

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

L'effet de concentration de Ni Sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Ni-Zi

Présentée par :
LAARBI LEHLALI

Devant le jury composé de :

Président : M^{eme}K.DIKHECH

Encadreur : M^{eme}M.DHIAIFI

Examineur : M^{eme}N.BELHAMRA

Promotion Juin 2015

Remerciement

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre Dieu, notre créateur,
pour le courage et la patience qu'il nous a donné pour accomplir ce
travail.*

Ainsi nos parents qui nous aident.

*Je remercie mon encadreur M^{eme} : dhaiafi malika pour ses orientations
et conseils.*

*Je tiens aussi à exprimer mes profonds remerciements à mes collègues de
travail.*

*Enfin mes remerciements s'adressent aux membres de jury qui nous
feront l'honneur de juger mon travail.*

Lahlalilaarbi

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*ma chère Mère, ma lune dans les nuits, mon bonheur et ma joie qui s'est
sacrifié pour me l'espoir dans la vie.*

*celui qui a sert me donner l'espoir et le courage nécessaire pendant mon
long trajet d'étude, à vous mon chère père, je vous estime fort ainsi que je
vous aime.*

mes très chères frères et soeurs

ma famille

mes amis et a toute mes connaissances

toute la promotion de Génie des Procédés 2014-2015

LAARBI LEHLALI

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحديد مميزات أغشية مركبة من زنك - نيكل في إطار تحسين مقاومتها ضد التآكل. هذه الأغشية وضعت كهروكيميائيا انطلاقا من حمام كلوريد النيكل فوق قطعة النحاس معالجة مسبقا.

دراسة خصائص هذه الأغشية تمت باختبارات التآكل في محلول (3.5% NaCl) وذلك بتقنية الكتلة الضائعة و الاستقطاب الساكن. هذه الاختبارات بينت أن الأغشية المدعمة بحبيبات النيكل الصلبة تكسب مقاومة جيدة ضد التآكل و ذلك حسب الكمية المضافة.

الكلمات الدالة: تآكل، زنك-نيكل ، كهروكيميائية، الكتلة الضائعة ، الاستقطاب الساكن.

Abstract

The objective of this work is the characterisation of the composite coatings Zinc-Nickel, in order to improve the corrosion resistance of the deposits. These coatings are obtained by electrodeposition technique from bath of chloride nickel on substrate copper pretreated.

The characterisation has been carried out by corrosion tests in a 3,5 % NaCl solution. The techniques used are the weight loss and polarisation. The results have revealed a higher corrosion resistance of the composite deposit with increasing concentration of Ni particles included.

Key words: Corrosion, Zinc-Nickel, electrodeposition, weight loss, polarisation.

Résumé

L'objet de notre travail est la caractérisation des revêtements composites zinc-nickel 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 du cuivre préalablement traités.

La caractérisation est faite par des tests de corrosion dans une solution de 3,5% NaCl. Les techniques utilisées sont celles de la masse perdue et de la polarisation. Les résultats obtenus ont révélé une résistance à la corrosion élevée des revêtements composites avec l'augmentation des concentrations des particules de Ni incluses.

Mots-clés : Corrosion, Zinc- Nickel, électrodéposition, masse perdue, polarisation.

Sommaire

Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Sommaire.....	III
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	VIII
Introduction générale.....	01

Chapitre I: Corrosion et moyens de protection

Introduction.....	03
I.1. Définition	03
I.2. Nature électrochimique de la corrosion.....	04
I.2.1. Potentiel d'une électrode	05
I.2.1.1. potentiel d'équilibre.....	05
I.2.1.2. Potentiel de corrosion	06
I.2.2. Polarisation et surtension.....	07
I.3. Vitesse des réactions de corrosion.....	07
I.3.1. Le transfert de charge.....	08
I.3.1.1. Résistance de polarisation.....	09
I.3.1.2. Droites de Tafel.....	09
I.3.2. Le transport de masse.....	13
I.4. Phénomène de passivité.....	13
I.5. Essais de corrosion.....	15
I.5.1. Méthode potentiodynamique.....	15
I.5.2. Méthode de la masse perdue.....	15
I.5.2.1. Théorie de la masse perdue.....	16
I.6. Différentes formes de corrosion	16
I.6.1. La corrosion uniforme (Corrosion généralisée).....	17
I.6.2. La corrosion localisée.....	17
I.6.2.1. Corrosion par piqûres.....	17
I.6.2.2. Corrosion intergranulaire: (intercristalline).....	18
I.6.2.3. Corrosion sous contrainte.....	19

I.6.2.4. Corrosion par crevasses (caverneuse).....	19
I.6.2.5. Corrosion galvanique.....	20
I.6.2.6. Corrosion sélective.....	20
I.7. Protection contre la corrosion.....	20
I.7.1. Modification du milieu.....	20
I.7.1.1. Inhibiteur anodique.....	21
I.7.1.2. Inhibiteur cathodique.....	21
I.7.1.3. Inhibiteur mixte.....	21
I.7.2. Traitement de surface.....	21
I.7.2.1. Protection électrochimique.....	21
I.7.2.1.1. Protection cathodique.....	21
I.7.2.1.2. Protection anodique.....	22
I.7.2.2. Protection par revêtement.....	22
I.7.2.2.1. Protection par revêtements métalliques.....	22
I.7.2.2.2. Protection par revêtements non métalliques.....	24

Chapitre II: Généralités sur les dépôts électrolytes

Introduction.....	26
II.1. Principe de l'électrodéposition.....	27
II.2. Théorie de la codéposition.....	27
II.3. Mécanisme de formation des dépôts composites.....	28
II.4. Electrocrystallisation.....	28
II.4.1. Transport de masse.....	28
II.4.1.1. Migration.....	28
II.4.1.2. Convection.....	28
II.4.1.3. Diffusion.....	28
II.4.2. Transfert de charge et cristallisation.....	29
II.5. Tension d'électrolyse	30
II.6. Vitesse d'élaboration du revêtement.....	31
II.7. Paramètres influençant l'électrodéposition	31
II.7.1. Température	31
II.7.2. Agitation de l'électrolyse.....	31

II.7.3. pH du bain.....	31
II.7.4.La densité de courant.....	31
II.7.5.Conductibilité de l'électrolyte	32
II.7.6.Nature de l'électrolyte.....	32
II.7.7.Concentration de l'électrolyte.....	32
II.7.8.Métal de base.....	32
II.8.Préparation d'une surface.....	33
II.8.1.Polissage.....	33
II.8.1.1.Le polissage mécanique	33
II.8.1.2.Le polissage chimique	33
II.8.1.3.Le polissage électrochimique.....	33
II.8.2.Dégraissage	34
II.8.2.1.Dégraissage chimique.....	34
II.8.2.2.Dégraissage électrolytique	34
II.8.3.Décapage.....	35
II.8.3.1.Décapage mécanique.....	35
II.8.3.2. Décapage chimique.....	35
II.8.3.3.Décapage électrochimique.....	35
II.8.4.Lavage, rinçage, séchage	36
II.9. Electrodéposition de nickel pur.....	36
II.9.1.Caractéristique du Nickel.....	36
II.9.1.1.Propriétés physiques.....	36
II.9.1.2. Propriétés électrochimiques.....	37
II.9.2.Electrolyte de nickel.....	37
II.9.2.1.Electrolyte au sulfate de nickel	37
II.9.2.2.Electrolytes à fortes teneurs en chlorure	38
II.9.2.3.Electrolytes au sulfamate de nickel	39

Chapitre III: Elaboration, caracterisation, resultats et discussions

Introduction.....	41
III.1. .Elaboration des dépôts.....	41
III.1.1. Les produits chimiques.....	41
III.1.2. .Matériels utilisés.....	41
III.1. Matériaux.....	42
III.1.3.1. Substrat utilisé.....	42
III.1.3.2 Plaques de Zinc.....	42
III.1.4.Procédure expérimentale.....	42
III.1.5.Préparation des électrodes.....	42
III.1.5.1. Polissage mécanique.....	42
III.1.5.2. Dégraissage électrolytique.....	43
III.1.5.3. Décapage chimique.....	43
III.1.5.4. Rinçage.....	44
III.1.6.Bain électrolytique.....	44
III.1.7.Bain de Zinc pur	44
III.1.8.Electrodéposition de Zinc.....	45
III.1.9.Co-déposition de Zn- Ni.....	46
III.2.CARACTERISATION DES DEPOTS.	48
III.2.1.Diffraction des rayons X (DRX).....	48
III.2.2. Principe d'analyse.....	49
III.3.Etude du comportement à la corrosion des revêtements.....	50
III.3.1.Méthode potentiodynamique	51
III.4.Résultats et discussions	52
III.4.1.La diffraction des rayons X (DRX)	53
III.4.2. diffraction des rayons X.....	53
III.4.3.Méthode potentiodynamique	54
Conclusion générale	58

LISTES DES FIGURES

Chapitre I : corrosion et moyens de protection

- **Fig. I.1:** Corrosion de fer en milieux aqueux
- **Fig. I.2:** Les différents types d'étape d'une réaction électrochimique
- **Fig. I.3:** Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire)
- **Fig. I.4:** Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel
- **Fig. I.5 :** Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).
- **Fig. I.6:** Courbe de polarisation anodique idéalisée de nickel pur dans des solutions de sulfate de nickel sans chlorure
- **Fig. I.7 :** La corrosion uniforme
- **Fig. I.8 :** Corrosion par piqûres
- **Fig. I.9 :** La corrosion intergranulaire
- **Fig. I.10 :** Corrosion sous contrainte.
- **Fig. I.11 :** Corrosion par crevasses.
- **Fig. I.12 :** Revêtement anodique (cas du zinc sur acier).

Chapitre II : Généralités sur les dépôts électrolytes

- **Fig. II.1:** Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.
- **Fig. II.2:** Mécanisme de formation des dépôts composites.

Chapitre III : Elaboration, caractérisation, résultats et discussions

- **Fig.III.1 :** Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.
- **Fig.III.2 :** Schéma de montage de dégraissage électrolytique
- **Fig.III.3 :** Schéma de montage de décapage chimique.
- **Fig.III.4 :** Schéma de montage d'électrodéposition.
- **Fig.III.5:** les tapes d'obtention d'un revêtement de zinc
- **Fig.III.6 :** Famille de plans cristallins en condition de Bragg
- **Fig.III.7 :** diffractomètre de type D8 Advance- Brucker
- **Fig.III.8:** Voltalab 40 PGZ 301
- **Fig.III.9:** Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement.
- **Fig.III.10 :** Spectres de diffraction des rayons différents des revêtements de Zinc en différentes concentrations de Nickel
- **Fig.III.11:** Courbe de polarisation des revêtements de Zn +Ni :**(a)** zinc pur, **(b)** Zn+0,05Ni,**(c)** Zn+0,1Ni,**(d)** Zn+0,15Ni,**(e)** Zn+0,15Ni
- **Fig.III.12 :** Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de Ni
- **Fig.III.13:** Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de Ni

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : corrosion et moyens de protection

- **Tableau. I.1 :** Potentiel standard d'électrode E_0 rapporté à l'électrode d'hydrogène pour quelques métaux à 25 C

Chapitre II : Généralités sur les dépôts électrolytes

- **Tableau. II.2:**Composition des électrolytes au sulfate de zinc
- **Tableau. II.3:** Une variante du bain de watts est l'électrolyte tout sulfate de composition et de condition de fonctionnement
- **Tableau. II.4:** Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes à fortes teneurs en chlorure
- **Tableau. II.5:** Composition des électrolytes au sulfamate de nickel

Chapitre III : Elaboration, caractérisation, résultats et discussions

- **Tableau III.1 :** Composition du bain de Zinc pur
- **Tableau. III.2 :** Zinc (0.2mol/l) +Nickel (0.05mol/l)
- **Tableau. III.3 :** Zinc (0.2mol/l) +Nickel (0.1mol/l)
- **Tableau. III.4 :** Zinc (0.2mol/l) +Nickel (0.15mol/l)
- **Tableau. III.5 :** Zinc(0.2mol/l) +Nickel (0.2mol/l)
- **Tableau III.6 :** Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation

INTRODUCTION GENERALE

Zinc électrolytiques (Zn) a été largement utilisé dans une variété d'applications, y compris les revêtements pour l'automobile et électronique pièce. [1] Alliages électrolytiques Zn avec des métaux du groupe Fe (tel que Ni, Co, Fe) significativement prolonger la période de protection contre la corrosion de l'acier par rapport au classique Revêtements Zn [2-3]. Plusieurs chercheurs ont tenté d'augmenter la teneur en nickel par soit introduire des additifs dans le bain ou en développant un alliage ternaire [4]. La Grande résistance de la corrosion est. achieve quand le Co et Fe dens les allages mains de 1 wt% , et la plupart de Ni est entre 9-15 wt% Les allages électrolytiques Zn –Ni existent en forme de trios' phase's dominantes: α , γ , η Phase α est une solution solide de Zn à Ni avec une solubilité d'environ 30% de Zn d'équilibre .phase γ est une solution solide nickel dans du Zn, Ni ayant une solubilité[5-6]

Inférieure à 1%. La gamme de composition de la phase pure unique été déterminée comme étant comprise entre 10 et 30 % de Ni. La quantité de nickel dans l'alliage, ce qui trouve une application industrielle dans le domaine de la protection contre la corrosion, est d'environ 15% et sa structure dominante est la phase γ $Zn_{21}Ni_5$ [7].

L'objet de notre travail est la caractérisation des dépôts composites Zinc-Nickel, sur un substrat en cuivre. Ces dépôts sont obtenus en utilisant un bain de placage. Dans lequel ont été introduites en suspension les $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ avec différentes concentrations. . Technique XRD a été utilisé pour la structure analyse,. Études de polarisation potentiodynamique dans une solution de 3% NaCl.[8]

Le mémoire est structuré en trois chapitres, débutés par une introduction générale et clôturé par une conclusion générale et la bibliographie.

- ✓ Dans le premier chapitre une étude bibliographique concernant les différentes techniques de revêtements a été réalisée.
- ✓ Le deuxième chapitre sera consacré à l'électrodéposition d'une façon générale et au dépôt électrolytique du Zn /Ni.

- ✓ Pour le troisième chapitre une synthèse des couches sera élaborée ainsi que les différents résultats obtenus.

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.1. 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 constituée par les deux facteurs. La corrosion représente donc tout processus de dégradation des matériaux métalliques, ou de leurs 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 [9].

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) [10]. Les propriétés physiques et chimiques de ces produits sont importantes, car elles influencent ensuite la vitesse de la corrosion [11].

D'une façon générale, le différent phénomène de corrosion 'métallique humide' qui se traduit 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 charge -ions-) se déroulant à l'interface d'une phase métallique et d'une phase aqueuse [12].

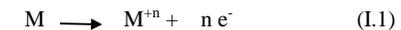
On définit la corrosion électrochimique lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile ; un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes sont les plus attaquées. 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 anodique et cathodiques [13].

I.2. Nature électrochimique de la corrosion

En milieu 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 milieu aqueux d'un métal M de valence n qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées:[14]

- ❖ **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).

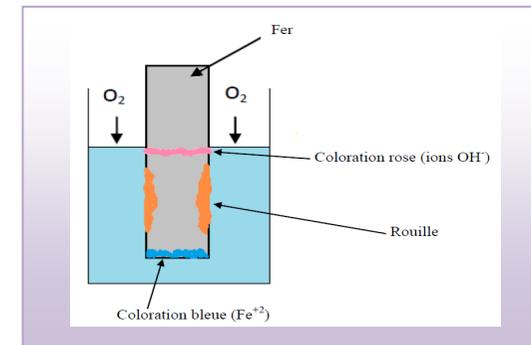
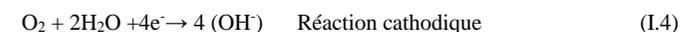
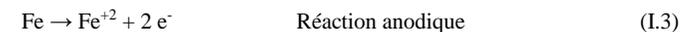
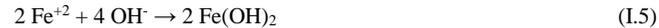


Fig. I.1 : Corrosion de fer en milieu aqueux .

Les réactions pour solution neutre ou alcaline s'écrivent : [15]



Les produits de ces deux réaction réagissent alors ensemble pour donner de 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 [16] :

- 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 chargement négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode [13].

I.2.1. Potentiel d'une électrode

I.2.1.1. potentiel d'équilibre

C'est le potentiel que prend un métal par rapport la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal [13]. La thermodynamique permet de le calculer en utilisant la relation de Nernst (I.7):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{\text{ox}}]}{[a_{\text{red}}]} \quad (\text{I.7})$$

- E_0 : le potentiel standard du métal.
- R : la constante des gaz parfaits.
- T : la température.
- F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- n : nombre des électrons échangés.
- a_{ox} : activité de l'espèce oxydant.
- a_{red} : activité de l'espèce réactant.

Tableau (I.1), où on trouve les potentiels standard de quelques métaux par rapport à l'électrode d'hydrogène.

Tableau. I.1 : Potentiel standard d'électrode E_0 rapporté à l'électrode d'hydrogène pour quelques métaux à 25 C^0 [9] .

Métal	Réaction	E_0 (V)
Or	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{+++} + 3 e^-$	+ 1,50
Platine	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{++} + 2 e^-$	+ 1,19
Argent	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$	+ 0,78
Mercure	$2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++} + 2 e^-$	+ 0,79
Cuivre	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2 e^-$	+ 0,34
Hydrogène	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2 e^-$	0
Plomb	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2 e^-$	- 0,13
Étain	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{++} + 2 e^-$	- 0,14
Nickel	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{++} + 2 e^-$	- 0,25
Cadmium	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{++} + 2 e^-$	- 0,40
Fer	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + 2 e^-$	- 0,44
Chrome	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+++} + 3 e^-$	- 0,74
Zinc	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + 2 e^-$	- 0,76
Titane	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{++} + 2 e^-$	- 1,63
Aluminium	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{+++} + 3 e^-$	- 1,66
Magnésium	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + 2 e^-$	- 2,37

- Les métaux situés en bas de liste (extrémité active) sont les plus réactifs et donc les moins résistants à la corrosion (sous réserve des phénomènes de passivation).
- Les métaux situés en haut de la liste (extrémité noble) sont les plus résistants à la corrosion.

I.2.1.2. Potentiel de corrosion

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donne. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration et de température du réactif, mais aussi de 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 réactif. C'est une

grandeur complexe, mais qui donne des renseignements très utiles sur le fonctionnement des piles qui interviennent dans les phénomènes de corrosion [13].

I.2.2. 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 au repos équivaut 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.

$$\eta = E - E_{rev} \tag{I.8}$$

Une surtension positive indique qu'un courant anodique traverse l'interface ; négative elle signifie un courant cathodique. Le plus souvent, plusieurs électrodes peuvent avoir lieu simultanément dans un système métal-milieu. Un tel système est appelé électrode mixte [16].

I.3. 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 [10]. Les différents types d'étape qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés dans le schéma de la figure (I.2.)

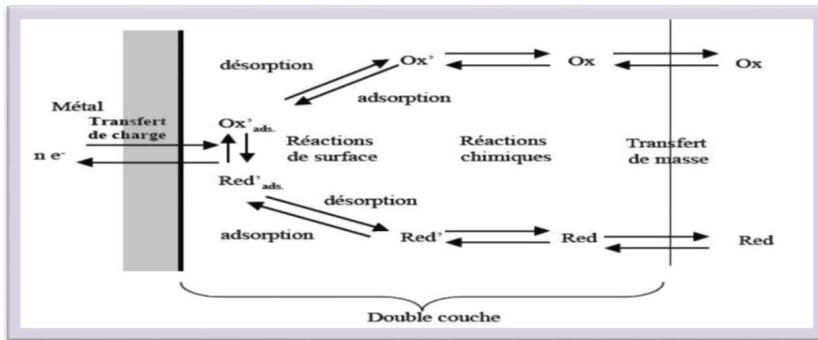


Fig. I.2 : Les différents types d'étape d'une réaction électrochimique [18].

La double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis-à-vis du métal. 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 [19].

I.3.1. 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 [19]. Dans cette situation, l'équation de Butler-Volmer exprime une relation entre le potentiel interfacial 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 interraciale 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:

$$I = I_a - I_c = nFK_{red}C_{red}Exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFK_{ox}C_{ox}Exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \tag{I.10}$$

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:

$$I = I_a - I_c = I_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right) \quad (I.11)$$

$$I_0 = n F K_{red} C_{red} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{rev}\right) = n F K_{ox} C_{ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E_{rev}\right) \quad (I.12)$$

I.3.1.1. Résistance de polarisation

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (I.12) par leurs développements limités au premier ordre. On obtient alors :

$$I = I_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \left(1 - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right] \quad (I.13)$$

$$I = I_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (I.14)$$

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 [20]:

$$R_p = \frac{RT}{I_0 n F} \quad (I.15)$$

I.3.1.2. Droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (I.12) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré sur la figure (I.3) 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 .

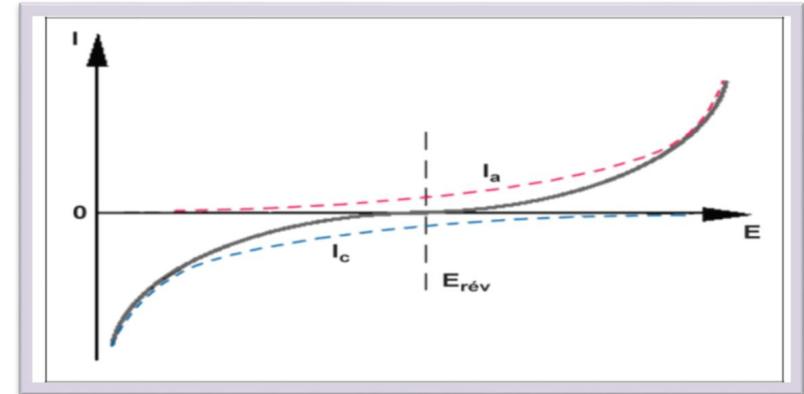


Fig. I.3 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

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

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a\right) \quad (I.16)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta_c\right) \quad (I.17)$$

Dans les relations (I.16) et (I.17) on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) z F} \quad (I.18)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \frac{I_c}{I_0} \quad (I.19)$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log I_a = \frac{\eta_a}{2,3 \beta_a} + \log I_0 \quad (I.20)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log I_c = -\frac{\eta_c}{2,3 \beta_c} + \log I_0 \quad (I.21)$$

Les relations (I.20) et (I.21) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (I.12). 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 (11) et (12) 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.4). Les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

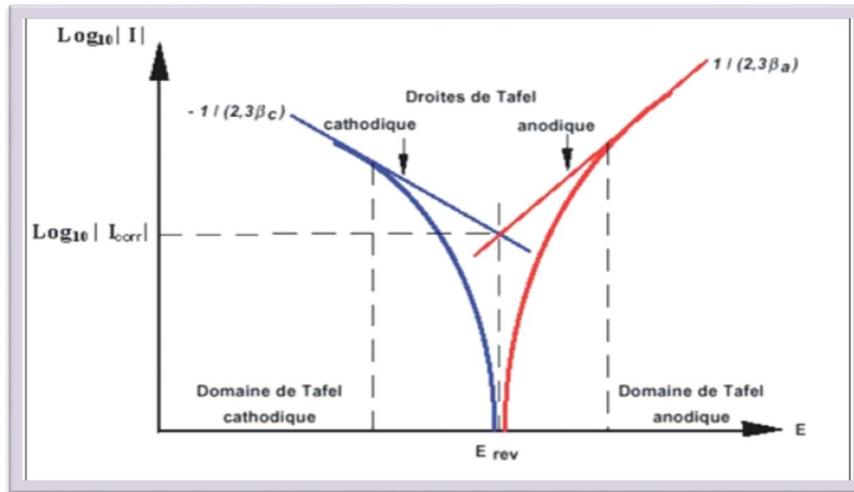


Fig. I.4 : Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) et l'autre la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) comme illustré sur la figure(I.5).

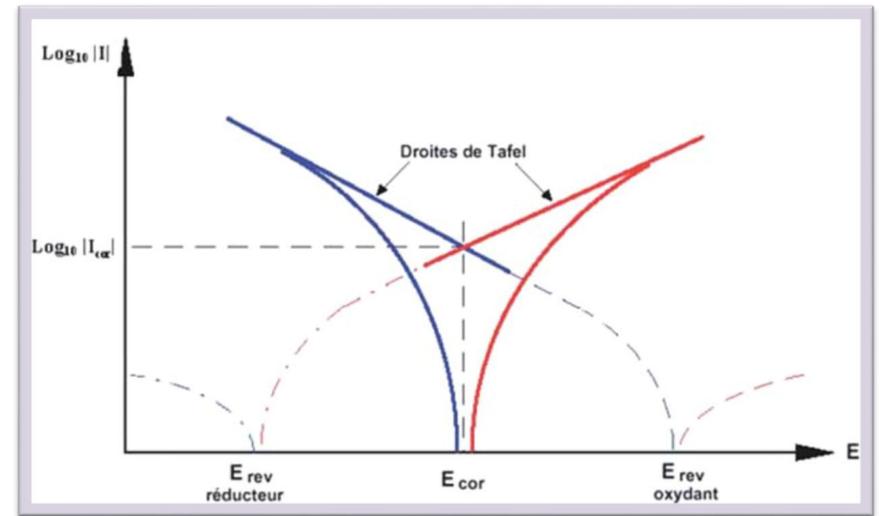


Fig. I.5 : Représentation schématisée d'un système de corrosion (échelle semi-log).

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.5)) 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 :

$$I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{corr})\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} (E - E_{corr})\right) \right] \quad (I.22)$$

La résistance de polarisation, R_p s'exprime par :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_{E_{corr}} \quad (I.23)$$

La relation de Stern et Geary permet alors de lier R_p à la vitesse de corrosion:

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{\text{corr}}} = \frac{B}{R_p} \quad (I.24)$$

La représentation de la figure (I.5) et la relation (I.24) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion [20].

I.3.2. 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 [19]. Le flux de diffusion de l'espèce i s'exprime alors par la loi de Fick (I.25).

$$\varphi_i = -D_i \text{grad}C_i \quad (I.25)$$

Soit avec

$$I = \pm zFD_i \frac{C_0 - C_e}{\delta} \quad (I.26)$$

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 [20].

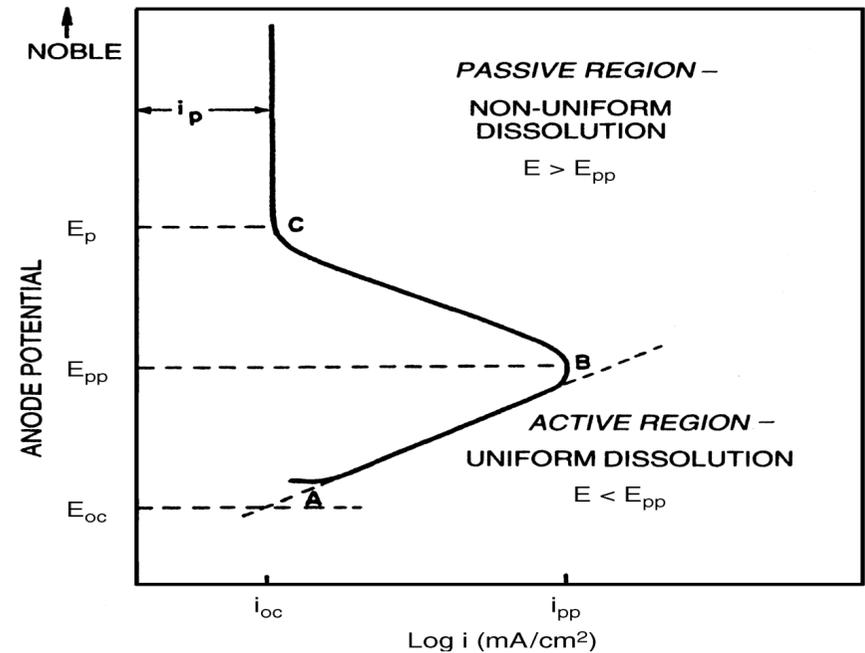
$$I_{\text{lim}} = \pm zFD_i \frac{C_0}{\delta} \quad (I.27)$$

I.4. Phénomène de passivité

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. Si on admet que la couche de passivation est un oxyde, les diagrammes de Pourbaix (ε -pH) permettent de définir des domaines de passivité possible. Cependant cet oxyde étant souvent différent d'un composé stable, thermodynamiquement défini, les diagrammes (ε -pH) ne peuvent être

considérés comme rigoureux: ils permettent malgré tout de fournir une vue d'ensemble des propriétés de passivité et de corrosion des métaux.

Pour amener un métal dans son domaine de passivation, on peut utiliser un potentiostat imposant au matériau une tension de valeur convenable. On peut aussi utiliser un oxydant dans des conditions telles que le point de corrosion du système soit dans le domaine de passivation du métal: la corrosion ne se fera alors qu'avec une vitesse très faible correspondant à (I passif) et en général négligeable [21].



- E_{oc} : le potentiel en circuit ouvert;
- E_{pp} : le potentiel de passivation ou critique
- E_p : potentiel de passivation;
- i_{oc} : la densité de courant de corrosion
- i_{pp} : densité de courant de passivation;
- i_p : densité de courant dans la région passive.
- AB: est la zone active
- BC: la région de la transition active-passive
- C: le début de la région passive.

Fig .I.6: Courbe de polarisation anodique idéalisé de nickel pur dans des solution de sulfate de nickel sans chlorure [22].

I.5. 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 [16]:
 - ✓ l'extrapolation des droites de Tafel,
 - ✓ la mesure de la résistance de polarisation.

I.5.1. 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 [16].

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

$$i = I/A \quad (I.28)$$

I.5.2. 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 [23].

I.5.2.1. Théorie de la masse perdue

La formule suivante exprime le taux de corrosion [23] :

$$\text{Taux} = \frac{\Delta m}{S.t} \cdot 365 \quad (I.29)$$

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 [16] :

$$I_{\text{CORR}} = nF \cdot \frac{\Delta m}{M.t} \quad (I.30)$$

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.6. Différentes formes de corrosion

Si les processus élémentaire de la corrosion métallique humide sont toujours les mêmes, la morphologie de l'attaque peut prendre des formes très diverses, résultant de la répartition. Des zones anodique et cathodique à l'interface métal – électrolyte et, éventuellement, de l'interaction d'autres phénomènes (électrique, mécanique biologique...) avec la corrosion. Le classement suivant peut en être donné [13] :

- ✓ La corrosion uniforme.
- ✓ La corrosion localisée.

I.6.1. La corrosion uniforme (Corrosion généralisée)

Il s'agit d'une attaque à peu près uniforme en tout point de la surface du matériau. Cette forme de corrosion n'est pas particulièrement dangereuse parce qu'elle peut être prévue par des essais de corrosion et suivie, car elle produit une usure du matériau facilement mesurable [9].

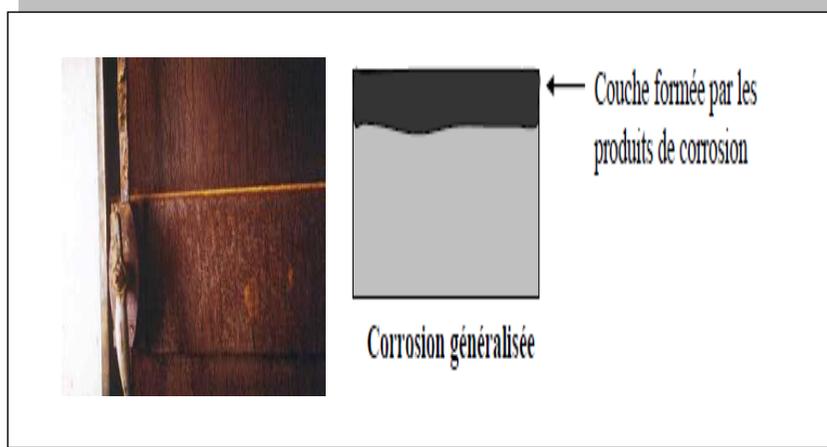


Fig. I.7 : La corrosion uniforme

I.6.2. La corrosion localisée

Elles proviennent de la localisation des zones anodiques en certains endroits de l'interface, pour des raisons d'hétérogénéité dans le métal ou dans l'électrolyte. La pénétration de la corrosion est d'autant plus rapide que le rapport de la surface anodique sur la surface cathodique est faible [12].

I.6.2.1. Corrosion par piqûres

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [24].

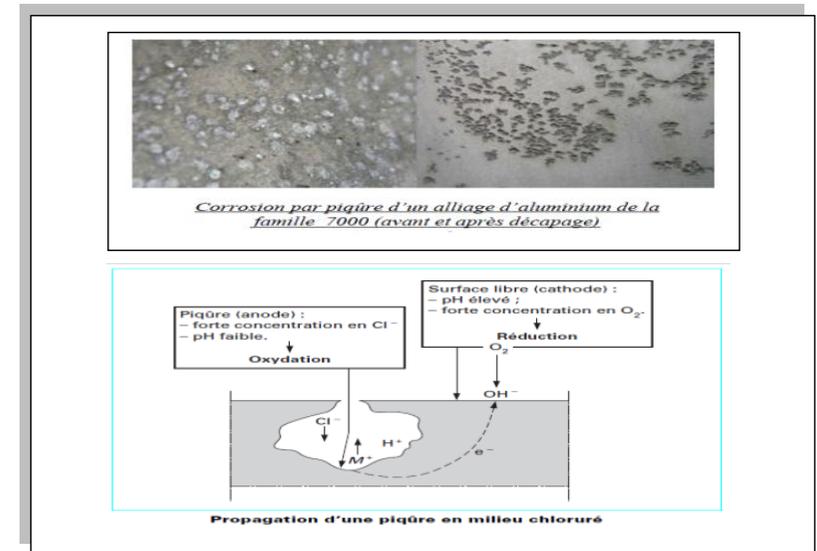


Fig. I.8 : Corrosion par piqûres

I.6.2.2. Corrosion intergranulaire: (intercristalline)

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique [16].c'est un types de corrosion particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaque soit faible, les caractéristiques mécanique du métal sont altérées car les fissures ainsi produites affaiblissent le métal [13].

Par exemple ; l'acier inoxydable austénitique sensibilisées à chaud par précipitation du carbure de chrome aux joints des grains [12].

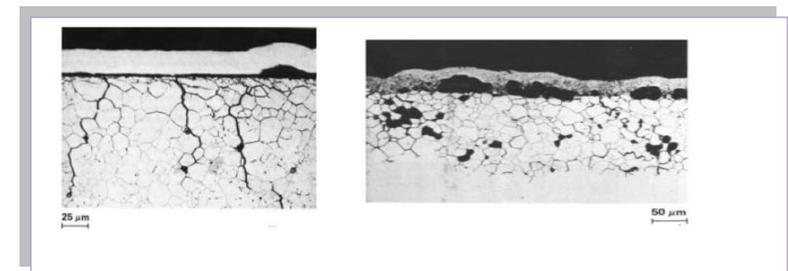


Fig. I.9 : La corrosion intergranulaire

I.6.2.3. Corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte [20].

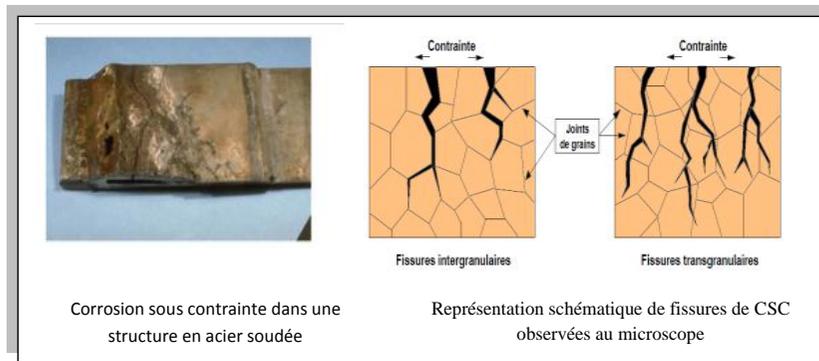


Fig. I.10 : Corrosion sous contrainte.

I.6.2.4. Corrosion par crevasses (caverneuse)

Il s'agit alors d'une corrosion qui se manifeste au niveau des interstices existant entre une pièce métallique et une autre pièce, métallique ou non, entre lesquelles l'électrolyte peut séjourner [13].

Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse) n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres. La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer [12].

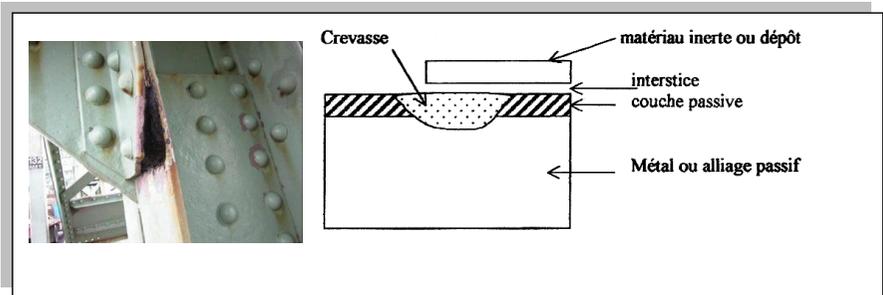


Fig. I.11 : Corrosion par crevasses.

I.6.2.5. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux [16]. Cela signifie que cette forme se traduit par l'accélération de la corrosion du métal le moins noble quand celui-ci est en continuité électrique avec un métal plus noble, exposé au même électrolyte [12].

I.6.2.6. Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [16].

I.7. Protection contre la corrosion

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, le milieu agressif d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires [17].

I.7.1. Modification du milieu

En ce qui concerne l'environnement, la plupart du temps il est impossible de modifier sa nature, seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion [10]. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature. On peut définir plusieurs modes d'action principaux. Voici quelques types :

I.7.1.1. Inhibiteur anodique

L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec le cation provenant de l'oxydation du métal, un composé insoluble. Ainsi, le phosphate de sodium est un inhibiteur de la corrosion du fer par une solution aqueuse de chlorure de sodium, grâce à la formation de phosphate de fer sur les anodes [13].

I.7.1.2. Inhibiteur cathodique

Le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble. Ainsi le chlorure de magnésium est un inhibiteur de la corrosion du fer dans l'eau de mer en formant de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ sur les cathodes [13].

I.7.1.3. Inhibiteur mixte

Ils agissent sur les anodes et sur les cathodes. Ainsi, l'hydrogénocarbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et d'hydroxyde de calcium sur les cathodes [13].

I.7.2. Traitement de surface

Si on choisit le métal comme paramètre sur lequel on doit agir pour minimiser le processus de corrosion, plusieurs choix se présentent.

I.7.2.1 Protection électrochimique

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles local. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible [13]. Deux types de protection :

I.7.2.1.1 Protection cathodique**a- Protection par anode réactive ou sacrificielle:**

Le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode dans la pile ainsi formée. Si le potentiel que

prend le métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus produire [13].

b- Protection par courant imposé :

Dans ce mode de protection, on fait passer un courant dans une pile constituée par le métal à protéger placé à la cathode, et une anode inerte. L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction élémentaire anodique n'a pas lieu [13].

I.7.2.1.2. Protection anodique

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [19].

I.7.2.2. Protection par revêtement**I.7.2.2.1. Protection par revêtements métalliques**

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On les applique aussi sur d'autres substrats comme le cuivre et l'inox, à l'instar des revêtements de chrome sur les robinets d'eau ou le revêtement d'or sur les contacts électriques des circuits imprimés. Les revêtements métalliques, outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure.

Ces techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques. Voici les plus importantes [16] :

- ✓ L'électrodéposition,
- ✓ La déposition chimique, l'immersion dans du métal liquide,
- ✓ La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD),

✓ La déposition par projection au pistolet.

a. Revêtement anodique :

Dans ce cas, le métal à protéger est la cathode, et si une destruction locale du revêtement se produit, la corrosion concernera le revêtement, et non le métal qui restera ainsi protégé. Plus le milieu corrosif est conducteur, moins l'étanchéité du revêtement a besoin d'être parfaite. Le zinc et la cadmium constituent, sur le fer, des revêtements anodiques [20].

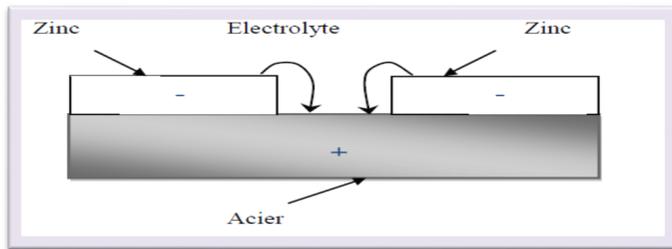


Fig. I.12 : Revêtement anodique (cas du zinc sur acier).

b- Revêtement cathodique :

Dans le cas d'un revêtement de nickel par exemple, le fer constitue l'anode de la pile [13]. L'inconvénient majeur de ce type de revêtement est que la plus faible détérioration du revêtement, en mettant à nu le métal à protéger, conduit à une corrosion par piqûres. L'épaisseur des revêtements doit être relativement importante pour éviter toutes les porosités [20].

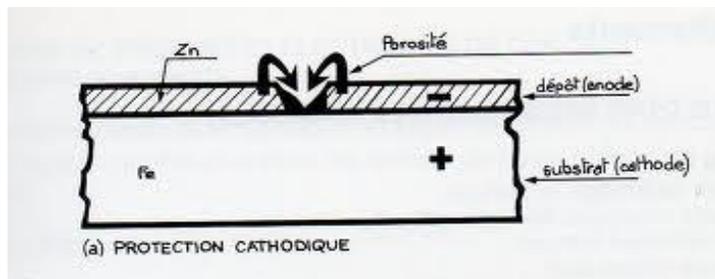


Fig. I.13 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur l'acier).

I.7.2.2. Protection par revêtements non métalliques

Il s'agit principalement des peintures et des matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités, imperméabilité à l'eau et aux gaz, grande adhérence, stabilité chimique [13].

a- Peintures :

Il est nécessaire d'appliquer successivement deux types de peinture :

- Peinture primaire : elle est le plus souvent à base de minium Pb_3O_4 .
- Peinture de finition : la peinture de finition sert à protéger la peinture primaire, destinée plus particulièrement à éviter la corrosion, et à donner aux structures métalliques un aspect agréable.

b- Matières plastiques:

Le revêtement par les matières plastiques se fait de la façon suivante : le pièce à revêtir est préchauffée puis saupoudrée avec les grains de matières plastiques ou plongée dans un lit fluide de la poudre [13].

Introduction

Dans ce chapitre nous exposerons le principe de technique électrodéposition et le phénomène de codeposition, et puis quelques notions des techniques de préparation de substrat utilisées (cuivre) lors de ce travail et enfin nous avons présenté le électrodéposition de revêtements composite Zn -Ni.

II.1.Principe de l'électrodéposition

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface métallique [25]. 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 [26].

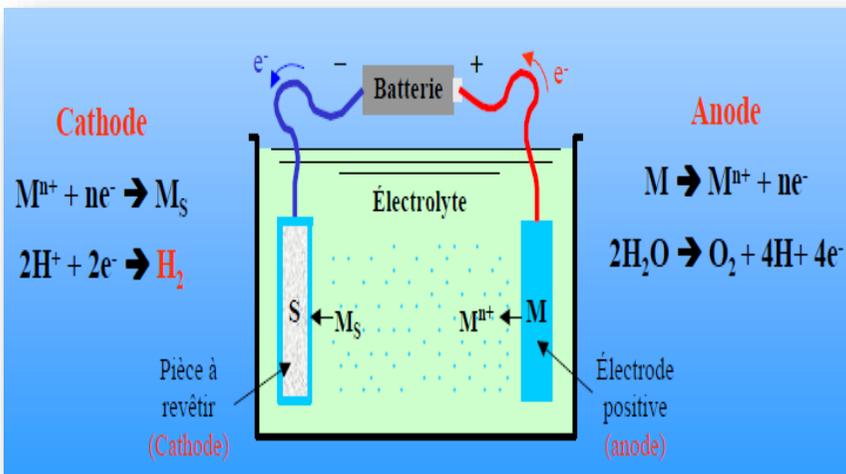


Fig. II.1: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

Cette opération a pour but d'apporter une propriété superficielle particulière qui peut être un aspect une protection contre la corrosion, ou d'une façon générale, des propriétés physiques ou mécaniques différentes de celles du substrat (dureté, frottement, conductivité, adhérence de produits organiques, couches barrière...) [27].

II.2.Théorie de la codéposition

Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique. Le degré de cette incorporation est entre autre fonction de l'intensité de courant, la concentration en particules dans le bain et de transport de masse le long de la cathode.

La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de nanoparticules solides dans le dépôt cathodique. A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine et la silice et titane, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium et ainsi que des polymères. Ces particules solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par agitation mécanique.

II.3. Mécanisme de formation des dépôts composites

La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de nanoparticules solides dans le dépôt cathodique. Ces particules solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par agitation au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode figure (II.2).

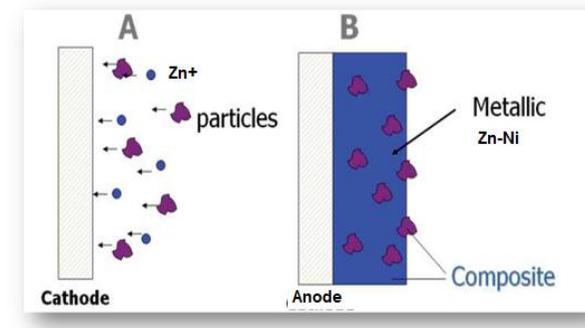


Fig. II.2: Mécanisme de formation des dépôts composites.

II.4. Electrocrystallisation

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation suivante



Dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électrocrystallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation [17].

II.4.1. Transport de masse

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

II.4.1.1. Migration

Les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

II.4.1.2. Convection

Elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique.

II.4.1.3. Diffusion

Les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode [26].

II.4.2. Transfert de charge et cristallisation

Les théories actuelles sur la formation des dépôts confirment le processus dit de neutralisation. En effet, il a été remarqué que le centre de l'ion positif se trouve lors de cette réaction situé à plusieurs angströms du réseau cristallin. Au cours du transfert de charge, il ne se formerait pas d'atomes proprement dits.

En fait, on schématise le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution comme suit :



M ne représente peut-être pas un atome, on le désigne sous le nom d'adion, par abréviation d'ion adsorbé.

Après sa formation sur un site plan, l'adion diffuse vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer ; l'imperfection peut être une dislocation du métal ou une maille incomplète du cristal. L'anion migre pour chercher sa position la plus stable [23].

II.5. Tension d'électrolyse

Lorsqu'on applique aux bornes d'une cellule d'électrolyse une tension croissante, un courant appréciable est observé lorsque la tension est supérieure à une certaine valeur minimale appelée tension de décomposition de l'électrolyte. C'est à partir de cette valeur que la décomposition de l'électrolyte devient notable et que la décharge commence sur la cathode.

Si l'intensité qui traverse la cellule est I et la résistance comprise entre les électrodes est R_{sol} la tension correspondante ΔU est égale à :

$$\Delta U = E_A - E_C + IR_{sol} \quad (\text{II.3})$$

Où :

E_A : tension de l'anode correspondant au courant I.

E_C : tension de la cathode correspondant au courant I.

De plus :

$$E_A = E_{A0} + \eta_A \quad \text{et} \quad E_C = E_{C0} - \eta_C \quad (\text{II.4})$$

E_{A0} : tension de l'anode pour une intensité égale ou voisine de zéro.

E_{C0} : tension de la cathode pour une intensité égale ou voisine de zéro.

η_A : surtension de l'anode correspondant au courant I.

η_C : surtension de la cathode correspondant au courant I.

On peut donc écrire :

$$\Delta U = \Delta U_0 + (\eta_A + \eta_C) + IR_{sol} \quad (\text{II.5})$$

Où, en appelant $\Delta U_0 = (E_{A0} - E_{C0})$ la tension de décomposition,

D'une manière générale, la vitesse d'une réaction électrochimique ou l'intensité du courant qui traverse l'électrode est d'autant plus grande que le déséquilibre ou l'écart provoqué par rapport à la valeur d'équilibre, c'est-à-dire la surtension, sont plus grands [17].

II.6. Vitesse d'élaboration du revêtement

Cette méthode consiste en une dissolution électrolytique, localisée, du revêtement métallique avec mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la dissolution. La masse du revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday [27] :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (\text{II.6})$$

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.

D'autre part, notons que [23] :

$$m = e \cdot S \cdot \rho \quad (\text{II.7})$$

avec e (cm) épaisseur du dépôt.

S (cm) surface de l'électrode sur laquelle il y a dépôt.

P (g/cm) masse volumique du dépôt.

Il est possible de déterminer la vitesse de formation du dépôt. Cette vitesse v s'exprime en $\mu\text{m}/\text{min}$; pour une densité de courant I/S égale A/cm^2 , elle est donnée par la relation suivante [18] :

$$V = 6,2 \cdot 10^{-2} \cdot (M/n \cdot \rho) \quad (\text{II.8})$$

II.7. Paramètres influençant l'électrodéposition

Le processus de électrocodeposition est affectée par les paramètres d'électrodéposition tels que les conditions d'électrolyse (composition et d'agitation du bain électrolytique, de la présence d'additifs, de la température, du pH), le profil électrique et les propriétés des particules (type, taille, la forme, la charge de surface, concentration) [28].

II.7.1. 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 microcristallisation. 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 [27]

II.7.2. 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 [23].

II.7.3. 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 [17].

II.7.4. 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 [23].

II.7.5. 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 [29].

II.7.6. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus 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 [23].

II.7.7. Concentration de l'électrolyte

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

II.7.8. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir. Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [29].

II.8. Préparation d'une surface

Le but des différentes opérations que l'on englobe sous le terme préparation de surface est d'obtenir une surface apte à subir un dépôt. Il est indispensable d'adapter cette préparation en fonction de la nature métallurgique du substrat, de sa propreté, de sa forme et de sa rugosité car de ces éléments dépend l'état physico-chimique de la surface à traiter et par suite du dépôt électrolytique [30].

II.8.1. Polissage

II.8.1.1. Le polissage mécanique

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...). Il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le polissage « en vrac », au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces .

II.8.1.2. Le polissage chimique

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

II.8.1.3. Le polissage électrochimique

La pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation [31].

II.8.2. Dégraissage

Cette technique est évidemment utilisée pour éliminer les graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non gras qui souillant la surface. Très et « trop » souvent, c'est la seule méthode de traitement de la surface avant tout revêtement. Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique .

II.8.2.1. Dégraissage chimique

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

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

benzène,...) qui assurent un prédégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude ...) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe. Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau.

Après un dégraissage, il faut éliminer tout les produits et ceux formés lors des réactions. Cette étape est très importante, car il n'est pas toujours facile d'éliminer ces produits comme par exemple les composés colloïdaux hydrophiles. Aussi, les conséquences d'un mauvais dégraissage peuvent être plus catastrophiques que celles de la pollution initiale [23].

II.8.2.2. Dégraissage électrolytique

La différence principale avec le dégraissage chimique réside dans le fait que la solution aqueuse de dégraissage est utilisée comme électrolyte dans une cellule où les pièces à dégraisser sont placées soit en position d'anode, soit en position de cathode. Au niveau de ces électrodes, il se produit un dégagement gazeux, oxygène à l'anode, hydrogène à la cathode.

Ces dégagement, générateurs d'une agitation locale, associés aux propriétés dégraissantes du bain, assure un excellent nettoyage de la surface et des microfissures sous-jacentes.

Cette technique donne de très bons résultats, cependant certains effets secondaires sont parfois néfastes (formation d'oxydes à l'anode, attaque du métal par la solution basique à la cathode, fragilisation du substrat par hydrogène, ré déposition d'impuretés à partir de bain pollué) [17].

II.8.3. Décapage

II.8.3.1. Décapage mécanique

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Les vocables spécifiques de décalaminage, dérochage, dé passivation, désoxydation, dérouillage, avivage, activation, sont souvent utilisés en pratique industrielle. Le décapage mécanique, réalisé par brossage, grattage, sablage, grenailage, microbillage... s'effectue soit à sec, soit en phase humide (sablage humide). Dans ce dernier cas, un agent passivant est ajouté à l'eau afin de « freiner » la réactivité de l'atmosphère environnante avec la surface fraîchement mise à nu .

II.8.3.2. Décapage chimique

Par dissolution des couches adhérentes sur la surface et/ou du substrat sous-jacent, le décapage chimique conduit au même résultat que le décapage mécanique. On utilise un bain acide pour les pièces en acier ou en titane et un bain alcalin pour les pièces en alliages d'aluminium. Les bains acides contiennent souvent des adjuvants tensioactifs et des inhibiteurs, dits bloquants, qui évitent l'attaque excessive du substrat lorsque la surface est partiellement et localement décapée.

II.8.3.3. Décapage électrochimique

Dans le bain, généralement acide, la pièce est placée en situation d'anode. En plus de l'effet mécanique favorable du dégagement gazeux, ce procédé permet un meilleur contrôle des conditions de décapage et un gain de productivité [31].

II.8.4. Lavage, rinçage, séchage

Les opérations de lavage et de rinçage permettent d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elles sont particulièrement nécessaires dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, ces derniers comportant généralement plusieurs étapes successives d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le lavage et les rinçages devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain [30].

II.9. Electrodeposition de zinc pur

II.9.1. Caractéristique du zinc

Comme de nombreux autres métaux, les applications du zinc à l'état pur sont beaucoup moins importantes que celles sous forme d'alliage avec d'autres composants. Par exemple, 8% du zinc produit dans le monde est destiné à la protection de métaux peu résistants à la corrosion. Cette proportion contient aussi bien l'utilisation du zinc dans les procédés par plaquage, par dépôt électrolytique ou encore par zincage chimique [21].

II.9.1.1. Propriétés physiques

Le zinc est un métal de couleur bleu-gris, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène.

L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +II (appelé ion zincique).

Le zinc peut réagir avec les éléments ambiants : humidité, oxygène, dioxyde de carbone, etc, pour former une patine. Cette patine se traduit par une diminution progressive de l'éclat métallique de la surface. La couche formée, insoluble, adhérente et protectrice, a comme constituant principal du carbonate basique de zinc.

En contact avec de l'eau stagnante, il forme des taches blanchâtres constituées notamment d'hydroxyde et d'oxyde de zinc, produits pulvérulents généralement peu adhérents et non protecteurs, parfois appelés rouille blanche.

Le zinc est une ressource non renouvelable.

II.9.1.2. Propriétés électrochimiques

Le Zinc 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 zinc donne de manière générale des composés verts, de degrés d'hydratation différents

Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ correspondant à la réaction(II.9) est égal à - 0,76/ESH.



Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont, en l'absence d'oxydant, une action très limitée sur le ZINC. L'acide nitrique fumant passive le zinc, 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 zinc résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700 °C, à l'ammoniaque (jusqu'à 400 °C) [30].

II.9.2.Electrolyte de zinc

Le zinc est déposé sur les métaux en toute épaisseur .il existe, pour cela un grand nombre de bain de composition différentes .La plupart d'entre eux dérivent du bain de watts qui contient du sulfate de nickel, du sulfate zinc et l'acide borique [33].

II.9.2.1.Electrolyte au sulfate de nickel

Cet électrolyte a servi et sert encore de bases à la plupart des bains industriels modernes semi-brillant et brillantes, il est beaucoup plus connu sous l'appellation de bain de watts et couvre une gamme de concentrations variant selon le tableau (II.2).

Tableau.II.2:Composition des électrolytes au sulfate de zinc

Constituant	Gamme de teneur g/l	Teneur moyenne g/l
Sulfate de nickel NiSO ₄ .6H ₂ O	150 à 400	260
Sulfate de zinc ZnSO ₄ .7H ₂ O	20 à 80	40
Sulfate de sodium Na ₂ SO ₄	10 à 40	10 à 40
Acide borique H ₃ BO ₃	15 à 60	40
Citrate de sodium Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇		
pH	3 à 5	4

La source principale d'ions Zn²⁺ est constituée par le sulfate de zinc. Son coût relativement modéré, sa stabilité tant à l'anode qu'à la cathode, sa bonne solubilité (570 g/l à 30 °C) favorise son usage industriel. Un accroissement de la teneur en Zn²⁺ permet de plus hautes densités de courant et une meilleure conductivité de l'électrolyte, alors que sa diminution provoque une chute du rendement cathodique.

La fonction du Sulfate de nickel est de favoriser la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Il accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique. Ces effets s'accroissent avec la teneur en chlorure.

L'acide borique faiblement ionisé [17] :



Agit comme un tampon dans les électrolytes de zincage. Il agit en régulant le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde de zinc ; son effet est maximal autour de pH 4±1. Une variante du bain de watts est l'électrolyte tout sulfate de composition et de

Tableau. II.3: Une variante du bain de watts est l'électrolyte tout sulfate de composition et de condition de fonctionnement

Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	240 à 300 g/l.
Sulfate de sodium Na_2SO_4	0 à 20g/l.
Acide borique H_3BO_3	30 à 40 g/l.
Ph	3 à 5.
Densité de courant cathodique (selon l'agitation)	2 à 10A/dm ²
Température...	30 à 40 °C.

II.9.2.2. Electrolytes à fortes teneurs en chlorure

L'amélioration de la conductivité, du pouvoir de répartition et des rendements apportés par les ions chlorures sont caractéristiques de ce type d'électrolytes. De plus, dans le cas d'agitation, la densité de courant limite de dépôt est plus haut qu'avec un électrolyte au sulfate. Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes à fortes teneurs en chlorure tableau (II.4):

Tableau. II.4: Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes à fortes teneurs en chlorure

Type de bain	Mixte chlorure/sulfate	Tout chlorure	Chlorure acétate
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ g/l	200	300	135
Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ g/l	80 à 100		
Acétate de nickel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ g/l			105
Acide borique g/l	40	30	
pH	3 à 3,5	2,0	4,5 à 4,9
Température (°C)	30	30	30 à 50
Densité de courant cathodique A/dm ²	2 à 10	2,5 à 13	2 à 10
Rapport surfacique anode /cathode	1/1 à 2/1		

II.9.2.3. Electrolytes au sulfamate de nickel

Les bains constitués avec ces sels $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2]$ hautement solubles permettent de hautes vitesses de nickelage et se caractérisent par une relative simplicité de maintenance et des dépôts de nickel peut tendus, ductiles et de bonne résistance (propriétés indispensables pour des dépôts épais à haute caractéristiques mécaniques).

Ce type d'électrolytes fonctionne de manière similaire à celui au sulfate avec l'acide borique comme tampon et éventuellement du chlorure ou du bromure pour favoriser la dissolution anodique. Tableau (II-5) Composition des électrolytes au sulfamate de nickel [23].

Tableau. II.5: Composition des électrolytes au sulfamate de nickel

Type de bain	Sans Chlorure	Au chlorure	Haute vitesse
Sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ g/l	450	270 à 330	600 à 780
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ g/l		30 à 45	6 à 18
Acide borique H_3BO_3 g/l	30	30 à 45	36 à 48
pH	3 à 5	3,5 à 4,2	4,0
Température °C	40 à 60	25 à 70	60 à 70
Densité de courant cathodique (A/dm²)	15 à 32	2 à 15	5 à 85
Rapport surfacique anode /cathode	1,5 /1 à 3/1 selon agitation et densité de courant.		
Agitation et filtration	Indispensables		

INTRODUCTION

Dans ce chapitre on va décrire d'une part le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés. Ces techniques étant complémentaires, chacune d'elles nous permettent de déduire les propriétés des revêtements que les autres ne les procurent pas.

D'autre part, on va présenter les résultats obtenus en menant notre étude expérimentale. Cette étude a pour but de caractériser les revêtements réalisés par électrodéposition en utilisant plusieurs techniques (rayons X, micro-dureté, etc.) et ce en fonction des différentes concentrations des sulfate de Nickel.

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 :

- Sulfate de Zinc ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$).
- Sulfate de Nickel hydraté ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$).
- Citrate de sodium ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)
- Acide borique (H_3BO_3)
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4)
- Acide chlorhydrique (HCl)

III.1.2. Matériels utilisés.

- Générateur de courant continu (Model 1601).
- Multimètre (Model PM 2517 E)
- pH – mètre (Model METROHM.632).
- Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté (IKA-COMBIMAG.RCT)

- Balance électronique (Model Sartorius 1219 MP).
- Thermomètre

III.1.3. Matériaux

III.1.3.1. Substrat utilisé

Comme substrat, nous avons des skeets de cuivre à une forme cylindrique.

III.1.3.2 Plaques de Zinc

Comme anodes, nous avons utilisé deux plaques de Zinc rectangulaire pour l'enrichissement le bien par les ions de Zn^+

III.1.4. Procédure expérimentale

Avant toute déposition, les substrats ont subi un traitement de surface. La solution est soumise à l'agitation pendant 24h pour assurer une bonne dispersion des particules. 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 intensistatique a été monté pour les opérations de dégraissage. L'électrode à nettoyer (Skeets de cuivre) est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3). Cette opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 10 A/dm^2 et à une température d'environ 35°C (Figure: III.2).

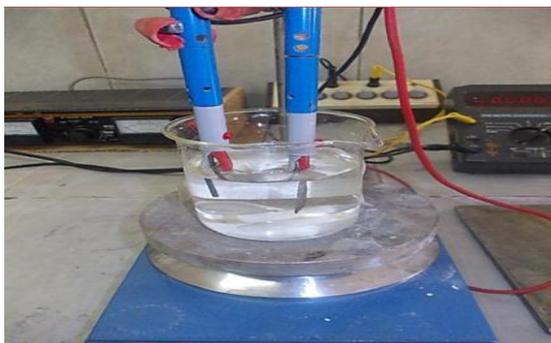


Fig. (III.2) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.

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 des cuivre 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).

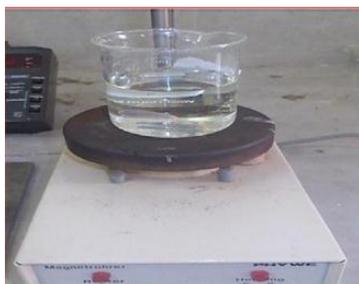


Fig. (III.3) : Schéma de montage de décapage chimique.

III.1.5.4. Rinçage

Une fois, les échantillons sont décapés, on les a rincé immédiatement avec l'eau distillée, l'acétone puis avec la solution de notre bain

III.1.6. Bain électrolytique

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

III.1.7. Bain de Zinc pur

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

Tableau (III.1) : Composition du bain de Zinc pur.

compositions	Concentration (g /l)	Concentration (mol /l)
$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	57.5	0.2
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56.8	0.2
H_3BO_3	9.3	0.15
Na_2SO_4	56.8	0.4

1. La source principale d'ions Zi^{+2} est constituée par le sulfate de zinc 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 Sulfate de nickel
2. Acide Borique (H_3BO_3) faiblement ionisé : $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+)$.
 - Il agit comme tampon dans les électrolytes de zinc.
 - Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.

- Il évite la précipitation d'hydroxyde de Zinc $[Zi(OH)_2]$. 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. On ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium, le sulfate de sodium ou chlorure de sodium pour améliorer la conductivité du bain [34].
 4. Citrate de sodium évite la précipitation d'hydroxyde de Zinc.

III.1.8. Electrodeposition de Zinc

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, fig. (III.4). le skeet de cuivre (substrat) est prise comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de zinc de géométrie rectangulaire.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre à un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodeposition.

L'électrodeposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre de $10A/dm^2$, un pH qui égale environ 3.5 et une température d'environ de $30^\circ C$.



Fig. (III.4) : Schéma de montage d'électrodeposition.

III.1.9. Co-déposition de Zn- Ni

Nous avons ajouté 0.05, 0.1 et 0.15, 0.2 mol/l de Ni respectivement au bain précédent. Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant (24-48) heures pour obtenir une bonne dispersion et les conditions opératoires suivantes pH= 3 à T= $30^\circ C$, J= $10A/dm^2$, t=10min.

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées :

- **Zinc(0.2mol/l) +Nickel (0.05mol/l)**

compositions	Concentration (g /l)	Concentration (mol /l)
ZnSO ₄ .6H ₂ O	57.5	0.2
NiSO ₄ .6H ₂ O	13.16	0.05
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4

- **Zinc(0.2mol/l) +Nickel (0.1mol/l)**

compositions	Concentration (g /l)	Concentration (mol /l)
ZnSO ₄ .6H ₂ O	57.5	0.2
NiSO ₄ .6H ₂ O	26.32	0.1
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4

• Zinc(0.2mol/l) +Nickel (0.15mol/l)

compositions	Concentration (g /l)	Concentration (mol /l)
ZnSO ₄ .6H ₂ O	57.5	0.2
NiSO ₄ .6H ₂ O	39.48	0.15
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4

• Zinc(0.2mol/l) +Nickel (0.2mol/l)

compositions	Concentration (g /l)	Concentration (mol /l)
ZnSO ₄ .6H ₂ O	57.5	0.2
NiSO ₄ .6H ₂ O	52.64	0.2
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	56.8	0.2
H ₃ BO ₃	9.3	0.15
Na ₂ SO ₄	56.8	0.4

On peut résumer les étapes d'obtention des revêtements de zinc dans la figure :

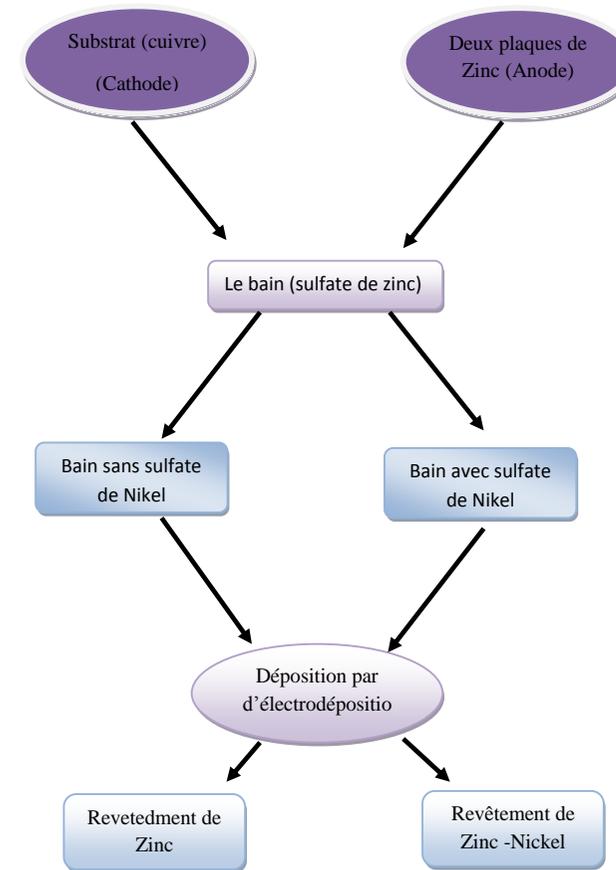


Fig. (III.5): les tapes d'obtention d'un revêtement de zinc

III.2.CARACTERESATION DES DEPOTS

III.2.1.Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un

phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées.

III.2.2. Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les Plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure III.5). La diffraction aura lieu Seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d_{(hkl)} \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda$$

Avec :

$d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

Θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

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

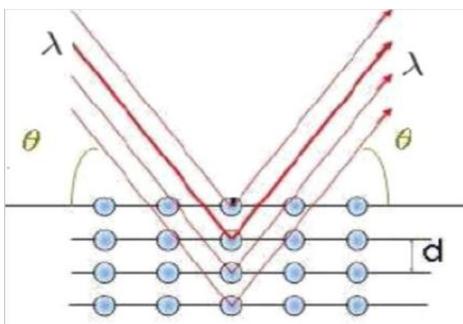


Fig. (III.6) : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [35].

La relation de Bragg comporte trois paramètres : d_{hkl} , Θ et λ . Le terme d_{hkl} est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable.

Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX [36]:

Θ fixé, λ variable: la méthode de LAUE.

λ fixé, Θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Pour étudier les caractérisations structurales de différentes couches minces qui sont dites précédentes, on a utilisé le diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8 qui est représenté sur la figure suivante:



Fig. (III.7): diffractomètre de type D8 Advance- Brucker

III.3. Etude du comportement à la corrosion des revêtements

L'amélioration de la résistance des dépôts électrodéposés et des couches codéposées à la corrosion électrochimique en milieu agressif est l'un des objectifs les plus importants en galvanoplastie. Les méthodes utilisées pour l'investigation de la cinétique du processus de corrosion des dépôts composites ont été en particulier la méthode potentiodynamique .

III.3.1.Méthode potentiodynamique

Une seule face des échantillons doit être polarisée, et laissée nue, alors que le reste a été recouvert d'une couche de vernis. Le milieu agressif est toujours la solution de NaCl à 35 g/l.

Pour la détermination de la courbe de polarisation $i = f(E)$, on applique, à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (Voltalab 40 PGZ 301), différents potentiels entre l'électrode de travail (à étudier) et l'électrode de référence (électrode au calomel saturé). Ensuite, on mesure le courant stationnaire entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (électrode de platine) pour une vitesse de balayage $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre à double paroi.



1/Potentiostat
2/Cellule électrochimique
3/électrode de référence
4/électrode de inerte
5/électrode de Travail

Fig. (III.8): Voltalab 40 PGZ 301

Le potentiostat est équipé par un micro-ordinateur et les données sont traitées par logiciel VoltaMaser4. Les pentes de Tafel cathodiques (b_c) et anodiques (b_a) et les densités de courant et potentiel de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion figure (III.9) et les résultats de la résistance de polarisation (R_p) calculée à partir de la relation (I.16), en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

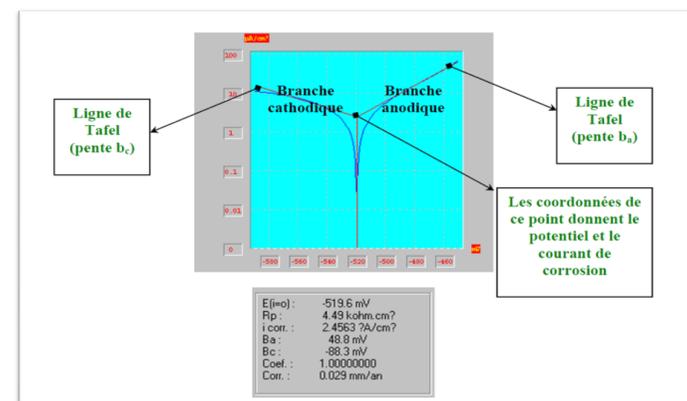


Fig. III.9: Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement.

III.4.Résultats et discussions

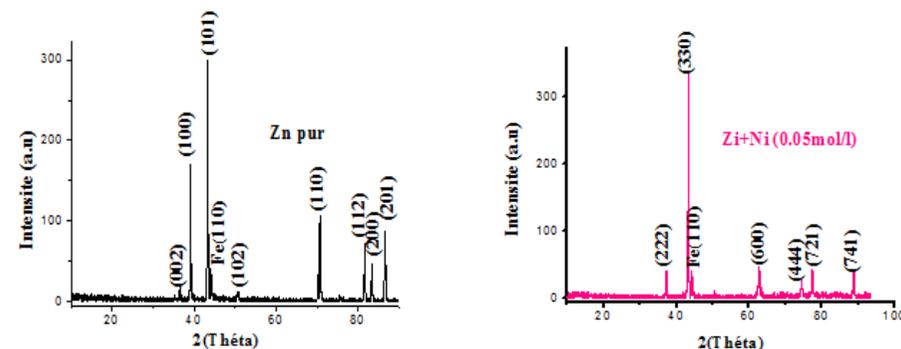
Tous les dépôts sont effectués aux conditions opératoires

$T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$, $t = 10 \text{ min}$, $J = 10 \text{ A/dm}^2$.

Mode d'agitation : magnétique

III.4.1.La diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons des différents dépôts a conduit aux résultats suivants:



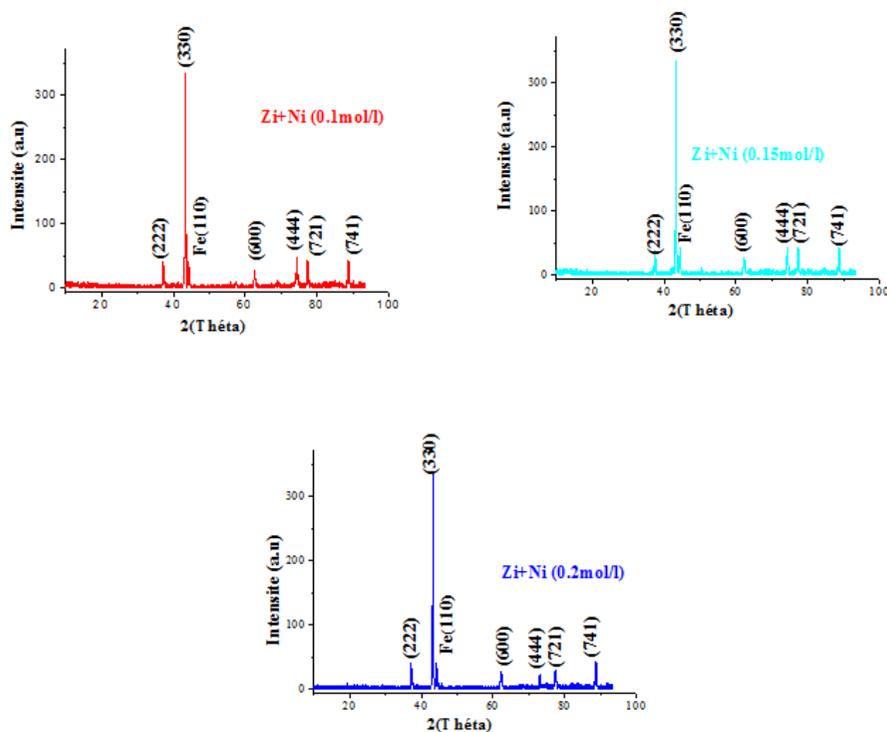


Figure. (III.10) : les de différents des revêtements de Zinc en de Nike

III.4.2. diffraction des rayons X

diagrammts de diffraction des rayons X de revêtements est obtenus à différentes densités de courant sont présentés en Fig. 10, après Zn-Ni diagramme de phase et les recherches précédentes [12-16], électrodéposition des alliages Zn-Ni ont quatre phases principales: phase α , une solution solide de zinc en nickel avec une solubilité d'environ 30% de Zn à l'équilibre; γ phases, une phase intermédiaires avec une composition $Ni_5 Zn_{21}$; δ phase, une phase intermédiaire avec un composition $Ni_3 Zn_{22}$; et η phase, une solution solide de nickel dans le zinc avec moins de 1% de nickel.

Les analyses aux rayons X ont été faites pour tous les dépôts et les résultats montrent que toutes les revêtements ont une seule structure cubique de γ -phase ($Ni_5 Zn_{21}$). [32]

III.4.3.Méthode potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour les revêtements de zinc dans un milieu agressif (NaCl 3,5%, eau de mer), à pH= 6,12 et à température ambiante, à l'aide d'un potentiostat de type Voltalab 40 PGZ 301 sont présent dans le figure suivante :

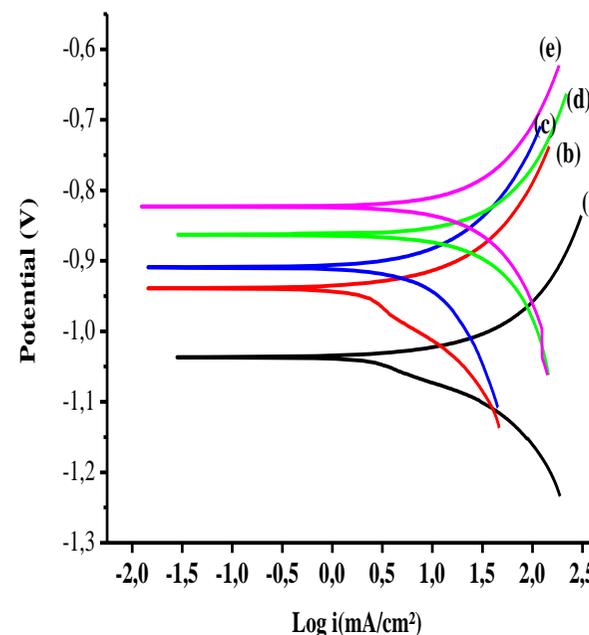


Fig.III.11: Courbe de polarisation des revêtements de Zn +Ni : (a) zinc pur, (b) Zn+0,05Ni, (c) Zn+0,1Ni, (d) Zn+0,15Ni, (e) Zn+0,15Ni

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont résumés dans le Tableau (III.4) Suivant :

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

Coating	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (ohm.cm ²)
Zn (0,2M)	-1037	44,79	301,9	-71,00	1,05
Zn (0,2M) + (0,05M) Ni	-939	42,24	282	-108,04	1,28
Zn (0,2M) + (0,1M) Ni	-909	39,15	252,2	-318,9	2,95
Zn (0,2M) + (0,15M) Ni	-823	13 ,57	181, 3	-373,8	4 ,64
Zn (0,2M) + (0,2M) Ni	-863	32 ,20	116 ,7	-338,8	3 ,01

A partir du tableau (III.2) des paramètres électrochimiques des courbes de polarisation, on peut relever les observations suivantes.

1. Le courant et le potentiel de corrosion

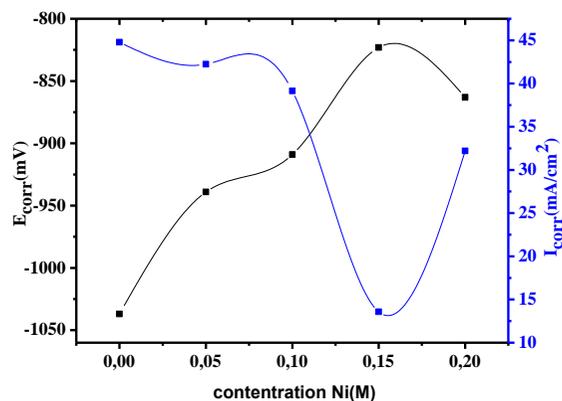


Fig.III.12:Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de Ni

A partir des figures (III.11) et (III.12) on remarque :

- une diminution de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) avec l'augmentation de la concentration de Ni dans le bain électrolyte. Donc la vitesse de corrosion diminue [37].
- Les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}) est moins négatif chaque fois on augmente la concentration de Ni Dans le bain. Soit diminution de la réaction anodique. Ceci est dû à

l'incorporation des de Ni dans les pores de la couche de Zinc qui va réduire le phénomène de corrosion [37].

2. Résistance de polarisation(R_p)

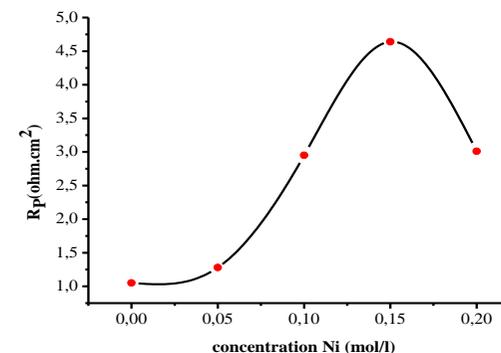


Fig.III.1 3:Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de Ni

A partir du la figure (III.13) on remarque :

- L'augmentation de la résistance de polarisation (R_p) avec l'augmentation de la concentration de Ni dans le bain qui est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion
- Une relation importante montre qu'il y'a une corrélation entre les variations des valeurs de résistance de polarisation R_p et la porosité débouchant des dépôts. Pour une grande résistance de polarisation, il résulte un meilleur revêtement avec une densité de défauts de moins et vice versa [38]
- En conclusion, ces résultats nous indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion grande dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Zn pur, étant confirmé l'effet bénéfique de l'incorporation du Ni dans la matrice de Zn. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 0.2 mol/l de Ni.

Conclusion

Dans ce travail une étude expérimentale des revêtements composites zinc-nickel. Pour cela, l'influence des concentrations de sulfate de Nickel a fait l'objet principal. Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats cuivre et de bain de sulfate acide et les conditions d'élaboration pour obtenir les meilleurs dépôts a une durée de 10 min un pH=4, une densité de courant $J=10A/dm^2$ et une température 30°C, ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles la diffraction par rayons X, la mesure de micro-duretés et Les conclusions suivantes ont été tirées:

1. revêtements en alliage adhérentes lumineux, compacts et de bons ont été obtenus avec des conditions galvanostatiques. Les résultats DRX indiquent tous les revêtements en alliage Zn-Ni ont composition de phase similaire (la structure de γ -phase cubique simple)

2. L'étude par la méthode potentiodynamique à partir des courbes de polarisation a montré que les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent, le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) augmentent avec l'augmentation de la concentration de sulfate de Nickel dans le bain électrolyte. Ces résultats indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion considérable dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Zn pur. Le meilleur revêtement étant observé dans le cas des dépôts composites Zn-Ni, pour la concentration de 0.2 mol/l Ni.

REFERENCES

- [1] Y. Boonyongmaneerat , S. Saenapitak, K. Saengkiattiyut . Journal of Alloys and Compounds. 487 (2009) 479–482.
- [2] L.S. Tsybulskaya, T.V. Gaevskaya, O.G. Purovskaya, T.V. Byk .Surface & Coatings Technology .203 (2008) 234–239.
- [3] A. Tozar, I.H. Karahan. Applied Surface Science xxx (2013) xxx– xxx
- [4] R. Fratesi, G. Roventi, G. Giuliani, C.R. Tomachuk, Zinc–cobalt alloy electrodeposition from chloride baths, J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 1088–1094.
- [5] I.H. Karahan, H.S. Guder, Electrodeposition and properties of Zn, Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Fe–Ni alloys from acidic chloride–sulphate electrolytes, Trans. Inst. Met. Finish. 87 (2009) 155–158.
- [6] O. Hammami , L. Dhouibi , P. Berçot , E. Rezzazi .Surface & Coatings Technology 219 (2013) 119–125.
- [7] R. Ramanauskas, R. Juskenas , A. Kalinichenko ,L. F. G .Mesias , J Solid State Electrochem (2004) 416–421.
- [8] R. Ramanauskas, L. Gudaviciut , A. Kalinichenko R. Juskenas J Solid State Electrochem (2005) 900–908
- [9] 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.
- [10] P.F.Thomas , J.L.Azan , Précis de physique-chimie,Bréal,Rosny, p.78, 2006.
- [11] J.C.Scully, Corrosion. Protection: principes fondamentaux, Masson, Paris, 1995.
- [12] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Commission Exploitation, La Protection cathodique. Guide pratique, Editions Technique, Paris, 1986.
- [13] J. Benard, A .Mchel, J. Philibert, Metallurgie générale, Edition 2, Masson, Paris, 1991.

[14] P. Jean CUNAT, Aciers inoxydables. Propriétés Résistance à la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, M 4541.

[15] J.P. Baïlon, J.M Dorlot, Des matériaux, Presses internationales Polytechnique, 2000.

[16] D. Landolt, Traité des matériaux, Vol.12, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.1997.

[17] H. Ben Temam, « Synthèse par voie électrochimique de revêtements composites constitués d'une matrice nickel et d'une dispersion de particules solides », Thèse de doctorat, Université de Biskra ,2007.

[18] J.Sarrazin et M .Verdager, L'oxydoréduction, Concepts et expériences, Edition Ellipses,1997.

[19] H. *Bentrah* , « comportement à la corrosion Electrochimique de l'acier N80 utilisé dans les tubings de forage de pétrole », Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2007.

[20] E. Nouicer , « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface », Thèse de Doctorat ,Université Constantine,2009.

[21] A .Hamada , « Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans un milieu agressif », Mémoire de Magister, Université Batna, 2009.

[22] G.A. Dibari , Electrodeposition of nickel, Fifth Edition Edited by Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, 2010.

[23] W . Harzallah, « Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites électrodéposés en Présence d'Inhibiteurs Organiques », Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2006.

[24] S .Mahmoudi, « Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide: un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V », Mémoire de Magister, Université Constantine, 2008.

[25] A.Mihi , N.Bouzeghaia & Rachid Benbouta, 18^{ème} Congrès français de mécanique ,2007.

[26] J.Mallet , « Electrodeposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage CoxPt1-x » ,Thèse de Doctorat, Université de Reims ,Champagne-Ardenne, 2004.

[27] J.C .Mahieu,B.Oury,A .Boulet,Caractéristique de l'émission d'aérosols des bains de nickelage,INRS,621-794 ,1990.

[28] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.

[29] Technique de l'ingénieur, M -1610, 2000.

[30] P. Benaben, F.Durut, nickelage électrolytique Caractéristiques, Techniques de l'Ingénieur, M 1 610 - 1.

[31] Techniques de l'Ingénieur, M 1 426 -1,2008.

[32] S.H. Mosavat, M.H. Shariat , M.E. Bahrololoom . Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn–Ni alloy coatingsCorrosion Science 59 (2012) 81–87.

[33] Les dépôts électrolytiques de nickel, plating training M-Cote, 2009.

[34] . L. Anicai, L.M. Siteavu, E. Grunwald, Corros. Prev. Control 39 (4) (1992) 89–93.

[35] B.J. Hwang, C.S. Hwang, Mechanism of codeposition of silicon carbide with electrolytic cobalt, Journal of the Electrochemical Society, 1993. 140(4): p. 979.

[36] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, Analysis of the electrolytic codeposition of non brownian particles. with metals, Journal of the Electrochemical Society, 1992. 139(2): p. 413.

[37] A.M. Alfantazi, J. Page, U.J. Erb, Appl. Electrochem. 26 (1996) 1225–1234.

[38] R. Kirchheim, Acta Mater. 50 (2002) 413–419.