



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

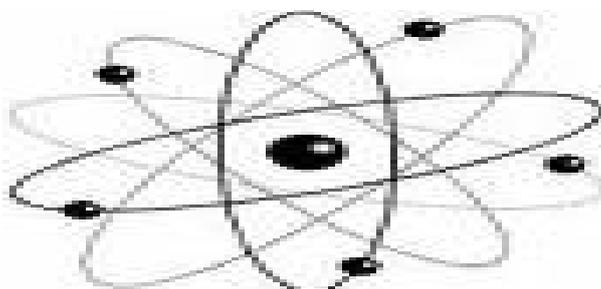


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master
Intitulé :

*Effet du pH sur la résistance à la
corrosion des couches de nickel
electrodéposés*

Présenté par : *missaoui mouzdalifa*

Devant le jury:

A. CHALLA

Professeur

Université Med khieder de Biskra

Président

Ch. Saied

M .C. « B »

Université Med khieder de Biskra

Rapporteur

A. WAHAB

M .C. « A »

Université Med khieder de Biskra

Examineur

Année Universitaire

2013-2014

REMERCIEMENTS

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

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

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement Monsieur *BEN TRAHÉ HAMZA, OUHBEB NOR-DINE, SAIDA SEGHIROU, MARMI* l'ingénieur *MACHGOUG AMINA* et ainsi à tous ceux qui nous ont aidé, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

Je remercie Monsieur *A.CHALLA* pour l'attention qu'il a manifesté à ce travail et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je souhaite également remercier Monsieur *A.WAHABE* d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce modeste travail.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades *MAKAOIU AMER, ALAGE NESAIBA, SABTI SABRINA, DAHMAN KHALIDA, MILOUDI WAFA...* pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers leurs conseils et leur soutien, et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du Filière de *PHYSIQUE* qui ont attribué à ma formation.

Enfin je tiens à exprimer mes reconnaissances à tous mes amis et collègues, pour le soutien moral et matériel

Tableau DE MATIERE

Dédicace.....	I
Remerciement.....	II
Tableaux de matière.....	III
Liste de figure	VII
Liste de tableau	VIII
Introduction générale.....	1

Chapitre I : généralités et moyens de protection contre la corrosion

I.2. Définition	3
I.1.Introduction.....	3
I.3. Nature électrochimique de la corrosion.....	4
I.3.1. Potentiel d'électrode dans les cellules électrochimiques	5
I.3.1.1.Potentiel d'une électrode (potentiel d'équilibre)	5
I.3.1.2. Potentiel de corrosion	8
I.3.2. Polarisation et surtension	8
I.4.Vitesse des réactions de corrosion.....	9
I.4.1. Le transfert de charge.....	10
I.4.1.1. Résistance de polarisation.....	11
I.4.1.2. Droites de Tafel.....	11
I.4.2. Le transport de masse	15
I.5. Passivité des métaux.....	15
I.6.Essais de corrosion	17
I.6.1. Méthode potentiodynamique.....	17
I.6.2. Méthode de la masse perdue	18
I.6.2.1.Théorie de la masse perdue	18
I.7. Protection contre la corrosion.....	18
I.7.1. Mesures préventives.....	19
I.7.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	19
I.7.1.2. Protection par une forme adaptée des pièces.....	19
I.7.1.2.1. Corrosion en zone humide.....	19
I.7.1.2.2. Corrosion galvanique.....	20

I.7.1.2.3. Corrosion –érosion et corrosion – cavitation.....	21
I.7.1.2.4. Corrosion sous contrainte.....	21
I.7.2. Moyens de protection.....	21
I.7.2.1. Protection par revêtements (passive).....	21
I.7.2.1.1 Revêtements métalliques.....	22
I.7.2.1.2. Revêtements non métalliques.....	26
I.7.2.2. Protection électrochimique.....	26
I.7.2.2.1. La protection cathodique.....	26
I.7.2.2.2. La protection anodique.....	27
I.7.2.3. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	28
I.7.2.3.1. Classement des inhibiteurs.....	28
I.7.2.3.2. Utilisation industrielle courante.....	29
 <i>Chapitre II : généralités sur les dépôts électrolytes et préparation du surface</i>	
II.1 Introduction	30
II.2. Cinétique d'électrodéposition.....	30
II.3. Relation de Nernst.....	31
II.4. Méthode coulométrique.....	32
II.4.1. Loi de faraday	32
II.5. facteurs d'un dépôt électrolytique	32
II.5.1. Température	32
II.5.2. Agitation de l'électrolyse	33
II.5.3. pH du bain	33
II.5.4. La densité de courant.....	33
II.5.5. Conductibilité de l'électrolyte.....	33
II.5.6. Nature de l'électrolyte	33
II.5.7. Concentration de l'électrolyte.....	34
II.5.8. Métal de base	34
II.6. Mécanismes réactionnels de formation des dépôts métalliques.....	34
II.6.1. Le transport de masse.....	35
II.6.1.1. Migration ionique.....	35
II.6.1.2. Convection.....	35
II.6.1.3. Diffusion.....	35
II.6.2. Transfert de charges et intégration au réseau cristallin.....	36
II.6.2.1. Anciennes théories.....	36

II.6.2.2. Théories actuelles.....	36
II.7. Propriétés et structure des dépôts.....	36
II.8. Électrodéposition de nickel pur.....	36
II.8.1. Caractéristiques physico-chimiques du nickel	36
II.8.1.1 Propriétés physique	37
II.8.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques.....	38
II.8.2. Nickelage électrochimique	39
II.8.2.1. Principes généraux	39
II.8.2.2.Les différents bain de nickelage.....	41
II.8.2.2.1.Bain au sulfate (Watt)	41
II.8.2.2.2.Bain au chlorure.....	42
II.8.2.2.3.Bain au sulfamate	43
II.8.2.2.4.Nickelage au tonneau.....	44
II.8.2.2.5.Nickelage noir	45
II.8.2.2.5. Nickelage dur.....	46
II.8.2.2.6.Produits d'addition	46
II.9. préparation de surface	47
II.9.1.Nettoyage et mise à vif de la surface.....	47
II.9.1.1.Décapage.....	47
II.9.1.1.2.Décapage chimique.....	48
1.1.1. Décapage mécanique.....	48
II.9.1.1.3.Décapage électrolytique.....	49
II.9.1.1.4.Décapage thermochimique.....	50
II.9.1.1.5.Décapage ionique.....	50
II.9.1.2.Dégraissage.....	50
II.9.1.2.1. Choix du dégraissage.....	50
II.9.1.2.1.2.Dégraissage électrolytique.....	51
II.9.1.2.1.1.Dégraissage chimique.....	51
II.9.1.2.1.3.Dégraissage aux ultrasons.....	52
II.9.1.2.1.4.Dégraissage mécanique.....	52
II.9.2.Amélioration de l'aspect de la surface traitée.....	53
II.9.2.1.Polissage.....	53
II.9.2.1.1.Polissage mécanique.....	53

II.9.2.1.2.Polissage chimique ou électrolytique.....	53
II.9.3.Dégazage.....	54
II.9.4.Rinçages.....	54
II.9.4.1. Rinçage statique.....	55
II.9.4.2. Rinçage simple courant.....	55
II.9.4.3.Rinçage multiple en série (cascade).....	55
II.9.4.4.Rinçage par aspersion.....	55

Chapitre III : élaboration, caractérisation et résultats

III.1 Introduction.....	56
III.1. Elaboration des dépôts.....	56
III.1.1.Les produits chimiques.....	56
III.1.2.Matériels utilisés.....	56
III.1.3.Matériaux.....	57
III.1.3.1. Substrat utilisé.....	57
III.1.3.2 Plaques de Nickel.....	57
III.1.3.3 Particules solides utilisés.....	57
III.1.4.Procédure expérimentale.....	58
III.1.5.Préparation des électrodes.....	58
III.1.5.1. Polissage mécanique.....	58
III.1.5.2. Dégraissage électrolytique.....	59
III.1.5.3. Décapage chimique.....	60
III.1.5.4. Rinçage.....	60
III.1.6.Bain électrolytique.....	60
III.1.7.Choix du bain.....	60
III.1.8.Bain de nickel pur.....	62
III.1.9.Co-déposition de Ni-TiO ₂	62
III.2.caractérisation des dépôts.....	62
III.2.1Tests de polarisation (méthode potentiostatique).....	62
III.2.2.1.Description de fonctionnement de l'appareillage utilisé.....	62
III.3.Résultats et discussion.....	64
Conclusion générale.....	72
Références.....	74

LISTE DE FIGURE

Figure I.1 : Corrosion de fer en milieux aqueux	4
Figure I. 2 : représente les niveaux de potentiel électrique dans une pile.....	6
Figure. I.4 : Les différents types d'étape d'une réaction électrochimique.....	9
Figure. I.5 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).....	12
Figure. I.6: Courbe $\log I = f(E)$ et droites de Tafel.....	13
Figure. I.7 : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).....	14
Figure. I.8 : Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable.....	16
Figure. I.9 : Corrosion galvanique.....	20
Figure. I.10.1 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer).....	22
Figure. I.10.2 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer).....	23
Figure I.11: Installation pour la fabrication de revêtement par pulvérisation cathodique en courant continu	25
Figure I.12 : Protection cathodique de l'acier (fer) par anode sacrificielle (Zn, Mg, etc.) et courant imposé.....	27
Figure (II.1) : Schéma de montage d'une cellule électrolyse.....	30
Figure. (II.2) : Courbe de polarisation.....	31
Figure. (II.3) : Potentiel standard de réaction d'électrode par rapporta l'électrode normale à hydrogèn	38
Figure (II.4) : Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 C ⁰ e.....	39
Figure (II.5) : Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel).....	40
Figure. (III.1) : Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.....	59
Figure. (III.2) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.....	59
Figure. (III.3) : Schéma de montage de décapage chimique.....	60
Figure.(III.4): Cellule électrochimique de polarisation.....	63
Figure(III.5): Evolution des densités de courant en fonction du potentiel à l'échelle linéaire.....	63.
Figure (III.6) : Méthode de détermination du courant et du potentiel de corrosion à l'échelle logarithmique.	
Figure (III.7): Montage expérimental relatif à l'étude du comportement à la corrosion par la méthode potentiostatique.....	64

Figure (III.8) : courbe de polarisation (courant / tension) en milieu NaCl 3.5% :(a) : pour ph=4, (b) : pour ph=6, (c) : pour ph=8 et (d) : pour ph=4, 6, 8.....	65
Figure (III. 9) : représentation de Tafel de la courbe de polarisation en milieu NaCl 3.5% : (a) : pour ph=4, (b) : pour ph=6, (c) : pour ph=8 et (d) : pour ph=4, 6, 8.....	67
Figure (III. 10) : Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de PH.....	68
Figure (III.11) : Variation de la résistance de polarisation en fonction du pH.....	69

LISTE DE TABLEAU

Tableau I.1 : Types de revêtements.....	21
Tableau(II.1): Les différentes propriétés de nickel	37
Tableau(II.2): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfate.....	42
Tableau(II.3): Les compositions chimiques de bains de nickelage au chlorure.....	43
Tableau(II.4): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfamate.....	44
Tableau(II.5): Les compositions chimiques de bains de nickelage au tonneau	45
Tableau(II.6): Les compositions chimiques de bains de nickelage noir.....	46
Tableau(III.1) : la composition chimique de substrat utilisé.....	57
Tableau(III.2) : les différentes propriété de Tio ₂	58
Tableau(III.3) : composition de bain nickelage pur.....	61
Tableau (III.4) : Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation.....	68

Introduction général

Introduction générale

Les aciers trouvent une large application dans de nombreux secteurs industriels grâce à leurs propriétés variées. Pour protéger la surface de l'acier, plusieurs méthodes protectrices existent, les plus importants sont l'utilisation des dépôts métalliques comme Ni, Zn et Cu

[1]. Il se trouve que pour de tels dépôts, le procédé électrolytique présente plusieurs avantages : contrôle précis de l'épaisseur, contrôle de la vitesse de dépôt, dépôt réalisable à la température ambiante et dispositif disponible et simple [2].

La codéposition, par voie électrochimique, de particules fines dans une matrice métallique a fait l'objet de recherches intenses durant ces dernières années [3]. La présence de ces particules comme les oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), les carbures (SiC , TiC) et les nitrures (Si_3N_4) [4] modifient la structure et la composition du revêtement en lui conférant, à la carte, de nouvelles propriétés et fonctionnalités. La matrice métallique peut ainsi voir sa dureté, sa résistance à la corrosion et encore bien d'autres propriétés augmentées par le choix adéquat des particules incluses [3]. Les composites électrodéposés sont utilisés dans des domaines très variés de la haute technologie industrielle aux composants électroniques à l'industrie traditionnelle comme la mécanique générale, les textiles et l'alimentation et encore l'industrie pétrolière.

Les dépôts électrolytiques de nickel, réalisés par électrolyse de solutions aqueuses de différents types de sels suivant l'application envisagée et les caractéristiques des dépôts que l'on cherche à produire, représentent une activité industrielle importante : la consommation de nickel électrolytique est largement supérieure à la consommation des autres métaux classiquement utilisés industriellement pour les autres types de revêtements électrolytiques tels que le cuivre, le chrome, le zinc...etc.

Le dépôt de nickel combiné avec un dépôt de chrome est le revêtement de surface le plus courant pour conserver un aspect décoratif aux pièces revêtues. Depuis le développement des bains de nickelage brillant, le nickel est également très utilisé directement sans opération mécanique de polissage en sous-couche associé avec le chrome pour des applications variées : ameublement, plomberie, décoration, automobile, articles de sport ...etc [5].

Le besoin d'améliorer les revêtements du Nickel pur pour une meilleure résistance à la corrosion, a permis le développement des dépôts électrolytiques composites, par

l'incorporation de particules solides, dans la structure du nickel, tel que Le matériau a base de titane offre une haute solidité [6], bonne résistance à la corrosion et aussi l'oxyde de Titane (TiO_2) est un composé dur, stable chimiquement et peu chère [7].

L'objet de notre travail est la caractérisation des dépôts composites nickel- TiO_2 , sur un substrat en acier doux. Ces dépôts sont obtenus en utilisant un bain de nickelage acide dans lequel ont été introduites en suspension les particules de TiO_2 avec différentes PH. La caractérisation est faite par des tests de corrosion dans une solution de 3,5 % NaCl. Dans ce travail de recherche une technique de caractérisation a été utilisée, cette courbe de polarisation.

Notre travail comporte trois chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire a été consacré à une généralité et les moyens de protection.

Dans le deuxième chapitre on exposera premièrement des généralités sur l'électrodéposition (cinétique d'électrodéposition ; les différents lois et relations de cette technique ;...). Et à la deuxième partie de ce chapitre on parlera plus spécifiquement sur l'électrodéposition du nickel et la codéposition qui est l'objectif de notre travail

Enfin, on présentera les étapes de préparation du surface (dégraissage ; décapage ; polissage ;...), étapes nécessaires avant tout dépôt.

Dans le troisième chapitre une étude expérimentale a été menée pour la réalisation et la caractérisation des dépôts électrolytiques selon une méthode utilisée les courbes de polarisation avec interprétation des résultats obtenus.

Chapitre I

*Généralités et moyens de
protection contre la corrosion*

I.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter, en premier la définition et le principe de la corrosion électrochimique de métaux et des alliages puis quelques techniques des essais de ce phénomène. En dernier, nous avons présenté quelques moyens de protection des métaux contre la corrosion.

I.2. Définition

La corrosion désigne l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. La corrosion représente donc tout processus de dégradation des matériaux métalliques, ou de leur propriétés, par suite d'une réaction avec le milieu environnant. En effet, les métaux ou leurs alliages ne sont en général pas stables thermodynamiquement dans leur environnement (eau de mer par exemple) et tendent plus ou moins à retourner à l'état d'oxydes ou d'autres composés, métaux précieux mis à part. Il s'agit donc d'un phénomène naturel [8].

La corrosion d'un métal correspond à une oxydation de ce métal qui le transforme en ions. Les ions ainsi formés peuvent se retrouver dans solides ioniques (cas de la corrosion sèche) ou en solution (cas de la corrosion en milieu humide ou aqueux) [9]. Les propriétés physique et chimique de ces produits sont importantes, car elles influencent ensuite la vitesse de la corrosion [10].

D'une façon générale, les différents phénomènes de corrosion 'métallique humide' qui se traduisent par une grande diversité de formes d'attaque, sont tous d'origine électrochimique. Cela signifie que la corrosion est le résultat d'un ensemble de réactions électrochimiques (c'est-à-dire mettant en jeu des électrons, aussi bien que des espèces chimiques neutres -atomes et molécules -ou charges -ions-) se déroulant à l'interface d'une phase métallique et d'une phase aqueuse [11].

On définit la corrosion électrochimique lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile ; un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes sont attaquées. Il est important de noter que le produit final de corrosion se

développe en général à une certaine distance de la zone corrodée, dans la région où se rencontrent les produits élémentaires de corrosion anodiques et cathodiques [12].

I.3. Nature électrochimique de la corrosion

En milieux aqueux, la corrosion est un phénomène électrochimique qui met en présence un alliage métallique et un électrolyte, c'est-à-dire un milieu liquide capable de conduire l'électricité. Elle se traduit par le passage d'ions métalliques en solution. La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux d'un métal M de valence n qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées:[13]

- ❖ **La réaction anodique d'oxydation** : qui correspond à la dissolution du métal dans la solution ou électrolyte avec libération d'électrons :



- ❖ **La réaction cathodique de réduction** : d'un oxydant dissous dans la solution s'écrit de manière générale :



Lorsqu'un métal M (par exemple Fer) est mis en contact avec un milieu aqueux figure (I.1).

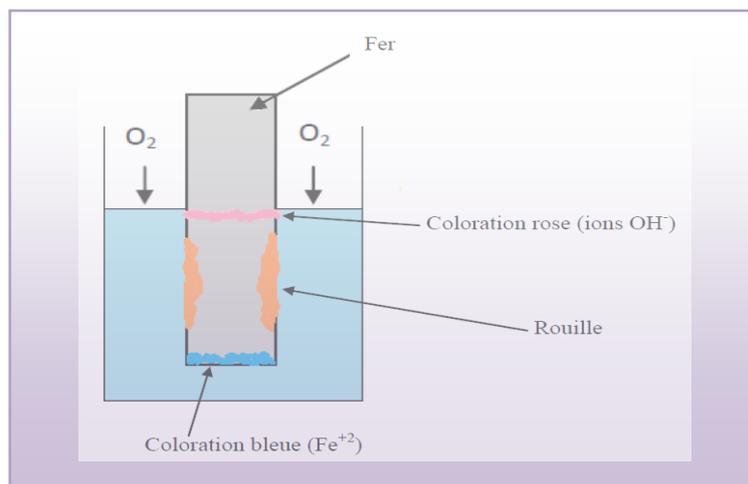


Figure (I.1) : Corrosion de fer en milieux aqueux .

Les réactions pour solution neutre ou alcalin s'écrivent : [14]



Les produits de ces deux réactions réagissent alors ensemble pour donner de l'hydroxyde ferreux, soit



L'hydroxyde ferreux précipite mais, puis qu'il est instable, il s'oxyde en hydroxyde ferrique, communément appelé rouille ; ainsi :



En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont [15] :

- Les protons solvates.
- L'oxygène dissous.

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

- Des cations métalliques oxydants : par exemple Fe^{+3}
- Des anions oxydants : par exemple NO_2^- , OCl^- .
- Des gaz oxydants : par exemple O_3 et Cl_2 .

Le passage des ions M^{+n} en solution est limité dans le temps car pour quitter le métal, ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui se trouvent déjà en solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode [12].

I.3.1. Potentiel d'électrode dans les cellules électrochimiques

I.3.1.1. Potentiel d'une électrode (potentiel d'équilibre)

Généralement un conducteur électronique comme le cuivre ou le platine, en contact avec un électrolyte est appelé électrode. En électrochimie par contre le terme électrode désigne également une réaction de transfert de charge (oxydation ou réduction) appelée réaction d'électrode, telle que l'électrode d'hydrogène ($2\text{H}^+ + 2.e^- = \text{H}_2$), ou celle de cuivre. Le potentiel d'équilibre est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il est appelé aussi potentiel réversible et il présente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre. Le potentiel d'électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car on ne mesure qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile

galvanique. La figure (I. 1) représente les niveaux de potentiel électrique dans une pile. La tension mesurée aux bornes de cette pile vaut :

$$I = \frac{\Delta E_{corr}}{R_{PI} + R_{PII} + R_{int} + R_{ext}} = \frac{E_{II} - E_I}{R_{int} + R_{ext}} \quad (I.7)$$

$u = E'_{m'} - E'_m$ avec $E'_{m'}$ potentiel électrique du métal M' et E'_m potentiel électrique du métal M

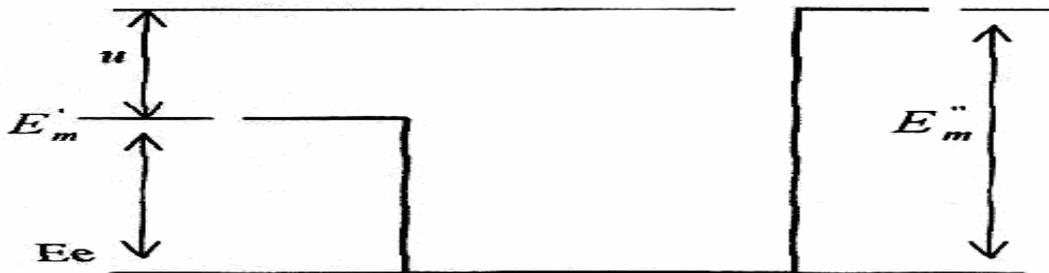


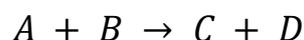
Figure (I. 2) représente les niveaux de potentiel électrique dans une pile[27]

Le potentiel électrique de l'électrolyte n'est pas accessible et il n'y a aucune information sur les différences de potentiel aux interfaces électrode-électrolyte.

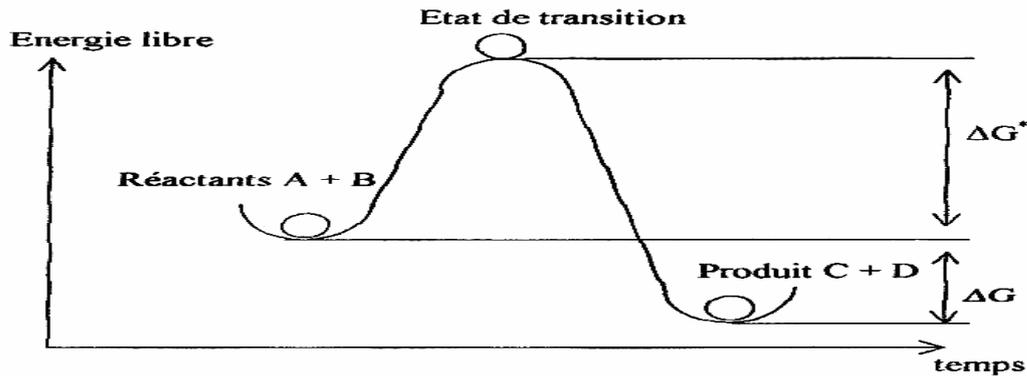
Le potentiel peut être calculé en utilisant la relation de NERNST, pour cela, on applique la thermodynamique des réactions de corrosion, laquelle est depuis plusieurs années utilisée dans l'étude de la corrosion est basée sur l'étude de la variation de l'énergie libre (AG) accompagnantes réactions de corrosion. AG est la différence entre l'énergie libre du métal et de son produit de corrosion. L'important est le signe de AG et non sa grandeur :

Si $AG < 0$: la corrosion est possible.

Si on considère la réaction entre deux réactants A et B, selon la réaction, on aura le produit C+D tel que :



Et comme profil d'énergie pour cette réaction, on aura (fig .I. 3)



Selon le graphe, les atomes doivent surmonter cette barrière avant de se corroder et pratiquement une énergie supplémentaire est exigée pour accomplir ce phénomène. La variation de l'énergie sera :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (I.8)$$

- ΔG^0 : énergie libre d'activation (standard).
- R : constante des gaz (8,3143 j/moleK⁰).
- T : température en °K (298 K⁰ condition standard).
- ΔG : différence d'énergie entre celle des réactants (A + B) et celle du produit (C + D).
- [A]. [B] : activités des parties oxydées.
- [C]. [D] : activités des parties réduites.

Le changement de l'énergie libre qui accompagne chaque réaction en terme de la différence du potentiel et de la charge transportée sera :

$$\Delta G_{\text{ox}} = nFE \quad (\text{réaction anodique}).$$

$$\Delta G_{\text{red}} = -nFE \quad (\text{réaction cathodique}).$$

- E : potentiel mesuré.
- F : constante de Faraday (18500 C/mole), (chargé transportée par une mole).
- n : nombre d'électrons qui participent dans la réaction.

Dans la condition standard, on peut écrire :

$\Delta G^* = \pm nFE^\circ$ où E° : potentiel standard d'électrode.

$\Delta G_{tot} = (\Delta G_{ox} + \Delta G_{red}) < 0 \Rightarrow$ corrosion possible.

Remplaçons dans la première équation AG et AG*

$$nFE = nFE^\circ + RT \log K \text{ avec } K = \frac{[C].[D]}{[A].[B]} \quad (I.9)$$

$$E = E^\circ + \left(\frac{RT}{nf}\right) \ln K \quad (I.10)$$

Cette équation est connue comme l'équation de NERNST, à la température de 25°C. Cette relation peut s'écrire, (remplaçons R, T, f et ln par log) :

$$E = E^\circ + \left(\frac{0,058}{n}\right) \log K \quad (I.11)$$

L'équation de Nernst s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel standard en fonction des activités et de la température. Pour la réaction d'électrode de cuivre on a :

$$E = 0,340 + 0,058 \log a_{Cu^{+2}} \quad (I.12)$$

En pratique pour simplifier le problème, on remplacera l'activité par la concentration (activité=facteur d'activité (=1) x concentrations). Cette hypothèse est valable tant que la concentration des ions Cu^{+2} est faible. Pourtant même à des concentrations plus élevées, l'erreur introduite sur le potentiel par cette simplification reste en général faible. [27]

I.3.1.2. Potentiel de corrosion

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné, il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales telles que la nature, la concentration et la température du réactif, mais aussi l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif. [27]

I.3.2. Polarisation et surtension :

Lorsque dans un système métal-milieu une seule réaction d'électrode se produit à la surface, on qualifie ce système d'électrode simple. Le potentiel au repos correspond au potentiel que prend spontanément une électrode, en l'absence d'un courant externe. Pour une électrode simple, le potentiel repos est équivalent au potentiel réversible E_{rev} .

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos, un courant électrique traverse l'interface électrode-électrolyte. La surtension η correspond à l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode.

$$\eta = E - E_{rev}$$

Une surtension positive indique qu'un courant anodique traverse l'interface ; négative elle signifie un courant cathodique. Le plus souvent, plusieurs d'électrode peuvent avoir lieu simultanément dans un système métal-milieu. Un tel système est appelé électrode mixte. [15]

I.4. Vitesse des réactions de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard [9]. Les différents types d'étape qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés dans le schéma de la figure (I.4.)

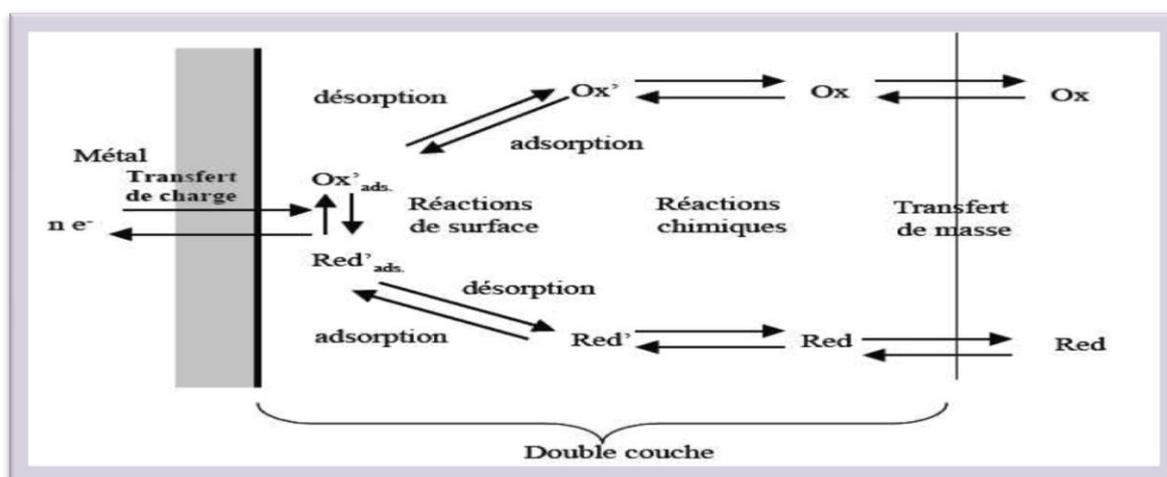


Figure. I.4 : Les différents types d'étape d'une réaction électrochimique [16].

C'est une zone préférentielle des ions et des molécules de solvant autour du métal.

L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre. Les processus d'une réaction d'oxydoréduction sont :

- Le transfert de charge.
- Le transfert de masse.
- Des réactions chimiques.
- Des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.

On s'intéresse beaucoup plus au transfert de charge et transfert de masse [17].

I.4.1. Le transfert de charge

Il se produit à la surface du métal dans l'interface électrode-électrolyte sont limitées par la vitesse du transfert de charges [17]. Dans cette situation, l'équation de Butler-Volmer exprime une relation entre le potentiel interraccial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interracciale de la forme :



L'équation de Butler-Volmer permettant de relier le courant interfacial débité par le couple redox en fonction du potentiel électrochimique, s'écrit de la manière suivante:

$$I = I_a - I_c = nFK_{\text{Red}}C_{\text{Red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFK_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \quad (\text{I.14})$$

I : Courant global de la réaction,

I_a : Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

I_c : Courant cathodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode,

α : Facteur de symétrie,

n : nombre d'électrons échangés,

F : Constante de Faraday,

K_{re} , K_{ox} : Constantes de vitesse des réactions élémentaires au niveau de la surface de l'électrode,

C_{red} : Concentration de l'espèce Red au niveau de la surface de l'électrode,

C_{ox} : Concentration de l'espèce Ox au niveau de la surface de l'électrode,

E : Potentiel,

R : Constante des gaz parfaits,

T : Température.

A l'équilibre, $E = E_{rev}$ et le courant global est nul. $|I_a| = |I_c| = |I_0|$. I_0 est appelé courant d'échange du couple redox considéré. Avec $\eta = E - E_{rev}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} , on a:

$$I = I_a - I_c = I_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right) \quad (I.15)$$

$$I_0 = n F K_{Red} C_{Red} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{rev}\right) = n F K_{Ox} C_{Ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E_{rev}\right) \quad (I.16)$$

I.4.1.1. Résistance de polarisation

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (I.15) par leurs développements limités au premier ordre. On obtient alors :

$$I = I_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \left(1 - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right] \quad (I.17)$$

$$I = I_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (I.18)$$

z : nombre d'électrons échangés,

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et, par analogie avec la loi d'Ohm, on définit la résistance de polarisation R_p par [18]:

$$R_p = \frac{RT}{I_0 n F} \quad (I.19)$$

I.4.1.2. Droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (I.18) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré sur la figure (I.5) où l'on a représenté l'évolution des densités de courant anodique I_a et cathodique I_c (appelées courbes élémentaires de polarisation) ainsi que la courbe globale de polarisation en fonction du potentiel E

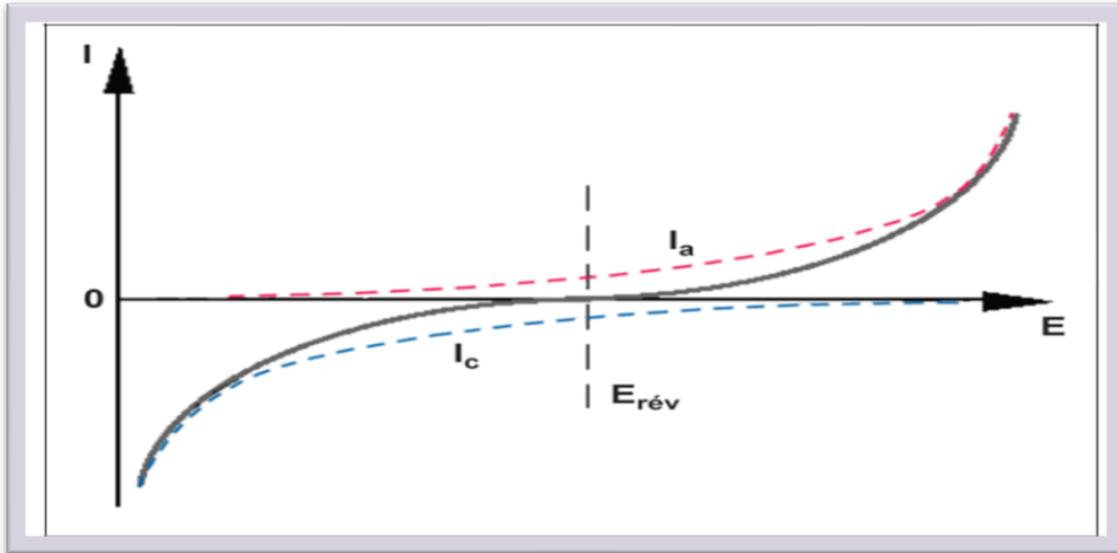


Figure. I.5 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a\right) \quad (I.20)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_c\right) \quad (I.21)$$

Dans les relations (I.23) et (I.24) on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$B_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad B_c = \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \quad (I.22)$$

On a dans ce cas :

$$\eta = B_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \eta = B_c \ln \frac{I_c}{I_0} \quad (I.23)$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log I_a = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log I_0 \quad (I.24)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log I_c = -\frac{\eta_c}{2,3\beta_c} + \log I_0 \quad (I.25)$$

Les relations (I.26) et (I.27) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (I.18). La représentation $\log I_0$ en fonction du potentiel appliqué E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de Tafel (17) et (18) qui correspond à $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure (I.6). Les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

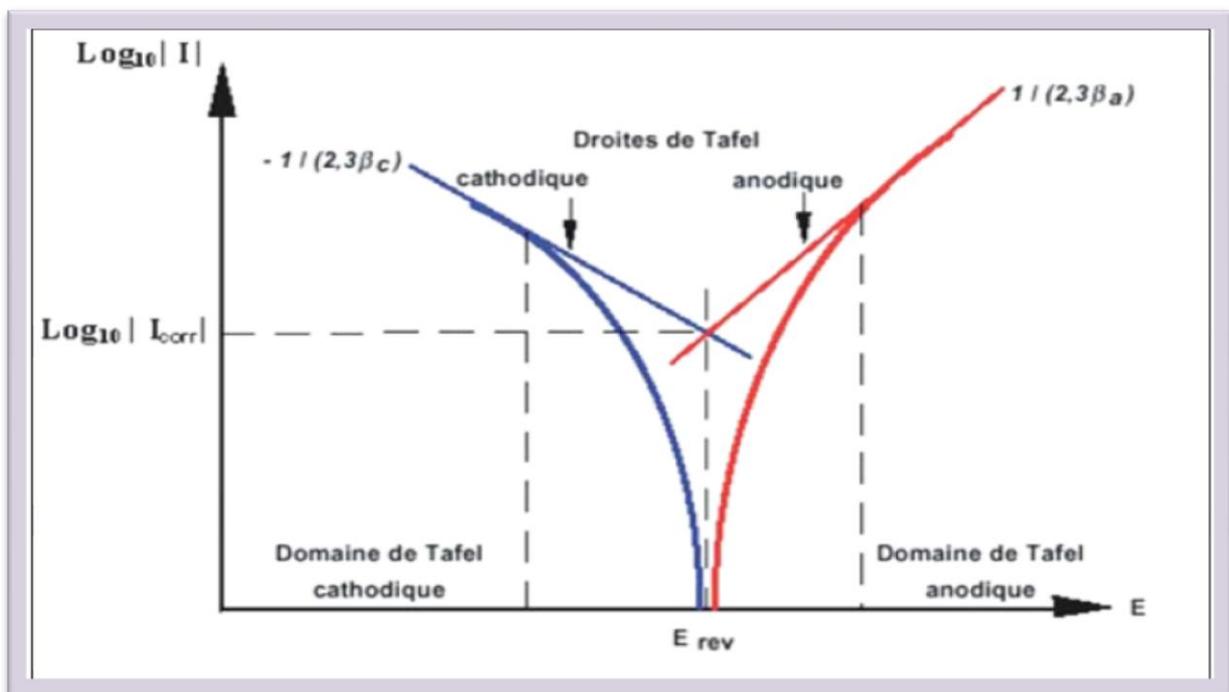
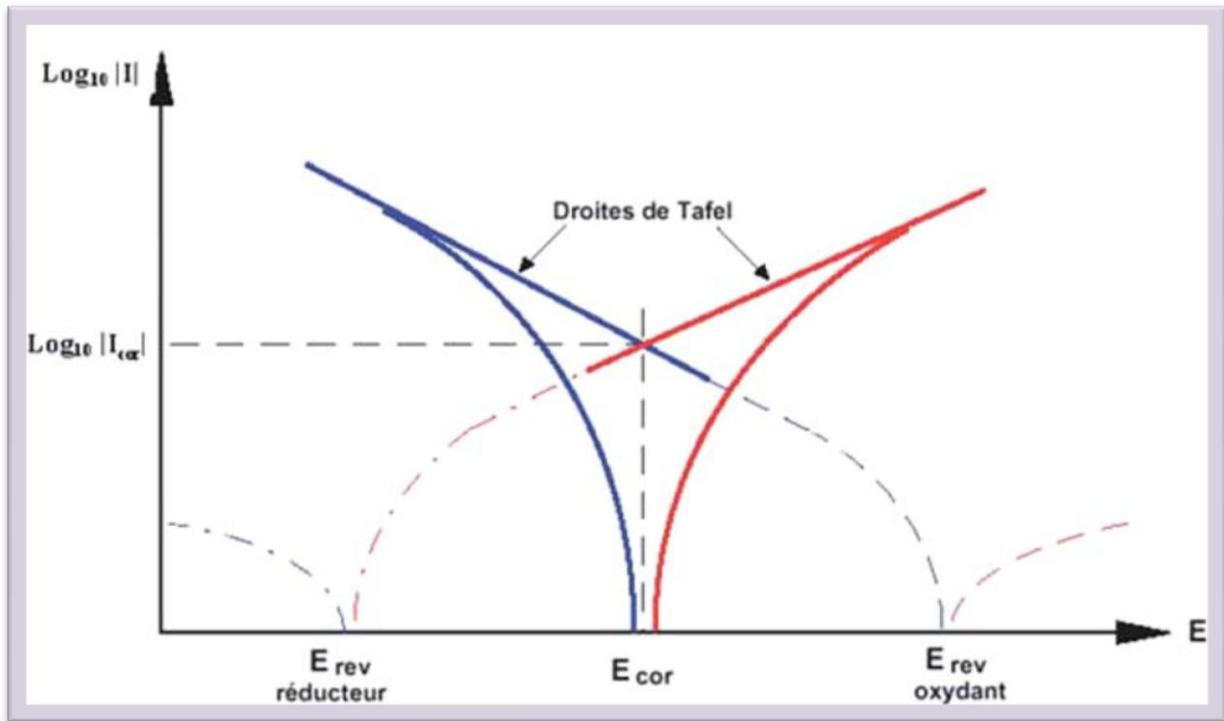


Figure. I.6: Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ($M \rightarrow Mn^+ + n e^-$) et l'autre la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple: $(2H^+ + 2e^- \rightarrow H)$) comme illustré sur la figure (I.7).



Tapez une équation ici

Figure. I.7 : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).

Au lieu des expressions "courant d'échange à l'équilibre I_0 " et "du potentiel réversible d'électrode E_{rev} ", on utilisera dans ce cas "densité de courant de corrosion I_{corr} " et "potentiel de corrosion E_{corr} " qui sera tel, qu'en l'absence de courant extérieur, on aura égalité des valeurs absolues des densités de courants anodique de dissolution et cathodique de réduction.

La courbe obtenue porte le nom de courbe de polarisation. Cette courbe (en traits pleins sur la figure (I.7) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. L'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel E_{corr} , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant.

On donc :

$$I = I_{corr} \left(\exp \left(\frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{corr}) \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha)}{RT} (E - E_{corr}) \right) \right) \quad (I.26)$$

La résistance de polarisation, R_p s'exprime par :

$$R = \frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_{E_{corr}} \quad (I.27)$$

La relation de Stern et Gearv permet alors de relier R_p à la vitesse de corrosion:

$$I_{corr} = \frac{B_a \cdot B_c}{2.3(B_a + B_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (I.28)$$

La représentation de la figure (I.7) et la relation (I.30) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion [18].

I.4.2. Le transport de masse

C'est le transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. Les modes de transports sont la migration, la diffusion et la convection. Fréquemment, il existe une différence de concentration des réactifs et des produits entre la surface de l'électrode et le sein de l'électrolyte. Cela provoque une surtension qui dépend, entre autres, de la vitesse de transport des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte. La convection désigne le mouvement macroscopique d'un fluide sous l'effet d'une force mécanique ou de la gravitation. Le fluide adjacent à une surface solide ne subit aucun mouvement de convection [17]. Le flux de diffusion de l'espèce i s'exprime alors par la loi de Fick (I.31).

$$\phi = -D_i \text{grad}C \quad (I.29)$$

Soit avec

$$I = \pm ZFD_i \frac{C_0 - C_e}{\delta} \quad (I.30)$$

Où δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion, C_0 la concentration de l'espèce en solution et C_e sa concentration à la surface de l'électrode. Le signe (\pm) traduit la convention courant anodique positif et courant cathodique négatif. Lorsque la concentration en espèce est nulle à la surface de l'électrode, on obtient la valeur limite de la densité de courant [18].

$$I_{lim} = \pm ZFD_i \frac{C_0}{\delta} \quad (I.31)$$

I.5. Passivité des métaux

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi inactive par formation d'une couche de passivation [20]. Le stade initial de formation de cette couche est une adsorption d'ion OH^- conduisant à un composé d'adsorption qui évolue rapidement (Al, Ti, Zr, Nb, Ta) ou beaucoup plus lentement (Cr, Fe, Co, Ni) vers un oxyde.

La figure I.8 rassemble schématiquement les caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte trois domaines de potentiel :

- domaine actif (a) : le métal est à l'état actif, il subit une corrosion suivant la réaction anodique sous forme d'ion Mz^+ , l'intensité du courant croît lorsque le potentiel augmente, atteignant une valeur appelée potentiel de Flade (E_f). Pour $E=E_f$, la valeur maximale I critique (intensité critique) correspond à l'achèvement de la couche de passivation et l'intensité du courant subit une brutale variation jusqu'à I passi.
- domaine passif (b) ou $E > E_f$: le métal se couvre d'une couche protectrice, l'intensité I du courant conserve la valeur I passi dans le domaine de passivité et ne varie plus avec le potentiel;
- domaine transpassif (c) : la passivité cesse à partir du potentiel E_b et l'intensité I du courant croît de nouveau par dissolution du métal à l'état transpassif. Dans certain cas, la transpassivité peut être suivie d'une repassivation.

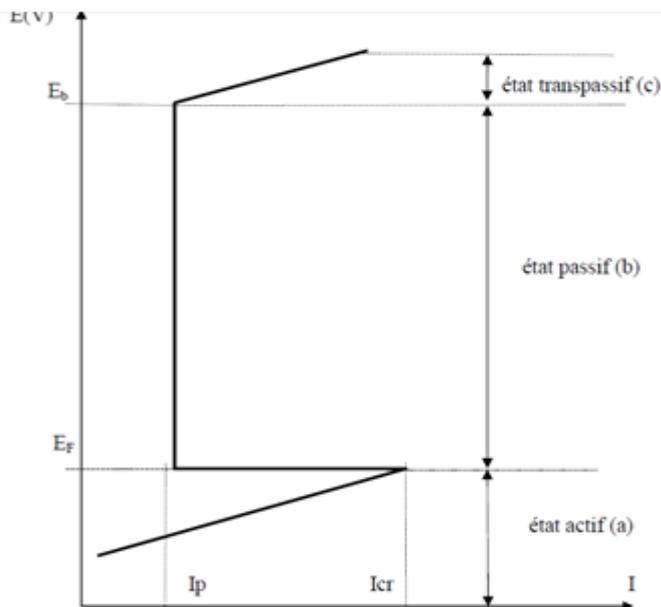


Figure I.8 : Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable [20].

Sachant que :

- I_p : intensité passive;
- I_{cr} : intensité critique;

- E_F : tension de Flade;
- E_b : tension de rupture du film.

I.6. Essais de corrosion

Il y'a deux type d'essais servent à déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide .

- **Les essais par immersion** : dans un tel essai, on mesure la perte de poids des échantillons après un temps d'exposition défini (la méthode de masse perdue)
- **Les essais par électrochimie**: dans les cas contrôlés par des réactions de transfert de charges (Méthode potentiodynamique). On distingue deux techniques expérimentales [15]:
 - ✓ l'extrapolation des droites de tafel,
 - ✓ la mesure de la résistance de polarisation.

I.6.1. Méthode potentiodynamique

La méthode la plus utilisée pour le phénomène de corrosion électrochimique est la méthode du potentiel constant (stable) ou méthode potentiodynamique. La polarisation anodique dans les tests potentiodynamiques est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux et peut être considérée comme des tests accélérés de corrosion.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique ,on applique ,à l'aide d'un potentiostat différents potentiels entre l'électrode de travail(à étudier) et une électrode de référence .On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode .un potentiostat est une source de courant .qui ,au moyen d'un amplificateur ,maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égale à la valeur désirée par l'opérateur[15].

La densité de courant i est égale au courant mesuré I , divisé par la surface A de l'électrode de travail:

$$i = I / A \quad (I .32)$$

I.6.2. Méthode de la masse perdue

La pesée avant et après immersion prolongée dans un milieu corrosif devait donner une indication sur le degré de corrosion. A priori, c'est une méthode simple, elle donne des informations très rapides à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes, cependant elle est limitée [19].

I.6.2.1. Théorie de la masse perdue

La formule suivante exprime le taux de corrosion [19] :

$$\text{Taux} = \frac{\Delta m}{S.t} \cdot 365 \quad (\text{I.33})$$

Le taux de corrosion est exprimé en $\text{g/cm}^2 \cdot \text{an}$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

m_1 : masse de l'échantillon avant le test en (g),

m_2 : masse de l'échantillon après le test en (g),

S : surface exposée de l'échantillon en (cm^2),

t: temps de l'exposition en (jours).

La vitesse des réactions d'électrode dépend du potentiel .par ailleurs ,elle varie linéairement avec la densité de courant selon la loi de faraday [15]

$$I_{\text{corr}} = nF \cdot \frac{\Delta m}{M.t} \quad (\text{I.34})$$

Où

I_{corr} : densité de courant de corrosion en A/cm^2 .

n : nombre d'électrons transférés pendant la réaction.

F: nombre de faraday 96500 C/mol.

Δm : perte de masse en (g).

M :masse moléculaire en (g/mol).

t : temps en secondes .

I.7. Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion est une préoccupation constante dans beaucoup de domaines industriels, elle doit être prise en considération depuis le début d'un projet et jusqu'à sa

réalisation, il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet pour un minimum de charges.

I.7.1. Mesures préventives

Des mesures préventives prises au bon moment, permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela sans frais supplémentaires [21]:

1. prévention par un choix judicieux des matériaux;
2. par une forme adaptée des pièces.

I.7.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau.

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- domaine d'utilisation;
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques;
- traitements sélectionnés;
- prix et disponibilité des matériaux.

I.7.1.2. Protection par une forme adaptée des pièces

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

1.7.1.2.1. Corrosion en zone humide

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients. Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie. De même dans l'industrie chimique, il faut assurer une vidange complète de récipients de toute sorte pendant les phases de non – utilisation. Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation, par exemple, la corrosion des

carrosseries d'automobiles commence souvent aux portières en se développant de l'intérieur, ou l'humidité s'accumule vers l'extérieur. Des trous d'aération judicieusement placés évitent alors cette accumulation et diminuent ainsi le risque de corrosion [21].

I.7.1.2.2. Corrosion galvanique

Un contact électrique et électrolytique entre des différents matériaux permet de donner lieu à la formation d'une pile galvanique causant une corrosion accélérée du métal moins noble.

Pour avoir une corrosion galvanique, trois conditions sont nécessaires [21].

- des métaux de nature différentes : c'est la différence de potentiel de dissolution entre les deux métaux qui provoque le phénomène;
- la présence d'un électrolyte en général aqueux : la présence d'ions dans le milieu aqueux (exemple : eau de mer), accélère le phénomène;
- la continuité électrique entre les deux métaux : le phénomène diminue très rapidement en éloignant les deux métaux. il faut qu'il y ait transfert de charges électriques pour avoir le phénomène de corrosion.

On peut éviter cette corrosion soit :

- par un choix adapté des matériaux;
- en séparant les différents métaux par des pièces sacrificielles peu coûteuses et facilement remplaçables;
- en noyant les métaux qui se touchent dans un polymère isolant (c'est la solution adoptée par les électroniciens).

Exemple Assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation. Le potentiel de dissolution de l'aluminium étant inférieur à celui du cuivre, il y a corrosion (fig .I.4)

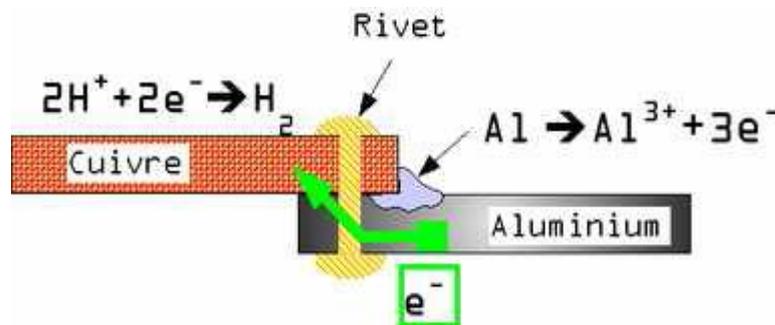


Figure .I.9 Corrosion galvanique [21]

I.7.1.2.3. Corrosion –érosion et corrosion – cavitation

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

I.7.1.2.4. Corrosion sous contrainte

Une préventive doit être entreprise sur la géométrie des structures. En effet, pour une même sollicitation globale appliquée, la distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera dans la mesure du possible des formes permettant de réduire une concentration de contraintes.

Exemple, à l'aide d'une forme arrondie, on évite la concentration des contraintes trop élevée au voisinage d'une tête de boulon.

I.7.2. Moyens de protection

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par [21]

- protection par revêtements;
- protection électrochimique;
- Protection par inhibiteurs de corrosion.

I.7.2.1. Protection par revêtements (passive)

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (voir le tableau I.3) [12].

Revêtements métalliques	Revêtements non métalliques	
	Organiques	Inorganiques
<ul style="list-style-type: none"> - Chrome - Aluminium - Plomb - Etain - Cadmium - Cuivre - Nickel - Argent - Or 	<ul style="list-style-type: none"> - Peintures - Vernis - Laques - Résine - Graisses - Cires 	<ul style="list-style-type: none"> - Couches de conversion - Couches étrangères au substrat

Tableau I.1 : Types de revêtements

I.7.2.1.1 Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome [22]

a. Mécanisme de protection par revêtements métalliques

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

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

a.1. Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut (fig I.10.1)

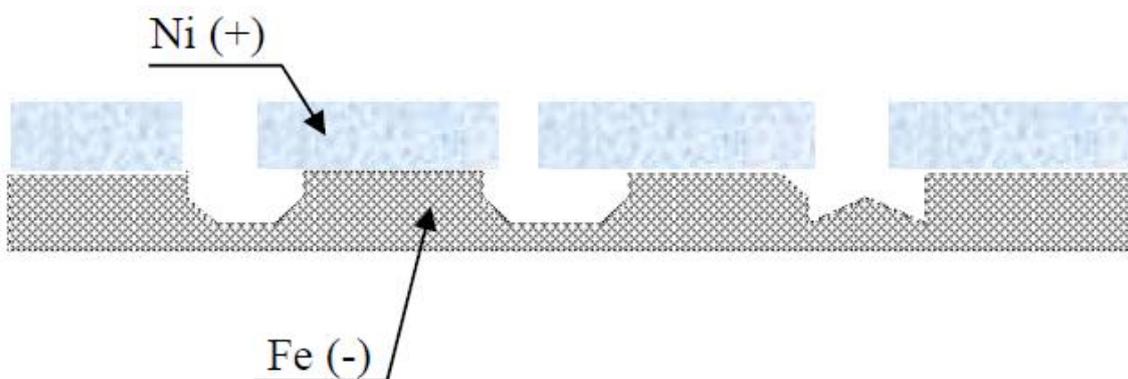


Figure I.10.1 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [22]

a.2. Revêtements anodiques ou sacrificiels

Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore,

alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement (fig I.5.2).

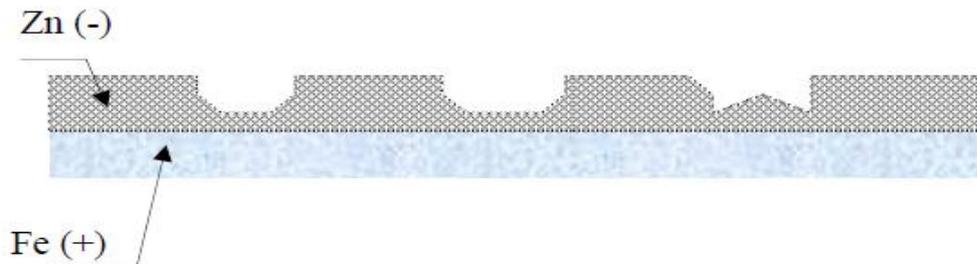


Figure .I.10.2 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [22]

b. Procédés d'application des revêtements métalliques

b.1.La déposition électrolytique

Le dépôt métallique est réalisé à partir d'un électrolyte contenant selon les cas , outre les ions du métal à déposer , des agents complexant , des agents tampons , des sels inertes ou des additifs organiques pour améliorer les qualités de (brillance , dureté , adhérence ,etc.) du revêtement réalisé. La vitesse du dépôt est liée directement à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode et l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, nécessite la régénération périodique de la solution. Un grand nombre de métaux se prêtent à l'électrodéposition : Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, de même des alliages: Sn-Ni, Zn-Fe, Au-Cu, etc [22]

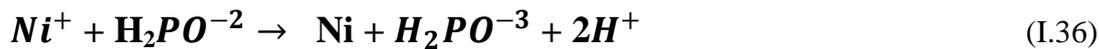
b.2.La déposition chimique (auto catalytique)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à mettre en contact avec un composé volatil du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre corps au voisinage de cette surface de façon à provoquer une réaction chimique donnant un produit solide, par exemple [22].

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



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



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

b.3.L'immersion dans le métal liquide

C'est un procédé classique utilisé pour revêtir l'acier du zinc, elle consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain liquide du zinc (point de fusion est de $420^\circ C$), il se forme un dépôt dont l'épaisseur dépend de la durée d'immersion. À l'interface, il se crée une zone d'inter diffusion qui assure une bonne adhésion.

D'autres métaux à basse température de fusion, notamment l'aluminium, peuvent être déposés de la même façon.

b.4.La déposition par phase gazeuse (P.V.D, C.V.D)

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD : Physical Vapor Dépositon), soit par voie chimique (dépôt CVD : Chemical Vapor Dépositon) [13].

- le dépôt physique en phase vapeur (PVD) : parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important. Elle permet de déposer un grand nombre de métaux, d'alliages et de composés réfractaires tout en obtenant des couches minces et compactes, adhérant bien au substrat.

Illustration de la méthode

Une enceinte à vide contenant une faible pression d'un gaz , tel l'argon , on applique une tension de l'ordre de $2000V$ entre la cible, pôle négatif, et le substrat, pôle positif, il en résulte un plasma en direction de la cible . Le champ accélère les ions Ar^+ du plasma en direction de la cible qu'ils vont heurter. Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui se déposent ensuite sur le substrat (voir fig I.11).

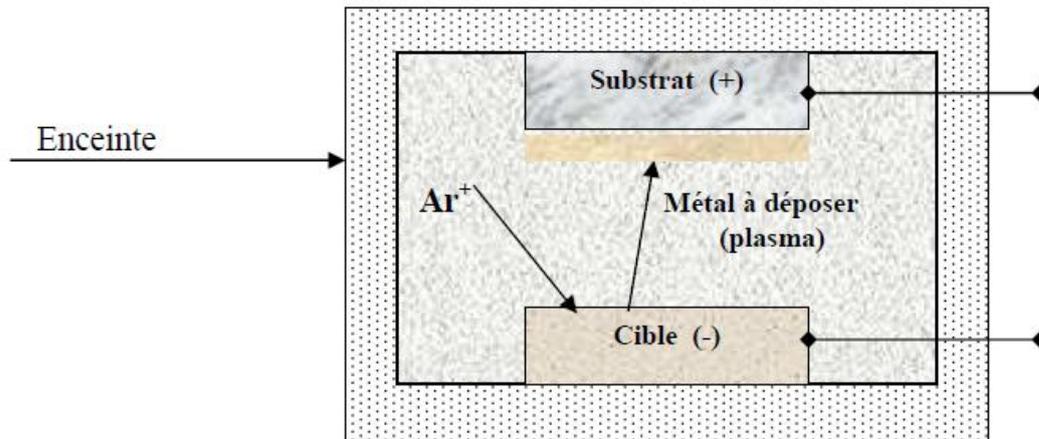


Figure I.11: Installation pour la fabrication de revêtement par pulvérisation cathodique en courant continu [22].

- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permet de déposer des revêtements de matériaux réfractaires tels les composés du titane, le carbone amorphe ou microcristallin. La substance à déposer se forme directement sur la surface du substrat ou à son voisinage immédiat par réaction entre deux ou plusieurs espèces gazeuses introduites dans le réacteur. Le substrat doit être maintenu à température élevée pour activer thermiquement la réaction. La nécessité de maintenir le substrat à température très élevée constitue un net désavantage des procédés CVD: - si le substrat est une céramique, il peut supporter des températures très élevées sans dégradation de ses propriétés;

- si le substrat est un acier à outils, il subit une dégradation de ces propriétés et devra être retraité pour restaurer sa dureté et sa ténacité. Les substrats déposés par ce procédé bénéficient d'un pouvoir couvrant nettement supérieur à celui des procédés PVD. Pour conserver cet avantage, on essaie de réduire la température de travail en faisant appel à des substances à température de dissociation faible

b.5. La déposition par projection (métallisation à chaud)

Le matériau sous forme poudre, fil, ou cordon, est fondu au chalumeau ou au arc et projeté sous forme de gouttelettes très fines sur le substrat à l'aide d'un pistolet ou il se solidifie rapidement. La méthode permet d'obtenir un peu de temps des couches épaisses de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres mais souvent poreuses de plus les pertes résultant de la pulvérisation peuvent être importantes [22]. Cette méthode est un emploi assez

simple, elle peut être utilisée pour projeter de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le cuivre et même des alliages comme les aciers inoxydables.

I.7.2.1.2. Revêtements non métalliques

Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [23]:

- les revêtements en bitume;
- les revêtements polymériques;
- les revêtements par peintures et vernis.

I.7.2.2. Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle.

On distingue deux méthodes de protection [23] :

- la protection cathodique ;
- la protection anodique.

I.7.2.2.1. La protection cathodique

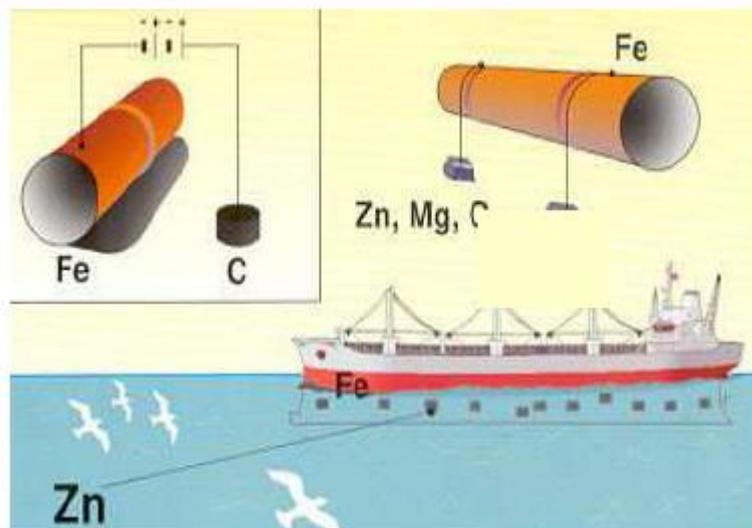
Elle consiste à abaisser le potentiel métal - milieu de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{\text{prot}}$) Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service.

Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

- la protection par anode sacrificielle.
- la protection par courant imposé.

a. Protection par anode sacrificielle

Anode forme une pile électrochimique avec la structure à protéger qui joue alors un rôle de cathode donc anode sacrificielle doit posséder un potentiel réversible inférieure à celui du métal que l'on veut préserver. La f.e.m nécessaire est obtenue à partir de la différence entre le potentiel moyen du couple de corrosion et le potentiel propre une anode (est plus négatif) dite sacrificielle (voir fig .12) [22].



(Figure I.12) Protection cathodique de l'acier (fer) par anode sacrificielle (Zn, Mg, etc.) et courant imposé [22].

b- Protection par courant imposé

Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire. Elle offre l'avantage de pouvoir régler la f.é.m ou le courant en fonction des besoins, ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grande surface (implique l'utilisation d'un redresseur) [22].

I.7.2.2.2. La protection anodique

Elle consiste à élever la tension métal – milieu de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_{passi}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif ou la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation, donc avant

d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.a.d l'étendue du palier de passivité. La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitriques ou phosphoriques), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, le zirconium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés [24].

I.7.2.3. Protection par inhibiteurs de corrosion

Elle est réalisée par l'addition d'un composé chimique appelé l'inhibiteur de corrosion, soit comme protection permanente ou temporaire (stockage, nettoyage ou décapage).

Un inhibiteur est un produit chimique ajouté à faible concentration dans l'électrolyte (le milieu corrosif), ralentit ou éliminer le processus de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique d'un métal placé dans ce milieu.

I.7.2.3.1. Classement des inhibiteurs

Les inhibiteurs sont classés selon leur réaction partielle en [24] :

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

a. Les inhibiteurs anodiques ou passivant

Les inhibiteurs sont des composés chimiques qui, par réaction avec les ions du métal subissant la corrosion ou bien par réaction avec ces ions et d'autre ions contenus dans l'eau (Ca^{++} en particulier), sont capable de former un dépôt passif protecteur sur les surfaces d'anodes des systèmes de corrosion (inhibiteurs passivant). Leur utilisation nécessite de l'oxygène. Ils comportent des agents tels que : les chromates les nitrites, ou d'autres sels comme: les hydroxydes, les silicates, les borates, les phosphates, les carbonates et les benzoates [24].

b. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques sont des isolants électriques peu conducteurs qui s'opposent au passage des électrons et donc à la poursuite de la corrosion. Ils forment un film protecteur sur les surfaces cathodiques par la création d'un composé insoluble dans la zone de pH élevé bloquant ainsi la réaction électrochimique liée à la présence d'oxygène. Il faut, cependant remarquer que ce type d'inhibiteur ne stoppe jamais totalement la corrosion, les inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces et non dangereux que les inhibiteurs anodiques [24]

c. Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques où ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [24].

I.7.2.3.2. Utilisation industrielle courante

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application :

1. inhibiteurs pour milieux aqueux : traitements des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières ;
2. inhibiteurs pour milieux acides : l'industrie du pétrole, forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère ;
3. inhibiteurs pour milieux organiques : ils sont utilisés dans les lubrifiants pour moteur et dans l'essence, ces liquides contiennent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.
4. inhibiteurs pour la peinture : l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

Chapitre II

*Généralités sur dépôts électrolytes
et préparation de surface*

II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on exposera premièrement des généralités sur l'électrodéposition (cinétique d'électrodéposition ; les différents lois et relations de cette technique ;...). Et à la deuxième partie de ce chapitre on parlera plus spécifiquement sur l'électrodéposition du nickel et la codéposition qui est l'objectif de notre travail

Enfin, on présentera les étapes de préparation du surface (dégraissage ; décapage ; polissage ;...), étapes nécessaires avant tout dépôt.

II.2. Cinétique d'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure (II.1), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ...

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [19].

L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique[34].

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface [35,36], dont: la résistance à la corrosion ; l'aspect (mat, semi-brillant, brillant...) ; les propriétés optiques ; la soudabilité ; conductibilité, résistance de contact ; la dureté ; la ductilité ; la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement.

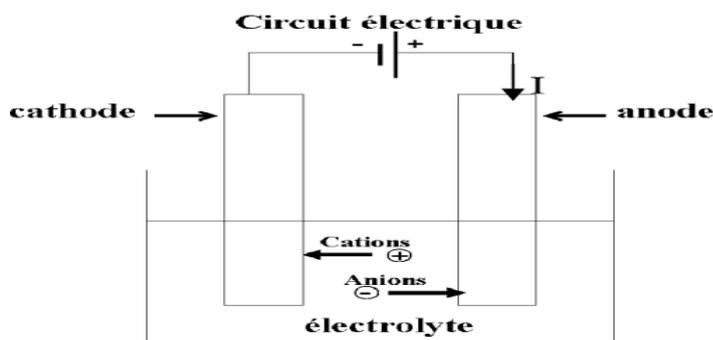


Figure (II.1) : Schéma de montage d'une cellule électrolyse[19].

II.3. Relation de Nernst

L'échelle des potentiels représentés sur la fig. (II.2) reporte les potentiels d'équilibre dans les conditions standard (1 atm, 25 °C, activité 1M/l). Mais en réalité, dans une expérience d'électrodéposition, les conditions de travail sont différentes des conditions standard. On définit alors un autre potentiel à l'aide de l'équation de Nernst et s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle permet de relier la potentielle thermodynamique (ou d'équilibre) E d'un couple redox en solution à son potentiel standard E_0 en fonction des concentrations de ses espèces en solution et de leur température [37]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)} \quad (II.1)$$

E_0 : potentiel standard pris dans la condition standard (donné par les tables).

F : Constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

n : nombre d'électron mis en jeu.

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

T : température (K).

a : (ox ou red activité de l'espèce)

Lorsqu'on applique à une électrode un potentiel inférieur à son potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction de réduction et la polarisation est dite cathodique. Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction d'oxydation et la polarisation est anodique. La courbe donnant le courant (I) en fonction du potentiel (E) est appelée courbe de polarisation fig. (II.2).

Le supplément de tension η s'appelle surtension.

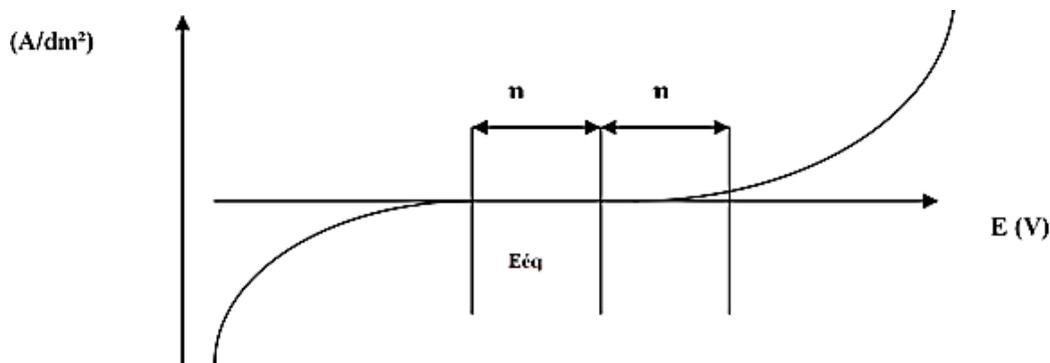


Figure. (II.2) : Courbe de polarisation [37].

II.4. Méthode coulométrique (dissolution anodique)

II.4.1. Loi de Faraday

Cette méthode consiste en une dissolution électrolytique, localisée, du revêtement métallique avec mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la dissolution (norme NFA91-111). La masse du revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday :

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

Avec $m = \rho \cdot s \cdot e$, ρ (g/cm³) masse volumique
 s (cm²) surface du substrat,
 e (cm) épaisseur du revêtement,
 F : constante de Faraday (96500 C/mole)
 n : valence du métal.
 I (A) : courant d'électrolyse.
 t (s) : temps d'électrolyse.
 M : masse molaire

Alors, l'épaisseur (e) du dépôt donnée par la formule suivante [38] :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{s} \cdot t \quad (\text{II.3})$$

M , n , ρ sont des paramètres qui dépendent du matériau.

II.5. facteurs d'un dépôt électrolytique

II.5.1. Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [36].

II.5.2. Agitation de l'électrolyse

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue.

Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [39].

II.5.3. pH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [40,41].

II.5.4. La densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [42].

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

II.5.5. Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [43].

II.5.6. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [44].

Chapitre II généralités sur les dépôts électrolytes et *préparation de surface*

L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits.

II.5.7. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents.

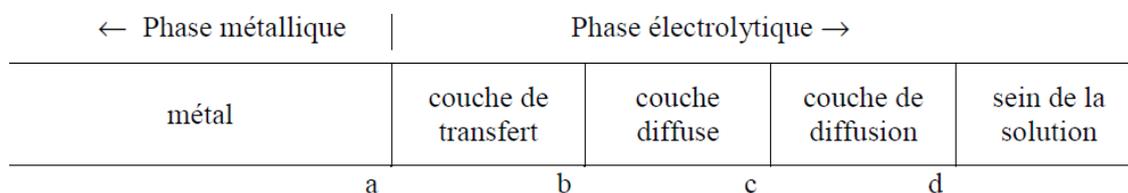
En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [43].

II.5.8. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [43].

II.6. Mécanismes réactionnels de formation des dépôts métalliques

La région interface métal – solution peut se représenter selon le schéma suivant [25]:



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

- zone ab : couche de transfert, couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent dans la réaction d'électrodes;

- zone bc : couche diffuse (portion de solution électrolytique);

- zone cd : couche diffusion; portion de solution électrolytique dans laquelle les gradients de potentiels électrique et chimique étant légèrement plus faibles que dans la couche diffuse bc, et la densité de charge étant en tout point pratiquement négligeable ou nulle .

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue [25]:

- le transport de masse : l'apport de l'ion hydraté du sein de la solution jusqu'à l'électrode;
- le transport de charges et l'intégration au réseau cristallin.

II.6.1. Le transport de masse

Le transport de masse se fait par trois modes:

- migration;
- convection;
- diffusion.

II.6.1.1. Migration ionique

C'est le déplacement des particules chargées sous l'influence d'une différence de potentiel, appliquée entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique [25]

II.6.1.2. Convection

La convection peut être forcée, par agitation, ou naturelle en raison des différences de densités et de température qui engendrent le mouvement de l'électrolyte le long de l'électrode[25]

II.6.1.3. Diffusion

La diffusion est due aux modifications de concentrations au niveau de l'électrode en raison de passage du courant. Lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, la substance électroactive est consommée au fur et à mesure, il en résulte une limitation de l'intensité[25]

II.6.2. Transfert de charges et intégration au réseau cristallin**II.6.2.1. Anciennes théories**

L'ion se décharge sur une imperfection du métal, la réunion d'un certain nombre de ces ions forme un germe de cristallisation sans une structure et à partir de ces germes, élaboration de l'édifice cristallin [26]

La formation cristalline d'un dépôt cathodique est le résultat de deux phénomènes:

- formation de germes de cristallisation ;
- grossissement cristallin de ces germes.

II.6.2.2. Théories actuelles

L'ion se décharge en n'importe quel point d'une surface et diffuse vers un point privilégié pour s'intégrer au réseau cristallin [26]

Résumé

- l'ancienne théorie admet que le transfert de charge et la cristallisation

S'accomplissent simultanément.

- la théorie actuelle admet que les deux réactions sont séparées : le transfert de Charges et la cristallisation.

II.7. Propriétés et structure des dépôts

Ces caractéristiques dépendent de très nombreux paramètres, composition d'électrolyte, présence d'additifs spécifiques ou d'impuretés, conditions d'électrolyte (agitation, et parfois post traitement : Thermiques, usinages, autres dépôts.). La qualité et la stabilité d'un bain de dépôt chimique ne peuvent être obtenues que par un ajustage précis d'un certain nombre de paramètres [46].

II.8. Électrodéposition de nickel pur**II.8.1. Caractéristiques physico-chimiques du nickel**

Le nickelage constitue le procédé de revêtement électrolytique le plus répandu tant par les quantités utilisées que par le grand nombre d'applications liées à sa relative facilité de dépôt à des épaisseurs très variables, à ses propriétés mécaniques et à la variété des substrats ainsi couverts.

L'application la plus fréquente (95%) du nickelage reste le revêtement mince pour sa résistance à la corrosion et son aspect décoratif associé au chromage décor, d'où les nombreux procédés de nickelage brillant ou nivelant en usage industriel.

Cependant, le nickelage épais et fonctionnel se développe en raison de la flexibilité du procédé qui permet d'ajuster les performances du dépôt en fonction des applications requises : dureté, résistance à la corrosion, ce dépôt étant associé ou non à d'autres dépôts métalliques ou non métalliques (nickel composite)[45].

II.8.1.1 Propriétés physique

Le nickel est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux : fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse etc., mais, par la voie électrolytique, le nombre de métaux et d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints : cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain. Le nickel présente un léger ferromagnétisme (27% par rapport au fer)[45].

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

Symbol	Ni
Masse volumique	8,9 g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Temperature de fusion	1 455°C
Coefficient de dilatation	13,6 10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹ à 20 °C
Conductivité thermique	74 à 95 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Résistivité électrique	6,85 μΩ · cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture R _m	> 350 MPa
Limited'élasticité R _e	150 MPa
Cristallisation	cubique faces centrées (a ₀ = 0,3524 nm)
Température de Curie	359 °C
Champ coercitif	280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)
Aimantation à saturation	0,61 T (Fer : 2,16 T)
Isotopes stables	58Ni : 68,3 % 60Ni : 26,1 % 62Ni : 3,6 % 64Ni : 0,9 %

Tableau(II.1): Les différentes propriétés de nickel [45]

II.8.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques

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

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

- 0,25/ESH. Fig. (II.3)

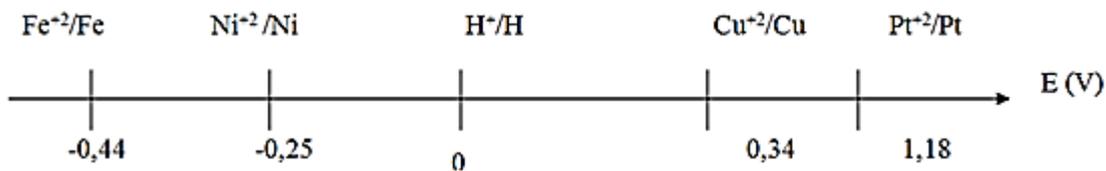


Figure. (II.3) : Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène [19].

Le diagramme d'équilibre tension-pH [45], pour le nickel montre les différents comportements suivant la polarisation des électrodes en l'absence de composés oxydant ou réducteur.

Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont, en l'absence d'oxydant, une action très limitée sur le nickel.

L'acide nitrique fumant passive le nickel, tandis que les solutions plus diluées nitriques ou phosphoriques provoquent une attaque qui, pour l'acide nitrique, peut être accentuée par la présence d'acide fluorhydrique ou d'eau oxygénée.

Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700°C, à l'ammoniaque (jusqu'à 400°C) [45]. Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir dépassivant. L'hydroxyde $Ni(OH)_2$ (vert clair) présente un produit de solubilité à 20°C d'environ 10⁻¹⁶: il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe $Ni(NH_3)_6(OH)_2$.

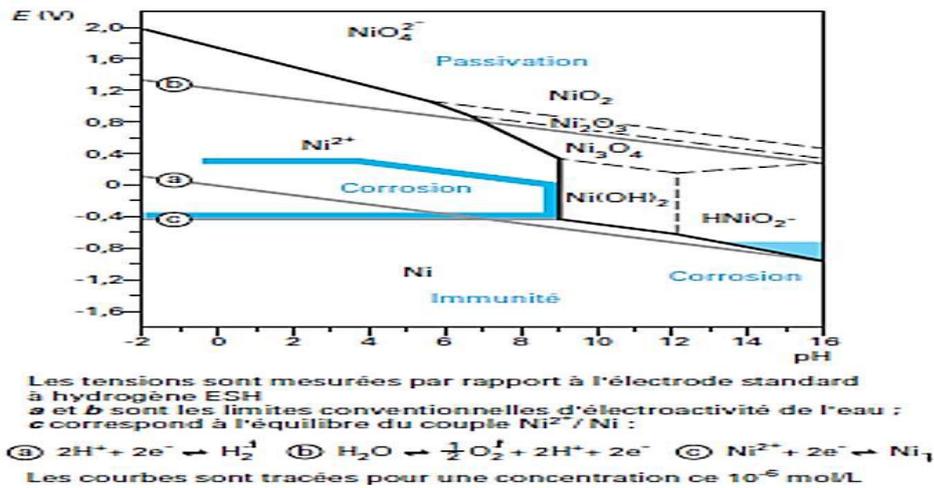


Figure (II.4) : Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 C⁰ [45].

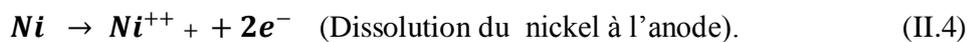
II.8.2. Nickelage électrochimique

II.8.2.1. Principes généraux

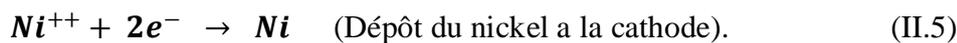
Les dépôts de nickel s’effectuent par électrolyse de solutions des sels de nickel (sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate) à pH acide (compris entre 2 et 5), à des températures de l’ordre de 50 à 75 C⁰, et à des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm². Les anodes sont en nickel : leur dissolution assure un apport constant encations [45].

➤ Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni⁺⁺ puisque entièrement dissociés. Anode et cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constante de l’électrolyte :



Et :



Réactions liées quantitatives par la loi de Faraday qui donne une équivalence de 1,095g de nickel par 0,205 μm /min par A/ dm² et pour 100% de rendement.

La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97 % entre pH 2 et 6 [45].

➤ Réaction électrochimique

Pour réaliser une réaction électrochimique, il faut placer le couple M^{n+}/M en dehors de sa situation d'équilibre. Ainsi, le polariser, afin de modifier la valeur d' E_{eq} .

La polarisation consiste à appliquer une nouvelle tension E au couple M^{n+}/M . On définit la différence $E - E_{eq}$ comme étant la surtension d'électrode, cette grandeur η s'exprime en volts et notée :

$\eta = E - E_{eq}$ Le système réagit vers un nouvel état d'équilibre.

Ceci induit une réaction électrochimique qui implique une fonction à l'électrode.

La fonction anodique ou cathodique dépend donc du signe de la surtension [46].

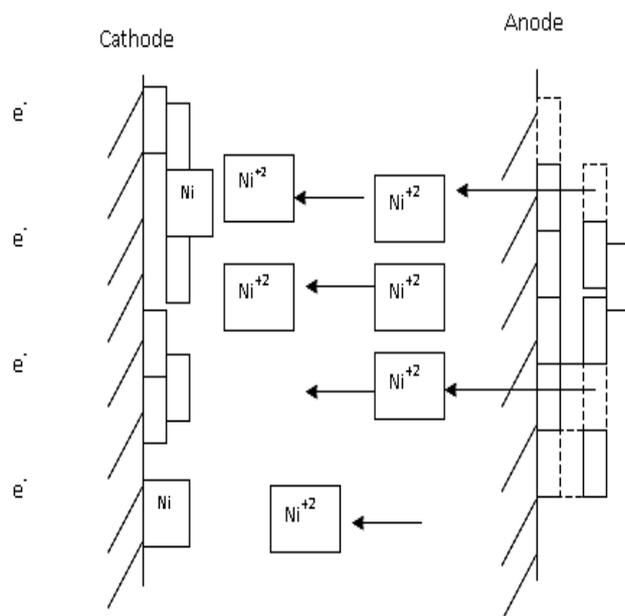
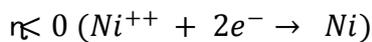
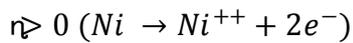


Figure (II.5) : Le procédé de dépôt électrolytique (cas de nickel) [47].

II.8.2.2. Les différents bain de nickelage

De nombreux bains ont été mis au point afin d'obtenir des dépôts de nickel répondant aux exigences des applicateurs.

On peut distinguer quatre bains principaux :

- 1-les bains au **sulfate de nickel** sont les plus répandus, notamment le bain dit de **Watts**.
- 2-les électrolytes au **chlorure de nickel**,
- 3-les bains au **sulfamate de nickel**.
- 4-les solutions à base de **fluoroborate de nickel**.

II.8.2.2.1. Bain au sulfate (Watt)

L'apport en ions nickel : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dont la solubilité dans l'eau est élevée (570 g/L à 50°C). Concentration dans les bains est comprise entre 150 et 400 g/L.

L'augmentation de la concentration en sel métallique permet d'accroître la densité de courant limite \Rightarrow de travailler à des vitesses de déposition plus élevées.

En présence de sulfates, les anodes en nickel tendent à se passiver en formant un oxyde de nickel noirâtre qui a tendance à gêner la dissolution du nickel

\Rightarrow Il est donc nécessaire d'ajouter au bain des ions chlorures qui favorisent l'attaque anodique.

\Rightarrow Ajout NiCl_2 , NH_4Cl , NaCl .

\Rightarrow Cette introduction de chlorure a aussi pour effet d'augmenter la conductibilité des bains et le pouvoir de répartition. Le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5.

Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts \Rightarrow contrôle le pH par addition \Rightarrow de produits l'acide borique (H_3BO_3) permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



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

Il a également un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du nickel.

Bains de nickelage au sulfate			
Paramètre	watts	Watts semi-brillant	Chlorure-Sulfate
Sulfate de nickel NiSO₄, 6H₂O	220 à 280 g/l	200 à 300 g/l	150 à 225 g/l
Chlorure de nickel NiCl₂, 6H₂O	35 à 65 g/l	30 à 50 g/l	150 à 225 g/l
Acide borique H₃BO₃	35 à 45 g/l	30 à 40 g/l	30 à 45 g/l
Coumarine	g/l	0.4 à 0.6 g/l	g/l
Sel de sodium du sulfate d'alcool laurique	g/l	0.2 à 0.5 g/l	g/l
Température	45 à 55 C	50 à 60 C	40 à 55 C
Densité de courant cathodique	2 à 10 A/dm ²	3 à 5 A/dm ²	2.5 à 15 A/dm ²
PH	3 à 5		1.5 à 2.5

Tableau(II.2): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfate.

Si l'on souhaite accroître la densité de courant maximale limite du bain (et donc les vitesses de déposition) \implies augmente la teneur en chlorure de nickel,

Ce type de bain chlorure-sulfate permet d'obtenir des dépôts dont les duretés varient de 150 à 280 HV, l'ajout de ces chlorures provoquant une augmentation des contraintes internes et parfois des risques de piqûres [45].

II.8.2.2.2. Bain au chlorure:

*La conductibilité de ces bains étant plus élevée

*La répartition du dépôt est meilleure

*La tension entre les électrodes est plus faible.

*Les ions chlorure dépassent le nickel lors d'interruptions de courant \implies une bonne adhérence du dépôt lors de la reprise.

*Les dépôts obtenus ont des contraintes internes élevées et sont fragiles.

Un bain de pré-nickelage, le bain de Wood, peut être utilisé pour déposer une sous-couche sur les aciers inoxydables (épaisseur de l'ordre de 1 à 3 μm), la dé-passivation de la surface des aciers inoxydables par les ions chlorures pouvant être améliorée en faisant précéder la phase cathodique d'un traitement anodique de 2 min à 1 ou 2 A/dm^2 [45].

Bains de nickelage au Chlorure		
Paramètre	Tout chlorure	Pré-nickelage au chlorure(bain de Wood)
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	280 à 300 g/l	100à250 g/l
Acide borique H_3BO_3	28à30g/l	
Acide chlorhydrique HCl		85à125 cm^3/l
Température	60 à 65 C	20 à 30C
Densité de courant cathodique	3 à 8 A/dm^2	3 à 10 A/dm^2
PH	2 à 2.3	1 à 1.5

Tableau(II.3): Les compositions chimiques de bains de nickelage au chlorure.

II.8.2.2.3.Bain au sulfamate

Le constituant principal de ce bain est le sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui permet d'obtenir des concentrations élevées en nickel.

Il existe une formulation particulière dite Ni-speed pour laquelle la solubilité du sulfamate est de 650 g/L contre 450 g/L pour un bain normal.

En utilisant ce type de bain, on peut travailler avec des densités de courant cathodique allant jusqu'à 50 A/dm^2 en utilisant une agitation adaptée. Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) et de carbonate de nickel (NiCO_3).

Bains de nickelage au sulfamate		
paramètre	sulfamate	Ni-speed
sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	250 à 450 g/l	550 à 650 g/l
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5 à 30 g/l	5 à 15 g/l
Acide borique H_3BO_3	30 à 40 g/l	30 à 40 g/l
Température	40 à 60 C	Jusqu'à 60 C
Densité de courant cathodique	5 à 20 A/dm ²	1 à 20 A/dm ²
PH	3.5 à 4.5	3.5 à 4.5

Tableau(II.4): Les compositions chimiques de bains de nickelage au sulfamate.

La principale utilisation de ces bains découle :

De son bon pouvoir couvrant,

Des vitesses de déposition nettement supérieures à celles des bains au sulfate.

Des contraintes internes résiduelles réduites, ce qui autorise et favorise son utilisation pour réaliser des dépôts de nickel épais (en évitant la formation de nodules).

Un autre atout : pouvoir contrôler, sans ajout d'additifs, l'intensité des contraintes résiduelles grâce aux paramètres de nickelage température et densité de courant cathodique [45].

II.8.2.2.4. Nickelage au tonneau :

Cette technique est employée pour pièces de faible taille en une seule charge \Rightarrow réduit ainsi le coût d'exploitation.

Ce processus engendre des interruptions de courant en cours \Rightarrow déposition. Employer des bains qui ne provoquent pas la passivation du nickel.

bains de nickelage au tonneau		
Paramètre	Bains 1	Bains2
Sulfate de nickel NiSO₄, 6H₂O	150 g/l	250 g/l
Chlorure de nickel NiCl₂, 6H₂O		50g/l
Sulfate de sodium Na₂SO₄	150 g/l	50 g/l(ou MgSO ₄)
Sulfate de magnésium MgSO₄	20 g/l	180 g/l (ou Na ₂ SO ₄)
Chlorure de sodium NaCl	30 g/l	30à50g/l
Acide borique H₃BO₃	30 g/l	40 g/l
Température	30 à 40 C	40 à 50 C
Densité de courant cathodique	0.5 A/dm ²	0.3 A/dm ²
PH	5 à 5.5	5.2 à5.8

Tableau(II.5): Les compositions chimiques de bains de nickelage au tonneau.

La conductivité doit être élevée afin d'augmenter la pénétration du bain Electrolyte

⇒ tout chlorure est recommandée dans le cas du nickelage en tonneau immergé [46].

II.8.2.2.5.Nickelage noir

En ajoutant des sels de zinc au sel de nickel

⇒ Co-déposition de sulfures de zinc (ZnS) et de nickel (NiS) qui confère une couleur noire au dépôt.

Ces revêtements sont utilisés à des fins décoratives et optiques.

Le nickel noir a une mauvaise résistance à la corrosion et à l'abrasion : c'est un traitement de finition que l'on applique sur une sous-couche de nickel mat ou brillant.

bains de nickelage noir		
Paramètre	Tout Sulfate	Tout chlorure
Sulfate de nickel NiSO₄, 6H₂O	100 g/l	
Chlorure de nickel NiCl₂, 6H₂O		75 g/l
Sulfate d ammonium (NH₄)₂SO₄	15 g/l	
Chlorure d'ammonium NH₄Cl		30 g/l
Sulfate de zinc ZnSO₄	22 g/l	
Chlorure de zinc ZnCl₂		30 g/l
Thio cyanate de sodium NaCNS	15 g/l	15 g/l
Température	26 à 32 C	ambiante
Densité de courant cathodique	0.2 A/dm ²	0.15 A/dm ²
PH	5.5 à 6	3.5 à 5.5

Tableau(II.6): Les compositions chimiques de bains de nickelage noir.

Délicat d'emploi : à cause de la sensibilité des bains au sulfate aux variations de densité de courant et au PH \implies faut bien contrôler les paramètres de nickelage si on veut maîtriser l'uniformité de la coloration [45].

II.8.2.2.5. Nickelage dur

Ce type de nickelage fait le plus souvent l'usage d'un électrolyte au sulfate ou au sulfamate, auquel est ajouté un agent d'addition organique (paratoluène sulfamide, par exemple) qui permet la dureté du dépôt mais donne un co-dépôt de soufre limitant sa tenue à une température inférieure à 200 °C [45].

II.8.2.2.6. Produits d'addition

L'inclusion d'hydrogène provoque la formation dans le revêtement de nickel de petites piqûres. Pour supprimer ces défauts en ajout d'un agent d'addition dit **agent mouillant** qui

diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode ; facilite l'évacuation du gaz hydrogène en diminuant la taille des bulles et par suite diminue le **risque de piqûration**.

Les additifs les plus courants sont :

*Lelaurylsulfate de sodium.

*L'acide polyfluorosulfonique stable en milieu acide.

*L'acide polyfluoroalkylphosphorique stable en milieu alcalin concentré.

II.9. PREPARATION DE SURFACE

Les principales techniques de mise en œuvre pour la préparation d'une surface peuvent être classées en deux catégories [28]:

- les techniques de nettoyage et de mise à vif de la surface : le décapage et le dégraissage;
- les techniques qui consistent à améliorer l'aspect de la surface : le polissage et les traitements thermiques de restauration.

II.9.1. Nettoyage et mise à vif de la surface

Avant de subir un traitement de surface, un matériau métallique est généralement oxydé et couvert d'huiles ou de graisses. Il faut donc procéder à différents stades de la fabrication un nettoyage préalable au sens large du terme, afin de passer d'une interface souillée à une interface physiquement et chimiquement propre, apte à recevoir convenablement les traitements de surfaces ultérieures. Ces préparations, routinières dans l'industrie des traitements de surface, sont d'une grande importance. Elles conditionnent en grande partie la réussite des opérations ultérieures de fabrication ou de traitements de surface.

On distingue classiquement deux opérations : le dégraissage et le décapage [28]

II.9.1.1. Décapage

Le décapage est une préparation soit [29]:

1. de la pièce oxydée avant revêtement en éliminant les produits solides adhérents au surface sans altération du métal de base:
 - couches d'oxydes superficielles;
 - sable de la fonderie;
 - produits de corrosion.

2. de rénover les matériaux revêtus qu'ils soient organiques (décapage des peintures) ou métalliques (dé métallisation sélective).

La diversité infinie des matériaux métalliques et de leurs oxydes, ainsi que la multiplicité des procédés mécaniques ou chimiques pouvant être mis en œuvre, montre qu'il n'existe pas un décapage mais des décapages à savoir:

- le décapage mécanique;
- le décapage chimique;
- le décapage thermochimique;
- le décapage ionique.

II.9.1.1.1.Décapage mécanique

Il est réalisé par divers procédés [29]:

- grattage ou piquage à l'aide d'un instrument de percussion;
- brossage à l'aide d'une brosse métallique;
- sablage et microbillage;
- grenailage (projection d'abrasifs);
- meulage (surtout pour supprimer la calamine des pièces de grandes dimensions).

Ces opérations peuvent se dérouler à sec par exemple (le grenailage), ou par voie humide (par exemple le sablage humide). Dans ce dernier on ajoute un passivant afin de créer un film mince qui assure une bonne adhérence des revêtements ultérieurs.

II.9.1.1.2.Décapage chimique

Il a pour objectif d'éliminer à l'aide des acides (l'acide sulfurique ; l'acide chlorhydrique ; l'acide fluorhydrique, etc.), les couches d'oxydes adhérentes à la surface de la pièce à traiter. L'opération peut se faire à froid, mais elle est accélérée lorsque la température du bain augmente. Il est réalisé par divers méthodes [29]

- par circulation de la solution (pour canalisation);
- par projection (pour des petits objets);
- à la pâte (pour des gros objectifs);
- à la mousse (pour les volumes très important);
- au trempé.

Exemple

Pour décaper :

1. les aciers au carbone, l'aluminium et ses alliages, on utilise des bains contenant de l'eau additionnée de:

- 5 à 15% d'acide sulfurique;
- 10% d'acide chlorhydrique;
- 2 à 15 % d'acide fluorhydrique.

2. les aciers inoxydables se décapent avec un bain contenant:

- 15% d'acide chlorhydrique;
- 15% d'acide azotique;
- 5% d'acide sulfurique et de l'eau.

3. pour le cuivre et ses alliages, on emploie un bain contenant un mélange:

- 5% d'acide azotique;
- 5% d'acide sulfurique et d'eau.

On note qu'il est nécessaire de faire suivre ce décapage par un rinçage afin d'éliminer toute trace de produit de corrosion.

II.9.1.1.3. Décapage électrolytique

Le principe est simple et consiste à imposer au produit à décaper une polarisation anodique et/ou cathodique [29].

Les objectifs visés sont multiples:

- accélération de la pénétration du proton dans la couche d'oxydes (sous l'effet du champ électrique);
- réduction des oxydes;
- action des dégagements gazeux (oxygène + hydrogène) à l'interface métallique, résultant de l'alternance des polarisations anodique et cathodique;
- meilleur contrôle des conditions de décapage;
- gain de productivité.

L'électrolyte utilisé, est généralement à base de sulfate et peut être acide ou neutre. Le décapage se fait à chaud afin d'éviter la cristallisation des sulfates métalliques.

II.9.1.1.4. Décapage thermochimique

Il consiste à traiter les pièces en acier dans un bain des sels fondus. Ce procédé permet une transformation des oxydes superficiels aux d'autres types d'oxydes plus solubles dans une solution acide [29]

II.9.1.1.5. Décapage ionique

Il s'effectue à l'aide des ions de gaz rares, focalisés sous forme d'un faisceau qui balaie la surface à nettoyer. Ce type de décapage est plus intéressant, mais il peut conduire à une modification structurelle de la pièce à traiter à cause de la forte énergie des ions projetés.

II.9.1.2. Dégraissage

Ce que l'on cherche à éliminer dans cette opération clef, ce sont des graisses animales, végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent et de rendre la surface physiquement propre afin d'assurer le bon déroulement des opérations ultérieures et par là même, de garantir la qualité du produit fini [30].

Dans la pratique, la phase de dégraissage se subdivise généralement en deux grandes classes:

- pré dégraissage aux solvants, qui contribue à éliminer l'essentiel des polluants organiques;
- dégraissage final, réalisé en milieu aqueux et destiné à détruire le résidu huileux de faible épaisseur.

II.9.1.2.1. Choix du dégraissage

Choisir un dégraissage, pour une application donnée, nécessite de réaliser un état des lieux détaillés prenant en compte [30]:

- nature des matériaux à dégraisser et les critères de propreté de la surface;
- nature des polluants de surface à traiter;
- les contraintes dans les domaines de la protection des travailleurs et de l'environnement;
- les options technologiques proposées par les différents fournisseurs de produits et de matériels.

En somme, il n'existe pas une seule forme de dégraissage mais un ensemble de techniques, chacune d'entre elles possédant sa spécificité. Savoir apprécier la nature exacte de l'interface métallique et par voie de conséquence connaître l'histoire amont du matériau d'une part, et les

conditions aval des traitements superficiels d'autre part, constituera un atout important pour le choix du dégraissage.

Le dégraissage peut s'effectuer soit par:

- voie chimique;
- voie électrolytique;
- effet mécanique;
- aux ultrasons.

II.9.1.2.1.1. Dégraissage chimique

Il est un simple moyen de nettoyage, permettant d'obtenir une surface physiquement propre, conforme aux besoins. Les dégraissants chimiquement utilisés sont classés en deux groupes [30]:

- a. dégraissants organiques : solvants chlorés, hydrocarbures, etc;
- b. dégraissants alcalins ou neutres : soude, carbonate de soude, etc;

Ils sont très répandus dans les industries mécaniques et métallurgiques en mettant en œuvre, de manière isolée ou conjointe, trois mécanismes d'action :

- la dissolution des graisses par un solvant organique;
- la solubilisation des corps gras d'origine animale ou végétale (esters) par saponification dans des solutions alcalines concentrées et chaudes;
- l'emploi d'un produit tension-actif dans un bain de dégraissage a pour effet de produire un mouillage de la surface à nettoyer, ce qui diminue l'aire de contact de la goutte graisseuse avec la pièce et en facilite l'élimination.

Au surplus, le tension-actif produit l'émulsion des graisses insaponifiables en une multitude de particules sphériques qui sont décollées de la surface souillée et mises en suspension dans le bain.

II.9.1.2.1.2. Dégraissage électrolytique

Le dégraissage électrolytique est généralement employé comme finition dégraissante. Il conjugue l'effet d'une polarisation de la pièce à partir d'une source de tension extérieure, la solution aqueuse étant utilisée comme électrolyte dans un réacteur où le matériau métallique à dégraisser occupe la position d'anode ou de cathode. Lors de la polarisation, le système réagit vers un nouvel équilibre ce qui induit des réactions électrochimiques et un

violent dégagement gazeux sur la surface des pièces [30]: à la cathode

- dégagement de l'hydrogène;
 - réduction des solvants ou de celle des cations métalliques parasites contenus dans le milieu.
- à l'anode
- dégagement de l'oxygène;
 - oxydation du solvant si le métal est inattaquable;
 - ionisation du matériau s'il n'est pas stable dans le milieu (ex : Al, Mg, Zn, etc.).

Ces dégagements (de l'oxygène et de l'hydrogène), générateurs d'une agitation locale associés aux propriétés dégraissantes du bain en assurant un excellent nettoyage de la surface à traiter, mais certains effets secondaires sont parfois néfastes :

- formation d'oxyde à l'anode;
- attaque du métal par la solution basique à la cathode;
- fragilisation du substrat;
- redéposition d'impuretés à partir de bain pollué.

Pour remédier aux inconvénients de ce traitement, on fait alterner périodiquement les polarités des pièces à dégraisser.

Les dégraissants alcalins utilisés sont la encore :

- la soude caustique :70g/l;
- cyanure de soude :25g/l;
- carbonate de soude : 30g/l;
- phosphate trisodique :30g/l;
- agent mouillant :3g/l.

II.9.1.2.1.3. Dégraissage aux ultrasons

Il facilite le décollement des salissures. La technique consiste à transmettre des vibrations suivant les caractéristiques chimiques du bain liquide, sous forme des ondes sonores [30].

II.9.1.2.1.4. Dégraissage mécanique

Il utilise du dioxyde de carbone congelé ou la projection de billes de glace sur la surface à dégraisser.

II.9.2. Amélioration de l'aspect de la surface traitée

II.9.2.1. Polissage

Le polissage peut être [31]:

- mécanique;
- chimique ou électrolytique.

II.9.2.1.1. Polissage mécanique

Le polissage est un usinage de surface, au moyen d'abrasifs de plus en plus fins. Il consiste à polir les surfaces par la suppression des anfractuosités et des aspérités superficielles à l'aide des machines rotatives.

Les abrasifs sont collés sur des disques de bois ou de feutre animés d'un mouvement de rotation rapide, comme les meules. L'état de la surface à polir dépend de la dureté du métal et la qualité finale désirée.

Cette technique de préparation est indispensable pour des revêtements protecteurs durables [31].

II.9.2.1.2. Polissage chimique ou électrolytique

La plupart des métaux ou alliages (laitons, cuivre, cadmium, zinc, etc.) peuvent être polis ou brillantés chimiquement ou électrolytiquement.

a. Polissage électrolytique

La pièce à polir est constituée l'anode dans l'électrolyte sous des conditions électriques qui permettent une dissolution sélective des aspérités du métal (zone où la densité du courant très importante). Il confère à la surface un pouvoir réflecteur très élevé.

L'avantage principal de ce procédé est le gain de temps et l'absence des couches minces superficielles écrouies, mais il ne peut pas être appliqué pour des échantillons à forte porosité [31].

b. Polissage chimique

Le polissage chimique ne diffère pas essentiellement du polissage électrolytique, la source du courant étant constitué par la multitude de couples locaux (piles) qui se manifestent à la surface du métal pendant l'opération.

Pour augmenter la tension de ces couples, on opère à haute température, en présence d'oxydants et d'un sel lourd [31].

II.9.3.Dégazage

Les métaux peuvent retenir des gaz aussi bien par adsorption superficielle que par dissolution dans leur masse. Ces gaz sont susceptibles de se dégager lors d'un traitement sous vide ou à tout autre moment entraînant le décollement d'un revêtement. Par ailleurs, l'hydrogène détériore les propriétés mécaniques des aciers. Les dégazages se font par étuvage, la température et la durée dépendant du matériau.

II.9.4.Rinçages

Une ligne de traitements de surfaces est une succession de traitements chimiques ou électrolytiques, séparés par des rinçages qui ont donc une double vocation □ 32 □ :

- débarrasser les pièces de leur pellicule d'entraînement du bain après immersion ;
- jouer le rôle de barrière antipollution entre deux opérations consécutives.

Après émergence d'un bain de traitement, le matériau métallique traité est recouvert d'un film de solution « concentrée » dont l'épaisseur dépend des caractéristiques de la solution (concentration, température, etc.) mais également de celles du matériau (forme géométrique, rugosité, etc.). Rincer une surface consiste donc à diluer cette fine pellicule de solution, c.a.d diminuer la concentration du squelette minéral de la solution mais également à déstabiliser les émulsions.

Pour améliorer le rinçage, il convient d'associer l'effet de dilution avec une agitation (mécanique ou par injection d'air déshuilé), en augmentant la vitesse de diffusion des espèces en solution par chauffage des rinçages ou en intervenant sur le rapport de dilution.

Plusieurs structures de rinçages sont exploitées en pratique [32].

II.9.4.1. Rinçage statique

Il est souvent considéré comme un pré-rinçage (rinçage mort) qui sert à retenir une partie de la pollution en provenance du bain de traitement. [32]

II.9.4.2. Rinçage simple courant

Nécessitant un débit d'eau élevé pour assurer un rapport de dilution satisfaisant[32].

II.9.4.3. Rinçage multiple en série (cascade)

C'est la configuration la plus rencontrée dans les installations de traitements de surface. L'arrivée d'eau se situe dans la dernière cuve de rinçage et traverse en cascade les différentes cuves de rinçages jusqu'à la première. L'eau brute circule donc à contre-courant du transfert des pièces rincées [32].

II.9.4.4. Rinçage par aspersion

Il permet d'améliorer la qualité du rinçage grâce à l'effet hydromécanique et peut être réalisé en combinaison avec un rinçage au trempé[32].

Chapitre III

*Elaboration, caractérisation, et
résultats*

III.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous exposerons notre technique de dépôts et de réalisation des revêtements de nickel renforcés par des nano-particules solides de TiO_2 pour différents pH. Aussi nous représenterons les différentes techniques expérimentales pour l'étude du comportement à la corrosion de ces revêtements ainsi que les résultats obtenus. Des discussions et des interprétations seront fournies à la fin de ce chapitre.

III.1. ELABORATION DES DEPOTS**III.1.1. Les produits chimiques**

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits chimiques suivants :

Chlorure de Nickel hydraté ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$).

Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)

Chlorure de sodium ($NaCl$)

Acide borique (H_3BO_3)

Hydroxyde de sodium ($NaOH$)

Carbonate de sodium (Na_2CO_3)

Acide sulfurique (H_2SO_4)

Acide chlorhydrique (HCl)

III.1.2. Matériels utilisés.

Générateur de courant continu.....Model 1601.

Multimètre.....PM 2517 E

pH – mètre.....METROHM.632.

Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté.....IKA-COMBIMAG.RCT

Balance électronique.....Sartorius 1219 MP.

thermomètre

III.1.3. Matériaux

III.1.3.1. Substrat utilisé

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

Nuance d'acier		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	Ti
Désignation symbolique	Désignation numérique	Max	Max	Min	Max	Max	total	Min	Max	Max
P265NB	1,0423	0,19	0,25	0,40	0,025	0,015	0,02	0,009	0,050	0,03

Tableau(III.1) : La composition chimique du substrat utilisé.

III.1.3.2 Plaques de Nickel

Comme anodes, nous avons utilisé deux plaques de nickel rectangulaire d'une part et d'autre de la cathode.

III.1.3.3 Particules solides utilisés

Les particules solides utilisées sont des fines particules de dioxyde de titane (TiO₂) avec les propriétés suivantes :

Propriétés chimiques	
Formule brute	TiO ₂
Masse molaire	79.866 ± 0.002g/mol O:40.07 % ;Ti:59.93 %
Propriétés physiques	
Température de fusion	1855°C
Température de ébullition	2500 à 3000°C
Solubilité	Peu sol dans HF , HNO ₃ concentré , H ₂ SO ₄ concentré . Insol dans l'eau, dans HCl , HNO ₃ dilué .
Masse volumique	3.9-4.3g/cm ³
Taille de grain	53.013 nm

Tableau(III.2) : Les différentes propriétés de TiO₂[33,34].

III.1.4.Procédure expérimentale

Avant toute déposition, les substrats ont subi un traitement de surface. Les particules de TiO₂ sont de quelques dizaines de nanomètres. La solution est soumise à l'agitation magnétique pendant 48h pour assurer une bonne dispersion des particules. Les conditions d'élaboration sont déterminées en fonction des propriétés recherchées.

III.1.5.Préparation des électrodes

III.1.5.1. Polissage mécanique

Le polissage mécanique des substrats est réalisé par un papier abrasif.

Une polisseuse rotative, munie d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée (Figure: III.1).



Fig. (III.1) : Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.

III.1.5.2. Dégraissage électrolytique

Un circuit intensiostatique a été monté pour les opérations de dégraissage. L'électrode à nettoyer (la plaquette d'acier) est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na₂CO₃).

Cette opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 2 A/dm² et à une température d'environ 35 C⁰(Figure: III.2).

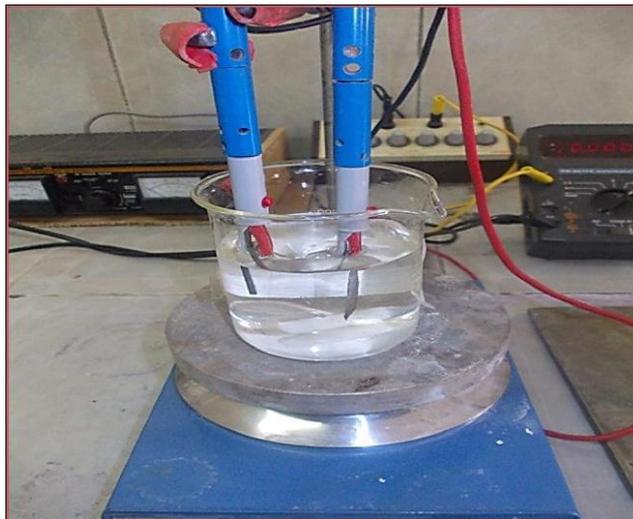


Figure. (III.2) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.

III.1.5.3. Décapage chimique

Le décapage chimique des échantillons a été réalisé dans l'acide chlorhydrique bouillant en 10 % (en volume). Les plaquettes d'acier ont été totalement immergées dans la solution acide pendant 2 min, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon (Figure :III.3).

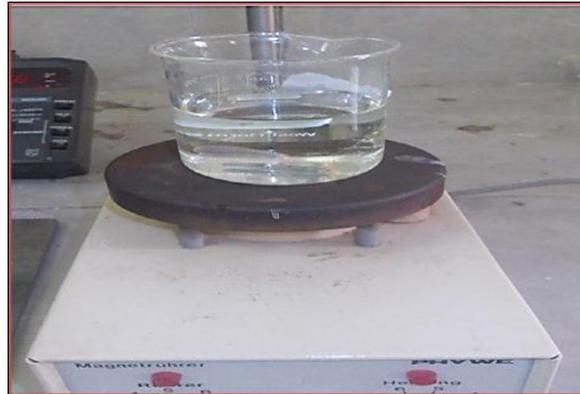


Figure. (III.3) : Schéma de montage de décapage chimique.

III.1.5.4. Rinçage

Une fois, les échantillons sont décapés, on les a rincé immédiatement avec l'eau distillée, l'acétone.

III.1.6. Bain électrolytique

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de particules solides permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

III.1.7. Choix du bain

Le choix du bain a été dicté par le fait qu'il répond aux critères suivant :

- Coût faible.
- Bon rendement.

III.1.8. Bain de nickel pur

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées pour les différents dépôts électrolytiques :

Composition	Concentration (g/l)	Concentration (mol/l)
NiCl₂ · 6H₂O	23,771	0,1
NH₄Cl	21,4	0,4
H₃BO₃	18,5433	0,3
NaCl	5,85	0,1

Tableau (III.3) Composition du bain de nickelage pur.

1. La source principale d'ions Ni²⁺ est constituée par le chlorure de nickel qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique. Ces effets s'accroissent avec la teneur en chlorure.
2. Acide Borique (H₃BO₃) faiblement ionisé : $H_3BO_3 \rightleftharpoons H_2BO_3^- + H^+$.
 - Il agit comme tampon dans les électrolytes de nickelage.
 - Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
 - Il évite la précipitation d'hydroxyde de nickel [Ni(OH)₂]. Son effet est maximal autour de pH 4±1.
 - Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.
3. Chlorure d'ammonium évite la précipitation d'hydroxyde de nickel.
4. On ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium, le sulfate de sodium ou chlorure de sodium pour améliorer la conductivité du bain [25].

III.1.9.Co-déposition de Ni-TiO₂

Nous avons ajouté 20g/l de TiO₂ a notre bain en variant à chaque fois le pH de la solution .Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant (24-48) heures pour obtenir une bonne dispersion.

III.2.CARACTERESATION DES DEPOTS**III.2.1Tests de polarisation (méthode potentiostatique)**

Cette technique potentiostatique consiste à faire varier la tension de l'électrode continuellement dans le temps. Elle permet de distinguer entre la zone de tension anodique correspondant à l'attaque du métal et la zone de tension cathodique, notamment de connaître avec précision la valeur de potentiel de corrosion (E_{corr}) et de courant de corrosion (I_{corr}) en présence d'ions agressifs comme le chlorure.

Dans notre étude, l'appareillage de laboratoire utilisé se compose de:

- potentiostat;
- cellule électrochimique;
- micro-ordinateur.

III .2.2.1.Description de fonctionnement de l'appareillage utilisé

Le dispositif expérimental comprend :

1. un potentiostat qui permet de maintenir une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques ont été obtenues en polarisant de (-300 mV (ESC) jusqu'à + 700Mv(ESC) juste après la stabilisation du potentiel libre de corrosion. Pour tous les essais potentiostatiques, on a adopté une vitesse de balayage de 5 mV/cm²

2. Une cellule électrochimique : l'échantillon, électrode de référence, et électrode auxiliaire sont immergées dans un électrolyte et connectés à un potentiostat assisté par ordinateur.

L'électrode de référence a été placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (voir figureIII.9).

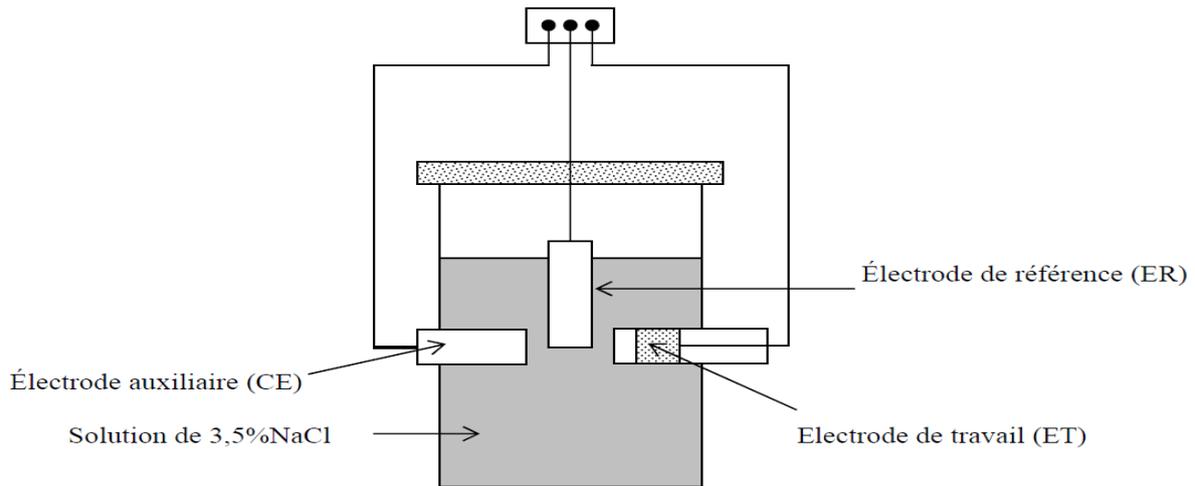


Fig.III.4: Cellule électrochimique de polarisation.

3. un micro-ordinateur qui permet de tracer des différentes courbes $E=f(I)$ et $E=f(\log I)$ de polarisation et de déterminer ainsi le courant et le potentiel de corrosion à partir de ces courbes comme il est indiqué par les figures III.5et III.6.

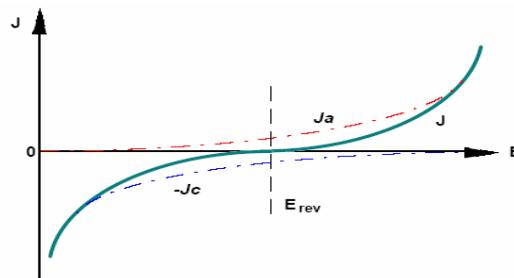


Figure III.5: Evolution des densités de courant en fonction du potentiel à l'échelle linéaire.

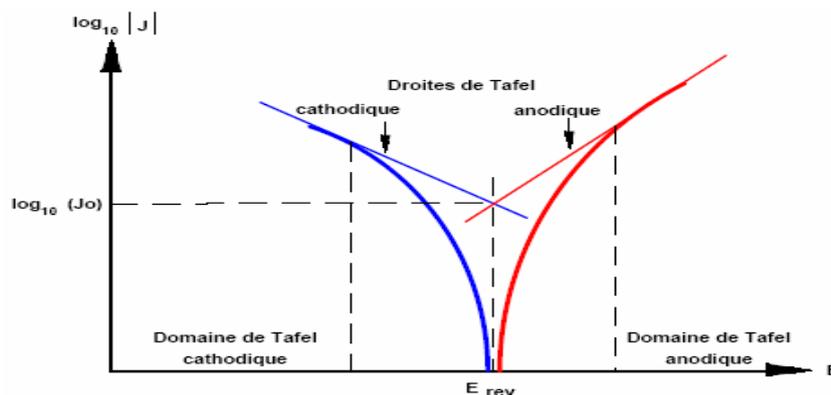


Figure.(III.6) :Méthode de détermination du courant et du potentiel de corrosion à l'échelle logarithmique.

L'ensemble de ce montage est schématisé dans la figure III.7

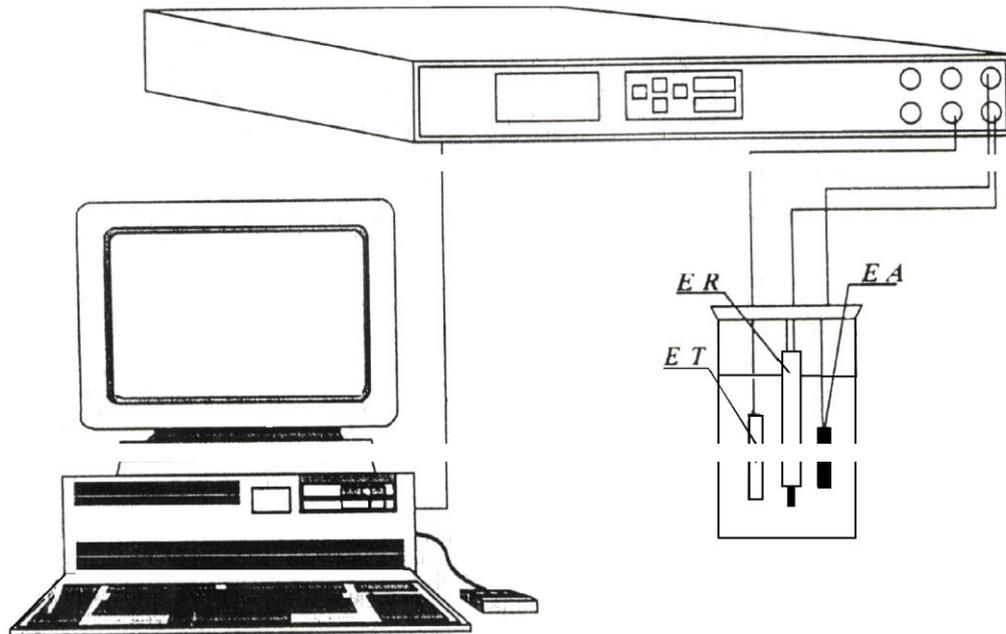


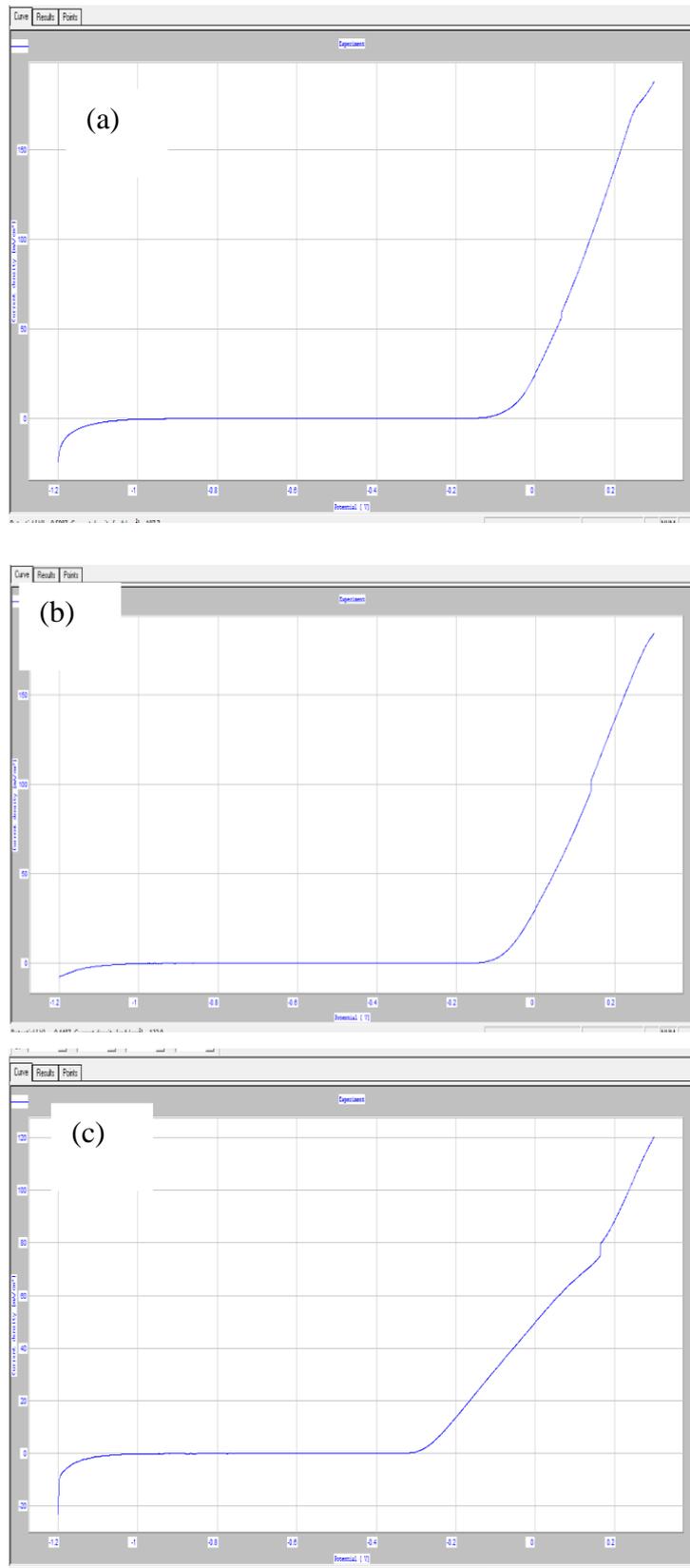
Figure (III.7) : Montage expérimental relatif à l'étude du comportement à la corrosion par la méthode potentiostatique.

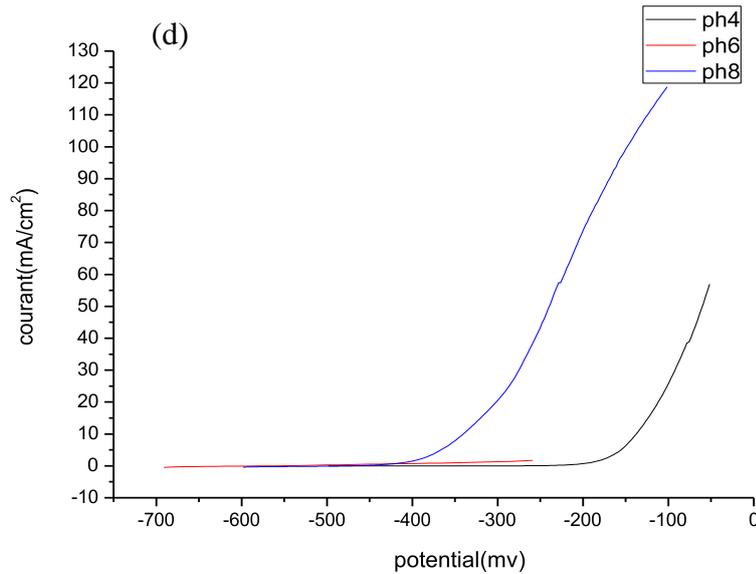
III. 3.Résultats et discussion

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des tracés potentiodynamiques sur les échantillons d'acier.

Les courbes de polarisation sont obtenues en effectuant des balayages de potentiel de 400 mV autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse 5 mV/sec. Ce type de courbe permet de déterminer la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

Figure.III.8 :courbe de polarisation (courant / tension) en milieu NaCl 3.5% :(a) : pour ph=4, (b) : pour ph=6, (c) : pour ph=8 et (d) : pour ph=4, 6, 8





- L'examen des courbes de polarisation de nos échantillons dans Na Cl 3.5% se divise en deux branches : une branche cathodique et une branche anodique le point de rupture de la dissolution du dépôt commence quand les deux composantes du courant (anodique et cathodique) sont égales (pH=4,6,8).
- les courbes de polarisations pour différentes pH sont des courbes typiques de la corrosion par piqure
- On peut observer qu'elles passent dans un état passif juste après l'immersion en solution.
- On constate une absence d'activité dans un large domaine de potentiel, le meilleur est obtenu pour le dépôt à pH=4.

Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel). Les figure(III.9) représente les courbes de polarisation obtenues pour les trois dépôts .les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon.

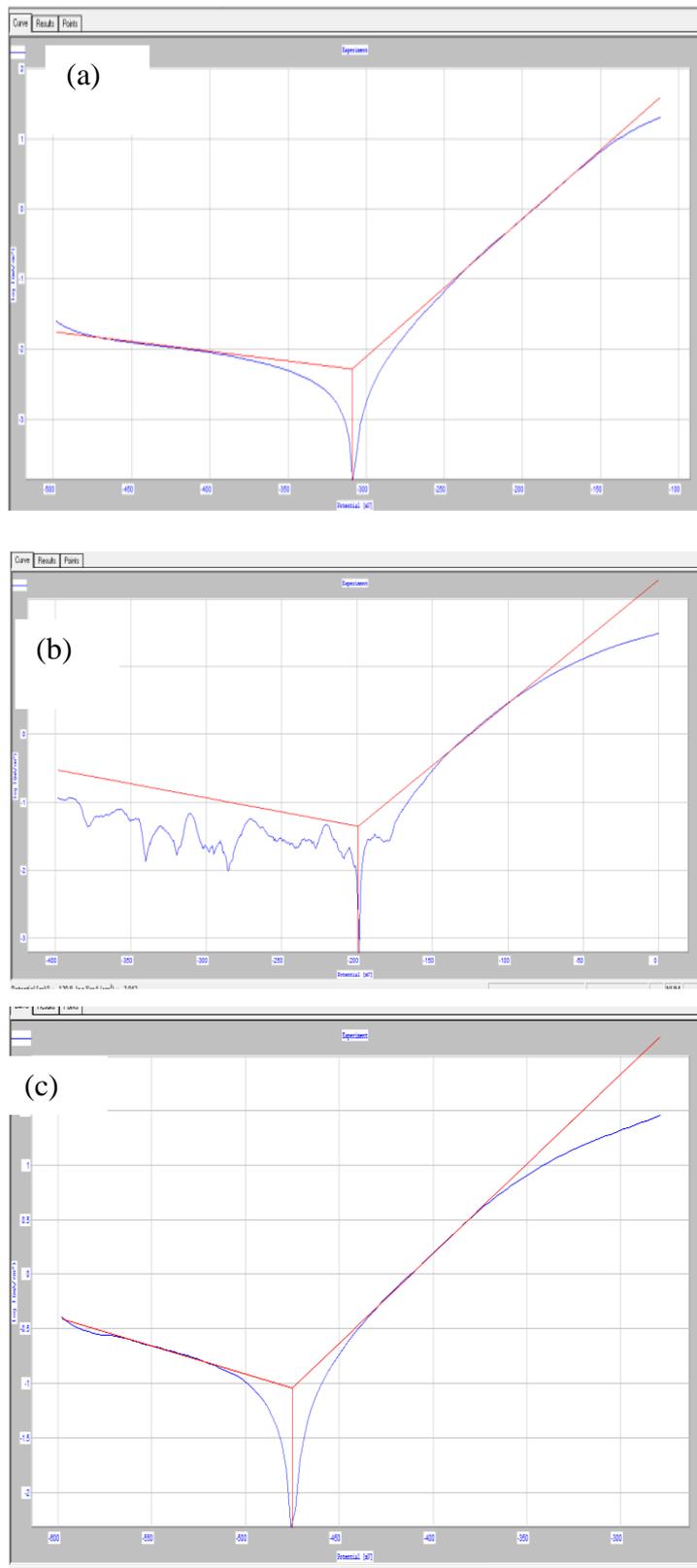
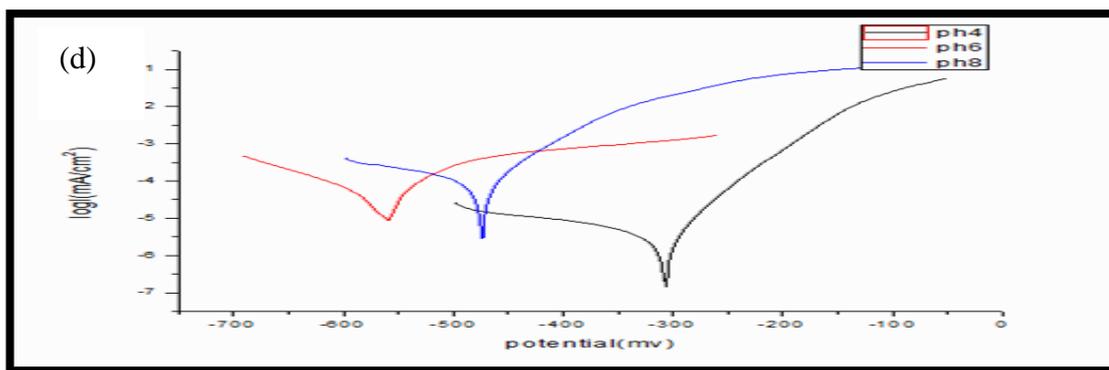


Figure III.9 : représentation de Tafel de la courbe de polarisation en milieu NaCl 3.5% :(a) : pour ph=4, (b) : pour ph=6, (c) : pour ph=8 et (d) : pour ph=4, 6, 8



La manipulation précédente de l'étude des paramètres cinétiques après tracée des courbes de polarisation ainsi que les droites de Tafel pour chaque expérience obtenue sont regroupés dans le tableau suivant :

	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(mA/cm^2)$	$R_p(ohm.cm^2)$	$b_a/decade$	$b_c/decade$
$Ph=4$	-312.6	0.027	6110	50.9	-350.7
$Ph=6$	-500.7	0.044	197.8	54.9	-66.5
$Ph=8$	-488.5	0.089	205	60.9	-196.5

Tableau III.4 : Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation

A partir du tableau (III .4) des paramètres électrochimiques des courbes de polarisation, on peut relever les observations suivantes.

1. Le courant et le potentiel de corrosion

La Figure III. 10 représente la variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction du pH

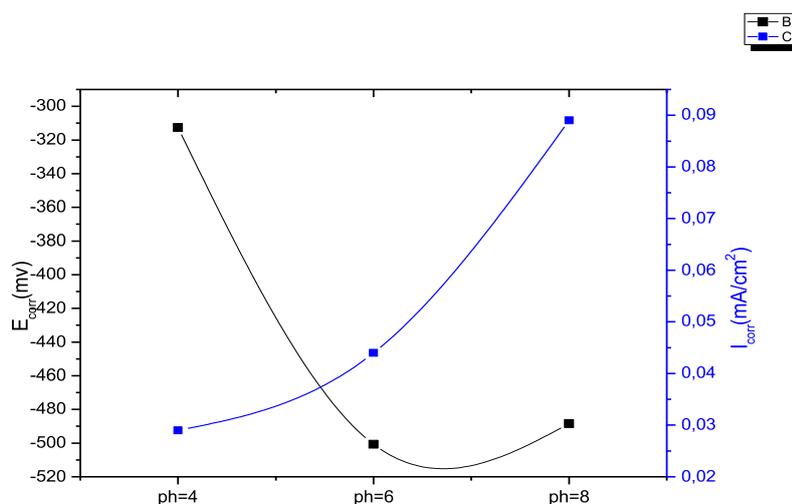


Figure III. 10 : Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de PH

On remarque :

- L'augmentation de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) avec l'augmentation du pH dans le bain électrolyte.
- Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) est moins positif chaque fois qu'on augmente le pH du bain.

Selon (Zhou et al.1997) la co-déposition de TiO_2 est favorisée pour un pH plus bas.

- Pour un pH élevé les nanoparticules de TiO_2 ont tendance à se charger négativement ce qui résulte une répulsion de ces particules à la surface de la cathode et ce qui a pour effet de diminuer le taux de TiO_2 dans le dépôt et comme conséquence augmenté le courant de corrosion.
- une autre interprétation pourrait être ; à cause du précipite $Ni(OH)_2$ dans le milieu alcalin (Ph=8).qui influe négativement sur l'incorporation de TiO_2 dans le dépôt du nickel.

2. Résistance de polarisation (R_p)

La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion est représentée dans la figure (III.11) :

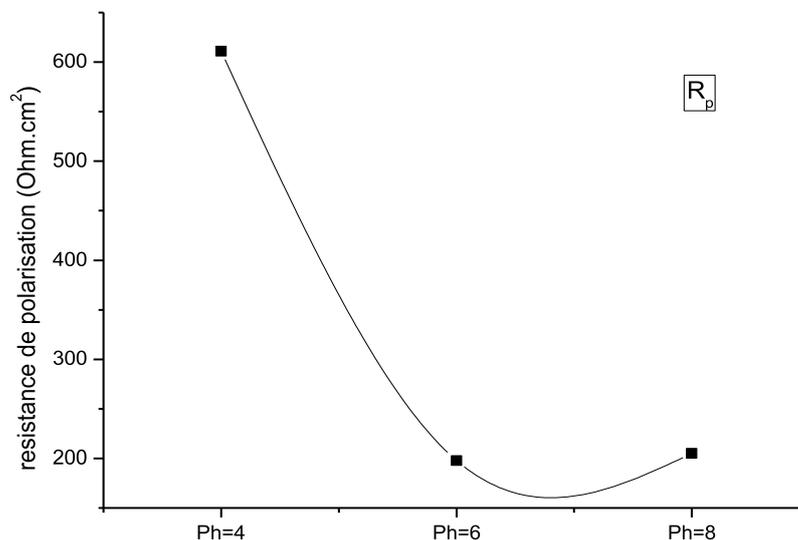


Figure (.III.11) : Variation de la résistance de polarisation en fonction de la ph

On remarque :

Diminution de la résistance de polarisation (R_p) avec l'augmentation de pH dans le bain

Une relation importante montre qu'il y'a une corrélation entre les variations des valeurs de résistance de polarisation R_p et la porosité débouchante des dépôts. Pour une grande résistance de polarisation, il résulte un meilleur revêtement avec une densité de défauts de moins et vice versa [48].

En conclusion, ces résultats nous indiquent une activité électrochimique accélérée et une résistance à la corrosion plus faible en augmentant le pH.

Etant confirmé l'effet bénéfique de l'incorporation du TiO_2 dans la matrice de Ni et l'influence du pH sur sa codéposition. Le meilleur résultat est obtenu pour un électrolyte à pH=4 [2].

Conclusion
Général

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est la réalisation et la caractérisation des revêtements composites nickel-TiO₂ par la technique électrodéposition dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion de ces derniers qui ont trouvé une large étude dans ce domaine de recherche. Le choix d'utiliser cette méthode est qu'elle est moins coûteuse et peut être appliquée pour des substrats de géométrie complexe. Les procédures de dépôt des matériaux composites ont été examinées en particulier par variation de pH dans l'électrolyte.

Après la réalisation des dépôts composites nickel-TiO₂ sur un substrat en acier doux, les dépôts sont obtenus en utilisant un bain de nickelage sous les conditions suivantes: une densité de courant de l'ordre de 4A /dm², une durée de 30 min, et à une température d'environ de 50 °C. On a ensuite introduit en suspension des nanoparticules de TiO₂ avec différentes pH (4,6,8). La caractérisation est faite par des tests de corrosion dans une solution de 3,5 % NaCl. Une méthode potentiodynamique a été utilisée.

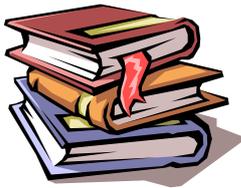
On est arrive aux résultats suivants :

- L'augmentation de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) avec l'augmentation du pH dans le bain électrolyte.
- Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) est moins positif chaque fois qu'on augmente le pH du bain.
- Pour un pH élevé les nanoparticules de TiO₂ ont tendance à se charger négativement ce qui résulte une répulsion de ces particules à la surface de la cathode et ce qui a pour effet de diminuer le taux de TiO₂ dans le dépôt et comme conséquence augmenté le courant de corrosion.
- une autre interprétation pourrait être ; à cause du précipite Ni (OH)₂ dans le milieu alcalin (Ph=8).qui influe négativement sur l'incorporation de TiO₂ dans le dépôt du nickel.
- Diminution de la résistance de polarisation (R_p) avec l'augmentation de pH dans le bain.
- Une relation importante montre qu'il y'a une corrélation entre les variations des valeurs de résistance de polarisation R_p et la porosité débouchante des dépôts. Pour une grande résistance de polarisation, il résulte un meilleur revêtement avec une densité de défauts de moins et vice versa

. En conclusion, ces résultats nous indiquent une activité électrochimique accélérée et une résistance à la corrosion plus faible en augmentant le pH.

Etant confirmé l'effet bénéfique de l'incorporation du TiO_2 dans la matrice de Ni et l'influence du pH sur sa codéposition. Le meilleur résultat est obtenu pour un électrolyte à pH=4.

Références



Références

- [1] C.M. Praveen Kumar , T.V. Venkatesha , R. Shabadi, Materials Research Bulletin ,2013.
- [2] A.M.Vlasa, "Revêtements composites obtenus par voie Electrochimique", Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, France ,2011.
- [3] K.M. Sivaraman, O.Ergeneman, S.Pané , E.Pellicer , J.Sort, K.Shou, S.Surinach, M.D. Baró, B.J.Nelson, Electrochimica Acta 56 (2011) 5142–5150.
- [4] C.K. Lee ,Tribology International 55 (2012) 7–14.
- [5] M. Karbasi, N. Yazdian, A. Vahidian, Surface and Coatings Technology 207 (2012) 587–593.
- [6] W Shao, D Nabb, N Renevier, I Sherrington and J K Luo, International Conference on Structural Nano Composites, (NANOSTRUC 2012).
- [7] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, Analysis of the electrolytic codeposition of nonbrowian particles with metals ,Journal of the Electrochemical Society, 1992.
- [8] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel . Comité des techniciens, Circuits eau de mer traitements et matériaux, Editions TECHNIP, Paris, p.199 , 1993.
- [9] P.F.Thomas , J.L.Azan , Précis de physique -chimie,Bréal,Rosny, p.78, 2006.
- [10] J.C.Scully, Corrosion. Protection: principes fondamentaux, Masson, Paris, 1995.
- [11] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Commission Exploitation. La Protection cathodique. Guide pratique, Editions Technip, Paris, 1986.
- [12] J.Benard,A .Mchel,J.Philibert,Metallurgie générale, Edition 2, Masson, Paris, 1991.
- [13] P.Jean CUNAT,Aciers inoxydables .Proprietes.Resistance à la corrosion ,Techniques de l'Ingénieur, M 4541.
- [14] J.P. Bai' lon , J.M Dorlot, Des matériaux, Presses internationales Polytechnique, 2000.
- [15] D.Landolt, Traité des matériaux , Vol.12, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.1997.
- [16] J.Sarrazin et M .Verdagner, L'oxydoréduction, Concepts et expériences, Edition Ellipses,1997.
- [17] H. Bentrach , « comportement à la corrosion Electrochimique de l'acier N80 utilisé dans les tubings de forage de pétrole », Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2007.
- [18] E.Nouicer , « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface », Thèse de Doctorat ,Université Constantine,2009.
- [19] W . Harzallah, « Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites électrodéposés

- en Présence d’Inhibiteurs Organiques », Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2006.
- [20] M. Tomaschov, Passivity and Protection of Metals Against Corrosion, Plenum Press, N.Y. (1967)
- [21] H. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, Paris (France 1970).
- [22] J. Catonné, L. Lacourcelle, les Revêtements Protecteurs dans l’Industrie, Principe - Applications – Choix, CAST LYON, 1977.
- [23] A.Campa, Protection des surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les mécaniciens, Tome 2, Paris, les Editions Foucher, 1971.
- [24] C. Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, M160, Technique de l’Ingénieur, 2000.
- [25] L. Lacourcelle, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, M1591, Technique de l’Ingénieur, 2000.
- [26] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965.
- [27] corrosion
- [28] S. Audisio, Préparation d’une Surface, Généralités, Traitement de Surface et Protection Contre la Corrosion, 1987.
- [29] M. Wery, Décapage des Métaux, M1455, Technique de l’Ingénieur, 2000.
- [30] A. Pollack, Nettoyage et Dégraissage des Métaux, desforges Edition ,1964.
- [31] R. Tournier, Polissage Mécanique, M1495, Technique de l’Ingénieur, 2000.
- [32] J. Deruelle, Préparation des Surfaces, Introduction, Technique de l’Ingénieur, 2000.
- [33] A. Godon « Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique », thèse Doctorat de 1^{er} Université de La Rochelle, 03 décembre 2010.
- [34] NF A91-111. 11. 76, Revêtements Métalliques, Mesure de l’épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales.
- [35] R. Roberle , M.Rscanlon, R.C Camarata and P.C Searson, Processing and Hardness Of Electrodeposited Ni/Al₂O₃Nanocomposition, Appl. Phys. 66 (1), 2 January 1995.
- [36] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.
- [37] C. Rochaix, Electrochimie, “Thermodynamique-cinétique”, Nathan.
- [38] R. Levy, M. Saurat, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de 1^{er} ingénieur 4-1989, pp M 1680.
- [39] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », technique de 1^{er} ingénieur 4-1989, pp M 1591.
- [40] D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [41] P. Piessen, Chromatation, techniques de 1^{er} ingénieur 4-1989, pp M1555.
- [42] R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [43] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de 1^{er} ingénieur, 2000.
- [44] L. Andropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965
- [45] Y. Bade, Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique « Nickelage », technique de 1^{er} ingénieur, 4-1989, M 1610.
- [46] S. Audisio, U. Gillet, A.Galarie, H.Mazille, Traitement de surface et protection contre la corrosion, Ecole d.ete, Aussois, 1987.
- [48] J. P Cellis, J. R Roos, Les perspectives d.avenir des depots composites, Oberflache

surface 24, Heft 10, pp352-357,1993.

[48] C .Mendibide, « Caractérisation de revêtement PVD nanostructures à base de Nitrures de métaux de transition pour application mécanique », Université Paris,2005.

تأثير درجة الحموضة على مقاومة تآكل طبقة النيكل

التلخيص الهدف من هذا العمل هو تحديد تأثير درجة الحموضة على شرائح مركبة من نيكل- أكسيد التيتان (TiO_2) في إطار تحسين مقاومتها ضد التآكل. هذه التغطية وضعت كهروكيميائيا انطلاقا من حمام كلوريد النيكل فوق قطعة فولاذية. دراسة خصائص هذه الأغشية تمت باختبار التآكل في محلول (3.5 % NaCl) وذلك بتقنية الاستقطاب الساكن. هذا الاختبار بين أن الأغشية المدعمة بحبيبات أكسيد التيتان الصلبة تكسب مقاومة جيدة ضد التآكل وذلك في وسط حامضي. أحسن النتائج تم التوصل إليها من أجل تغطية النيكل مع 20 g/l من حبيبات ثنائي أكسيد التيتان في الوسط الحمضي pH=4

الكلمات الدالة: تآكل، نيكل- أكسيد التيتان ، كهروكيميائية ، درجة الحموضة، الاستقطاب الساكن.

Effet du ph sur la résistance à la corrosion des couches de nickel électrodéposés

Résumé

L'objet de notre travail est l'effet du pH sur le composite nickel-oxyde titane dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion des dépôts. Ces revêtements sont obtenus par la technique d'électrodéposition à partir de bain de chlorure du nickel sur substrat d'acier préalablement traités.

La caractérisation faite pour les tests de corrosion dans une solution de 3,5% NaCl. est la technique de polarisation. Les résultats obtenus ont révélé une résistance à la corrosion élevée des revêtements composites avec diminution des concentrations du pH. Meilleur résultat obtenu pour un dépôt de nickel avec incorporation de 20g/l de TiO_2 pour un pH=4.
Mots-clés : Corrosion, Nickel-Oxyde titane, électrodéposition, effet pH, polarisation.

Effect of pH on the corrosion resistance of the electrodeposited layer of nickel

Abstract

The objective of this work is the effect of pH on the composite coatings nickel -titanium oxide (TiO_2), in order to improve the corrosion resistance of the deposits. These coatings are obtained by electrodeposition technique from bath of chloride nickel on substrate steel pretreated.

The characterisation has been carried out by corrosion tests in a 3,5 % NaCl solution. As the polarization technique was used in this study. The results obtained revealed a high corrosion resistance of composite coatings with lowers concentrations of pH. optimal result was obtain deposit Ni with 20g/l of Titanis in pH=4.

Key words: Corrosion, Nickel-Titanium Oxide, electrodeposition, effect of ph, polarisation.

