efficacités inhibitrices calculées à partir de la relation (IV.10) [18] sont regroupés dans le tableau (IV.8)

$$E (\%) = \frac{R_{tc(inh)} - R_{tc(0)}}{R_{tc(inh)}} \times 100 \tag{IV.10}$$

Où :

$R_{ct(0)}$  et  $R_{ct(inh)}$  sont respectivement les résistances de transfert de charge en absence et en présence des l'inhibiteurs.

**Tableau IV.8.** Paramètres d'impédance électrochimique des dépôts Ni-P dans HCl 1M contenant les inhibiteurs A et B à différentes concentrations.

	$C_{inhi}$ (mol/l)	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F.cm^2$ )	$\theta$	E%
Ni-P	00	3,694	114,7	277,2	--	--
Ni-P + Inhibiteur (A)	$2.10^{-5}$	2,416	$2,068.10^3$	38,47	0,9445	<b>94,45</b>
	$4.10^{-5}$	0,726	$5,944.10^3$	53,55	0,9807	<b>98,07</b>
	$6.10^{-5}$	6,408	$6,110.10^3$	32,81	0,9812	<b>98,12</b>
	$8.10^{-5}$	4,243	$1,898.10^3$	33,53	0,9395	<b>93,95</b>
Ni-P + Inhibiteur (B)	$2.10^{-5}$	0,507	$1,808.10^3$	70,39	0,9365	<b>93,65</b>
	$4.10^{-5}$	8,259	$2,685.10^3$	59,29	0,9572	<b>95,72</b>
	$6.10^{-5}$	0,010	$9,880.10^3$	32,21	0,9783	<b>97,83</b>
	$8.10^{-5}$	3,093	$3,435.10^3$	37,05	0,9666	<b>96,66</b>

Les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus à partir des mesures EIS pour l'alliage Ni-P dans un milieu 1M HCl en absence et en présence des l'inhibiteurs (A) et (B) à température ambiante sont présentés sur la figure (IV.17) et la figure (IV.19) respectivement.

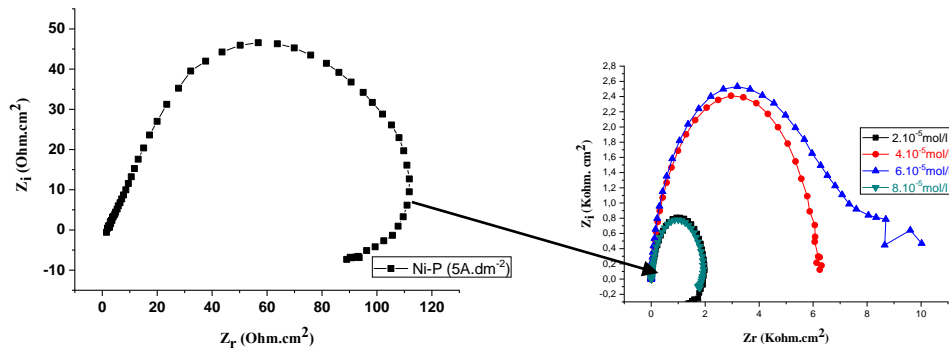


Fig. IV. 17. Diagrammes de Nyquist de l'alliage Ni-P dans un milieu 1M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (A).

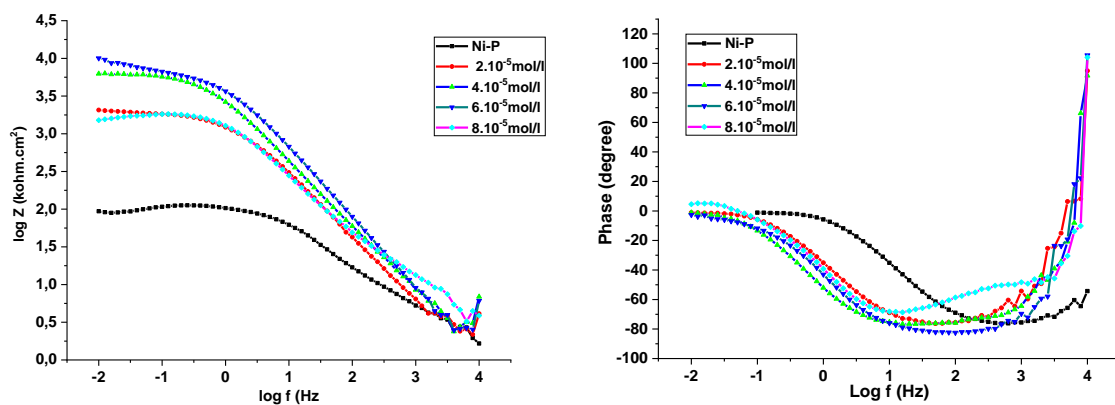


Fig. IV. 18. Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'alliage Ni-P dans un milieu 1M HCl en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (A) (a) représente le module et (b) l'angle de déphasage.

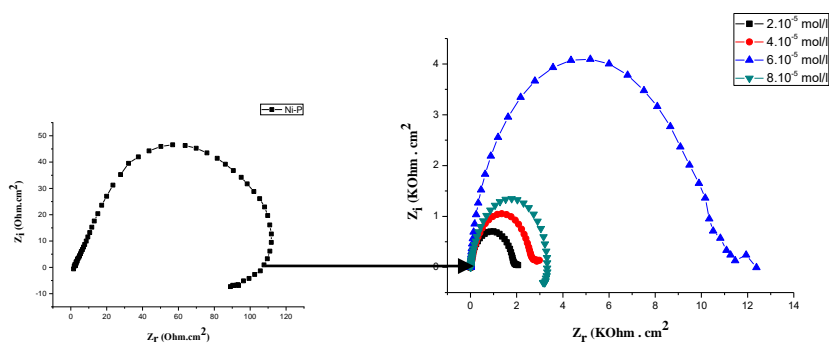
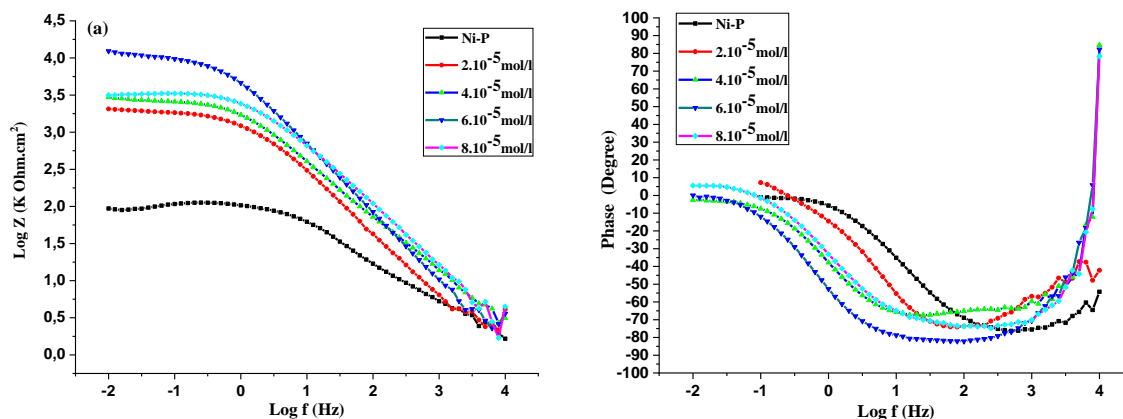


Fig. IV. 19. Diagrammes de Nyquist de l'alliage Ni-P dans un milieu 1M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (B).





**Fig. IV. 20** Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'alliage Ni-P dans un milieu 1M HCl en présence de l'inhibiteur (B) ; (a) représente le module et (b) l'angle de déphasage.

Les diagrammes de Nyquist figures (IV.17.) et (IV.19) obtenus montre bien la présence d'une seule boucle capacitive semi-circulaire, dont la taille augmente avec l'augmentation de la concentration des l'inhibiteurs de corrosion, due à la formation progressive d'un film protecteur sur la surface de l'électrode, Il s'agit d'une adsorption des inhibiteurs à la surface et formation des complexes [19-21]. Ce processus de corrosion est contrôlé par le phénomène de transfert de charge [22,23]. Elle est ensuite suivie de la phase de transfert du matériau qui forme une barrière à la surface du métal [24].

La faible valeur de la résistance de polarisation  $R_p$ , obtenue sans inhibiteur, témoigne de l'évolution du processus de corrosion de l'échantillon, la valeur élevée de la capacité peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse et conductrice de produits de corrosion formés sur la surface de celui-ci.

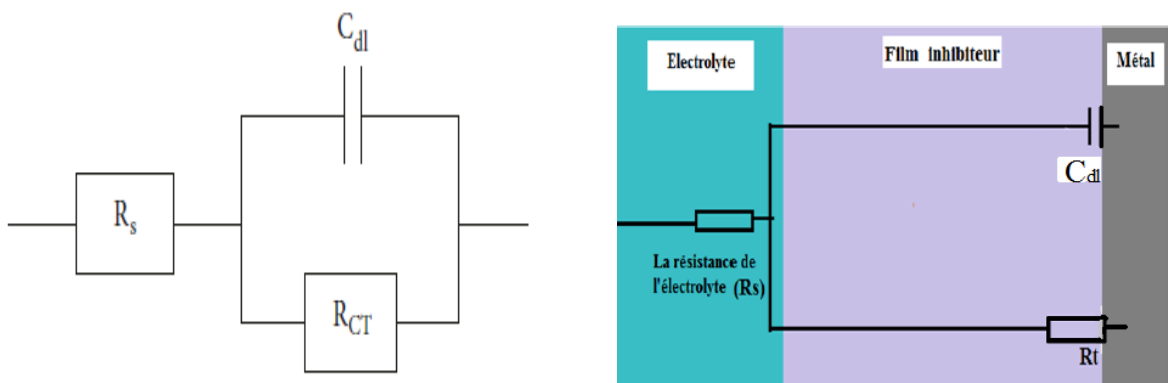
En présence des inhibiteurs de corrosion A et B, la valeur de la résistance de polarisation obtenue est très élevée que celle obtenue sans inhibiteur, du fait des inhibiteurs d'adsorption occupant les centres les plus efficaces et aussi la valeur de la capacité est diminuée, ce qui justifie la formation d'un film protecteur agisse par adsorption sur la surface de l'alliage Ni-P [24].

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'inhibition par les inhibiteurs augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à atteindre la valeur optimale de **98,12 %** pour l'inhibiteur (A) et **98,83%** pour l'inhibiteur (B) à  $6.10^{-5}$  mol/l.

Nous remarquons sur les diagrammes de Bode (Figure (IV. 18), (IV. 20)): Aux hautes fréquences, une région résistive ; la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  augmente jusqu'à  $6,110.10^3 \text{ K } \Omega.\text{cm}^2$  (inhibiteur A) et  $9,880.10^3 \text{ K } \Omega.\text{cm}^2$  (inhibiteur B) pour la concentration  $6.10^{-5} \text{ mol/l}$  d'inhibiteur puis diminue à  $1,898.10^3 \text{ K } \Omega.\text{cm}^2$  (inhibiteur A)  $3,435.10^3 \text{ K } \Omega.\text{cm}^2$  (inhibiteur B) pour la concentration  $8.10^{-5} \text{ mol/l}$ . Une seule constante de temps, pour les différentes concentrations des inhibiteurs de corrosion.

Les diagrammes de Nyquist peuvent être modélisés en utilisant un circuit équivalent simple, où  $R_s$  est la résistance de la solution et  $R_{ct}$  représente la résistance de transfert de charge, positionné en parallèle à une capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ).

Le circuit électrique équivalent (CEE), obtenu à l'aide des logiciels de simulation Z-view et EC-lab, est représenté sur la figure (IV.21)



**Fig. IV. 21.** Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

#### IV.4. Isotherme d'adsorption

Tous les métaux à un certain nombre de centres actifs sur sa surface, ce qui donne la quantité  $\theta$ , qui représente les centres donnés aux particules par adsorption, L'efficacité des inhibiteurs de corrosion résident dans la capacité à être adsorbées sur la surface du métal [25]. Où, l'adsorption de molécules organiques fournit des informations sur l'interaction entre les molécules adsorbées elles-mêmes ainsi que leur interaction avec la surface de l'électrode, et cette quantité représente le taux de couverture, qui est lié aux différentes concentrations de l'inhibiteur à T ( $C^\circ$ ), et à faire le lien entre la concentration de l'inhibiteur  $C_{(inh)}$  et le rapport Couverture  $\theta$ . Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) ont été calculées à partir de l'équation (IV.11) suivante [26, 27]

$$\theta = \frac{R_{tc(inh)} - R_{tc(o)}}{R_{tc(inh)}} \quad \text{Ou} \quad \theta = \frac{E}{100} \quad (IV.11)$$

Pour connaître le type d'isotherme correspondant à l'absorption de l'inhibiteur sur la surface de l'alliage. Nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec le tracé des isothermes d'adsorption. En effet, différentes isothermes d'adsorption (Langmuir, Temkin et Frumkin) ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable, qui est donnée par les équations suivantes [19]

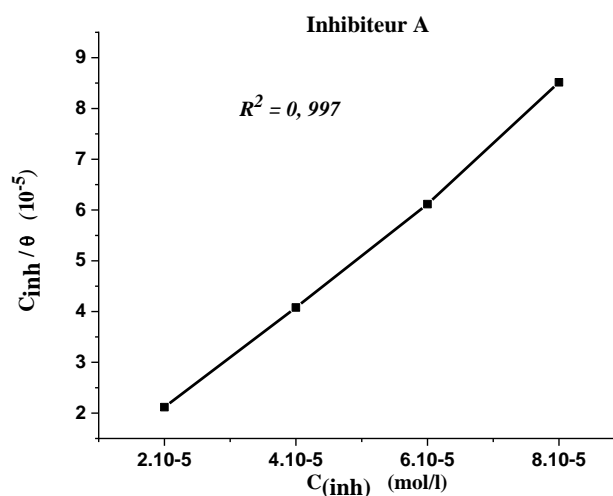
$$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K_{ads}} \quad (IV.12) \text{ Langmuir}$$

$$C \cdot K_{ads} = \exp(-2a\theta) \quad (IV.13) \text{ Temkin}$$

$$C \cdot K_{ads} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp^{2a\theta} \quad (IV.14) \text{ Frumkin}$$

Où ( $\theta$ ) est le taux de recouvrement fractionnaire;  $C_{inh}$  la concentration d'inhibiteur;  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption-désorption.

Nous avons données les résultats sous forme graphiques par ajustement avec l'isotherme de Langmuir, Temkin et Frumkin correspondantes aux Figures (IV. 22, 23, 24, 25, 26, 27). Afin de connaître la nature du modèle d'adsorption, nous avons calculé le coefficient de corrélation  $R^2$  pour chaque adsorption. Les résultats obtenus sont représenté sur le Tableau (IV.9)



**Fig. IV. 22:** Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur (A) sur l'alliage Ni-P dans 1M HCl à différentes concentrations.

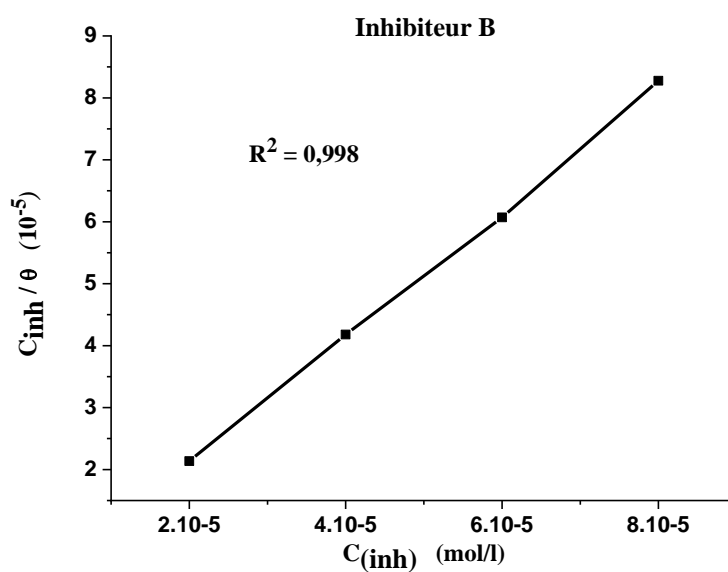


Fig. IV. 23: Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'inhibiteur B sur l'alliage Ni-P dans 1M HCl à différentes concentrations.

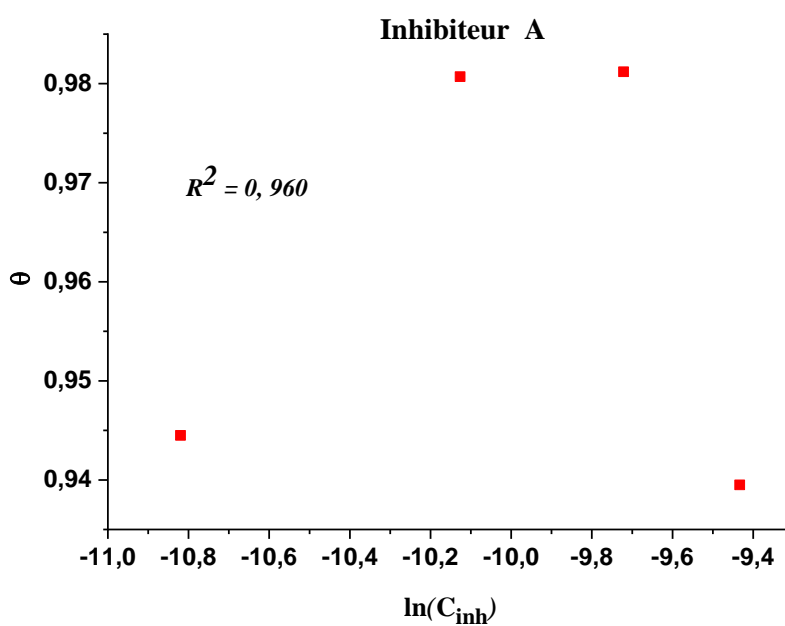
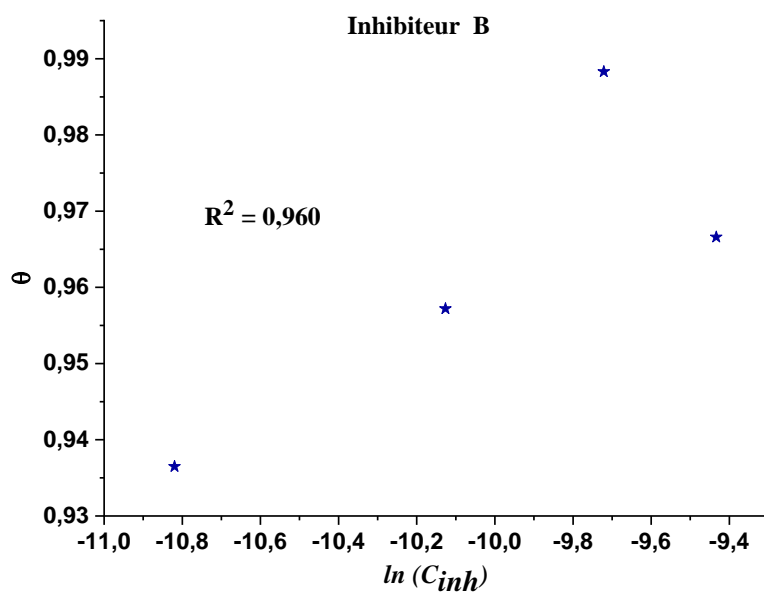
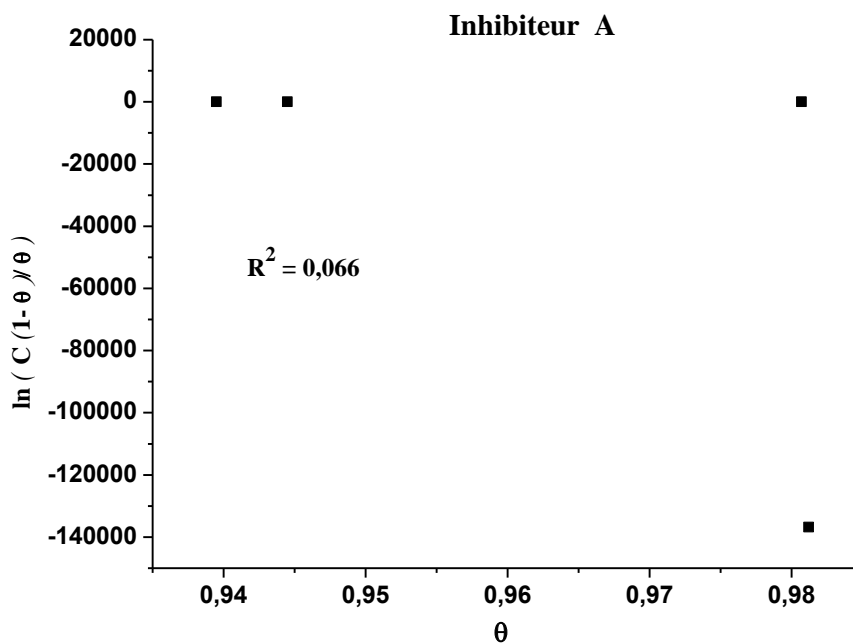


Fig. IV. 24 Isothermes d'adsorption de Temkin pour l'inhibiteur (A) sur l'alliage dans 1M HCl à différentes concentrations.



**Fig. IV. 25 :** Isothermes d'adsorption de Temkin pour l'inhibiteur B sur l'alliage dans 1M HCl à différentes concentrations.



**Fig. IV. 26 :** Isotherme d'adsorption de Frumkin pour l'inhibiteur A de corrosion sur l'alliage Ni-P dans 1M HCl à différentes concentrations.

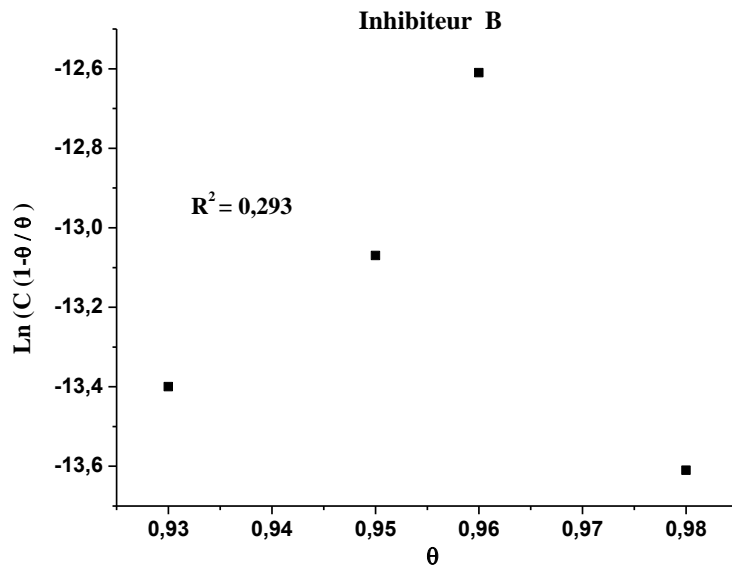


Fig. IV. 27 Isothermes d'adsorption de Frumkin pour les inhibiteurs de corrosion sur l'alliage Ni-P dans 1M HCl à différentes concentrations.

Tableau IV. 9 Les valeurs de coefficient de corrélation pour les différentes isothermes

<b>Echantillon</b> \ <b>R<sup>2</sup></b>	<b>Langmuir</b>	<b>Temkin</b>	<b>Frumkin</b>
Ni-P (5A.dm <sup>-2</sup> ) + Inhibiteur (A)	0,997	0,960	0 ,066
Ni-P (5A.dm <sup>-2</sup> ) + Inhibiteur (B)	0,998	0,960	0,293

D'après les résultats les Figures (IV. 21, 22), représentent l'isotherme de Langmuir qui est une courbe linéaire avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,997 pour l'inhibiteur A et 0,998 pour l'inhibiteur B (Tableau IV.9). La valeur de la pente est proche de 1 confirmant que l'adsorption des inhibiteurs obéit à l'isotherme de Langmuir.

Après avoir choisie le modèle approprié, nous avons calculé les valeurs des constantes d'adsorption et l'énergie libre d'adsorption par les relations suivantes.

$$(IV.15) \quad K_{ads} = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{ads}/RT)}$$

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad (IV.16)$$

Où, R est la constante de gaz parfait (8.314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>), T est la température absolue, et la valeur 55.5 est la concentration d'eau en solution exprimée en M.

Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, Les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  voisines de -20 kJ/mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique); alors que celles proches de -40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [28].

Le coefficient géométrique  $K_L$  est décrit pour les propriétés d'adsorption peut être calculée à partir de l'équation suivante

$$K_L = \frac{1}{1 + K_{ads} C_{inh}} \quad (IV.17)$$

Où:  $0 < K_L < 1$  acceptable,  $K_L > 1$  inacceptable,  $K_L = 0$  non réversible.

Les résultats sont enregistrés dans le tableau (IV.10) suivant.

**Tableau IV. 10** Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour l'alliage Ni-P dans 1M HCl contenant deux inhibiteurs de corrosion.

Échantillon	$C_{inh}$ (mol/L)	$R^2$	$K_{ads}$ (L/mol). $10^5$	$K_L$	$-\Delta G_{ads}$ (Kj/mol)
Ni-P (5A.dm <sup>-2</sup> ) + Inhibiteur A	$2.10^{-5}$	0,997	8,7032	0,0188	43,38
	$4.10^{-5}$				
	$6.10^{-5}$				
	$8.10^{-5}$				
Ni-P (5A.dm <sup>-2</sup> ) + Inhibiteur B	$2.10^{-5}$	0,998	14,0845	0,0117	45,03
	$4.10^{-5}$				
	$6.10^{-5}$				
	$8.10^{-5}$				

D'après les résultats de tableau (IV.10), nous remarquons.

- Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}$  et confinée entre (-43,38 - -45,03) KJ/mol pour les deux inhibiteurs impliquent que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'alliage était spontanée, que la réaction est automatique et les deux inhibiteurs formée une seule couche stable sur la surface de l'alliage [29,30].
- $\Delta G_{ads} \geq -40$  kJ/mole sont dues à un partage de charge ou à un transfert de charge des molécules des l'inhibiteurs à la surface du métal (chimisorption) [31,32].

- Les valeurs  $K_L$  confinées entre 0 et 1 indiquent que les inhibiteurs ont atteint l'adsorption [30].

#### IV.5. Étude comparative entre l'effet des deux inhibiteurs de corrosion sur l'alliage

##### IV.5.1. Comparaison par la technique de polarisation

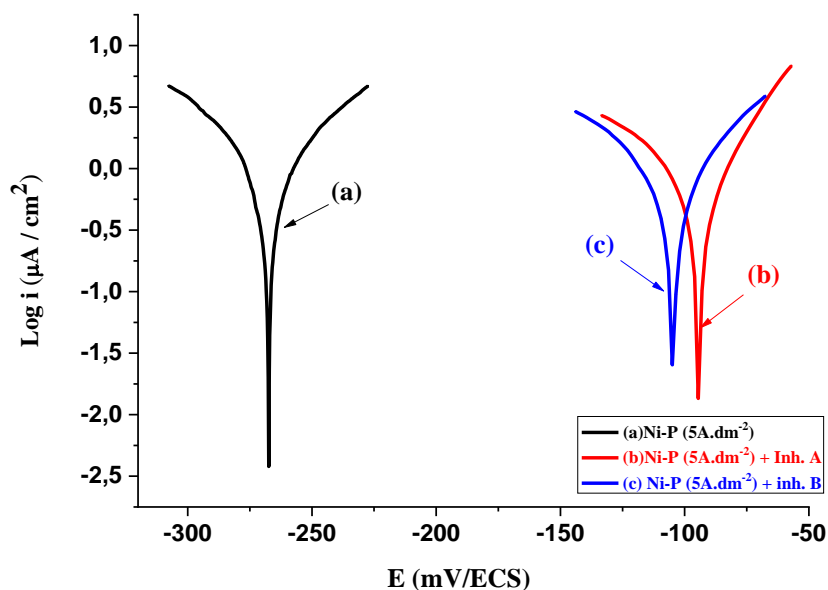
La Figure (IV.28) et le Tableau (IV.11) montrent les courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Ni-P avec et sans de  $6.10^{-5}$  mol/l de l'inhibiteur A et de  $6.10^{-5}$  mol/l de l'inhibiteur B dans un milieu 1M HCl. Par la comparaison entre les résultats obtenus, nous remarquons que :

- L'action des inhibiteurs A et B se traduisent par une diminution des densités de corrosion.
- L'efficacité inhibitrice du (A) et (B) augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de 77,41 % pour (A) et de **70,05** % pour (B) à  $6.10^{-5}$  mol/l (Tableau IV.11).
- La résistance de polarisation  $R_p$  augmente avec la concentration de l'inhibiteur (A) pour se stabiliser autour à une valeur de 14,35  $K\Omega.Cm^2$  et pour (B) à valeur de 14,08  $K\Omega.Cm^2$ .
- La courbe de polarisation de l'échantillon avec l'inhibiteur A est significativement décalée vers plus électropositive ce qui signifie de meilleures propriétés de corrosion par rapport à l'inhibiteur B.
- L'inhibiteur (A) est plus protecteur que l'inhibiteur (B) par sa meilleure solubilité et le recouvrement de l'inhibiteur (A) est meilleur vu sa structure stéréochimique.

**Tableau IV.11** Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'alliage Ni-P dans 1M HCl à  $6.10^{-5}$  mol/l pour les inhibiteurs de corrosion A et B

Échantillon	$C_{inhi}$ (mol/l)	$E_{corr}$ ( $i=0$ ) mV	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ $k\Omega.cm^2$	$T_{corr}$ ( $\mu m/an$ )	E (%)
Ni-P ( $5A.dm^{-2}$ )	00	-267,4	2,0636	9,71	24,13	00
Ni-P ( $5A.dm^{-2}$ ) + Inhib. A	$6.10^{-5}$	-94,1	0,4661	14,35	5,452	77.41
Ni-P ( $5A.dm^{-2}$ ) + Inhib. B	$6.10^{-5}$	-107,8	0,6179	14,08	07,22	<b>70,05</b>





**Fig. IV. 28.** Courbes de polarisation de l'alliage Ni-P ( $5A. dm^{-2}$ ) avec et sans inhibiteurs A, B ( $6.10^{-5}$  mol/l)

#### IV.5.2. Comparaison par la technique de microscopie d'impédance électrochimique

La Figure (IV. 29) montre les diagrammes de Nyquist de l'alliage Ni-P dans des solutions de 1 M HCl avec et sans de  $6.10^{-5}$  mol/l du l'inhibiteur A et de l'inhibiteur B respectivement à température ambiante. Le Tableau (IV. 12) présente les paramètres d'impédance, la résistance de solution  $R_s$ , la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  et la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ). Les graphiques en forme de demi-cercle dans chaque diagramme, indique que les inhibiteurs (A), (B) et le dépôt Ni-P sont contrôler uniquement par le processus de transfert de charge, ainsi que l'homogénéité de surface des électrodes de sorte que l'adsorption des inhibiteurs est sous forme de couches compactes. [33]. L'augmentation de  $R_p$  signifie l'amélioration de la résistance à la corrosion. Parmi les échantillons, l'inhibiteur A présente une valeur  $R_p$  maximale par rapport à l'inhibiteur (B).

Sur la base des résultats de l'évaluation de l'effet du deux inhibiteurs sur l'alliage Ni-P, nous pouvons conclure :

Les tests électrochimiques de polarisation et d'impédance électrochimique ont montré que l'inhibiteur A diminué mieux la corrosion de l'alliage Ni-P que l'inhibiteur (B).

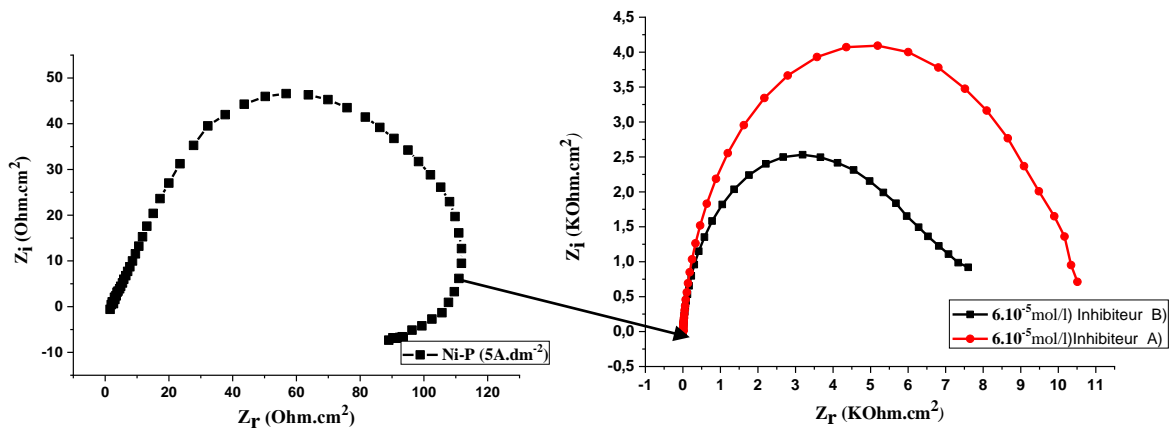


Fig. IV. 29 Nyquist de revêtement Ni-P avec et sans des inhibiteurs (A), (B)

Tableau IV.12 Paramètres d'impédance électrochimique et l'efficacité d'inhibition de l'alliage Ni-P dans 1M HCl à  $6.10^{-5}$  mol/l pour les inhibiteurs de corrosion A et B

Échantillon	$C_{inh}$ (mol/l)	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F.cm^2$ )	$\theta$	E%
Ni-P ( $5A.dm^{-2}$ )	00	3,694	114,7	277,2	--	--
Ni-P ( $5A.dm^{-2}$ ) + Inhibiteur A	$6.10^{-5}$	6,408	$6,110.10^3$	32,81	0,9812	<b>98.12</b>
Ni-P ( $5A.dm^{-2}$ ) + Inhibiteur B	$6.10^{-5}$	0,010	$9,880.10^3$	32,21	0,9783	<b>97,83</b>

#### IV.6. Étude comparative entre l'effet du revêtement Ni-P et de l'inhibiteur A sur l'acier au carbone

L'objectif de cette partie est l'évaluation et la comparaison de l'effet du revêtement Ni-P et de l'inhibiteur A sur l'acier au carbone dans 1 M HCl par deux méthode, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

##### IV.6.1. Comparaison par la technique de polarisation

##### IV. 6. 1.1. Polarisation potentiodynamique des alliages avec différentes densités de courant et l'acier au carbone

La Figure (IV.30) Montre les courbes de polarisation d'un substrat en acier au carbone avec et sans revêtements Ni-P déposés à différentes densités de courant dans des solutions

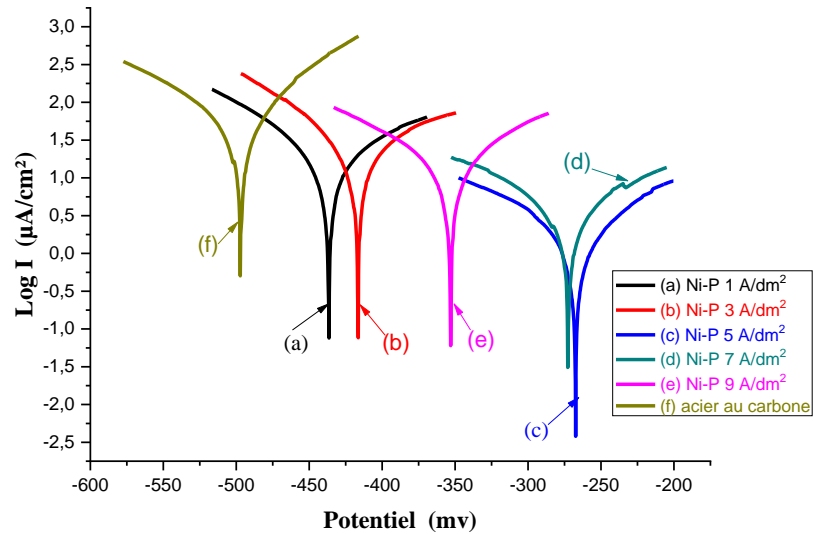
1M HCl. Sur la base de l'analyse d'extrapolation des droites de Tafel, les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  pour l'acier au carbone et le revêtement Ni-P optimal étaient de -497 et -267,4 mV, respectivement, et les valeurs de  $i_{\text{corr}}$ , pour l'acier au carbone et le revêtement Ni-P optimal, étaient de 50,85 et 2,6  $\mu\text{m cm}^{-2}$ , respectivement (Tableau IV. 13).

La valeur du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) a été déplacée vers un potentiel plus positif et le courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) a diminué en présence du revêtement. Comme nous pouvons observer le revêtement Ni-P présente une meilleure résistance à la corrosion que le substrat en acier au carbone seul indiquant ainsi l'effet bénéfique dû à sa présence.

**Tableau IV. 13.** Paramètres de la corrosion des alliages Ni-P et l'acier au carbone dans un milieu agressif 1M HCl

<b>J</b> ( <b>A dm<sup>-2</sup></b> )	<b>E (i=0)</b> ( <b>mV</b> )	<b>R<sub>p</sub></b> ( <b>Ω.cm<sup>2</sup></b> )	<b>I<sub>corr</sub></b> ( <b>μA cm<sup>-2</sup></b> )	<b>T<sub>Corr</sub></b> ( <b>μm y<sup>-1</sup></b> )
Témoin (acier)	-497,0	264,67	50,8594	594,8
1	-436,5	934,98	20,1053	235,1
3	-416,5	668,83	26,2974	307,5
5	-267,4	9,71.10 <sup>3</sup>	2,0636	24,13
7	-272,5	4,06.10 <sup>3</sup>	3,8793	45,37
9	-353	1,03.10 <sup>3</sup>	14,0098	163,8

D'une manière générale, un revêtement en alliage Ni- P amorphe a une meilleure résistance à la corrosion que l'acier au carbone. La résistance accrue à la corrosion du revêtement Ni-P est due à l'interaction du phosphore avec le milieu acide pour former les anions hypophosphites ( $\text{H}_2\text{PO}^{-2}$ ). Ces derniers agissent pour former une barrière entre les alliages et les électrolytes [34].



**Fig. IV. 30.** Courbes de polarisation des alliages Ni-P déposés par voie électrochimique à différentes densités de courant et l'acier au carbone

#### IV.6.1.2. Polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone avec différentes concentrations de l'inhibiteur (A)

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone dans des solutions de 1M HCl avec et sans addition de différentes concentrations de l'inhibiteur A sont présentées sur la figure (IV.31). Les paramètres de corrosion électrochimique qui sont obtenus à partir des courbes de polarisation sont présentés dans le tableau (IV.14).

**Tableau IV.14.** Propriétés de corrosion de l'acier au carbone dans 1M HCl avec différentes concentrations d'inhibiteur A

$C_{inh}$ (mol/l)	$E (i=0)$ (mV)	$R_p$ $\Omega \cdot cm^2$	$I_{corr}$ ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )	$T_{corr}$ ( $\mu m \cdot y^{-1}$ )	$E$ (%)
00	-497,0	264,67	50,8594	594,8	00
$2 \cdot 10^{-5}$	-502,3	$1,6 \cdot 10^3$	9,1122	106,5	82,08
$4 \cdot 10^{-5}$	-491,5	$3,16 \cdot 10^3$	4,3395	50,75	91,46
$6 \cdot 10^{-5}$	-503,2	$1,65 \cdot 10^3$	7,5959	88,84	85,06
$8 \cdot 10^{-5}$	-504.0	$2.99 \cdot 10^3$	4.0053	46.84	92.12
$10 \cdot 10^{-5}$	-495.1	578.32	15.7650	184.3	69.00

Ces résultats suggère que l'ajout des inhibiteurs conduit à une diminution de la dissolution anodique et retarde également la réaction de dégagement d'hydrogène; la meilleure efficacité d'inhibition était d'environ 92,12% à une concentration de  $8 \cdot 10^{-5}$  mol. On peut voir que la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) a diminué et que l'efficacité d'inhibition

(E%) a augmenté en augmentant la concentration d'inhibiteur. Cela est dû au fait que l'atome de soufre contient une paire électronique qui l'aide à coller au métal et à former ainsi une barrière entre l'acier et le milieu. Le déplacement d' $E_{corr}$  indique que l'inhibiteur de corrosion est un inhibiteur cathodique.

La Figure (IV.32) et le Tableau (IV.15) montrent les résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acier avec et sans l'inhibiteur A ( $8.10^{-5}$  mol/l), avec revêtement de Ni-P dans 1 M HCl. La courbe de polarisation de l'échantillon revêtu de Ni-P est significativement décalée vers des valeurs plus positives, ce qui signifie de meilleures propriétés contre la corrosion de l'échantillon revêtu de Ni-P par rapport à l'acier X52 avec et sans inhibiteur (A).

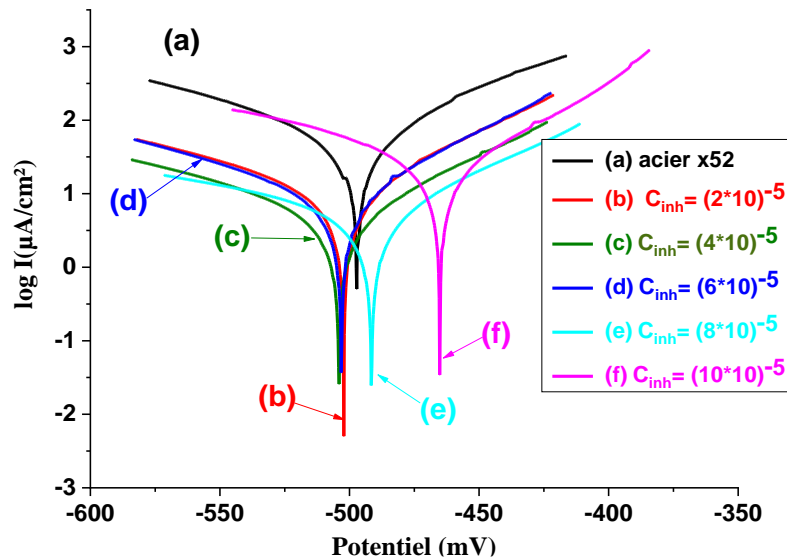
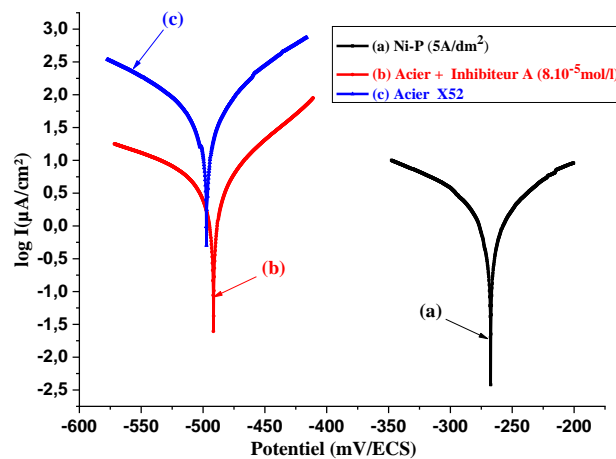


Fig. IV. 31. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans 1M HCl avec différentes concentrations d'inhibiteur A

Tableau IV. 15 Paramètres électrochimiques de polarisation de l'acier au carbone, Ni-P ( $5A.dm^{-2}$ ) et inhibiteur A ( $8.10^{-5}$  mol/l) dans 1 M HCl.

Échantillon	E (i=0) (mV)	R <sub>p</sub> Ω. cm <sup>2</sup>	I <sub>corr</sub> (μA.cm-2)	T <sub>corr</sub> (μm.y <sup>-1</sup> )	E (%)
Substrat (acier)	-497.0	264.67	50.8594	594,8	00
Acier + Inhibiteur A ( $8.10^{-5}$ mol/l)	-504.0	$2,99.10^3$	4,0053	46,84	92,12
Acier + Ni-P ( $5A.dm^{-2}$ )	-267.4	$9,71.10^3$	2,0636	24,13	95,94

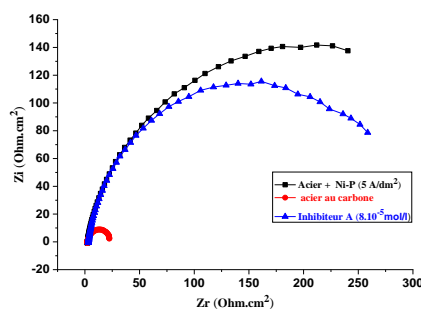


**Fig. IV. 32.** Courbes de polarisation de l'acier au carbone, de revêtement Ni-P ( $5A.dm^{-2}$ ) et de l'inhibiteur (A) ( $8.10^{-5}$  mol/l).

#### IV.6.2. Comparaison par la technique de microscopie d'impédance électrochimique

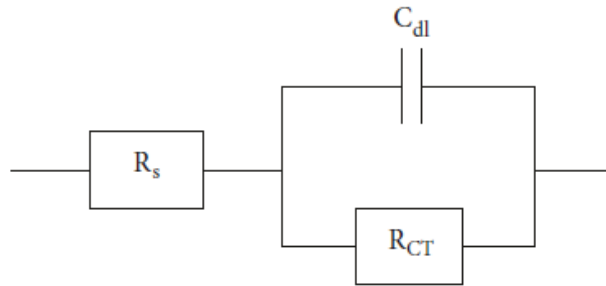
La Figure (IV.32) montre les graphiques de Nyquist de l'acier au carbone dans des solutions de 1 M HCl avec et sans chacune de  $8.10^{-5}$  mol/l du l'inhibiteur (A) et de revêtement Ni-P ( $5A.dm^{-2}$ ) respectivement à température ambiante et le Tableau (IV.15) présente les paramètres d'impédance. Il est évident qu'il n'y a que les graphiques de Nyquist ce sont des demi-cercles dans chaque diagramme, ce qui indique que l'inhibiteur (A) et le revêtement Ni-P sont le contrôle uniquement par le processus de transfert de charge, ainsi que l'homogénéité de la surface de l'électrode de sorte que l'adsorption des inhibiteurs est formée par des couches compactes [13]. L'augmentation de  $R_p$  signifie l'amélioration de la résistance à la corrosion.

Le revêtement Ni-P montre la valeur  $R_p$  maximale par rapport à l'acier au carbone (sans et avec inhibiteur (A)  $8.10^{-5}$  mol/l) en raison de l'interaction du phosphore avec le milieu acide pour former les anions hypophosphites ( $H_2PO^{-2}$ ), Ces derniers agissent pour former une barrière entre les alliages et la solution.



**Fig. IV.33.** Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans 1M HCl contenant:  $8.10^{-5}$  mol/l de l'inhibiteur A, revêtement Ni-P.

Comme illustré sur la figure (IV.34), un circuit équivalent est présenté pour analyser et comparer les résultats. Les éléments représentés dans le circuit est une résistance  $R_{tc}$ , en parallèle avec  $C_{dc}$ , qui correspond à une seule boucle capacitive.  $R_s$  (résistance de la solution),  $R_p$  (résistance de transfert de charge des réactions d'électrode) et  $C$  (capacité à double couche entre l'électrolyte et le revêtement).



**Fig. IV.34.** Circuit équivalent pour EIS

### Conclusion

- Les différents résultats de caractérisation des revêtements Ni-P obtenus par électrodéposition ont montré que le comportement des dépôts élaborés est étroitement lié aux conditions opératoires, particulièrement à la densité de courant.
- Le dépôt Ni-P élaboré à une densité de courant  $5A.dm^{-2}$  possède une bonne tenue à la corrosion dans le milieu agressif 1M HCl et une dureté élevée.
- L'étude de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs de corrosion montre l'importance de l'addition de ces inhibiteurs qui jouent un rôle important dans la protection de l'alliage contre la corrosion en milieu acide.
- La valeur optimale de la concentration des inhibiteurs était  $6.10^{-5}$  (mol/l).

- [1] E. Guettaf, Temam, H. Ben. Temam, S. Benramache, *Chine Physics B* Vol.**24**, (2015), 108202.
- [2] A. R. Katrtzky, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Ed. Academic Press, New York, (1982) 63-113
- [3] T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, Hosun Moon, Yong Deak Kim, *Materials Characterization*, Vol. **58**, (2007) 800–804.
- [4] K. Dhanapal, V. Narayanan, A. Stephen, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **166**, (2015), 153-159.
- [5] A.M. Pillai, A. Rajendra, A.K. Sharma, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. **9**, No. 6, (2012), 785–797.
- [6] P. M. Vereecken, I. Shao and P. C. Searson, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. **147**, No.7, (2000), 2572-2575.
- [7] H. Ben. Temam, A. Chala, S. Rahmane, *Surface & Coatings Technology*, Vol. **205**, (2011) S161–S164.
- [8] E.M. Fayyad, A.M. Abdullah, M.K. Hassan, A.M. Mohamed, G. Jarjoura, Z. Farhat, *Emergent Materials*, Vol.1, (2018) 3-24.
- [9] M. Czagany, P. Baumli, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, Vol.53, (2017) 327- 332.
- [10] E.M. Fayyad, A.M. Abdullah, M.K. Hassan, A.M. Mohamed, G. Jarjoura, Z. Farhat, *Coatings*, Vol. **8**, No.37 (2018) 1- 13.
- [11] R. B. Diegle, N.R. Sorensen, C.R. Clayton, M.A. Helfand, Y.C. Yu, *Journal. Electrochemical. Society*. Vol. **135**, (1988), 1085 – 1092.
- [12] K. O. Orubite, N. C. Oforka, *Mater Letters*. Vol. **58** (2004) 1768 - 1772.
- [13] A. D. Mercier, «Proceedings of the 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors» *Ann.Univ. Ferrara (Italie)* (1980).
- [14] I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač, *Corrosion Science*. Vol.50 (2008) 1498 - 1504.
- [15] F. S. de Souza, A. Spinelli, *Corrosion Science*. Vol. **51** (2009) 642- 649.
- [16] O. K. Abiola, J.O.E. Otaigbe, *Corrosion Science*. Vol. **51** (2009) 2790 - 2793.
- [17] A. Ostovari, S.M. Hoseinieh, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, *Corrosion Science*. Vol. **51** (2009) 1935- 1949.
- [18] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Touzani, B. Hammouti, A. El



- As-syry, *Journal of Environmental Chemical Engineering* , vol. **3** No. 3, (2015), 2031–2041.
- [19] R. Saratha, S. V. Priya, P. Thilagavathy, *E-Journal of Chemistry*, Vol. **6**, No. **3** (2009) 785- 795.
- [20] M. Lebrini, F. Robert, C. Roos, *International Journal of Electrochemical Science*. Vol. **5**, (2010) 1698- 1712.
- [21] H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, M. Assouag, B. Hammouti, H. Oudda, S. Boukhris, S. S. Al Deyab , I. Warad. *Der Pharmacia Lettre*. Vol. **5**, No. 2 (2013) 43-53
- [22] M. S. Moses, A. U. Saviour, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. **3** No 3, (2015) 1812–1826.
- [23] Y. Weitao, J.M. Wilfried, *Journal of the American Chemical Society*, vol.**108** No. 19, (1986) 5708 – 5711.
- [24] K. R. Ansari, M. A. Quraishi, P. Eno, E. Ebenso, *International Journal of electrochemical science*. Vol. **8** (2013) 12860- 12873.
- [25] O. K. Abiola . *Corrosion Science*, Vol. **48** (2006) 3078–3090.
- [26] Q. Qing, L. Lei, B. Wei, J. Shuan, D. Zhongtao, *Corrosion Science*. vol. **51**, N. 10, (2009) 2423–2428.
- [27] M. T. Salah, , *interface Journal of Molecular Liquids*, vol. **207**, (2015) 185–194.
- [28] H. Messaoudi , «Nouvelle voie d’inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine :corrélation entre la simulation par la DFT et l’étude expérimentale » , thèse de magister , université du 20 août 1955 – Skikda, (2014).
- [29] O. K. Abiola, J. O. E. Otaigbe, *International Journal of electrochemical Science*, Vol. **3** (2008) 191-198.
- [30] N. Patni, SH. Agarwal, P.Shah. *Chinese Journal of engineering*, Vol.**2013** (2013)1-10.
- [31] **Ahmed A. Nazeer**, Nageh K.Allam, A.S. Fouda, E.A.Ashour. *Materials Chemistry and Physics*. Vol. **136**, (2012) 1-9.
- [32] K.Barouni, M.Mihit,L.Bazzi, R.Salghi, S.S. AlDeyab,B.Hammouti,A.Albourine, *The open corrosion Journal*, Vol. **3**, (2010) 58-63.
- [33] B. Wang, M. Du, J. Zhang, C. J. Gao, *Corrosion Science*. Vol. **53**, (2011), 353- 361.
- [34] R. B. Diegle, N. R. Sorensen, C. R. Clayton, M. A. Helfand, Y. C. Yu, *Journal of The Electrochemical Society*. Vol.**135**, No.5, (1988) 1085- 1092

# **Conclusion Générale**

### **Conclusion générale**

L'objectif principal de ces travaux de thèse était de mieux comprendre d'une part l'influence de la densité de courant, d'autre part, l'étude de l'efficacité inhibitrice des composés cycliques soufrés sur les propriétés des alliages Ni-P électrodéposés en régime continu sur des substrats d'acier préalablement traités.

La procédure expérimentale a été optimisée de manière à assurer la reproductibilité des résultats et de minimiser la contamination des dépôts. Différentes techniques de caractérisation telles que : la qualité d'adhérence, la microscopie électronique à balayage (MEB) suivie d'une microanalyse (EDS), la diffraction des rayons X (DRX), la microdureté et la tenue à la corrosion par deux techniques (la méthode de la masse perdue et la polarisation potentiodynamique) suivie de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été mises en œuvre pour mieux caractériser les dépôts Ni-P ainsi élaborés.

Les tests sur la qualité des dépôts (choc thermique) effectués pour tous les dépôts électrodéposés nous amène à conclure que les revêtements élaborés ont une très bonne adhérence.

L'observation systématique de la surface des dépôts par MEB a mis en évidence que la morphologie évolue différemment selon la densité de courant appliquée, les grains sont de nature sphérique pour tous les échantillons et composés de nodules de structures de type «chou-fleur» typique des matériaux amorphes.

L'analyse par diffraction de rayons X des dépôts élaborés montre une structure amorphe avec un large pic autour de  $44,360$  indiquant le plan (111) du nickel, et des plans de (013) et (730) de la phase  $\text{Ni}_3\text{P}$ , un décalage du pic (111) peut être lié à la distorsion du réseau cristallin suite à la diffusion des atomes du phosphore dans le réseau du nickel. En plus, la taille des grains des alliages électrodéposés Ni-P déterminée en utilisant l'équation de Scherrer est comprise entre  $14,40$  et  $52,71$  nm.

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

L'amélioration de la dureté et la tenue à la corrosion dans HCl 1M est obtenue à la densité de courant optimale de  $5 \text{ A/dm}^2$ , ceci est dû essentiellement à la faible taille de grains et l'hétérogénéité du revêtement.

L'étude de l'efficacité inhibitrice des composés cycliques soufrés ainsi que l'effet de leurs concentrations et mode d'action, montre que ces composés inhibent de manière remarquable le processus de corrosion

En effet, le suivi des courbes de polarisation a révélé que l'ajout de ces composés cycliques. La spectroscopie d'impédance électrochimique montre l'existence d'une seule boucle capacitive attribuée au transfert de charge et que la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs ainsi que, la capacité de double couche décroît avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs jusqu'à la concentration optimale. Ceux-ci s'expliquent par la croissance de l'efficacité inhibitrice des composés cycliques soufrés qui sont adsorbés à la surface de l'alliage Ni-P et qu'ils obéissent à l'isotherme de Langmuir avec un mécanisme d'adsorption chimique (chimisorption). Cette forte adsorption des composés cycliques soufrés améliore la protection de l'alliage contre la corrosion dans HCl 1M. La comparaison de l'efficacité inhibitrice des deux composés cycliques soufrés, il semble que l'inhibiteur (A) 4,5-diméthyl-1,2-dithiol-3-thione est plus efficace que l'inhibiteur (B) 3-méthylthio -5p. méthoxyphényl-1,2 dithiolylium.

# **PERSPECTIVES**

Les perspectives que l'on peut envisager pour des travaux futurs sont :

- 1 - Utiliser d'autres méthodes de dépôt comme l'électrodéposition avec un courant pulsé.
- 2 - Etude de l'effet de traitement thermique sur les propriétés des dépôts.
- 3 – Etude de l'effet des additifs organiques sur les propriétés des dépôts.
- 4- Etude de l'influence du temps d'immersion sur le pouvoir protecteur des inhibiteurs A et B
- 5- Etude de l'effet de la température en absence et en présence des inhibiteurs.

## *Résumé*

Dans ce travail, nous nous sommes étudiés deux principaux objectifs. Le premier est l'étude de l'influence de la densité de courant sur les différentes caractéristiques des revêtements Ni-P. Les dépôts sont obtenus par la technique d'électrodéposition sur un substrat d'acier.

La procédure expérimentale a été optimisée de manière à assurer la reproductibilité des résultats et de minimiser la contamination des dépôts. Différentes techniques de caractérisation telles que : la qualité d'adhérence, la microscopie électronique à balayage (MEB) suivie d'une microanalyse (EDS), la diffraction des rayons X (DRX), la microdureté et la tenue à la corrosion par deux techniques (la méthode de la masse perdue et la polarisation potentiodynamique) suivie de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été mises en œuvre pour mieux caractériser les dépôts Ni-P ainsi élaborés. Le deuxième objectif était d'étudier l'efficacité inhibitrice de deux composés organiques sur les revêtements nickel-phosphore dans une solution de 1 M d'acide chlorhydrique, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales, telles que la masse perdue, les courbes de polarisation (méthode de Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour apprécier le mécanisme d'adsorption et le comportement des différents composés sur la surface métallique, nous avons calculé le coefficient de corrélation  $R^2$  en utilisant divers modèles d'isotherme d'adsorption. Les résultats démontrent que Les dépôts obtenus sont adhérents, lisses, amorphes et uniformes et les revêtements déposés à une densité de courant de  $5 \text{ A.dm}^{-2}$  présentent, la microdureté supérieure et le meilleur revêtement de protection contre la corrosion. D'autre part l'étude de l'efficacité inhibitrice des composés soufrés contre la corrosion de revêtement Ni-P revêtu à  $5 \text{ A.dm}^{-2}$  montre que les deux composés soufrés sont de bons inhibiteurs et sont en bon accord, une efficacité optimale avec la concentration  $6.10^{-5} \text{ mol/l}$  qui est de l'ordre de **98.12 %** et **97,83 %** successivement pour l'inhibiteur (A) et (B), l'adsorption des molécules des inhibiteurs correspond à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, ces molécules inhibitrices ont suivi l'adsorption chimique (chimisorption) à la surface de l'alliage Ni-P.

**Mots Clés:** Ni-P; électrodéposition; inhibiteurs de corrosion; Méthode électrochimique; la densité de courant ; composés soufrés.

## *Abstract*

In this work, we have studied two main objectives. The first is the study of the influence of current density on the different characteristics of Ni-P coatings. The deposits are obtained by the technique of electroplating on a steel substrate. The experimental procedure has been optimized to ensure reproducibility of results and to minimize contamination of deposits. Different characterization techniques such as: adhesion quality, scanning electron microscopy (SEM) followed by microanalysis (EDS), X-ray diffraction (XRD), microhardness and corrosion resistance by two techniques (the lost mass method and potentiodynamic polarization) followed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were implemented to better characterize the Ni-P deposits thus produced. The second objective was to study the inhibitory efficiency of two organic compounds on nickel-phosphorus coatings in a 1 M hydrochloric acid solution; we used several experimental methods, such as lost mass, polarization curves (Tafel method) and electrochemical impedance spectroscopy. To appreciate the adsorption mechanism and the behavior of different compounds on the metal surface, we calculated the correlation coefficient  $R^2$  using various adsorption isotherm models. The results demonstrate that the deposits obtained are adherent, smooth, amorphous  $5 \text{ A.dm}^{-2}$  exhibits the superior and uniform and the coatings deposited at a current density of microhardness and the best corrosion protection coating. On the other hand, the study of the inhibitory efficiency of sulfur compounds against corrosion of Ni-P coating coated at  $5 \text{ A.dm}^{-2}$  shows that the two sulfur compounds are good inhibitors and are in good agreement, an optimal efficiency. With the concentration  $6.10^{-5} \text{ mol / l}$  which is of the order of 98.12% and 97.83% successively for the inhibitor (A) and (B), the adsorption of the molecules of the inhibitors corresponds to the isotherm of Langmuir adsorption, these inhibitory molecules followed chemical adsorption (chemisorption) to the surface of the Ni-P alloy.

**Keywords:** Ni-P; Electrodeposition; Corrosion inhibitors; Electrochemical methods; Current densities; Sulfur Compounds

## ملخص

في هذا العمل ، درسنا هدفين رئيسيين. الأول هو دراسة تأثير كثافة التيار على الخصائص المختلفة لطلاءات Ni-P. يتم الحصول على الرواسب بتقنية الطلاء الكهربائي على ركيزة فولاذية. تم تحسين الإجراء التجريبي لضمان استنساخ النتائج وتقليل تلوث الرواسب. تقنيات توصيف مختلفة مثل: جودة الالتصاق ، المسح المجهر الإلكتروني (MEB) متبوعًا بالتحليل الدقيق (EDS) ، حيود الأشعة السينية (XRD) ، الصلابة الدقيقة ومقاومة التآكل بتقنيتين (طريقة الكتلة المفقودة والاستقطاب الديناميكي الفعال) متبوعًا بالمقاومة الكهروكيميائية تم تنفيذ التحليل الطيفي (EIS) لتوصيف راسب Ni-P الناتجة على نحو أفضل. الهدف الثاني هو دراسة الكفاءة التثبيطية لمركبين عضويين على طلاء النيكل والفسفور في محلول حمض الهيدروكلوريك M 1 ، استخدمنا عدة طرق تجريبية ، مثل الكتلة المفقودة ، ومنحنيات الاستقطاب (طريقة تافل) والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية. لتقدير آلية الامتزاز وسلوك المركبات المختلفة على سطح المعدن ، قمنا بحساب معامل الارتباط  $R^2$  باستخدام نماذج متساوية الامتزاز المختلفة. توضح النتائج أن الرواسب التي تم الحصول عليها تكون ملتصقة ، ناعمة ، غير متبلورة وموحدة وأن الطلاءات المترسبة عند كثافة التيار  $5 \text{ A.dm}^{-2}$  تُظهر صلابة دقيقة فائقة وأفضل طلاء للحماية من التآكل. من ناحية أخرى ، أظهرت دراسة الكفاءة التثبيطية لمركبات الكبريت ضد تآكل طلاء Ni-P المطلي عند  $5 \text{ A.dm}^{-2}$  أن مركبي الكبريت هما مثبطان جيدان ويتفقا جيدًا ، وكفاءة مثالية. بتركيز  $6.10^{-5}$  مول / لتر وهو من 98.12% و 97.83% على التوالي للمثبط (أ) و (ب) ، امتزاز جزيئات المثبطات يتوافق مع متساوي الحرارة لامتناص لانجموير ، هذه المثبطات اتبعت الجزيئات الامتزاز الكيميائي (الامتزاز الكيميائي) على سطح سبيكة Ni-P.

الكلمات الرئيسية : Ni-P ؛ ترسيب كهربائي ؛ مثبطات التآكل؛ طريقة الكهروكيميائية ؛ الكثافات الحالية ؛ مركبات الكبريت.