

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Kheider-Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الكيمياء الصناعية

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de*

**Master en Génie des Procédés**

**Option : Génie Chimique**

**Elaboration et caractérisation des dépôts composites Cu/WC  
électrodéposés**

*Présenté par:*

**ZAROOR Madjeda**

*Devant le jury compose de :*

**Président : Dr. NEDJAR Zohir**

**Encadreur : Pr. BEN TEMAM Hachemi**

**Examineur : Dr. MERZOUGUI Abdelkrim**

**Promotion Juin 2016**

*Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes chers parents*

*Mes sœurs et mes frères*

*Toute ma famille*

*Tous qui donnent une contribution de réalisation de ce  
mémoire.*

*Madjeda*

## *Remerciement*

*Tout d'abord, je remercie le bon Dieu, notre créateur de m'avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.*

*Je voudrais remercier ma famille pour tous les soutiens moral et matériel apporté pendant ces années d'étude - jusqu'ici.*

*Je tiens à remercier particulièrement Monsieur BEN TEMAM Hachemi, Professeur à l'université de Biskra, pour la qualité de son encadrement, pour toutes les connaissances scientifiques, pour m'avait guidé et encouragé pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur NEDJAR Zohir, Maître de conférences « A » à l'université de Biskra, d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.*

*Je témoigne également ma reconnaissance à Monsieur MERZOUGUI Abdelkrim, Maître de conférences « A » à l'université de Biskra, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements s'étendent également à Mr. le Dr. GUETTAF TEMAM Elhachmi et Mlle. AIDAOUI Khansa, qu'ils m'ont donné des idées bénéfiques et des connaissances scientifiques et pour leurs aides dans mon travail expérimental.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Biskra et tous mes enseignants durant les années des études.*

*Je remercie sincèrement tous mes camarades du Filière de Chimie industriel, tous mes collègues du Laboratoire de Physique des couches minces et applications et du Laboratoire de Métallurgie et je remercie évidemment toutes mes amies, qu'ils comptent beaucoup pour moi... Leurs encouragements pendant mon parcours d'études.*

*Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# *Sommaire*

<i>Dédicace</i>	<i>i</i>
<i>Remerciement</i>	<i>ii</i>
<i>Sommaire</i>	<i>iii</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>viii</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>x</i>
<b><i>Introduction générale</i></b>	<b><i>1</i></b>
<b><i>Chapitre I : Généralités sur la corrosion</i></b>	
<b>I.1.</b> Introduction	<b><i>3</i></b>
<b>I.2.</b> Définition	<b><i>3</i></b>
<b>I.3.</b> Processus de la corrosion	<b><i>3</i></b>
<b>I.3.1.</b> Corrosion chimique	<b><i>4</i></b>
<b>I.3.2.</b> Corrosion électrochimique	<b><i>4</i></b>
<b>I.3.3.</b> Corrosion bactérienne	<b><i>4</i></b>
<b>I.4.</b> Corrosion électrochimique	<b><i>4</i></b>
<b>I.4.1.</b> Nature électrochimiques de la corrosion	<b><i>4</i></b>
<b>I.4.2.</b> Aspects thermodynamiques des réactions de corrosion	<b><i>6</i></b>
<b>1.4.2.1.</b> Potentiel d'équilibre	<b><i>7</i></b>
<b>1.4.2.2.</b> Potentiel de corrosion (dissolution)	<b><i>7</i></b>
<b>1.4.2.3.</b> Echelle des Potentiels standards d'électrodes (Potentiel de référence)	<b><i>7</i></b>
<b>1.4.2.4.</b> Diagrammes de Pourbaix	<b><i>8</i></b>
<b>I.4.3.</b> Cinétique électrochimique	<b><i>9</i></b>
<b>I.4.3.1.</b> Vitesse de corrosion	<b><i>9</i></b>
<b>I.4.3.2.</b> Phénomène de polarisation	<b><i>10</i></b>
<b>I.4.3.2.1.</b> Courbes de polarisation	<b><i>10</i></b>
<b>I.4.3.2.2.</b> Différents types de courbes de polarisation	<b><i>12</i></b>
<b>I.4.3.2.3.</b> Droites de Tafel	<b><i>13</i></b>
<b>I.5.</b> Morphologies de corrosion	<b><i>15</i></b>
<b>I.6.</b> Essais de corrosion	<b><i>16</i></b>
<b>I.6.1.</b> Méthode de la masse perdue	<b><i>16</i></b>

<b>I.6.2.</b>	Méthodes électrochimiques	<b>17</b>
<b>I.6.2.1.</b>	Méthode stationnaire : Méthode potentiodynamique	<b>17</b>
<b>I.6.2.2.</b>	Méthode transitoire (ou non-stationnaire) : impédances électrochimiques	<b>18</b>
<b>I.7.</b>	Moyens des Protection contre la corrosion	<b>20</b>
<b>1.7.1.</b>	Protection par revêtements	<b>21</b>
<b>I.7.1.1.</b>	Revêtements métalliques	<b>21</b>
<b>A.</b>	Mécanisme de protection par revêtements métalliques	<b>21</b>
<b>B.</b>	Techniques de revêtement métallique	<b>23</b>
<b>I.7.1.2.</b>	Revêtements inorganique	<b>25</b>
<b>I.7.1.3.</b>	Revêtements organique	<b>25</b>
<b>I.7.2.</b>	Protection par modification de l'état électrique du système	<b>25</b>
<b>I.7.2.1.</b>	Protection par inhibiteurs de corrosion	<b>25</b>
<b>A.</b>	Classement des inhibiteurs	<b>25</b>
<b>B.</b>	Domaine d'application	<b>26</b>
<b>I.7.2.2.</b>	Protection électrochimique	<b>27</b>
<b>A.</b>	Passivité	<b>27</b>
<b>B.</b>	Protection cathodique	<b>27</b>
<b>C.</b>	Protection anodique	<b>27</b>

***Chapitre II : Préparation de surface et procédé d'électrodéposition***

<b>II.1.</b>	Introduction	<b>28</b>
<b>II.2.</b>	Préparation de surface	<b>28</b>
<b>II.2.1.</b>	Définition	<b>28</b>
<b>II.2.2.</b>	Polissage	<b>28</b>
<b>II.2.2.1.</b>	Polissage mécanique	<b>29</b>
<b>II.2.2.2.</b>	Polissage électrolytique	<b>29</b>
<b>II.2.2.3.</b>	Polissage chimique	<b>29</b>
<b>II.2.3.</b>	Nettoyage des surfaces	<b>29</b>
<b>II.2.3.1.</b>	Dégraissage	<b>29</b>
<b>A.</b>	Dégraissage chimique	<b>30</b>
<b>B.</b>	Dégraissage électrolytique	<b>30</b>
<b>II.2.3.2.</b>	Décapage	<b>31</b>
<b>A.</b>	Décapage mécanique	<b>31</b>

---

<b>B.</b>	Décapage ionique	<b>31</b>
<b>C.</b>	Décapage chimique	<b>31</b>
<b>II.2.4.</b>	Lavage, rinçage, égouttage, séchage	<b>32</b>
<b>II.3.</b>	Procédé d'électrodéposition	<b>32</b>
<b>II.3.1.</b>	Définition	<b>32</b>
<b>II.3.2.</b>	Principe d'électrodéposition	<b>32</b>
<b>II.3.3.</b>	Mécanisme d'électrodéposition	<b>34</b>
<b>II.3.3.1.</b>	Transfert de masse	<b>34</b>
<b>II.3.3.2.</b>	Transfert de charge	<b>35</b>
<b>II.3.3.3.</b>	Cristallisation (formation de dépôt)	<b>35</b>
<b>II.3.4.</b>	Avantages de l'électrodéposition	<b>37</b>
<b>II.3.5.</b>	Electrodéposition de cuivre pur	<b>37</b>
<b>II.3.5.1.</b>	Caractéristiques physico-chimiques du cuivre	<b>37</b>
<b>A.</b>	Propriétés physiques	<b>38</b>
<b>B.</b>	Propriétés électrochimiques	<b>38</b>
<b>II.3.5.2.</b>	Electrolytes de cuivrage	<b>39</b>
<b>A.</b>	Bains au sulfate cuivrique	<b>39</b>
<b>B.</b>	Bains au fluoborate cuivrique	<b>40</b>
<b>C.</b>	Bains cupro-cyanurés	<b>41</b>
<b>D.</b>	Bains au pyrophosphate cuivrique	<b>41</b>
<b>II.4.</b>	Phénomène de co-déposition	<b>42</b>
<b>II.4.1.</b>	Différents types de co-déposition	<b>42</b>
<b>II.4.2.</b>	Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition	<b>43</b>
<b>II.4.2.1.</b>	Nature du métal à déposer	<b>43</b>
<b>II.4.2.2.</b>	Nature du substrat	<b>44</b>
<b>II.4.2.3.</b>	Composition d'électrolyte	<b>44</b>
<b>A.</b>	Espèces électroactives	<b>44</b>
<b>B.</b>	Espèces non électroactives	<b>44</b>
<b>II.4.2.4.</b>	pH de la solution	<b>45</b>
<b>II.4.2.5.</b>	Température	<b>45</b>
<b>II.4.2.6.</b>	Agitation	<b>46</b>
<b>II.4.2.7.</b>	Densité de courant	<b>46</b>
<b>II.4.2.8.</b>	Additifs organiques	<b>46</b>

<b>II.4.3.</b>	Propriétés structurales de carbure de tungstène	<b>47</b>
<b>II.5.</b>	Conclusion	<b>48</b>

***Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales d'analyses***

<b>III.1.</b>	Introduction	<b>49</b>
<b>III.2.</b>	Dispositifs expérimentaux d'élaboration des dépôts	<b>49</b>
<b>III.2.1.</b>	Produits chimique	<b>49</b>
<b>III.2.2.</b>	Matériels utilisés	<b>49</b>
<b>III.2.3.</b>	Matériaux	<b>49</b>
<b>III.2.3.1.</b>	Substrat utilisé	<b>49</b>
<b>III.2.3.2.</b>	Anodes utilisés	<b>50</b>
<b>III.2.4.</b>	Modes opératoires et conditions expérimentales	<b>50</b>
<b>III.2.4.1.</b>	Préparation des échantillons	<b>50</b>
<b>A.</b>	Polissage	<b>50</b>
<b>B.</b>	Dégraissage électrolytique	<b>50</b>
<b>C.</b>	Décapage chimique	<b>51</b>
<b>D.</b>	Rinçage	<b>51</b>
<b>III.2.4.2.</b>	Bains d'électrodéposition	<b>51</b>
<b>III.2.5.</b>	Dispositif d'électrodéposition	<b>52</b>
<b>III.3.</b>	Techniques de caractérisation	<b>53</b>
<b>III.3.1.</b>	Adhérence de la couche déposée	<b>53</b>
<b>III.3.2.</b>	Techniques d'analyse de surface	<b>53</b>
<b>III.3.2.1.</b>	Diffractions des rayons X	<b>53</b>
<b>III.3.2.2.</b>	Microscopie électronique à balayage	<b>55</b>
<b>III.3.3.</b>	Etude de la corrosion	<b>56</b>
<b>III.3.3.1.</b>	Méthode de la polarisation potentiodynamique	<b>56</b>
<b>III.3.3.2.</b>	Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique	<b>56</b>
<b>III.3.4.</b>	Spectroscopie Infrarouge (IR) de la gomme arabique	<b>57</b>
<b>III.4.</b>	Conclusion	<b>58</b>

***Chapitre IV : Résultats et discussion***

<b>IV.1.</b>	Test d'adhérence	<b>59</b>
<b>IV.2.</b>	Caractérisation des dépôts	<b>59</b>
<b>IV.2.1.</b>	Morphologie des dépôts électrodéposés	<b>59</b>

<b>IV.2.2.</b>	Analyses par diffraction des rayons X	<b>61</b>
<b>IV.2.3.</b>	Taille des grains	<b>63</b>
<b>IV.3.</b>	Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques	<b>64</b>
<b>IV.3.1.</b>	Polarisation potentiodynamique	<b>64</b>
<b>IV.3.2.</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	<b>67</b>
<b>IV.3.3.</b>	Modélisation du circuit électrique équivalent	<b>70</b>
<b>IV.4.</b>	Conclusion	<b>71</b>
	<b><i>Conclusion générale</i></b>	<b>72</b>
	<b><i>Références bibliographiques</i></b>	<b>74</b>
	<b><i>Résumé</i></b>	
	<b><i>Abstract</i></b>	
	<b><i>ملخص</i></b>	

## *Liste des figures*

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Figure I.1</b>	Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution.	<b>5</b>
<b>Figure I.2</b>	Variation de l'énergie libre en fonction du sens de la réaction.	<b>6</b>
<b>Figure I.3</b>	Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau.	<b>9</b>
<b>Figure I.4</b>	Schéma de montage du dispositif destiné à tracer Les courbes de polarisation.	<b>10</b>
<b>Figure I.5</b>	Courbes de polarisation (diagramme d'Evans).	<b>11</b>
<b>Figure I.6</b>	Principaux types de courbes de polarisation.	<b>12</b>
<b>Figure I.7</b>	Evolution des densités de courant en fonction du potentiel (Échelle linéaire).	<b>13</b>
<b>Figure I.8</b>	Représentation schématique d'un système de corrosion (Échelle semi- log).	<b>14</b>
<b>Figure I.9</b>	Schémas des différentes morphologies de corrosion.	<b>16</b>
<b>Figure I.10</b>	Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode.	<b>18</b>
<b>Figure I.11</b>	Représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist).	<b>20</b>
<b>Figure I.12</b>	Les moyens de protection contre la corrosion.	<b>21</b>
<b>Figure I.13</b>	Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer).	<b>22</b>
<b>Figure I.14</b>	Revêtement anodique (cas du zinc sur fer).	<b>22</b>
<b>Figure II.1</b>	Présentation d'un Nettoyage de surfaces lors le dégraissage électrolytique.	<b>31</b>
<b>Figure II.2</b>	Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov).	<b>36</b>
<b>Figure II.3</b>	Etapas élémentaires lors de la croissance électrochimique.	<b>36</b>

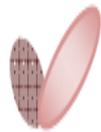
<b>Figure II.4</b>	Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode/électrolyte. Diagramme de Pourbaix du Cuivre à 25 °C.	<b>39</b>
<b>Figure III.1</b>	Schéma dispositif de montage d'électrodéposition.	<b>52</b>
<b>Figure III.2</b>	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	<b>54</b>
<b>Figure III.3</b>	Principe d'une diffraction à deux cercles.	<b>54</b>
<b>Figure III.4</b>	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	<b>55</b>
<b>Figure III.5</b>	Montage expérimental des tests électrochimique : Potentiostat/Galvanostat « Voltalab » piloté par logiciel PGZ301 et cellule thermostatée double enveloppe.	<b>57</b>
<b>Figure III.6</b>	Spectre IR de la gomme arabique.	<b>58</b>
<b>Figure IV.1</b>	Caractérisations morphologique des revêtements d'alliage Cu/WC par MEB : (a) 5g/l, (b) 10g/l, (c) 15g/l, (d) 20g/l et (e) 25g/l de WC.	<b>60</b>
<b>Figure VI.2</b>	Diffractogramme de rayon X des revêtements Cu/WC en fonction de la concentration en WC.	<b>62</b>
<b>Figure VI.3</b>	Taille des grains des dépôts Cu-WC en fonction de la concentration en WC.	<b>63</b>
<b>Figure VI.4</b>	Courbes de polarisation des différents dépôts électrolytiques Cu pur et Cu-WC dans le milieu : (a) 0,6 M NaCl, (b) 0,6 M NaCl + 0.5 g/l de la Gomme arabique.	<b>66</b>
<b>Figure VI.5</b>	Diagrammes de nyquist dans un milieu salin (3.5%NaCl) enregistrés sur une gamme de fréquence 10 khz et 50mhz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV, (a) substrat d'acier, (b) Cu pur et (c) alliages Cu/WC.	<b>68</b>
<b>Figure IV.6</b>	Diagrammes de nyquist dans un milieu (3.5%NaCl+gomme arabique) enregistrés sur une gamme de fréquence 10khz et 50mhz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV, (a) substrat d'acier, (b) Cu pur et (c) alliages Cu/WC.	<b>69</b>
<b>Figure IV.7</b>	Circuit électrique équivalent de l'interface alliage Cu-WC/milieu agressif.	<b>70</b>

## *Liste des tableaux*

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Tableau I.1</i>	Potentiels standards de réactions d'électrode par rapport à L'électrode standard à hydrogène.	8
<i>Tableau II.1</i>	Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cuivre.	39
<i>Tableau II.2</i>	Composition des électrolytes au sulfate de cuivre (g/litre).	40
<i>Tableau II.3</i>	Propriétés physiques et mécaniques de tungstène et de carbure de tungstène.	47
<i>Tableau III.1</i>	Compositions chimique du substrat.	50
<i>Tableau III.2</i>	Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires.	51
<i>Tableau III.3</i>	Compositions chimique des bains d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention des dépôts de cuivre pure et de l'alliage Cu/WC.	52
<i>Tableau III.4</i>	Bandes caractéristiques infrarouge de la gomme arabique.	58
<i>Tableau IV.1</i>	Valeurs de la taille de grain des différentes couches électrodéposés.	63
<i>Tableau IV.2</i>	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Cu pur et Cu-WC dans le milieu 0,6 M NaCl.	65
<i>Tableau IV.3</i>	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Cu pur et Cu-WC dans le milieu 0,6 M NaCl + 0.5 g/l de la gomme arabique.	65
<i>Tableau IV.4</i>	Résultats de test SIE des dépôts électrolytiques Cu pur et Cu-WC dans le milieu 0,6 M NaCl.	67
<i>Tableau IV.5</i>	Résultats de tes SIE des dépôts électrolytiques Cu pur et Cu-WC dans le milieu 0,6 M NaCl+ 0.5 g/l de la gomme arabique.	69



# *Introduction générale*



## **Introduction générale**

La corrosion est l'attaque destructive d'un matériau, par réaction avec son environnement [1]. La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites: production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques, etc. Dans les pays industrialisés, les coûts de corrosion représentent trois à quatre pour cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel [2].

La protection contre la corrosion consiste en plusieurs actions, à savoir : le choix judicieux des matériaux, la forme adaptée des pièces, l'ajout d'inhibiteurs aux circuits, l'utilisation de revêtements, la protection électrochimique, etc. [3].

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

Ce procédé d'élaboration consiste à mettre les particules en suspension dans un électrolyte et à les déplacer par convection forcée vers la cathode où elles sont incorporées dans le dépôt en cours de croissance [4].

Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée car elle présente certains avantages. Elle est plus économique de point de vue matériaux et équipement. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces de formes géométriques complexes. C'est aussi une technique adaptable à l'industrie. L'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [5].

Le cuivre a été choisi pour obtenir un revêtement composite de Cu-WC, car le cuivre est un métal malléable et ductile avec une excellente conductivité électrique et trouve une utilisation étendue en tant que conducteur électrique et de la chaleur, en tant que matériau de construction, ainsi qu'un composant de différents alliages [6]. Les couches par cuivrage électrolytique ont été largement étudiés par des différents caractéristiques morphologiques, les propriétés électriques et la résistance à la corrosion, mais moins d'attention a été accordée à leur comportement mécanique et de sa relation avec les paramètres d'électrodéposition. En contrôlant les variables telles que la densité de courant appliquée, pH du milieu, agitation, température et la composition du bain, etc. Une variété de films ayant des caractéristiques

différentes peut être réalisée, permettant ainsi d'adapter les caractéristiques mécaniques des revêtements pour des applications spécifiques [7].

Notre étude consiste à une élaboration et caractérisation d'un dépôt composite cuivre/Carbure de tungstène électrodéposé sur des substrats d'acier préalablement traité afin d'étudier l'effet de la concentration de carbure de tungstène sur les dépôts élaborés. Cette étude nous a conduit à optimiser les différents paramètres d'électrodéposition à savoir : densité de courant, température, vitesse d'agitation, pH du milieu et le temps de dépôt. La caractérisation de ces couches élaborées nécessite donc des méthodes d'analyse appropriées pour chacune de ces propriétés. De ce fait, l'adhérence, la diffraction des rayons X est toujours le moyen qui nous informe sur la structure cristalline des couches obtenues. Ainsi, la microscopie électronique à balayage s'avère être un outil intéressant pour la caractérisation morphologique. La tenue à la corrosion des dépôts élaborés dans les milieux agressifs suivants : NaCl (3,5%) et NaCl (3,5%) en présence d'un inhibiteur de corrosion (la gomme arabique 0,5 g/l), a été étudiée par la méthode de la polarisation potentiodynamique, et confirmée par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour étudier le comportement électrochimique des différents dépôts élaborés.

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

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

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

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

Le quatrième chapitre de ce mémoire est donc consacré à l'interprétation et à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus.

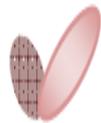
Finalement, on arrive à une conclusion générale qui rappelle les différents points décrits dans le mémoire et les principaux résultats obtenus.



## Chapitre I



# *Généralités sur la corrosion*



## **I.1. Introduction**

Corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale de l'acier. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimique et /ou physique entre le matériau et son environnement.

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

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique [8,9].

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

## **I.2. Définition**

En 1946, l'American Electrochemical Society avait défini la corrosion la « destruction d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement ». La destruction des métaux par la corrosion se produit par: (a) l'attaque chimique directe à des températures élevées dans un environnement sec, et (b) par des procédés électrochimiques à des températures plus basses dans un environnement humide mouillé d'eau ou. La corrosion se produit parce que les métaux ont tendance de revenir à des formes plus stables dans lesquelles ils ont été trouvés dans la nature initialement, à savoir, des oxydes, des sulfates, des sulfures et des carbonates [10].

## **I.3. Processus de la corrosion**

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [11].

**I.3.1. Corrosion chimique**

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux (c'est le cas de l'oxygène qui a été le plus étudié), apparaît un phénomène de la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [12].

**I.3.2. Corrosion électrochimique**

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de micro-anodes et de micro-cathodes qui constituent des micropiles. Un courant électrique circule entre les électrodes. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction [11].

**I.3.3. Corrosion bactérienne**

La corrosion bactérienne est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes [11] sans modification du phénomène électrochimique de base. La plupart des cas de biocorrosion se produisent sous les biofilms et peuvent prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués [13].

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

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

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

- des ions métalliques  $Mn^+$  disposés suivant un empilement compact rigide : c'est le réseau cristallin ;
- des électrons de conduction  $e^-$ , libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal. Ces électrons libres se comportent comme un gaz baignant les ions immobiles du réseau

cristallin. Ce sont eux qui confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux, et en premier lieu leur très grande conductibilité électrique.

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

- des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés ;
- des ions positifs (cations) ou négatifs (anions) ; c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique [14].

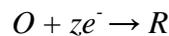
Bien que les formes de corrosion citées ci-dessous soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique.

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

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



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



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [15].

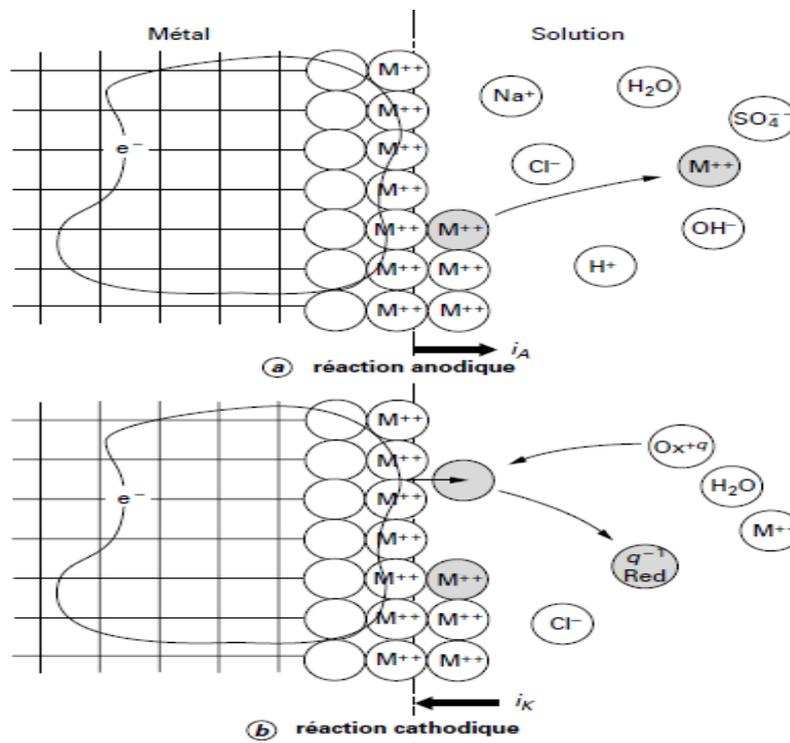


Figure I.1 : Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution [14].

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

Toute pile comporte :

- Un électrolyte : milieu aqueux conducteur ionique.
- Une anode : métal siège de la réaction d'oxydation (perte d'électrons).
- Une cathode : siège d'une réaction de réduction (gain d'électrons) d'une espèce présente dans l'électrolyte. Un circuit électrique extérieur : fil électrique reliant anode et cathode. Il y a une double conduction : électronique et ionique, il y a transfert d'électrons de l'anode à la cathode à l'origine d'un courant électrique qui, par définition, circule en sens inverse, et il y a absence d'accumulation de charges grâce à la simulation des semi-réactions [16].

#### I.4.2. Aspects thermodynamiques des réactions de corrosion

La thermodynamique est appliquée dans l'étude de la corrosion depuis plusieurs années. Cela se manifeste par l'étude des changements de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) qui accompagne les réactions de corrosion.

Donc,  $\Delta G$  est la différence entre l'énergie libre du métal et de son produit de corrosion. Le facteur le plus important de  $\Delta G$  est son signe et non pas sa grandeur, puisque la corrosion est possible si  $\Delta G < 0$ .

Cependant, la thermodynamique nous dit seulement si la corrosion est possible et ne dit rien à propos du taux de corrosion [17].

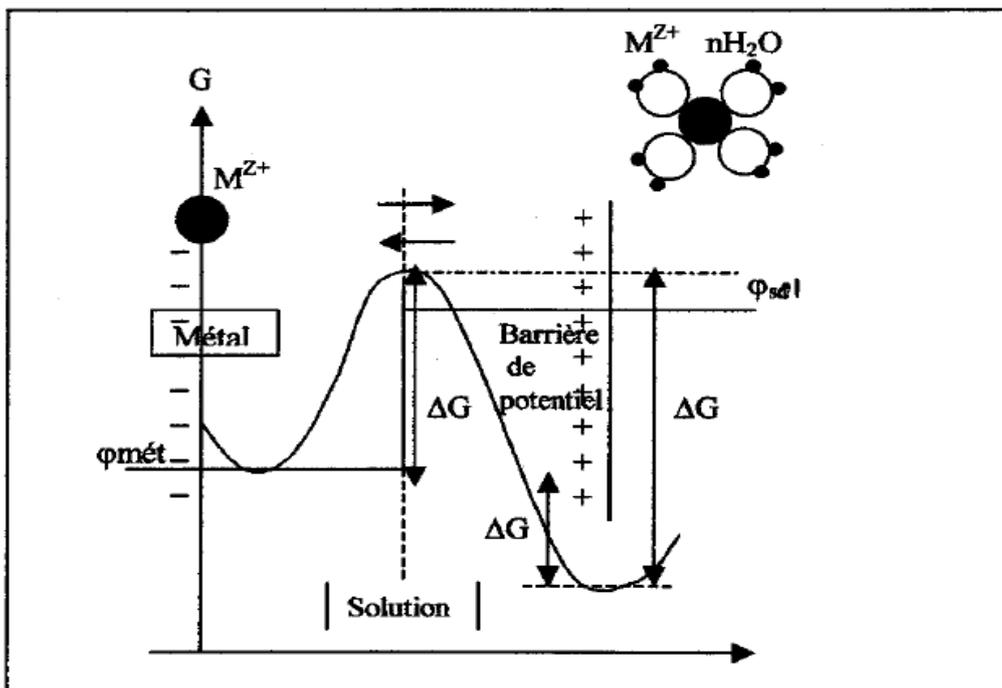


Figure I.2 : Variation de l'énergie libre en fonction du sens de la réaction [17].

### 1.4.2.1. Potentiel d'équilibre

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels, il est caractéristique du métal. La thermodynamique permet de le calculer en utilisant la relation de Nernst [17].

(I.1) est l'équation de Nernst d'une réaction d'électrode [4] ;

$$E_{Mn+/M} = E_{Mn+/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[oxyd]}{[red]} \quad (I.1)$$

Où

E : potentiel équilibre (V/ENH)

$E^0$  : potentiel standard de l'électrode de métal M (Voir Tableau I.1)

R : la constante des gaz parfaits ( $R=8.31$  joules. mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

T : la température absolue (K)

F : la constante de Faraday ( $F=96500$  coulombs / mole)

n : Valence du métal

$\frac{[oxyd]}{[red]}$ : Rapport des activités des espèces oxydées et des espèces réduites.

### 1.4.2.2. Potentiel de corrosion (dissolution)

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature ; de la concentration et de la 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 du réactif [17].

### 1.4.2.3. Echelle des Potentiels standards d'électrodes (Potentiel de référence)

Le potentiel standard  $E^0$  est égal au potentiel standard de l'électrode de métal M.

C'est la différence entre le métal et l'électrode standard à hydrogène.

Par convention  $E^0_{H} = 0$

Les valeurs de  $E^0$  déterminées de cette manière pour différents matériaux constituent l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur tendance à 25 °C (Tableau I.1) [4].

**Tableau I.1** : Potentiels standards de réactions d'électrode par rapport à L'électrode standard à hydrogène [4].

métal	électrode	$E^0$ (V)
Or	Au / Au <sup>3+</sup>	+1,45
Platine	Pt / Pt <sup>2+</sup>	+1,2
Mercure	Hg / Hg <sup>2+</sup>	+0,854
Argent	Ag / Ag <sup>+</sup>	+0,7994
Cuivre	Cu / Cu <sup>2+</sup>	+0,337
Hydrogène	H <sub>2</sub> / H <sup>+</sup>	0,0000
Plomb	Pb / Pb <sup>2+</sup>	-0,126
Etain	Sn / Sn <sup>2+</sup>	-0,14
Nickel	Ni / Ni <sup>2+</sup>	-0,23
Cadmium	Cd / Cd <sup>2+</sup>	-0,402
Fer	Fe / Fe <sup>2+</sup>	-0,440
Chrome	Cr / Cr <sup>3+</sup>	-0,71
Zinc	Zn / Zn <sup>2+</sup>	-0,7628
Aluminium	Al / Al <sup>3+</sup>	-1,66
Magnésium	Mg / Mg <sup>2+</sup>	-2,371

On peut déduire de cette échelle que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standard positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux dits "nobles" [4].

#### I.4.2.4. Diagrammes de Pourbaix

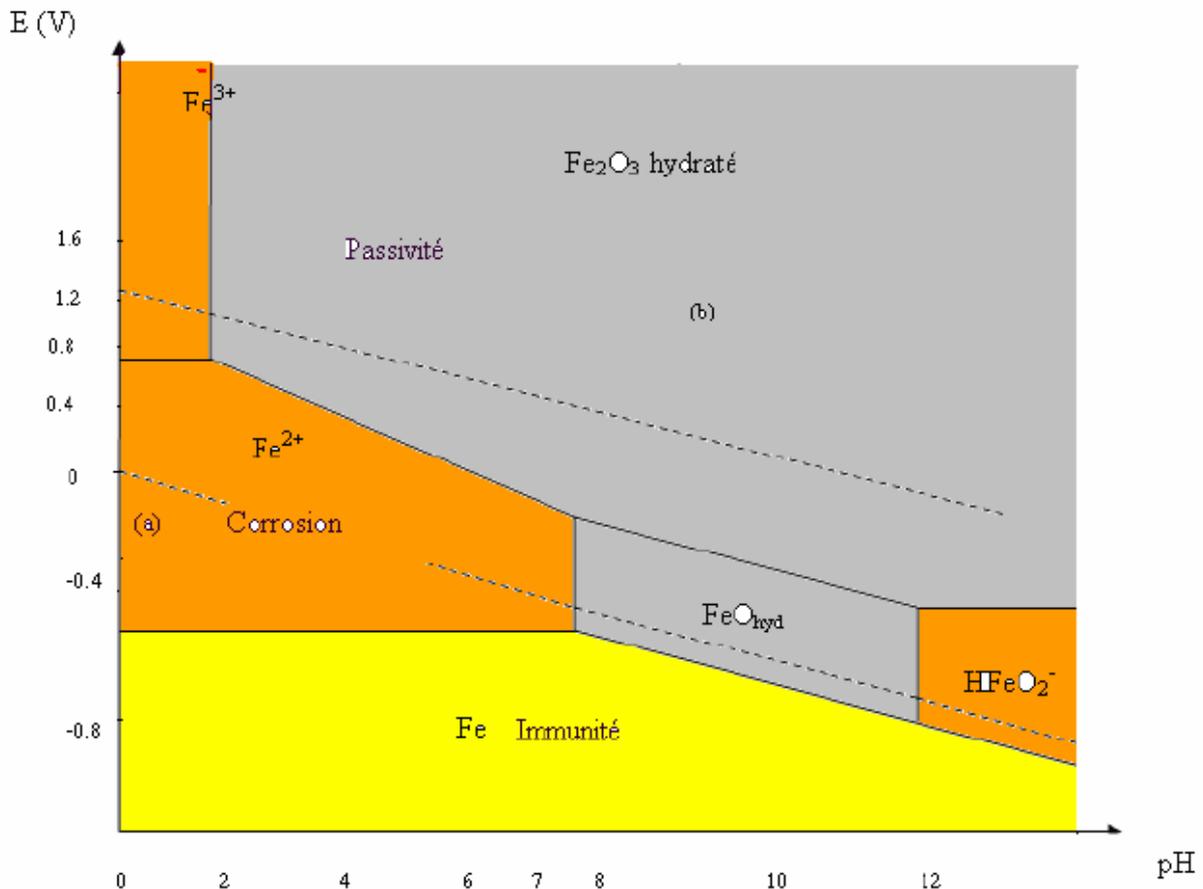
Pourbaix a eu l'idée de tracer ces diagrammes pour chaque métal, à partir de la loi de Nernst donnant l'expression du potentiel d'équilibre.

Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibre électrochimique qui indiquent les potentiels en fonction du pH.

Le plan du diagramme se divise par les courbes obtenues en différentes régions : corrosion – passivation – immunité.

**Par exemple**, dans le cas du Fer figure (I.3), il apparaît trois domaines distincts :

- a – Région de corrosion : le métal se dissout dans la solution avec formation de sels ou d'hydroxydes (solubles).
- b – Passivation : le métal est protégé par un film superficiel qui l'isole mécaniquement de la solution.
- c – Région d'immunité : le métal reste à l'état métallique et la corrosion est impossible [4].



**Figure I.3 :** Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau [4].

### I.4.3. Cinétique électrochimique

#### I.4.3.1. Vitesse de corrosion

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

$$v_c = \frac{KM}{St\rho}$$

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

La vitesse s'exprime en millimètres par an (mm/an), M en milligrammes,  $\rho$  en grammes par centimètre cube, S en centimètre carrés, t en heures, et  $K = 87,6$ . Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0,50 mm/an est acceptable.

Dés lors qu'un courant électrique est associé à des réactions électrochimiques de corrosion, la vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de ce courant ou, plus précisément, de la densité de courant électrique (J), c'est-à-dire, le courant par unité de surface corrodée. La vitesse de corrosion  $v_c$ , ici en mol/dm<sup>2</sup>.S, se calcule au moyen de l'équation suivante :

$$v_c = \frac{J}{nF}$$

Où n est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal et F est la constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>) [18].

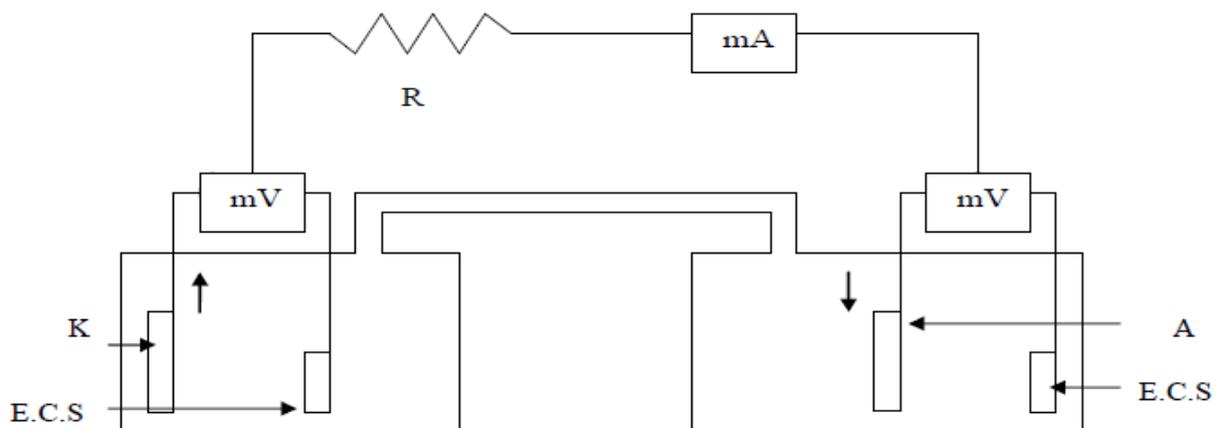
### I.4.3.2. Phénomène de polarisation

La détermination de l'intensité du courant de corrosion peut se faire au laboratoire par le tracé des courbes intensité- potentiel, également appelées Courbes de polarisation [4].

#### I.4.3.2.1. Courbes de polarisation

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

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



**Figure I.4 :** Schéma de montage du dispositif destiné à tracer Les courbes de polarisation [12].

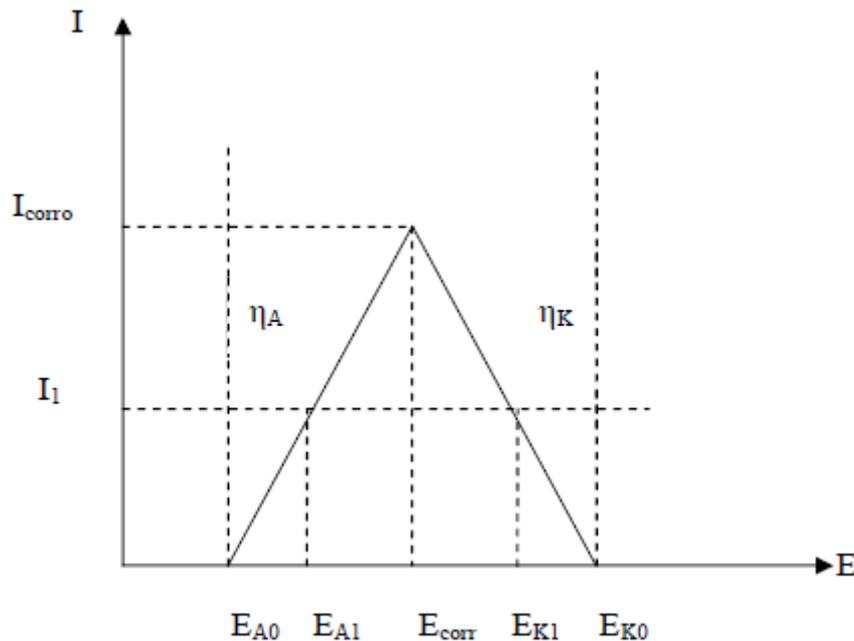
A chaque instant, on peut mesurer le potentiel  $E_A$  et  $E_K$  des deux métaux. Le rhéostat  $R$  permet de faire varier l'intensité du courant débité par la pile.

A l'instant initial, si le circuit est ouvert, le potentiel des deux électrodes est  $E_{A0}$  pour l'anode,  $E_{K0}$  pour la cathode. Si un courant d'intensité  $i$  circule dans la pile, on constate que le potentiel de la cathode devient plus négatif,  $E_{K1}$  et celui de l'anode plus positif,  $E_{A1}$ .

$E_{K1} - E_{K0}$ , est appelé surtension cathodique  $\eta_K$  et  $E_{A0} - E_{A1}$ , surtension anodique  $\eta_A$ .

En faisant varier la valeur de l'intensité du courant de corrosion, on pourra tracer les courbes de polarisation cathodique  $E_K = f(i)$  et anodique  $E_A = f(i)$ .

On observe alors que pour une certaine valeur  $i_c$  de l'intensité, le potentiel de l'anode et celui de la cathode prennent la même valeur  $E_c$ .  $i_c$  est l'intensité maximale que pourra débiter la pile; c'est l'intensité de corrosion du couple A-K dans le milieu donné.  $E_{corr}$  est le potentiel de corrosion du couple (potentiel mixte). Dans certains cas, étant donnée la résistance intérieure du circuit, il est impossible d'atteindre la valeur  $i_c$  de l'intensité du courant de corrosion même si  $R = 0$ . On la détermine alors par extrapolation des deux courbes de polarisation anodique et cathodique figure (I.5).



**Figure I.5 :** Courbes de polarisation (diagramme d'Evans) [12].

L'intensité du courant de corrosion  $i_c$  est une grandeur qu'il est très intéressant de connaître car elle permet de calculer la perte de poids  $m$  subie par le métal en fonction du temps [12].

### I.4.3.2.2. Différents types de courbes de polarisation

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

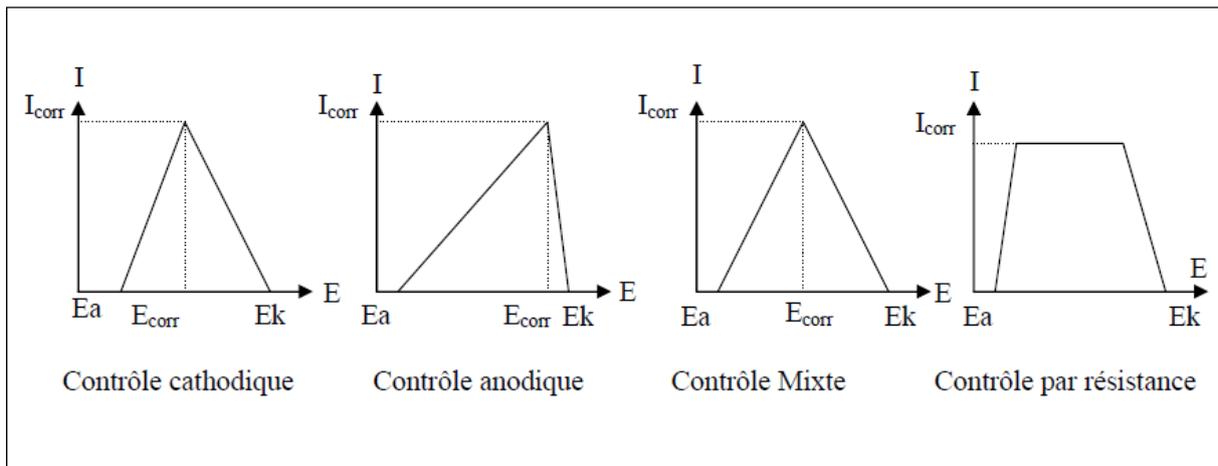
- L'anode est impolarisable, on dit que la pile fonctionne sous contrôle cathodique,
- La cathode est impolarisable, on dit que la pile fonctionne sous contrôle anodique,
- Les deux électrodes sont polarisables, on dit que la pile fonctionne sous contrôle mixte,
- L'une des électrodes peut se passiver,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

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

$$E_K = E_{K0} - f\left(\frac{i}{S_K}\right)$$

$$E_A = E_{A0} + f\left(\frac{i}{S_A}\right)$$

Où  $i$  représente l'intensité débitée par la pile et  $S_K$  et  $S_A$ , respectivement la surface des cathodes et des anodes. Ainsi pour deux électrodes données, les courbes de polarisation auront une pente différente si la surface relative des cathodes et des anodes varie. Différentes applications de ces relations seront indiquées plus loin [12].



**Figure I.6 :** Principaux types de courbes de polarisation [12].

## I.4.3.2.3. Droites de Tafel

La relation de Tafel donne :

$$\eta = A + B \log I \quad (\text{I.2})$$

Avec :

$\eta$  : la surtension.

$I$  : l'intensité du courant.

$B$  : coefficient appelé pente de Tafel (positif pour la polarisation anodique, négatif pour la polarisation cathodique)

$A$  : constante dépendant du système métal- solution.

Cette relation est obtenue à partir de la loi de Butler-Volmer de l'électrode :

$$I = I_0 \left[ \exp \left( \alpha \cdot \frac{nF}{RT} \cdot \eta \right) - \exp \left( -(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \cdot \eta \right) \right] \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$I$  : densité de courant.

$\alpha$  : le coefficient de transfert de charges ( $0 < \alpha < 1$ ).

$n$  : valence du métal (nombre d'oxydation).

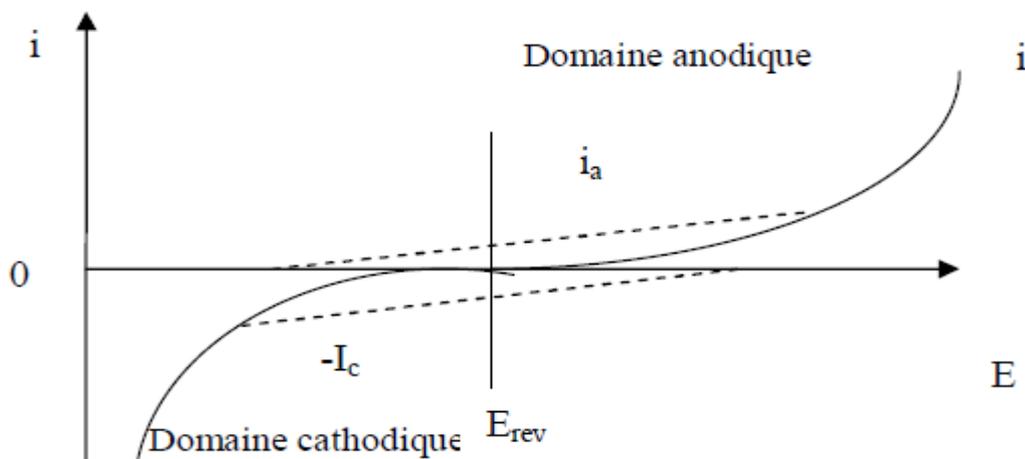
$F$  : constante de Faraday (96500 c/mol).

$R$  : constante des gaz parfaits (8,31J/ mol.K).

$T$  : la température absolue (K).

$\eta$  : surtension ( $\eta = E_{app} - E_{eq}$ ).

La relation de Butler-Volmer de l'électrode est illustrée à la figure (I.7) où l'on a représenté l'évolution des densités de courant  $I$ ,  $i_a$  et  $i_c$  en fonction du potentiel  $E$  [4].



**Figure I.7 :** Evolution des densités de courant en fonction du potentiel (Échelle linéaire) [4].

Pour une surtension  $\eta_a$  anodique, on aura [9] :

$$I = I_0 \exp \left\{ \frac{\alpha n F}{RT} \eta_a \right\} \quad (I.4)$$

Et pour une surtension  $\eta_c$  cathodique :

$$I = I_0 \exp \left\{ -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_c \right\} \quad (I.5)$$

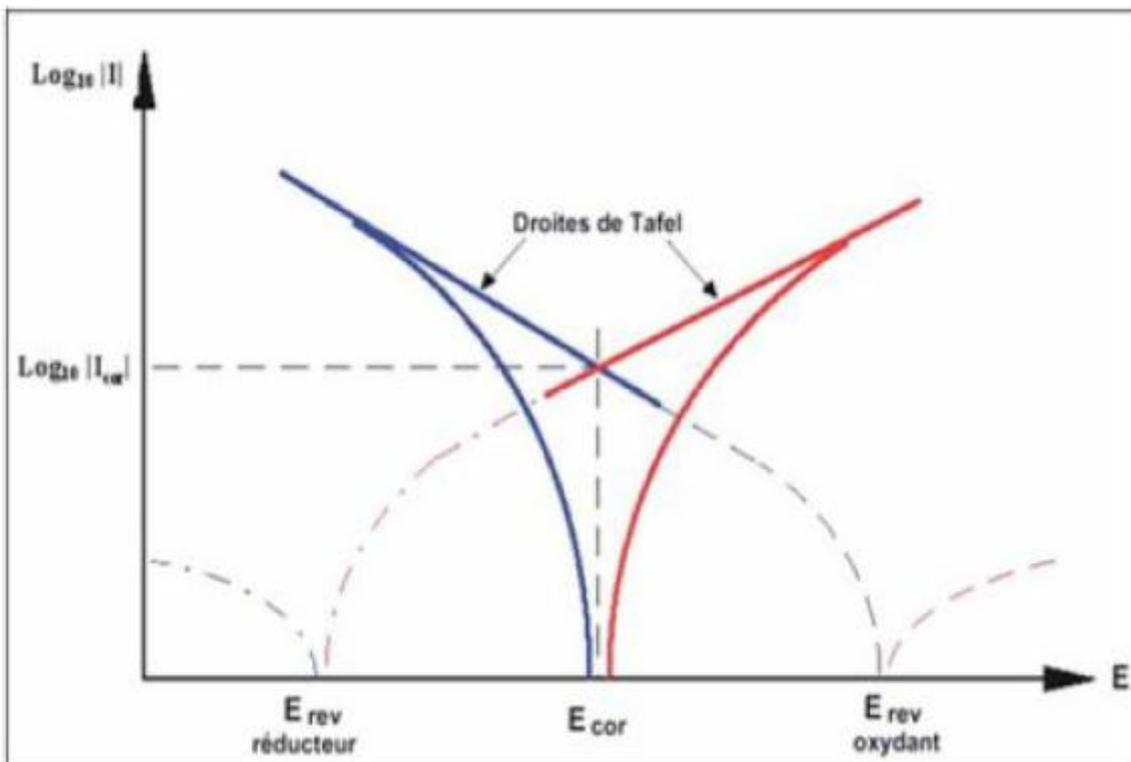
Dans les relations (I.4) et (I.5) on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par respectivement [9] :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (I.6)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \left\{ \frac{I_a}{I_0} \right\} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \left\{ \frac{I_c}{I_0} \right\} \quad (I.7)$$

Si on trace le courbe  $\log I=f(E)$ , on peut déterminer la valeur de l'intensité du courant de corrosion en extrapolant la droite de Tafel, cathodique ou anodique, ou bien les deux, jusqu'au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  [4].



**Figure I.8 :** Représentation schématique d'un système de corrosion (Échelle semi- log) [9].

Cette méthode est intéressante car elle permet d'étudier le comportement :

- D'une éprouvette métallique plongée dans une solution avant et après revêtement [4].

## I.5. Morphologies de corrosion

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

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

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

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

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

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

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

**La corrosion sous contrainte** (*stress corrosion cracking*), est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [8].

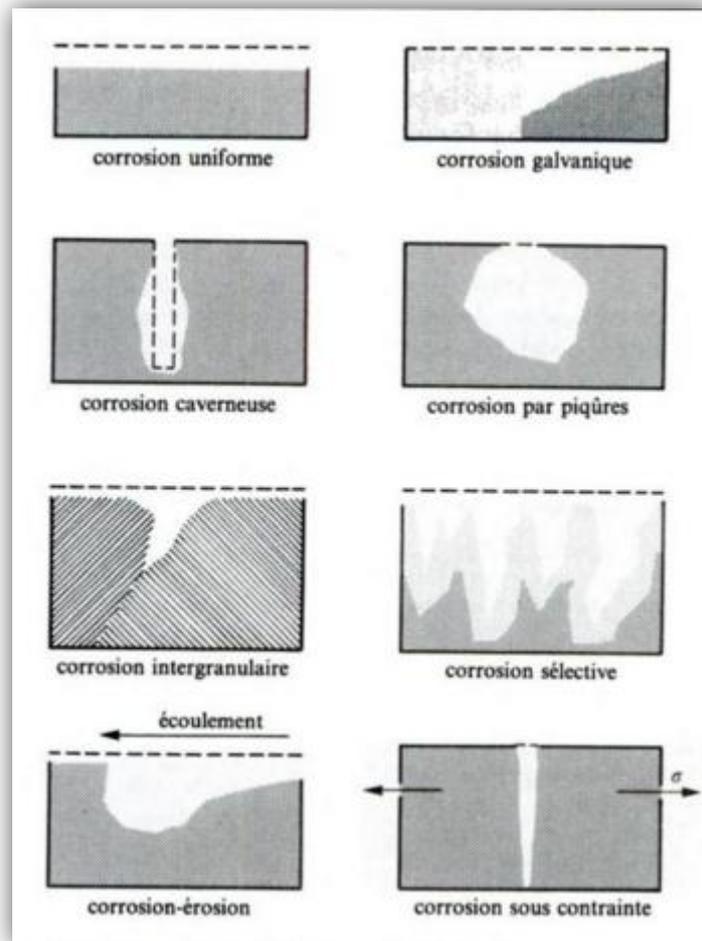


Figure I.9 : Schémas des différentes morphologies de corrosion [8].

## I.6. Essais de corrosion

Comme tout autre essai, les essais de corrosion sont d'une importance vitale aux yeux des spécialistes dans le domaine. D'une façon générale, Ils permettent d'évaluer différents métaux alliages vis à vis de la corrosion pour différents milieux considérés. Il existe plusieurs types d'essais de corrosion allant d'une observation visuelle simple à l'utilisation de la microscopie électronique mais une chose importante à retenir c'est qu'il n'existe pas un essai unique pour évaluer un alliage ou un milieu donné. Le plus souvent, on doit recourir au moins à deux essais différents [4].

### I.6.1. Méthode de la masse perdue

Cette technique basée sur les tests d'immersion dans la solution de mer (3.5% NaCl), qui sont utilisés dans le but de récolter des données sur la corrosion uniforme des métaux utilisés dans l'industrie sous les mêmes conditions. Il existe de plusieurs type de tests le plus

simple d'entre ils est l'immersion constante et prolongée l'échantillon dans un milieu corrosif. Les dégâts occasionnés lors de la corrosion peuvent être dus à la concentration, température et la durée d'immersion ainsi qu'à d'autres facteurs tels que la température et le pH de l'environnement agressif.

Cette méthode nous donne le pouvoir d'évaluer les performances des revêtements utilisés pour la protection des structures métalliques émergés en milieu agressif. La perte de masse des échantillons permet de calculer le taux de corrosion uniforme équivalente, en utilisant une formule analytique simple [9].

$$T = 365 \cdot \Delta m / S \cdot t \quad (\text{I.8})$$

T : Taux de corrosion d'un échantillon en (g/cm<sup>2</sup>.an) ;

S : Surface soumise au test en (cm<sup>2</sup>) ;

t : Temps d'immersion en (jours) ;

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

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

## I.6.2. Méthodes électrochimiques

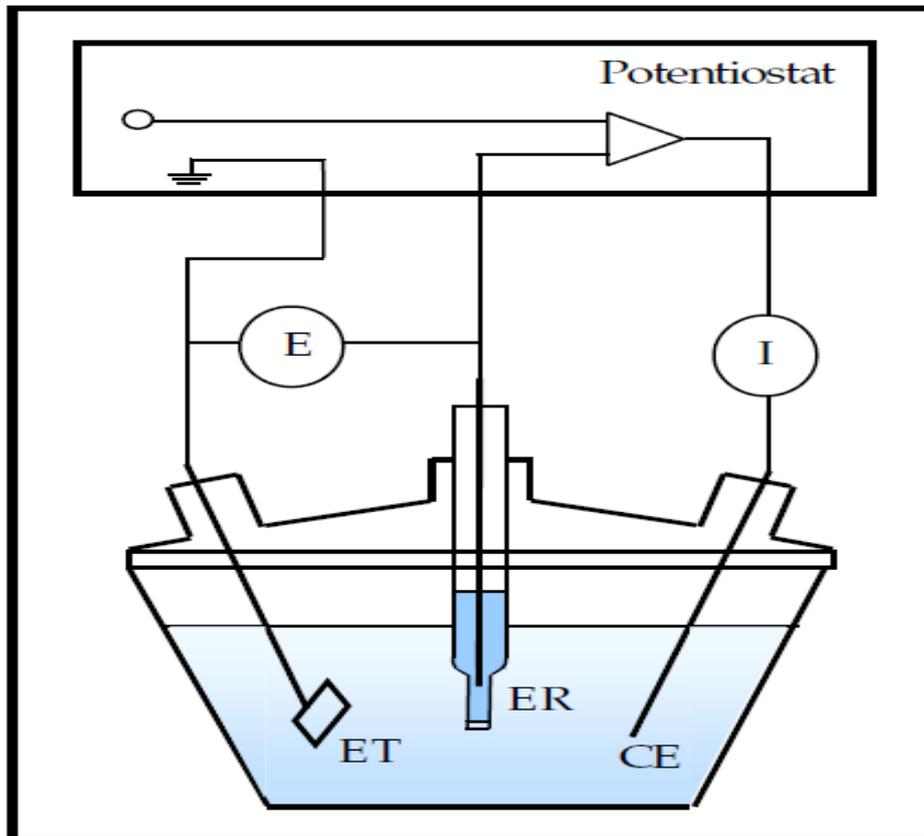
### I.6.2.1. Méthode stationnaire : Méthode potentiodynamique

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

La polarisation anodique dans les tests potentiodynamiques est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux et peut être considérée comme des tests accélérés de corrosion lorsqu'un courant est appliqué, le débit des réactions anodiques et cathodiques change de façon à amener la différence de potentiel à la même la valeur que celle du courant appliqué, le potentiel varie du potentiel naturel fixe, cette différence de potentiel favorise les réactions d'oxydo-réduction [19].

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ( $\Delta E \sim 10$  mV) au voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant ( $\Delta I$ ) correspondant traversant le circuit extérieur. La pente de la droite  $\Delta I = f(\Delta E)$  obtenue permet de calculer la résistance de polarisation  $R_p$  (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de *Stern et Geary*, qui découle elle-même de l'équation de *Butler-Volmer*, selon la relation [9] :

$$R_p = \left\{ \frac{\Delta E}{\Delta I} \right\}_{E_{Corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{I_{Corr}} \quad (\text{I.9})$$



**Figure I.10** : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode [9].

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

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

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

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

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

$$Z(\omega) = E(\omega) / I(\omega) \quad (\text{I.10})$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) et  $f$ , la fréquence en Hertz (Hz).

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

Lorsqu'un signal sinusoïdal (courant ou tension) est appliqué, la réponse à ce signal (tension ou courant) est obtenue avec un angle de déphasage ( $\theta$ ).

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (\text{I.11})$$

$E_0$  est l'amplitude du signal ;

$\omega$  est la fréquence angulaire ou pulsation ;

$t$  est le temps en seconde.

La réponse à ce signal est donc :

$$I = I_0 \sin (\omega t + \theta) \quad (\text{I.12})$$

$\theta$  est l'angle de déphasage entre la tension et le courant ;

$I_0$  est l'amplitude du signal résultant.

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

$$Z = Z' - jZ'' \quad (\text{I.13})$$

Tel que :  $j^2 = -1$

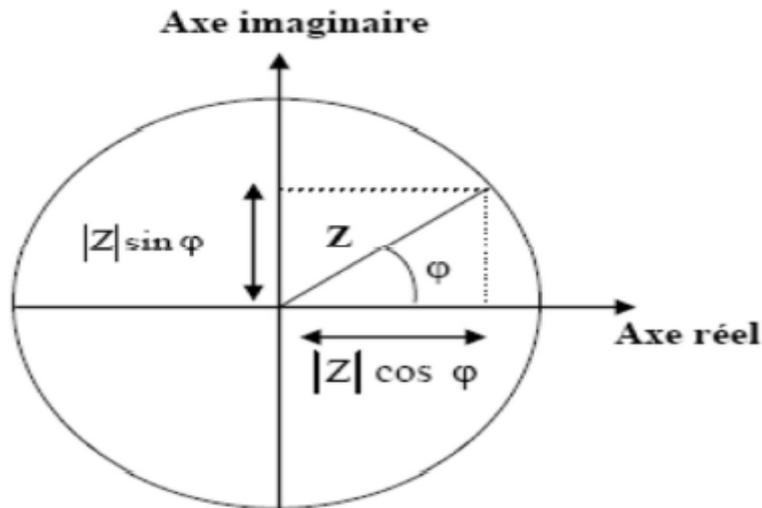
Où :

$$Z' = \text{Re}(Z) = |Z| \cdot \cos \theta$$

$$Z'' = \text{Im}(Z) = |Z| \cdot \sin \theta$$

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est résistive. Elle est capacitive (réactive) en présence d'un condensateur [20].

Ainsi que.  $Z(\omega)$  est peut être représenté dans le plan complexe par sa partie réelle et sa partie imaginaire dans le diagramme de Nyquist (Figure I.11).



**Figure I.11** : Représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist) [9].

### I.7. Moyens des Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même: enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode [21].

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

- Protection par revêtements;
- Protection électrochimique;
- Protection par inhibiteurs de corrosion [22].

Les moyens utilisés sont nombreux. La figure I.12 indique quels sont ces moyens :

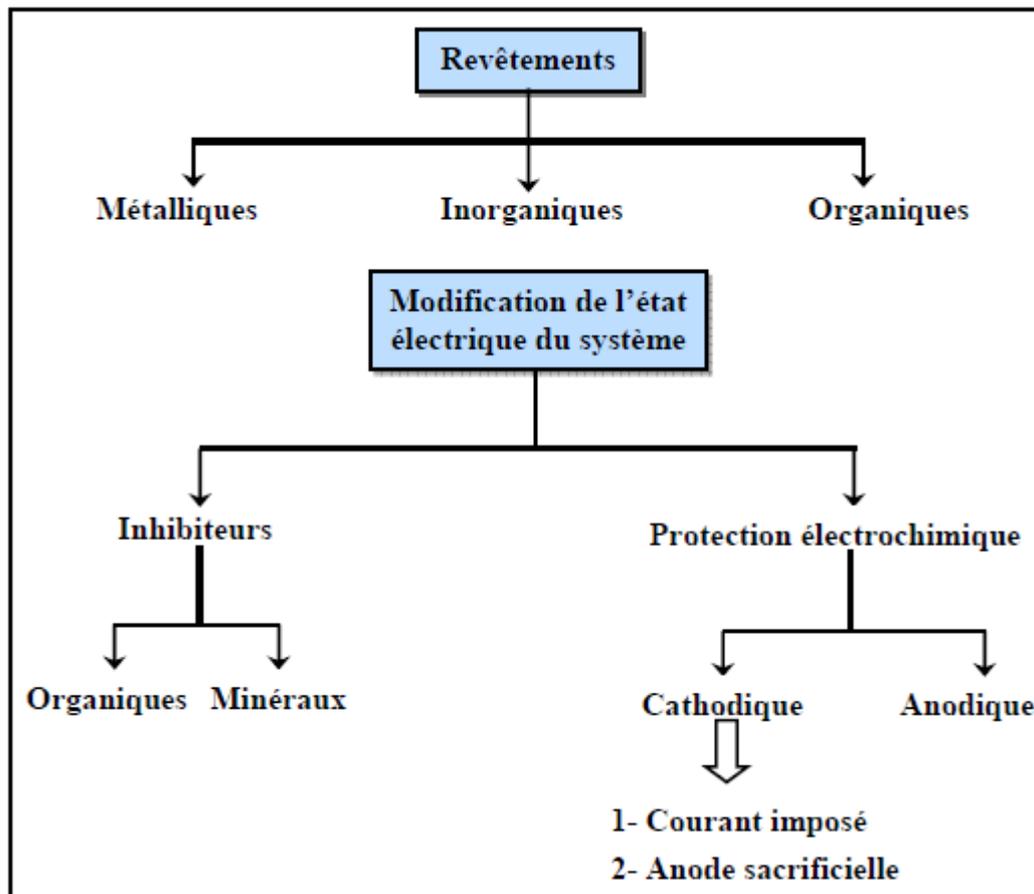


Figure I.12 : Les moyens de protection contre la corrosion [22].

### 1.7.1. Protection par revêtements

#### I.7.1.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome [23].

#### A. Mécanisme de protection par revêtements métalliques

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

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

### A.1. Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut (figure I.13).

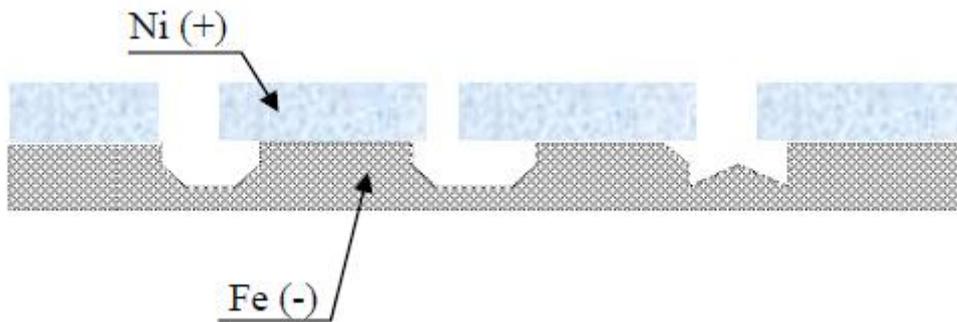


Figure I.13 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [23].

### A.2. Revêtements anodiques ou sacrificiels

Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement (figure I.14) [23].

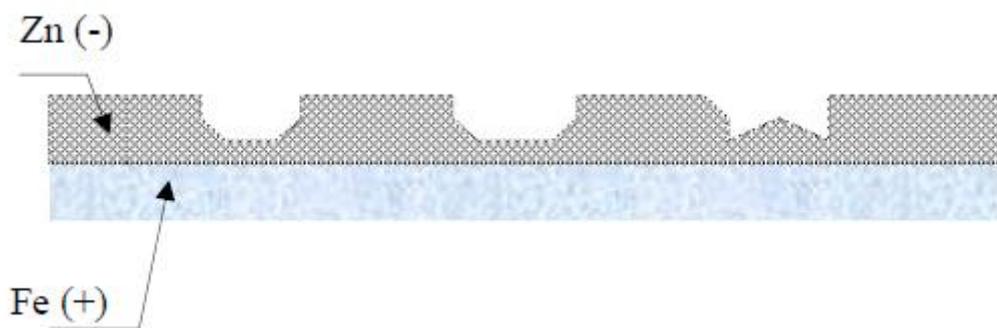


Figure I.14 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [23].

## B. Techniques de revêtement métallique

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

### B.1. Dépôts électrolytiques

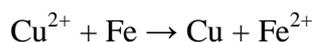
Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution.

C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de  $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches [9].

### B.2. Dépôts chimiques (auto catalytique)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à mettre en contact avec un composé volatil du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre corps au voisinage de cette surface de façon à provoquer une réaction chimique donnant un produit solide, par exemple [23] :

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



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



La température, souvent élevée, favorise la diffusion ; assure une bonne adhérence du revêtement, mais induit parfois une porosité gênante. De nombreux matériaux (métaux, alliages, composés intermétalliques : carbures, borures, oxydes, etc.) peuvent être déposés sur

des substrats divers en épaisseurs importantes. Des revêtements de chrome (chromisation), d'Al (aluminisation ou alorisation), de Si (siliciuration), de bore (boruration), etc., sont couramment réalisés par ce procédé et par ailleurs, ils sont très utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

### **B.3. Dépôts en phase vapeur**

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique PVD (Physical Vapour Deposit), soit par voie chimique CVD (Chemical Vapour Deposit). Parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente (3 à 30 nm.min<sup>-1</sup>) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement [13].

### **B.4. Dépôts par immersion**

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tel que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'inter diffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence [13].

### **B.5. Dépôts par projection (métallisation à chaud)**

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

Cette méthode est un emploi assez simple, elle peut utilisée pour projeter de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le cuivre et même des alliages comme l'acier inoxydable [23].

**I.7.1.2. Revêtements inorganique**

Parmi les revêtements inorganiques; on distingue deux types:

- les couches de conversion,
- les couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi.

Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches étrangères au substrat sont, en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, tels les procédés PVD et CVD ou l'émaillage. La composition des couches est alors indépendante de celle de substrat [8].

**I.7.1.3. Revêtements organique**

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

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

- les revêtements en bitume
- les revêtements polymériques,
- les peintures et vernis [8].

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

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

**A. Classement des inhibiteurs**

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

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

**A.1. Inhibiteurs anodiques ou passivant**

Les inhibiteurs sont des composés chimiques qui, par réaction avec les ions du métal subissant la corrosion ou bien par réaction avec ces ions et d'autres ions contenus dans l'eau ( $\text{Ca}^{+2}$  en particulier), sont capables de former un dépôt passif protecteur sur les surfaces d'anode des systèmes de corrosion (inhibiteurs passivant). Leur utilisation nécessite de l'oxygène. Ils comportent des agents tels que : les chromates, les nitrites, ou d'autres sels. Comme : les hydroxydes, les silicates, les borates, les phosphates, les carbonates et les benzoates [24].

**A.2. Inhibiteurs cathodiques**

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

**A.3. Inhibiteurs mixtes**

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

**B. Domaine d'application**

Souvent, on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs en milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieu neutre servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement. Les inhibiteurs pour une phase gazeuse sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage, (instruments de précision, composants électroniques, machines,...) [24].

**I.7.2.2. Protection électrochimique**

Elle peut être cathodique ou anodique, selon la nature du métal et les conditions de corrosion.

- La protection cathodique consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité.
- La protection anodique est réservée aux métaux passivables que l'on porte alors dans leur domaine de passivité [12].

**A. Passivité**

Les métaux et alliages susceptibles de se passiver ont maintenant un très grand nombre d'applications aussi bien dans l'industrie que pour les usages domestiques. Il est donc raisonnable de considérer que la passivation constitue une méthode de protection contre la corrosion [8].

**B. Protection cathodique**

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier [9], se définit comme une méthode de protection où le métal est déplacé dans sa zone d'immunité [25].

**C. Protection anodique**

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif  $E_{\text{corr}} < E_p$ . Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif  $i_{pp}$  qui est normalement très faible [8]. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant, même en absence de revêtement organique.

**I.8. Conclusion**

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

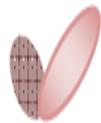
Pour lutter efficacement contre ce phénomène, il existe diverses méthodes de protection, parmi d'autre, la protection par revêtement métallique « Dépôts électrolytiques » dont fait l'objet de notre mémoire.



## Chapitre II



# *Préparation de surface et procédé d'électrodéposition*



## **II.1. Introduction**

Les revêtements protecteurs jouent un rôle important dans la science des matériaux en raison de la possibilité d'obtenir la conception technique moderne [6].

Parmi les conditions du revêtement métallique, on distingue : préparation de la surface du métal, c'est une étape importante qui d'amélioré la qualité du revêtement (adhérence, recouvrement et uniformité).

Dans ce chapitre, nous présenterons les étapes de préparation du surface (polissage, dégraissage, décapage,...etc.), une généralité sur le procédé d'électrodéposition et le phénomène de co-déposition, et en plus spécifiquement le procédé l'électrodéposition des revêtements composite du cuivre-carbure de tungstène.

## **II.2. Préparation de surface**

### **II.2.1. Définition**

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

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

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

### **II.2.2. Polissage**

Dans la chaîne des opérations de préparation de surface, le polissage est essentiellement une opération de finition, qui a pour but de [9,26]:

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

- les inclusions.

### **II.2.2.1. Polissage mécanique**

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

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

Cette technique de préparation est indispensable pour des revêtements protecteurs durables [27].

### **II.2.2.2. Polissage électrolytique**

L'échantillon à polir est placé en position d'anode dans un électrolyte qui permet une dissolution préférentielle des aspérités de la surface (région où la densité du courant est la plus importante) [27].

### **II.2.2.3. Polissage chimique**

Le polissage chimique est en fait une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir (par exemple, pour l'acier : solution aqueuse d'acier oxalique et d'eau oxygénée) [27].

## **II.2.3. Nettoyage des surfaces**

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

### **II.2.3.1. Dégraissage**

Le dégraissage se pratique tant dans l'industrie de transformation des métaux (après usinage ou déformation à froid ou à chaud, avant et après traitements thermiques, avant soudage ou brasage-diffusion ...) que dans un atelier de traitements de surface proprement dit (avant galvanisation, dépôts métalliques, émaillage, conversions chimiques ou électrolytiques). D'autres applications plus marginales telles que le nettoyage avant réparation

ou assemblage de pièces électroniques ou électrotechniques peuvent également nécessiter cette étape [28].

### **A. Dégraissage chimique**

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

Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories.

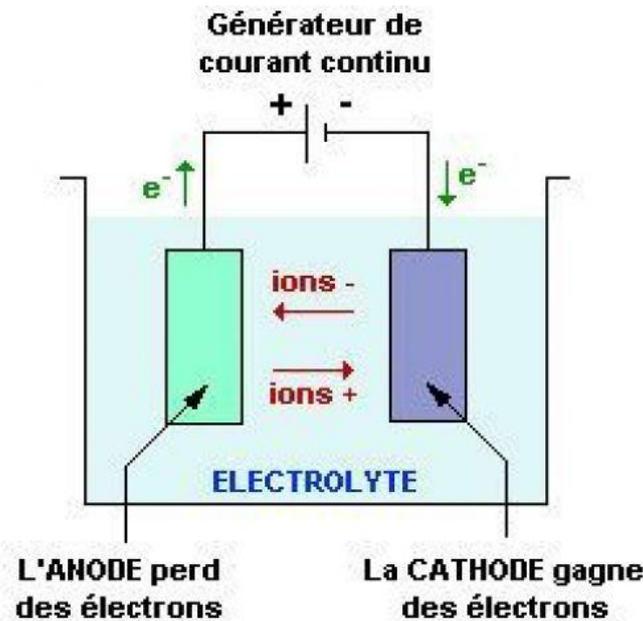
D'une part, les dégraissants à base de solvants organiques (trichloréthylène, perchloréthylène, benzène,...) qui assurent un pré-dégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 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 [29].

### **B. Dégraissage électrolytique**

Il s'agit d'un procédé de nettoyage de précision. Les couches de salissures ne doivent pas être trop épaisses car elles empêcheraient le flux de courant nécessaire au nettoyage. Ce procédé est surtout utilisé après un nettoyage grossier aux solvants ou en bain alcalin, comme dernière étape du nettoyage avant la galvanisation. Lors du nettoyage, la pièce joue le rôle soit d'anode, soit de cathode. Elle est placée, avec une électrode de polarité opposée, dans un bac contenant un électrolyte. L'application d'un courant continu provoque la formation d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode (figure II.1). Le gaz forme de petites bulles directement à la surface du métal, sous la couche de salissures. Ces bulles montent vers la surface, ce qui a pour effet de détacher de la surface des pièces les salissures qui sont ensuite dissoutes ou émulsifiées dans la solution de dégraissage. Toutes les pièces constituées de matériaux conducteurs peuvent être nettoyées par électrolyse. La polarité doit être définie en fonction du matériau. Le cycle de nettoyage dure généralement moins de 2 minutes [28].



**Figure II.1** : Présentation d'un Nettoyage de surfaces lors le dégraissage électrolytique [28].

### II.2.3.2. Décapage

#### A. Décapage mécanique

Le but de cette opération est d'éliminer les couches chimiques, adhérentes à la surface telles que les oxydes, produits de corrosion revêtements de protection anciens...

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

L'abrasif utilisé lors du grenailage peut être des plusieurs divers : grenailles métalliques, abrasif minéraux naturels (sable, silice), abrasif synthétiques (verre, nylon) [29].

#### B. Décapage ionique

Le principe de ce décapage est le même que celui du décapage mécanique de microbillage. Il s'effectue grâce à des ions de gaz rare, focalisés sous forme d'un faisceau qui balaie la surface à nettoyer. Ce type de décapage est le plus intéressant [29].

#### C. Décapage chimique

Le but de cette opération, comme la précédente, est d'éliminer les produits de surface indésirables (en particulier les oxydes). Dans le cas des aciers ordinaires, acier inoxydable, cuivre et alliage cuivreux, nickel, titane et leurs alliages. On utilise généralement une solution

aqueuse acide (mélange d'acide sulfurique, chlorhydrique ...) pour enlever les couches organiques, les huiles ou les anciennes couches de peinture, il n'est guère possible d'utiliser des solutions acides, il est préférable d'utiliser alors, soit des solutions aqueuses alcalines, soit des solvants organiques. Parfois, le décapage chimique est effectué par voie électrolytique.

L'électrolyte est soit une solution acide (sulfurique et / ou nitrique), soit une solution neutre (sulfate de sodium par exemple), la pièce à décaper constitue alors l'anode de la cellule d'électrolyse. Les pointes en relief sont dissoutes préférentiellement. Il est nécessaire de faire suivre ce décapage chimique d'un excellent rinçage afin d'éliminer toutes traces de produit corrosif [29].

#### **II.2.4. Lavage, rinçage, égouttage, séchage**

Les lavages éliminent les éléments solubles ou les particules peu adhérentes de la surface. Après un traitement en phase liquide, les rinçages arrêtent la réaction et évitent le transfert de matière [29].

### **II.3. Procédé d'électrodéposition**

#### **II.3.1. Définition**

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [9].

Les termes "déposition" et "électrodéposition" sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser "dépôt" ou "électrodépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu usités dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tout les termes anglophones [30].

#### **II.3.2. Principe d'électrodéposition**

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques.

$M^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal  $M$  suivant la réaction :



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

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

Où

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

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

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

$n$  : le nombre d'électrons mis en jeu,

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

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

On confond cependant très souvent activité et concentration).

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

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

$$\eta = E_l - E_{eq} \quad (\text{II.3})$$

Où  $E_l$  : le potentiel appliqué (V),

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

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

$$\eta_{exp} = \eta + IR_s \quad (\text{II.4})$$

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

$$m = M \cdot I \cdot \frac{t}{n \cdot F} \quad (\text{II.5})$$

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

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

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

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

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

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

Où :  $i$  est la densité du courant [31].

### II.3.3. Mécanisme d'électrodéposition

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

#### II.3.3.1. Transfert 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 [31]:

*a)-La migration:* les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

*b)-La diffusion :* les ions se déplacent 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.

c)-*La convection* : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

### **II.3.3.2. Transfert de charge**

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 :

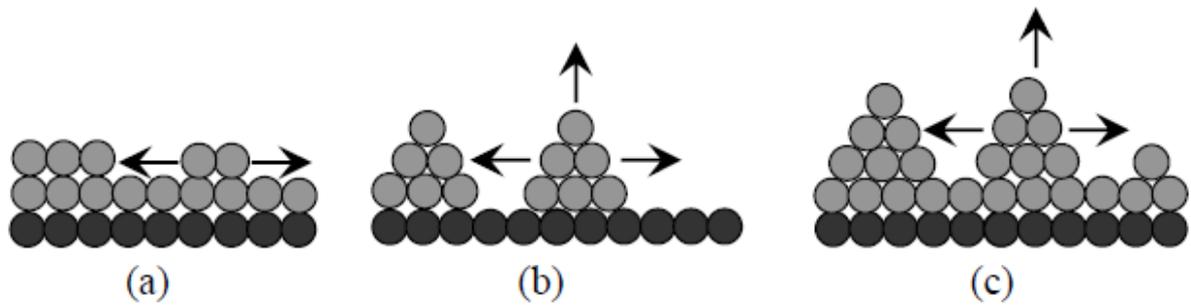


M ne représente peut-être pas un atome, on le désigne sous le nom d'adion, par abréviation d'ion adsorbé [32].

### **II.3.3.3. Cristallisation (formation de dépôt)**

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer. Le processus de la formation du dépôt peut se décomposer en deux processus principaux : la germination et la croissance des germes formés. L'électrocristallisation du métal se produit à l'interface d'un substrat conducteur électronique et d'une solution (conducteur ionique). En général, elle comprend trois étapes [33]:

- 1) La formation d'adatoms métalliques, Me adsorbé, sur le même substrat métallique Me, ou sur un substrat S de type différent.
- 2) La formation d'une phase bi- dimensionnelle (2D) et/ou à trois dimensions (3D) après une phase de germination et de croissance de germes.
- 3) La croissance en 3D ou dépôt de Me.



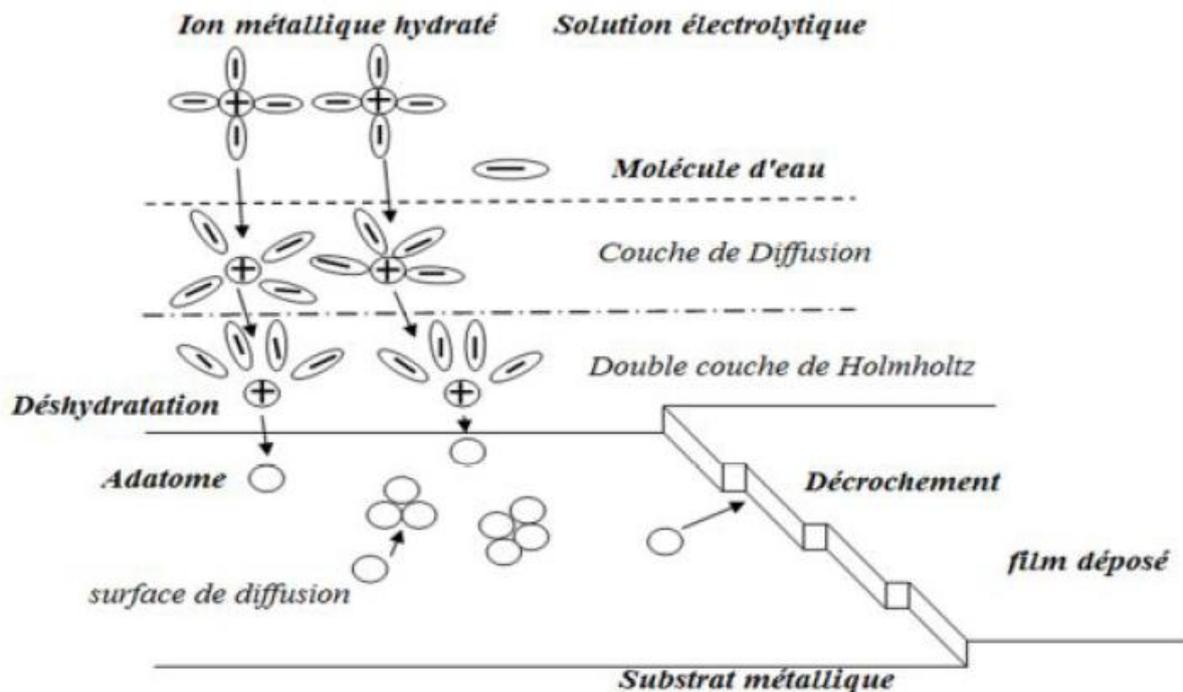
**Figure II.2 :** Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov) [30].

La figure (II.3) montre un schéma représentant les grandes étapes de la réduction du métal sur le substrat. Ceci peut être décrit par les deux équations suivantes [9] :

- Adsorption des ions métalliques à la surface du cuivre (équ. II.9) : Par diffusion vers le substrat ensuite un transfert de charges à la surface.



- Réduction en atomes métalliques, ce qui est décrit par l'équation (II.10) :



**Figure II.3 :** Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique [9].

**II.3.4. Avantages de l'électrodéposition**

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

- la voie électrolytique est de plus en plus, à cause de sa grande souplesse ainsi elle est moins coûteuse, moins destructive et présente l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain,... de plus elle permet de travailler à des températures ordinaires [34].
- Pour la réalisation de certaines nano-structures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés.
- Elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile.
- Elle peut aussi permettre de préparer des multicouches de bonne qualité structurale [33].

**II.3.5. Electrodeposition de cuivre pur**

Les dépôts électrolytiques de cuivre, qu'ils soient brillants ou mats, ont des utilisations décoratives ou techniques.

En raison de sa couleur (métal rouge), de la facilité de son polissage et des patines possibles, le cuivre devient un revêtement attrayant. Pour des applications fonctionnelles, il est déposé pour lui-même ou comme sous-couche sur alliages cuivreux destinés à être étamés ou sur alliages de zinc avant dépôt de nickel, or, argent, etc., le nivellement de la surface par le dépôt de cuivre réduit ainsi le coût de polissage.

L'industrie électronique est une grande utilisatrice des dépôts de cuivre (métallisation des circuits imprimés). Une autre application importante est le dépôt sur matières plastiques (types ABS, époxy, polypropylène, etc.) où le cuivre assure la liaison interfaciale métal-résine [35].

**II.3.5.1. Caractéristiques physico-chimiques du cuivre**

Le cuivre est le plus vieux métal au monde, c'est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement, derrière l'aluminium, pour ses propriétés remarquables.

**A. Propriétés physiques**

Les principales caractéristiques physiques du cuivre sont données dans le tableau II.1 :

**Tableau II.1** : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cuivre [35].

Masse atomique..... (u)	63,54
Masse volumique..... (g/cm <sup>3</sup> )	8,9 à 8,95
Température de fusion..... (°C)	1 083
Coefficient de dilatation..... (K <sup>-1</sup> )	16,5 .10 <sup>-6</sup>
Conductivité thermique à 273,2 K..... (W. m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	403 (428 pour Ag)
Résistivité électrique à 20 °C..... (μΩ. cm)	1,72(1,6 pour Ag)
Résistance à la rupture.....(MPa)	220
Limite d'élasticité.....(MPa)	50

**B. Propriétés électrochimiques**

Le cuivre, métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydation possibles : Cu (+ I) et Cu (+ II).

Sa couleur fonce à l'air par oxydation et noircit par sulfuration. L'air sec et l'eau pure sont sans action sur le cuivre. Tout cela confirme le caractère relativement noble de ce métal.

Le potentiel standard du couple Cu/Cu<sup>++</sup> est supérieur à celui de l'hydrogène : + 0,337 V/EHN (Cu/Cu<sup>+</sup> = +0,52 V). Le cuivre n'est ainsi pas corrodé par les solutions non complexantes exemptes d'oxydants ; par contre, les solutions acides ou alcalines renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage (sulfochromique, sulfonitrique). En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passivera par formation superficielle d'oxydes (diagramme tension-pH, figure II.4).

En présence de sels ammoniacaux ou de cyanures formant avec les ions Cu<sup>+</sup> des complexes très stables, on observe une très forte corrosion du cuivre, même en l'absence d'oxydants. En effet, dans ces milieux, le domaine de passivation est excessivement réduit et le potentiel d'équilibre du cuivre abaissé à une valeur considérablement plus basse  $\approx -1,1$  V (autrement dit, le cuivre devient beaucoup moins noble) [35].

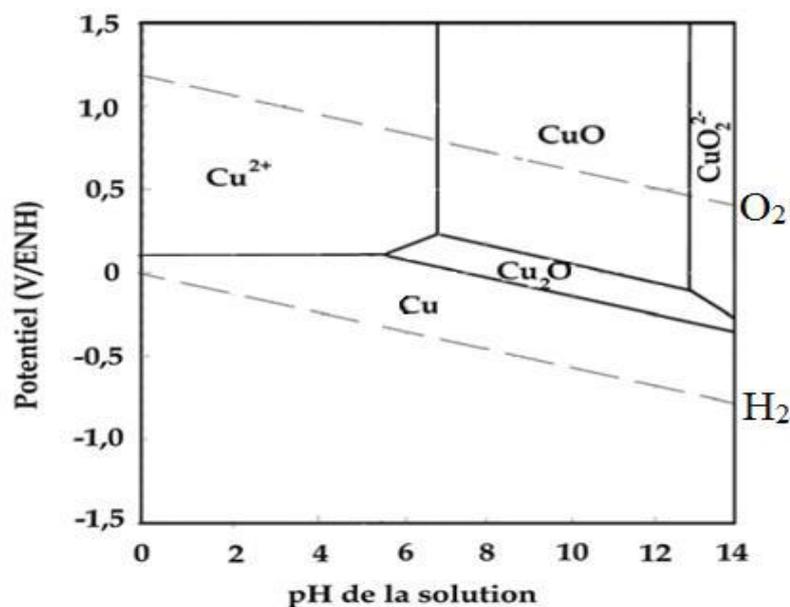


Figure II.4 : Diagramme de Pourbaix du Cuivre à 25 °C [33].

### II.3.5.2. Electrolytes de cuivrage

Le cuivre peut être déposé avec une large gamme d'électrolytes, les principaux étant le *sulfate acide*, le *cyanure*, le *pyrophosphate* et le *fluoborate*. Ces dépôts mats ou brillants sont aussi nivelants en présence de certains additifs brevetés [35].

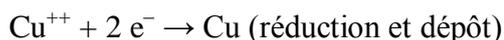
#### A. Bains au sulfate cuivrique

La plus simple des solutions de cuivrage électrolytique est formulée à partir de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (150 à 250 g/litre) et d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (15 à 100 g/litre).

Le cuivre (II) est entièrement ionisé :  $\text{Cu}^{++}$ . L'acide sulfurique est indispensable pour la qualité du dépôt : il accroît la conductivité de l'électrolyte et réduit les polarisations d'électrodes. Anode et cathode donnent, en effet, lieu à des réactions symétriques :



Et :



Réactions réglées quantitativement par la loi de Faraday qui donne une équivalence de 1,185g de cuivre par Ah ou 0,221  $\mu\text{m}/\text{min}$  par  $\text{A}/\text{dm}^2$  et pour 100 % de rendement.

Quelques formulations d'électrolytes au sulfate de cuivre sont données dans le tableau suivant.

**Tableau II.2** : Composition des électrolytes au sulfate de cuivre (g/litre) [35].

Type de bain	Usage général	Semi-brillant	Brillant I	Brillant II
CuSO <sub>4</sub> , 5 H <sub>2</sub> O	210	248	210	200
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53	11	60	30
HCl	.....	.....	0,015	
Thiourée	.....	0,008	0,01	0,04
Dextrine	.....	.....	0,01	
Additifs	.....	.....	.....	0,75
Mouillant	.....	0,2		

Pour accroître le *pouvoir de pénétration* de certains bains de cuivrage au sulfate utilisés pour les circuits imprimés, une basse teneur en sulfate de cuivre est préconisée : par exemple 60 g/litre de CuSO<sub>4</sub> ,5 H<sub>2</sub>O combiné à 80 g/litre de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 mg/litre de HCl et à des additifs brevetés.

Les anodes sont constituées à partir de cuivre pur électrolytique (brut ou laminé), de cuivre au phosphore (0,02 à 0,04 % P) qui réduit les pertes par corrosion intergranulaire, ou encore de cuivre OFHC (sans oxygène et à haute conductivité) ne contenant que 0,006 % d'impuretés et réduisant ainsi les boues anodiques. La densité de courant anodique sera, au plus, de 5 A/dm<sup>2</sup> sans agitation ; avec agitation, on pourra atteindre 17 A/dm<sup>2</sup> [35].

### B. Bains au fluoborate cuivrique

Le fluoborate de cuivre est beaucoup plus soluble que le sulfate, permettant une concentration en ion cuivrique de plus du double, et donc une plus haute densité de courant cathodique : jusqu'à 20 à 60 A/dm<sup>2</sup>.

Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> est la source d'ions cuivriques, et l'acide fluoborique a même fonction que l'acide sulfurique.

La préparation de ces bains s'effectue par dilution de solutions concentrées de Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> puis ajustement en pH à l'aide d'acide fluoborique ou de carbonate de cuivre. L'acide borique contrarie l'hydrolyse de l'acide fluoborique :



### C. Bains cupro-cyanurés

Dans les bains de cuivrage cyanurés, le cuivre se trouve sous forme monovalente Cu(+I) alors que, dans les électrolytes acides, le cuivre est à l'état divalent Cu(+II). Cela fait que, pour des conditions identiques, le cuivre se dépose deux fois plus rapidement à partir d'un bain de cuivrage cyanuré que d'un cuivrage acide.

Cependant, les solutions cyanurées ont un rendement cathodique fréquemment inférieur à 100% et, de plus, fonctionnent à de plus basses densités de courant.

Ces électrolytes utilisent le cyanure pour former un complexe très stable : cupro-cyanure d'un métal alcalin ; par exemple :



Les bains de cuivrage cyanurés sont essentiellement de trois types :

1. cuivrage cyanuré ordinaire ou pré-cuivrage à bas rendement ;
2. cuivrage cyanuré au sel de Seignette, de rendement intermédiaire ;
3. cuivrage cyanuré à haute teneur en cuivre et à haut rendement.

### D. Bains au pyrophosphate cuivrique

Dans ces bains, le cuivre, bien que complexé, est sous sa forme divalente  $\text{Cu}^{++}$ . Le pyrophosphate cuivrique forme des complexes très solubles et conducteurs. Le cuivrage s'effectue alors avec un rendement voisin de 100 % et un bon pouvoir de répartition, ce qui place les caractéristiques de ce type de cuivrage entre les bains cyanurés et les bains acides. De la même façon, il requiert un pré-cuivrage (cyanuré ou au pyrophosphate), avant dépôt sur aciers ou alliages de zinc, car le complexe au pyrophosphate est plus dissocié que le complexe cyanuré.

Le complexe cuivrique se forme ainsi :



Avec un rapport massique  $\text{P}_2\text{O}_7$  combiné/Cu complexé égal à 5,48, l'excès de pyrophosphate par rapport aux proportions de la réaction (5,5/1), qualifié de *pyrophosphate libre*, étant nécessaire pour accroître la conductivité du bain et la dissolution anodique [35].

## II.4. Phénomène de co-déposition

Théoriquement, l'électrocristallisation d'alliages résulte d'une co-déposition d'au moins deux métaux pouvant cristalliser dans une des phases du diagramme de phases. Cependant, certaines conditions d'électrocristallisation favorisent les solutions de métaux réputés insolubles. L'électrocristallisation rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus par ailleurs. Dans certains cas, les alliages électrodéposés peuvent être obtenus avec une finesse de grains pouvant aller jusqu'à une structure amorphe.

Cependant, l'électrocristallisation des alliages est plus complexes à étudier que celle des métaux purs, les phénomènes de co-déposition sont plus complexes et ne trouvent pas d'explications rigoureuses. A l'heure actuelle, il existe très peu d'études fondamentales concernant les mécanismes de co-déposition et les phénomènes mis en jeu [36].

### II.4.1. Différents types de co-déposition

Les bains en eux-mêmes ne présentent aucune caractéristique spécifique. C'est le processus de dépôt qui caractérise chacun des types de co-déposition à l'exception de la co-déposition à l'équilibre. Il existe cinq modes de co-déposition que l'on classe suivant l'influence de certains facteurs [37].

#### ➤ Co-déposition régulière

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

#### ➤ Co-déposition irrégulière

Elle est aussi caractérisée par un dépôt contrôlé par la diffusion et est symptomatique des systèmes où les potentiels thermodynamiques des éléments de l'alliage sont très rapprochés et où les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et surtout les facteurs thermodynamiques jouent un rôle dans la détermination de la composition de l'alliage.

➤ **Co-déposition à l'équilibre**

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

➤ **Co-déposition anormale**

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

➤ **Co-déposition induite**

Elle a lieu pour certains métaux qui ne peuvent normalement pas être déposés seuls en solution aqueuse tels que le germanium, le molybdène ou le tungstène. La co-déposition induite est caractérisée par l'électrodéposition de ses espèces comme composant d'un alliage (alliés habituellement à un élément du groupe du fer). C'est le cas de CoFeMo [37].

#### **II.4.2. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition**

La structure du dépôt dépend de la nature du bain, de la nature du métal de base et la nature du substrat à déposer.

##### **II.4.2.1. Nature du métal à déposer**

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

Andropov classe les métaux en trois groupes suivant La structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin [38].

Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des densités de courant élevé donnent des dépôts grossiers, citons : Ag, Pb, Sn, Hg.

Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts: Cu, Zn, Cd.

Le troisième est celui qui donne des dépôts très fin : Fe, Co, Ni.

Les dépôts du troisième groupe s'accompagnent d'une surtension importante et il est indispensable de considérer la décharge simultanée de l'hydrogène et la théorie du blocage des centres actifs.

**II.4.2.2. Nature du substrat**

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

Dans la préparation de surface du métal à recouvrir, il est important de choisir judicieusement les gammes de traitement, la nature des bains et les conditions opératoires [38].

**II.4.2.3. Composition d'électrolyte**

La structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électroactives, l'existence de complexes la nature et la concentration des anions et des cations indifférents.

**A. Espèces électroactives**

Ce sont les espèces qui participent à la réaction de transfert de charges à la Cathode, c'est-à-dire au niveau de la pièce. Elles sont déterminées par la nature du dépôt à obtenir. Pour avoir une structure fine, on est tenu de respecter deux situations apparemment contradictoires.

➤ Utiliser des bains qui ont des concentrations élevées d'ions du métal à déposer. En effet, de telles formulations conduisent à des résultats plus reproductibles et des densités de courants plus élevées, donc des vitesses accrues.

Au contraire, une faible concentration entraîne une mauvaise répartition des lignes de courants et un développement de l'édifice cristallin soumis à des mouvements de convection.

➤ Disposer d'une faible concentration de l'espèce électro-réductible (libre) dans le catholyte, ce qui favorise une structure fine.

L'idéal serait d'avoir peu d'ions électro-actifs libres en solution et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoirs d'ions, aptes à compenser l'appauvrissement de ceux –ci en cours d'électrolyse par dissociation.

Il est possible d'y parvenir grâce à l'utilisation de complexe, et dans certaines mesures d'anion commun pour les formulations à base de sels simples.

**B. Espèces non électroactives**

On distingue les anions (associés) aux cations électro-réductibles, qui définissent le type de bain, et les anions que nous appellerons ((étrangers)) qui sont incorporés avec les sels conducteurs, tampons, etc.

**B.1. Anions associés**

On rencontre les anions associés : dans les bains de sels minéraux simples et complexe. Dans les bains de sels organiques complexes : par exemples les alkyls-sulfonates qui sont les sels de l'acide sulfurique dans lesquels un hydrogène à été remplacé par un radical organique R, les amines composés, les gluconates et les cyanures.

**B.2. Anions étrangers**

En connaît l'heureuse influence dépolarisante des ions chlores sur les anodes dans les bains de nickelage. Ils réduisent la vitesse de dépôt dans un bain de chromage: se sont alors les impuretés.

Les anions peuvent être des catalyseurs des échanges et agir par adsorption compétitive à la surface, avec exclusion par exemple de substances à actions inhibitrices, ou bien comme destructeurs des couches, ils ont éventuellement une action complexant. L'ion qui se décharge n'est pas en réalité une entité, mais un complexe solvaté, dont la nature et le degré de solvation dépendent de la nature des anions présents.

**B.3. Cations**

En solutions certains cations tels : le potassium, le sodium ne sont pas électroréductibles. D'autre non réductibles peuvent le devenir selon les circonstances [9].

**II.4.2.4. pH de la solution**

Un pH trop grand donne un mauvais dépôt, pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition de substances tampons et cela permet d'éviter, les modifications de qualités du dépôt qui résultent des variations de l'acidité [8].

**II.4.2.5. Température**

Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance des petits cristaux [8].

**II.4.2.6. Agitation**

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 diffusion [8].

**II.4.2.7. Densité de courant**

C'est le nombre d'ampères qui traverse l'unité de surface active de l'anode. C'est donc l'intensité de courant par unité de surface [39]:

$$J = \frac{I}{S}$$

Avec :

- J (A/dm<sup>2</sup>) : densité de courant ;
- I (A) : intensité de courant ;
- S (dm<sup>2</sup>) : surface active de l'anode; c'est la surface commune de contact entre l'anode et la pièce à revêtir (la cathode).

Si la densité du courant croit, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente et par une accélération de l'électrolyse, on obtient une augmentation de la vitesse de diffusion des ions.

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

**II.4.2.8. Additifs organiques**

En électrodéposition, les ajouts inorganiques sont utilisés dans le but de changer les conditions d'électrocrystallisation et les propriétés des dépôts électrolytiques. Les uns permettent d'obtenir des dépôts brillants, les autres diminuent la tension superficielle à l'interface métal solution et facilitent le décollement d'hydrogène gazeux.

Ces substances peuvent être [9] :

- Anions ou cations inorganiques.
- Oxydes et hydroxydes.
- Cations organiques (amine).
- Anions organiques (acide sulfurique).
- Molécules organiques neutres ayant un grand dépôt.

### II.4.3. Propriétés structurales de carbure de tungstène

Le carbure de tungstène est un matériau dur et très stable à haute température, il est composé d'un alliage de tungstène et de carbone qui est obtenu par une suite de réactions chimiques. Puisque son point de fusion est d'environ 2800°C, il est impossible de le mettre en forme par fusion. La formation des revêtements durs en WC est un processus très complexe, à cause de l'existence de plusieurs phases avec la dépendance de la structure et la composition de ces phases avec les paramètres du procédé suivi.

Le système W-C présente trois composés :

- Un carbure WC de structure hexagonale simple, et presque stœchiométrique;
- Un carbure WC<sub>1-x</sub> de structure cubique à face centrée CFC;
- Un carbure W<sub>2</sub>C de structure hexagonale.

Ce matériau réfractaire est largement utilisé comme revêtement dans plusieurs applications industrielles et technologiques. Le tableau II.3 représente les propriétés physiques et mécaniques de tungstène et de carbure de tungstène.

**Tableau II.3 :** Propriétés physiques et mécaniques de tungstène et de carbure de tungstène [40].

Propriétés	Tungstène	Carbure de tungstène
Formule moléculaire	W	WC
Structure cristalline	Cubique Centré	Hexagonale simple
Paramètre de maille	a = 3.165 Å	a = 2.9065 Å° c = 2.8366 Å°
Dureté (kg mm <sup>2</sup> )	360	2200
Point de fusion (°C)	3680	2870
Module de Young (GPa)	407	720
Conductivité thermique (W .m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	174	84.02
Résistivité (μΩ.cm)	5.39	22
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	4.59	5.2
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	19.3	15.8
Couleur	gris acier au blanc étain	gris-noir
Résistance mécanique (MPa)	-	4250-6833

Le carbure de tungstène est couramment utilisé pour le revêtement des outils de coupe. Sa stabilité thermique et chimique est très avantageuse pour la fabrication de composants à haute température dans les domaines aéronautique et nucléaire. Les carbures de tungstène sont utilisés aussi comme des couches résistantes à la corrosion [40].

## **II.5. Conclusion**

Dans la littérature, on utilise des poudres de combinaison très résistantes qui améliorent la résistance à l'usure des dépôts métalliques [41].

Le cuivre a été choisi pour obtenir un revêtement composite de Cu-WC, car le cuivre est un métal malléable et ductile avec une excellente conductivité électrique et trouve une utilisation étendue en tant que conducteur électrique et de la chaleur, en tant que matériau de construction, ainsi qu'un composant de différents alliages [6].

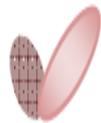
Les dépôts de Cu purs et de l'alliage Cu/WC permettent l'obtention d'une amélioration importante des propriétés mécaniques entre autre la dureté des dépôts composites ainsi que les propriétés physico-chimiques des revêtements électrodéposés qui résistent mieux à la corrosion. Dans notre travail, on discutera de l'électrodéposition des revêtements composites Cu/WC en fonction de la concentration de WC, à partir des bains électrolytique.



Chapitre III



*Méthodes et techniques expérimentales  
d'analyses*



### III.1. Introduction

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

### III.2. Dispositifs expérimentaux d'élaboration des dépôts

#### III.2.1. Produits chimique

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

Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ )

Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Carbure de tungstène (WC)

Hydroxyde de sodium (NaOH)

Carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Acide chlorhydrique (HCl)

Acéton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )

Chlorhure de sodium (NaCl)

Gomme arabique

#### III.2.2. Matériels utilisés

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

pH-mètre.....Model 903.

Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté .....DAIHAN LABTECH CO., LTD.

Balance lectronique.....Sartorius1219MP.

#### III.2.3. Matériaux

##### III.2.3.1. Substrat utilisé

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

Tableau III.1 : Compositions chimique du substrat.

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

### III.2.3.2. Anodes utilisés

Afin de garantir l'enrichissement des bains électrolytiques par les ions de cuivre, et pour l'homogénéité des dépôts, nous avons utilisé des plaques rectangulaires de cuivre pure (99%).

### III.2.4. Modes opératoires et conditions expérimentales

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

#### III.2.4.1. Préparation des échantillons

Les revêtements Cu/WC ont été élaborés sur les substrats d'acier ayant subi au préalable une préparation de surface spécifique visant à garantir un état de surface reproductible et favorable à une bonne adhésion du revêtement. La préparation consiste en un polissage, dégraissage dans un bain alcalin à température ambiante pendant 3 min, puis d'un décapage dans une solution acide pendant 2 min, ces opérations sont toujours suivies à rinçage avec l'eau distillé et l'acétone.

#### A. Polissage

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

#### B. Dégraissage électrolytique

Le substrat à nettoyer (plaque rectangulaire d'acier) est pris comme cathode dans un électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (tableau III.2).

Cette opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de  $3 \text{ A/dm}^2$  et à une température ambiante.

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

Compositions (g/l)	NaOH	11,5
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	53
Conditions	Densité du courant (A/dm <sup>2</sup> )	3
	Temps (min)	3 min
	Température (°C)	Ambiante
	Agitation	Magnétique

### C. Décapage chimique

Le décapage chimique a été réalisé par l'immersion des substrats dans une solution d'acide chlorhydrique (10% en volume). Afin de garantir l'élimination des couches des oxydes et les traces des huiles sur les substrats, en décapants ces derniers pendant 2 min, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon.

### D. Rinçage

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

#### III.2.4.2. Bains d'électrodéposition

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.

Les revêtements de cuivre pure sont électrodéposés à partir du bain choisi, dans des conditions proprement fixés. Et pour la co-déposition du le cuivre avec le carbure de tungstène, on va maintenir les mêmes conditions de bain de cuivre pure avec le changement de concentration de WC (tableau III.3).

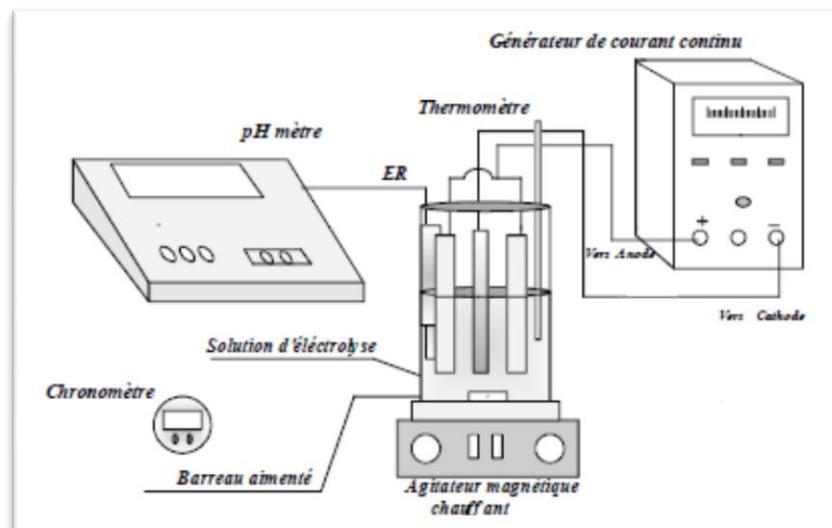
**Tableau III.3 :** Compositions chimique des bains d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention des dépôts de cuivre pure et de l'alliage Cu/WC.

Compositions (g/l)	CuSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O	80
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20
	WC	0, 5, 10, 15, 20 et 25
Conditions	Densité du courant (A/dm <sup>2</sup> )	5
	pH	Milieu acid forte
	Temps (min)	30 min
	Température (°C)	25

### III.2.5. Dispositif d'électrodéposition

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

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



**Figure III.1 :** Schéma dispositif de montage d'électrodéposition.

### III.3. Techniques de caractérisation

Les différents dépôts obtenus par électrodéposition sont caractérisés par différentes techniques tels que : la qualité d'adhérence, la microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'observer la morphologie des différents revêtements élaborés, la diffraction des rayons X (DRX) pour identifier la structure cristallographique des phases obtenues.

La tenue à la corrosion des dépôts élaborés dans les milieux agressifs suivants : NaCl (3,5%) et NaCl (3,5%) en présence d'un inhibiteur de corrosion (la gomme arabique 0,5 g/l), a été étudiée par la méthode de la polarisation potentiodynamique, et confirmée par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour étudier le comportement électrochimique des différents dépôts élaborés.

#### III.3.1. Adhérence de la couche déposée

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

Cet essai consiste à placer les échantillons ainsi revêtus dans un four pendant une heure à une température qui dépend du métal de base (cas d'acier à 250 °C). En suite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillage et de fissures [42].

#### III.3.2. Techniques d'analyse de surface

##### III.3.2.1. Diffractions des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques [9].

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure III.2). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [43] :

$$2 d (\text{hkl}) \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

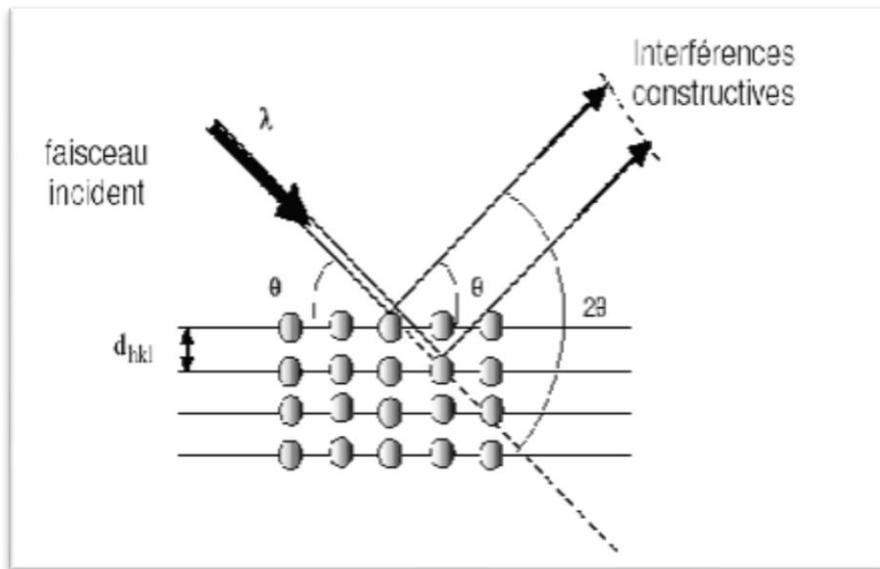
Avec :

**d** (hkl): Distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl),

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

**n**: Ordre de la réflexion,

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

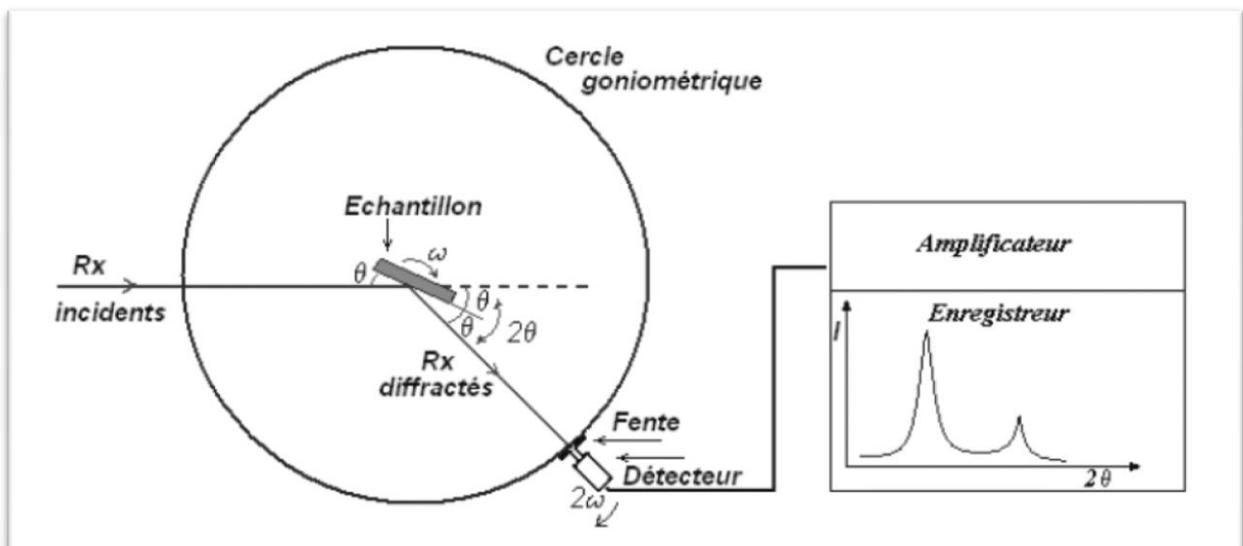


**Figure III.2 :** Famille de plans cristallins en condition de Bragg [43].

L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé sur un Bruker diffractomètre Si (D8 modèle Advance).

Ce diffractomètre est caractérisé par : les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$ -rayonnement, ayant une longueur d'onde de  $1,541838 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de  $V = 40 \text{ kV}$  et un courant de  $I = 40 \text{ mA}$ .

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



**Figure III.3 :** Principe d'une diffraction à deux cercles [43].

### III.3.2.2. Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon.

Le MEB se compose : (voir figure III.4)

- D'une colonne optique à électrons.
- D'un circuit de vide
- D'une partie électronique.

La colonne est remarquablement courte, étant donné qu'il n'y a que trois lentilles pour focaliser les électrons en une sonde fine sur l'échantillon. Et qu'il n'y a pas d'autres lentilles sous ce dernier. En revanche, la chambre échantillon est plus grande, du fait que le MEB n'impose aucune limite au format de l'échantillon, si ce n'est celui de la chambre. La partie électronique contient les circuits de balayage et d'affichage. De surcroît, les blocs d'alimentation des lentilles et de haute tension sont sensiblement moins encombrants.

L'interaction du faisceau d'électrons et le volume micrométrique de l'échantillon, donne naissance d'autres électrons d'énergies différentes, tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons X... etc. La collecte des électrons secondaires à l'aide d'un détecteur permet de former une image donnant la topographie du dépôt obtenu [30].

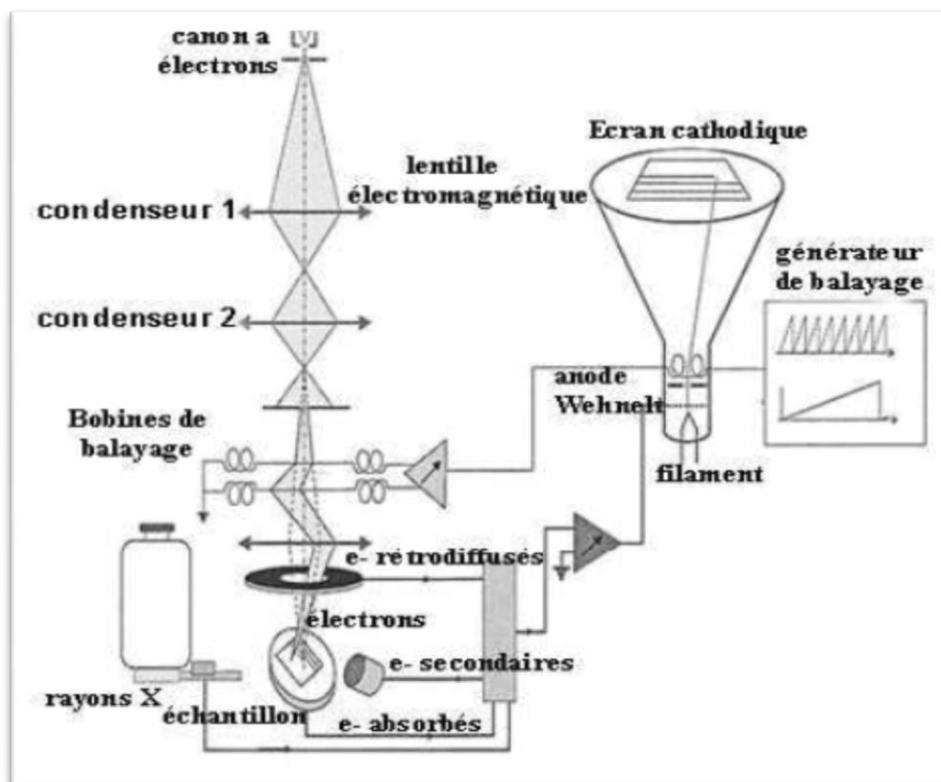


Figure III.4 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [30].

Dans notre travail, nous avons utilisé l'appareil de type «JEOL-DAC microscope électronique à balayage ».

### **III.3.3. Etude de la corrosion**

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

Afin de confirmer notre étude, les tests de corrosion ont été effectués en utilisant différents méthodes à savoir : les méthodes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

#### **III.3.3.1. Méthode de la polarisation potentiodynamique**

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

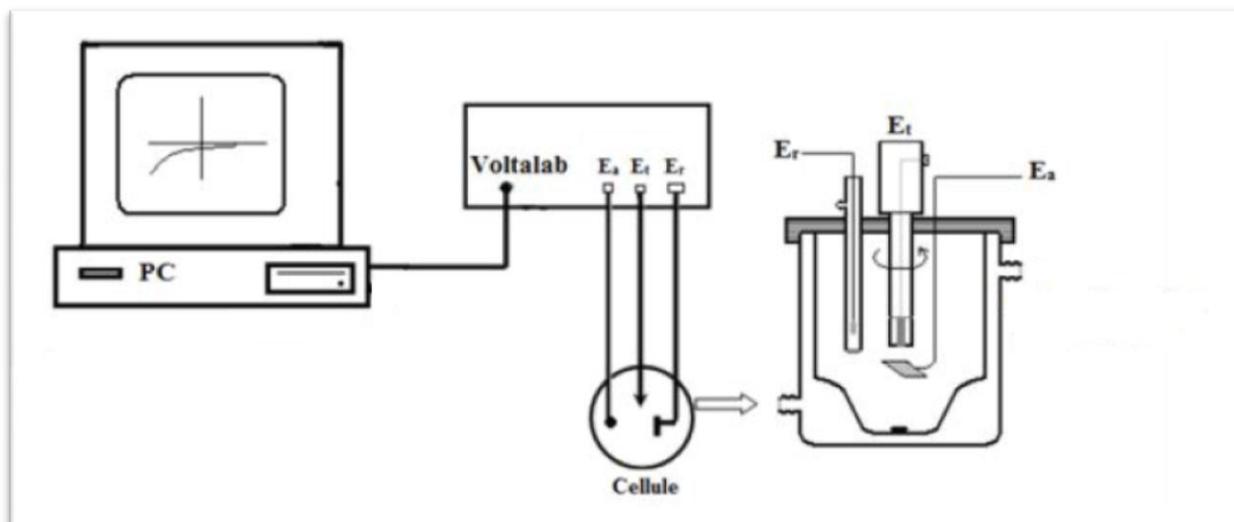
- une électrode de travail (où la surface de dépôt immergé est mesurée),
- une électrode auxiliaire (contre électrode) en platine,
- une électrode de référence au calomel saturée (SCE).

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

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

#### **III.3.3.2. Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique**

Concernant les diagrammes d'impédance, nous les avons établis au moyen du logiciel voltmaster 4. Ces tests d'impédance sont effectués en utilisant un autre modèle d'appareil (Potentiostat/Galvanostat PGZ 301). La gamme de fréquences est comprise entre 10 KHz et 50 mHz. Pour satisfaire la condition de linéarité de la réponse du système électrochimique étudié, l'amplitude de la tension perturbatrice ( $\Delta E$ ) doit être assez faible : pour toutes les expériences, une valeur de 10 mV a été fixée.



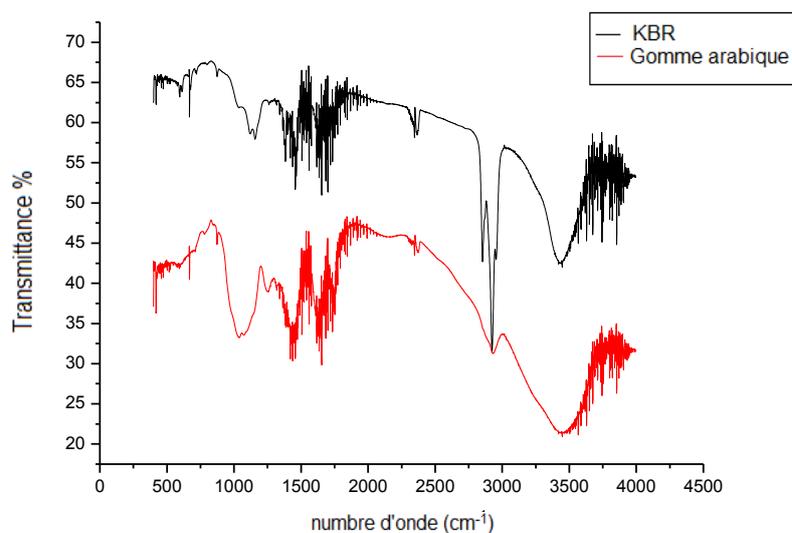
**Figure III.5 :** Montage expérimental des tests électrochimique : Potentiostat/Galvanostat « Voltalab » pilot par logiciel PGZ301 et cellule thermostatée double enveloppe.

#### III.3.4. Spectroscopie Infrarouge (IR) de la gomme arabique

Nous avons utilisé la gomme arabique comme inhibiteur de corrosion. Les groupements fonctionnels de la gomme arabique ont été identifiés [9] par Dr. E. GUETTAF TEMAM à l'université de Biskra en 2015, par la méthode de Spectroscopie Infrarouge (IR).

La spectroscopie IR est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Elle mesure les interactions entre un rayonnement infrarouge et l'échantillon. Il s'agit du mode de vibration donné sous forme de nombre d'onde. L'échantillon absorbe une partie de ce rayonnement incident et transmet un signal qui sera analysé par un détecteur et traité mathématiquement par transformée de *Fourier*. Les échantillons ont été broyés et dispersés dans une matrice de *KBr* (1% en masse du composé environ) à température ambiante, le mélange a été pressé sous forme d'une pastille. Les spectres ont été enregistrés en mode transmittance [9,44].

Pour étudier les différentes fonctions de l'inhibiteur organique par l'utilisation de la technique (FTIR). On a analysé la poudre (gomme arabique) dans le but de connaître les groupements fonctionnels efficaces trouvés au niveau de ce dernier qui sont attribués à l'effet inhibiteur. Figure III.6 montre que la poudre végétale contient des nombreux groupements fonctionnels responsables à l'efficacité inhibitrice qui sont riches en composés aldéhydiques, cétoniques, aussi que les composés aromatique ou phénolique (tableau III.4). Tous ces composés possèdent des propriétés inhibitrices connues [9].



**Figure III.6 :** Spectre IR de la gomme arabique [9].

**Tableau III.4 :** Bandes caractéristiques infrarouge de la gomme arabique [9].

Structure	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
(-OH)	3400
(C-H)CH <sub>3</sub>	2975
(-CH)C-CH <sub>3</sub>	1470-1435, 1385-1370
(C-OH)	1000-1175
(C-O-C)	1060-1150

### III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes étapes expérimentales pour l'élaboration électrolytique des dépôts métalliques Cu pur et Cu-WC.

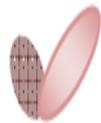
Les caractérisations des ces dernier peut s'effectuer par de nombreuses techniques d'analyse (morphologique, structurale, optique) utilisées pour but de trouver les conditions optimales qui satisfont à cet objectif.



## Chapitre IV



# *Résultats et Discussion*



Nous présentons ici nos résultats expérimentaux relatifs à des dépôts Cu/WC élaborés en fonction de la concentration en WC. Les alliages Cu/WC sont électrodéposés sur des substrats d'acier par voie électrolytique.

Ce chapitre présente aussi des renseignements morphologiques, structurales et la taille des grains de l'alliage Cu/WC.

L'étude électrochimique des alliages Cu/WC a été réalisée dans le milieu agressifs: (NaCl 0.6 M). Pour améliorer le comportement électrochimique de ces alliages élaborés, nous avons utilisé la gomme arabique (0.5g/l) comme un inhibiteur dans la solution agressive.

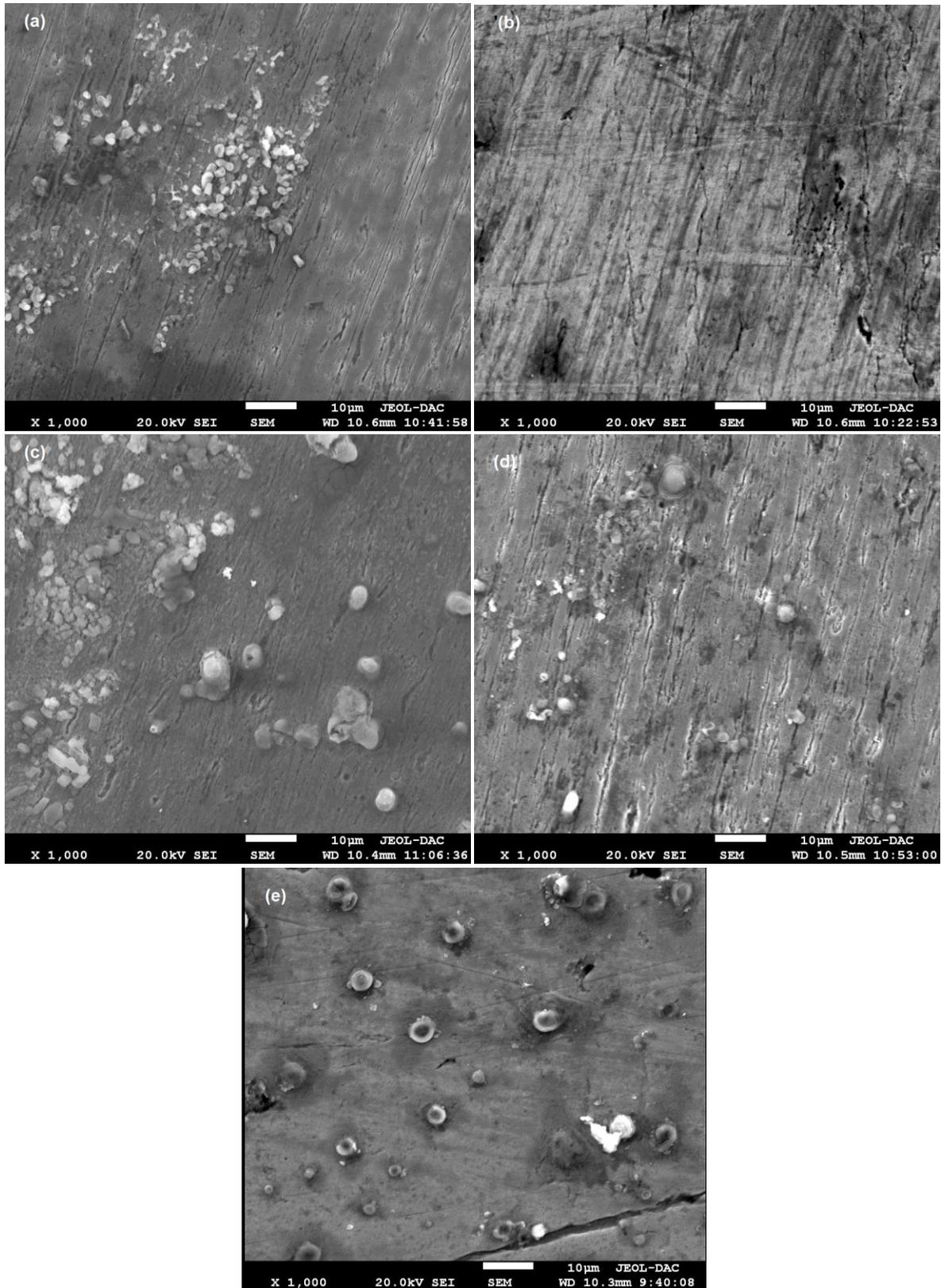
### **IV.1. Test d'adhérence**

Le test de choc thermique pour différentes couches électrodéposés nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

### **IV.2. Caractérisation des dépôts**

#### **IV.2.1. Morphologie des dépôts électrodéposés**

L'examen de la morphologie des différents dépôts électrodéposés, obtenus à partir du bain de sulfate de cuivre pour une densité de courant  $J = 5 \text{ A/dm}^2$ , une durée de 30 minutes, a été réalisé à l'aide de la microscopie électronique à balayage. L'observation des différents échantillons a donné les résultats présentés ci-dessous :



**Figure IV.1 :** Caractérisations morphologique des revêtements d’alliage Cu/WC par MEB :  
 (a) 5g/l, (b) 10g/l, (c) 15g/l, (d) 20g/l et (e) 25g/l de WC.

La morphologie des revêtements électrolytique Cu-WC préparés à différentes concentration en WC est représentée sur la (Figure IV.1). Il est évident que la présence des particules solides WC incorporées dans la matrice de cuivre élargit nettement la surface réelle des couches. L'observation des différents dépôts par microscopie électronique à balayage nous amène dire que ces revêtements composites Cu-WC sont uniformes, compacts et présentent quelques fissures due a des contraintes internes causées par l'intensification de la réaction d'hydrogène. L'effet de la concentration de WC sur l'état des revêtements Cu-WC est clairement observé par l'augmentation des particules solides WC incorporés dans la matrice du cuivre quand la concentration de WC augmente (Figure IV.1 a-e).

#### IV.2.2. Analyses par diffraction des rayons X

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

Dans tous les diffractogrammes, la structure est bien cristalline. La cristallisation est parfaite et tous les pics sont très bien résolus.

L'analyse des diffractogrammes des substrats de cuivre pur montre que les pics à  $2\theta = 43-44^\circ$ ,  $51-52^\circ$  et  $74-75^\circ$  représentent la phase cristalline du cuivre pur et correspondent aux plans ci-après: (1 1 1), (2 0 0) et (2 2 0) respectivement. Le pic le plus intense est celui indiqué à  $43-44^\circ$  correspondent au plan (1 1 1).

A partir de la figure IV.2, on constate que le plan préférentiel est influencé par la concentration en WC, ces plans [(1 1 1) et (2 2 0)] sont généralement relatifs à la phase de Cu cubique (code référence 00.003.1018), sauf pour 5g/l en WC, on observe la présence d'un pic indésirable qui est le plus intense relatif à la phase  $\text{Fe}_4\text{Cu}_3$  (code référence 00.042.1067). Ce dernier résultat peut être attribué à la réaction entre  $\text{Cu}^{2+}$  et les cations de fer qui sont probablement produisent à cause de l'acidité de l'électrolyte (pH=1).

Pour la concentration de 5, 10 et 15g/l en WC, on observe la phase WC à  $2\theta$  :  $25-26^\circ$ ,  $45-46^\circ$  et  $82-83^\circ$  correspondent aux plans suivants: (2 1 0), (2 0 6) et (4 4 4) respectivement (code référence 00.020.1314).

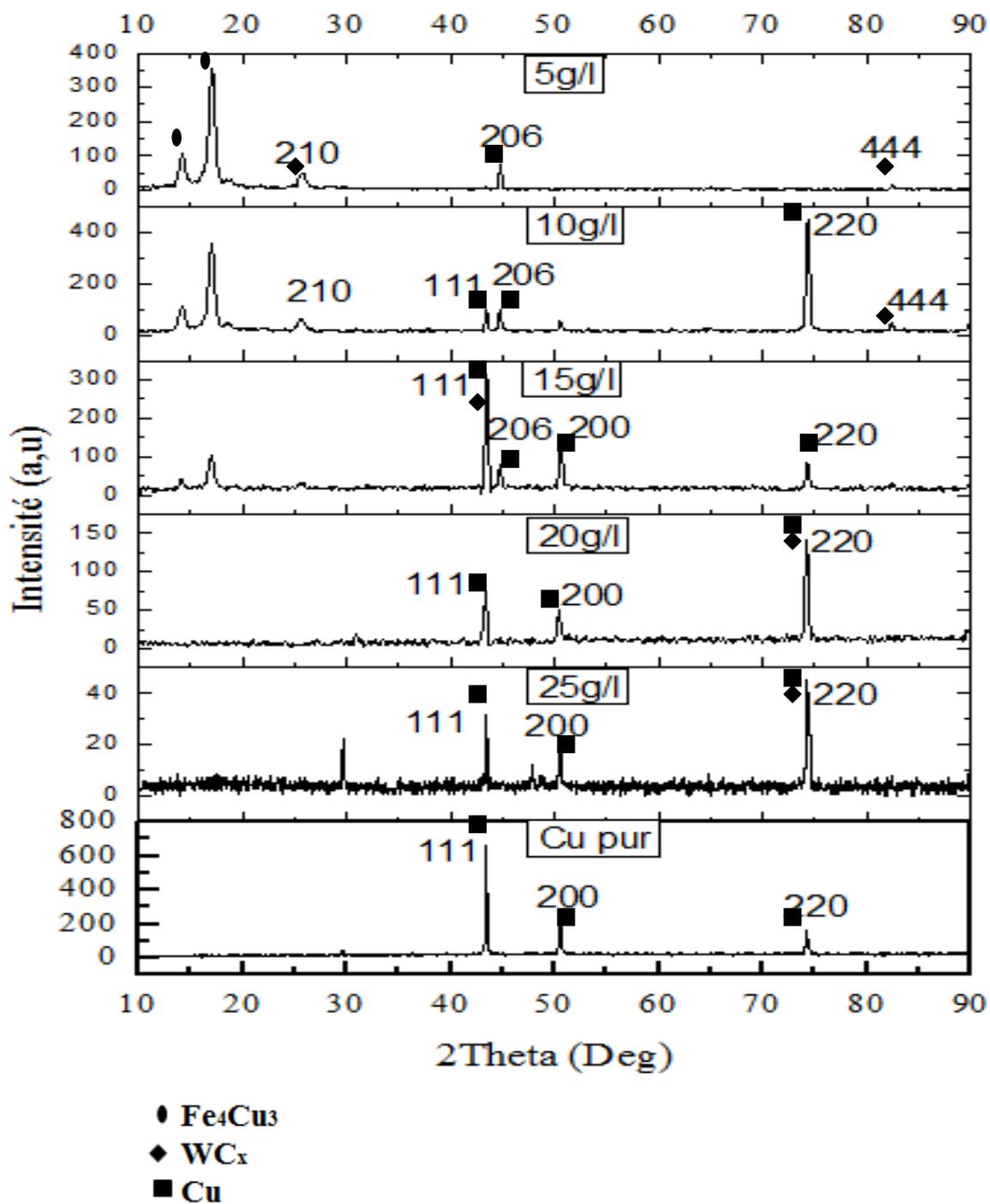


Figure IV.2 : Diffractogramme de rayon X des revêtements Cu/WC en fonction de la concentration en WC.

IV.2.3. Taille des grains

La taille des grains a été déterminée à partir de la largeur du pic à l'aide de l'équation de Scherrer modifiée par Warren et Biscoe [45] :

$$\tau = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{IV.1}$$

Où  $\theta$  est la position du pic dans le diffractogramme des rayons X,  $\beta$  est relatif à l'intégrante élargissement du pic (en radians) qui été approchée à la largeur à mi-hauteur (LMH),  $\lambda$  est la longueur d'onde (en Å) et  $\tau$  est la taille des grains.

Tableau IV.1 : Valeurs de la taille de grain des différentes couches électrodéposés.

Enchantions	$2\theta (^{\circ})$	$\cos \theta$	$FWHM (^{\circ})$	$\beta (rad)$	$\tau (A^{\circ})$	$\tau (nm)$
Acier	44.7064	0.9248	0.2066	$3.5748e^{-3}$	416.330	41.63
Cu pur	43.3730	0.9292	0.1476	$2.5748e^{-3}$	579.9864	57.99
Cu-WC 5 g/l	17.1299	0.9888	0.5510	$9.6118e^{-3}$	146.0022	14.60
Cu-WC 10 g/l	74.2852	0.7971	0.4723	$8.2390e^{-3}$	211.2920	21.12
Cu-WC 15 g/l	43.4570	0.9289	0.3936	$6.8661e^{-3}$	217.5662	21.75
Cu-WC 20 g/l	74.1851	0.7976	0.4800	$6.3733e^{-3}$	272.9738	27.29
Cu-WC 25 g/l	74.2377	0.7973	0.2160	$3.768e^{-3}$	461.8892	46.18

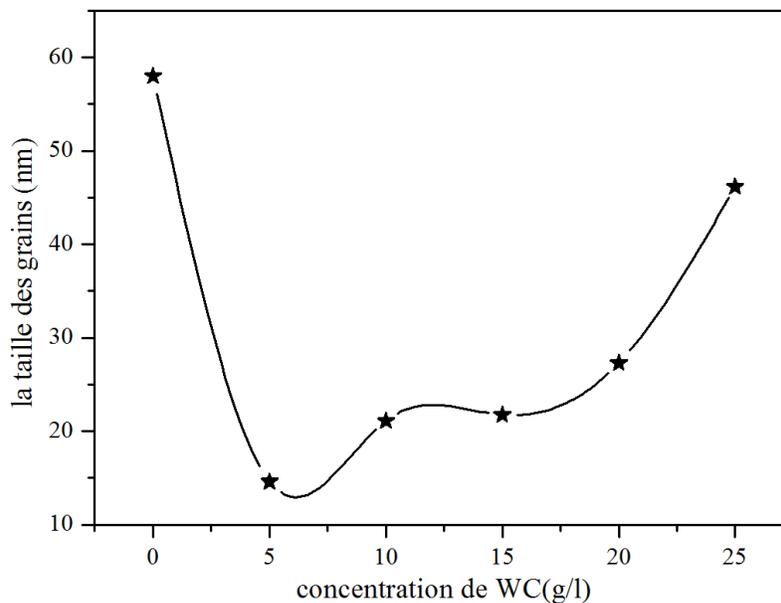


Figure IV.3 : Taille des grains des dépôts Cu-WC en fonction de la concentration en WC.

A partir de la figure IV.3, on observe que la taille de grain de revêtements de cuivre pur (58 nm) est généralement plus grande que la taille des grains des différents revêtements Cu-WC (14 nm à 46 nm), ce résultat nous a permis de conclure que l'incorporation des particules WC dans la matrice Cu réduit la taille des grains de cette dernière (tableau IV.1). De plus, l'effet de la concentration en WC sur la taille des grains des revêtements Cu-WC est clairement observé, et l'augmentation de la taille des grains est proportionnelle à la concentration des particules solides WC dans le bain électrolytique. Ce résultat est en accord avec la réduction de l'intensité des pics relatifs à la phase  $WC_x$  avec l'augmentation de la concentration en WC.

### IV.3. Etude de la corrosion par les méthodes électrochimiques

#### IV.3.1. Polarisation potentiodynamique

La méthode de polarisation potentiodynamique a été utilisée pour évaluer notre essai de corrosion sur le dépôt de cuivre pur et les différents dépôts composites Cu-WC élaborés sur le substrat d'acier dans l'environnement agressif (0.6M NaCl) à la température ambiante.

Dans cette partie d'étude, nous présentons également, l'effet de la gomme arabique comme un inhibiteur de corrosion de concentration de (0.5g/l). L'efficacité inhibitrice a été également calculée à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon\% = \frac{i_c(un) - i_c(in)}{i_c(un)} * 100\% \quad (IV.2)$$

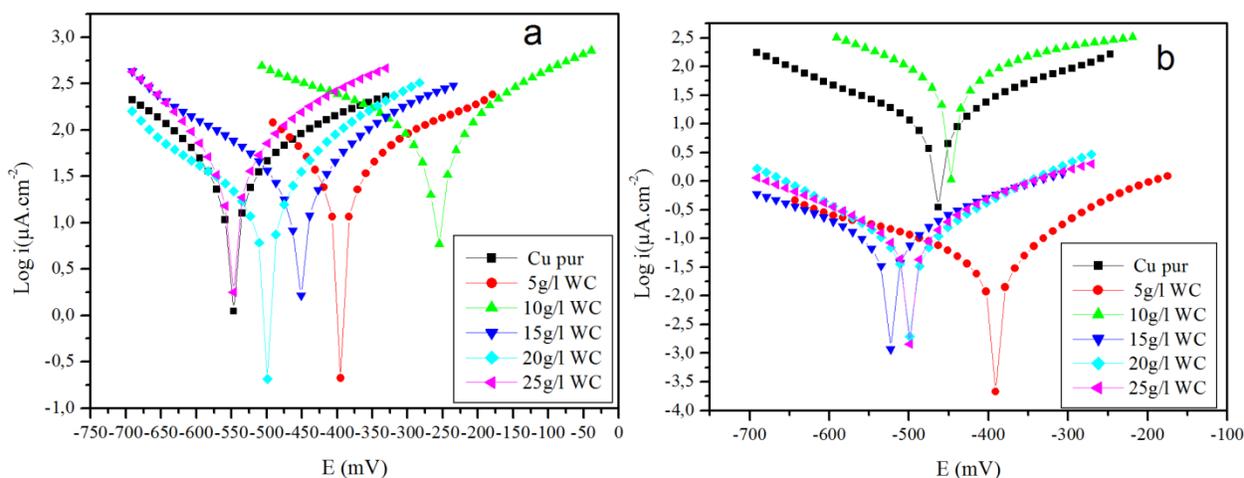
$i_{c(in)}$  et  $i_{c(un)}$  est la densité de corrosion avec et sans inhibiteur respectivement.

**Tableau IV.2 :** Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Cu pur et Cu-WC dans le milieu 0,6 M NaCl.

paramètres Dépôts	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta$ cathodique (mV)	$\beta$ anodique (mV)
Cu pur	-534.5	30.5969	-178.6	214.9
Cu + 5g/l WC	-394.8	54.1227	-122.5	327.8
Cu + 10g/l WC	-243.6	121.76	-466.2	279.4
Cu + 15g/l WC	-463.3	30.4414	-221.4	186.7
Cu + 20g/l WC	-510.5	15.2085	-195.5	136.3
Cu + 25g/l WC	-539.5	27.89	-124.7	135.3

**Tableau IV.3 :** Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Cu pur et Cu-WC dans le milieu 0,6 M NaCl + 0.5 g/l de la gomme arabique.

paramètres Dépôts	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta$ cathodique (mV)	$\beta$ anodique (mV)	$\varepsilon$ (%)
Cu pur	-451.3	12.2072	-245.7	185.6	60.10
Cu + 5g/l WC	-379.2	0.0613	-334.8	164.7	98
Cu + 10g/l WC	-450.4	57.8973	-191.3	237.1	52.44
Cu + 15g/l WC	-498.6	0.0942	-231.7	174.3	99.6
Cu + 20g/l WC	-474.2	0.0398	-126.5	103.6	99.7
Cu + 25g/l WC	-479.4	0.1058	-206.2	161.8	99.6



**Figure IV.4 :** Courbes de polarisation des différents dépôts électrolytiques Cu pur et Cu-WC dans le milieu : **(a)** 0,6 M NaCl, **(b)** 0,6 M NaCl + 0.5 g/l de la Gomme arabique.

Les résultats ci-dessus montre que le meilleur dépôt qui résiste bien à la corrosion et celui électrodéposé en utilisant 20 g/l en WC (Tableau IV.2 et figure IV.4.a), qui présente la valeur minimale de la densité de corrosion. Ce résultat peut être dû à l'état morphologique de ce dépôt où il présente une surface uniforme et compacte. Figure IV.4.b montre que la présence de l'inhibiteur améliore les propriétés électrochimiques de ces dépôts où leur efficacité est très importante ( $\epsilon$  (%) > 99%) par apport aux dépôts de cuivre pur. Le tableau IV.3, montre que le meilleur dépôt qui résiste bien à la corrosion dans le milieu agressif considéré est celui qui présente la valeur minimale de la densité de corrosion ( $0.0398 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) correspond à la concentration de 20 g/l en WC. Ce résultat nous amène à conclure que l'efficacité inhibitrice de la gomme arabique favorise les dépôts Cu-WC ayant une concentration de 20 g/l de WC ( $\epsilon$  (%) = 99,7), tableau (IV.3).

### IV.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans cette partie, nous présentons également, l'effet de la concentration de WC et la présence la gomme arabique comme un inhibiteur de corrosion (0.5 g/l). L'efficacité de l'inhibiteur a été également calculée à partir de l'équation suivante :

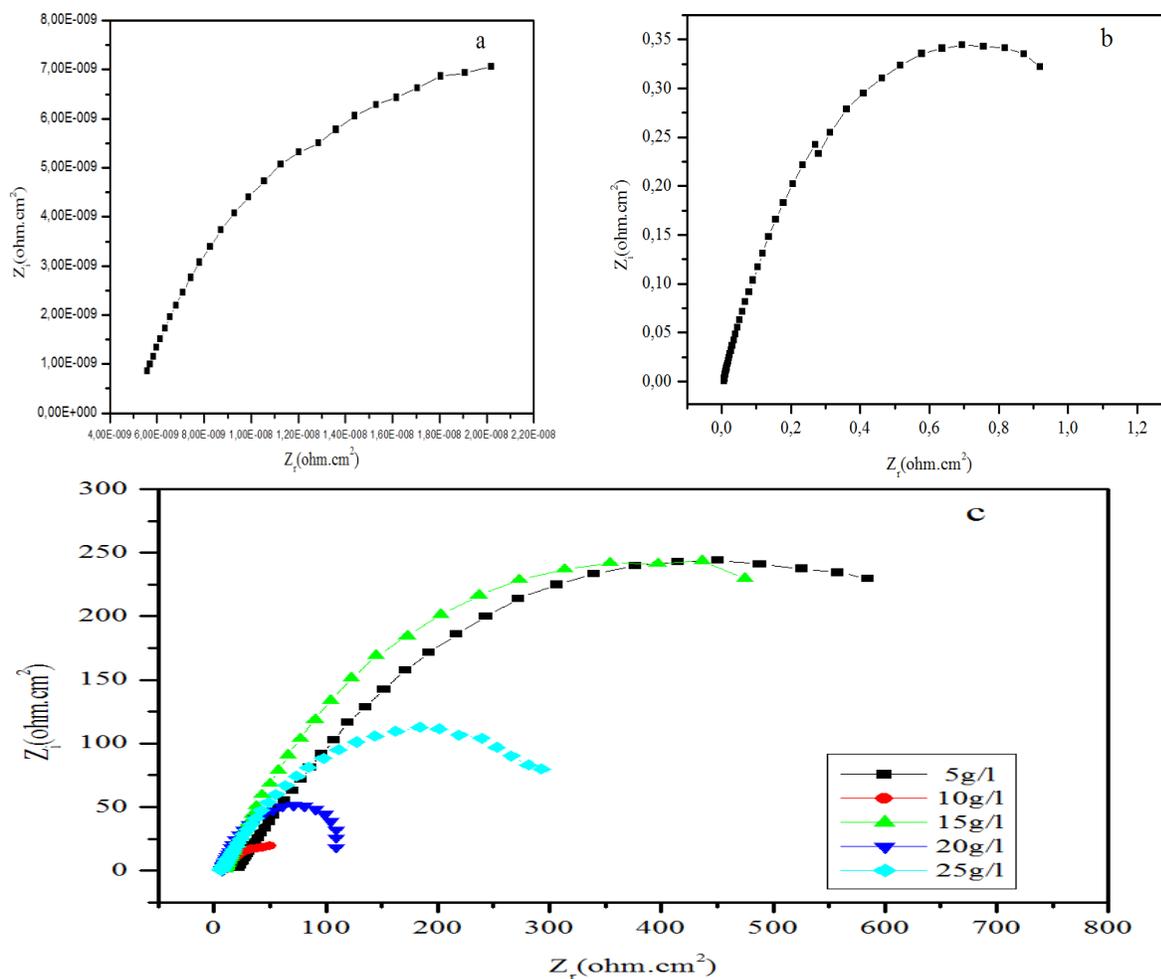
$$\varepsilon\% = \frac{R_{tc} - R_t}{R_{tc}} \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

$R_{tc}$  et  $R_t$  est la résistance de transfert de charge avec et sans d'inhibiteur respectivement.

Les diagrammes présentés dans la suite, nous permet d'estimer les valeurs des différentes résistances de notre système électrochimique. On peut estimer la valeur de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  par l'extrapolation de l'arc du cercle jusqu'à l'axe des réels aux faibles fréquences. La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déduite à partir des valeurs de  $f_c$  et de  $R_{tc}$ .

**Tableau IV.4 :** Résultats de test SIE des dépôts électrolytiques Cu pur et Cu-WC dans le milieu 0,6 M NaCl.

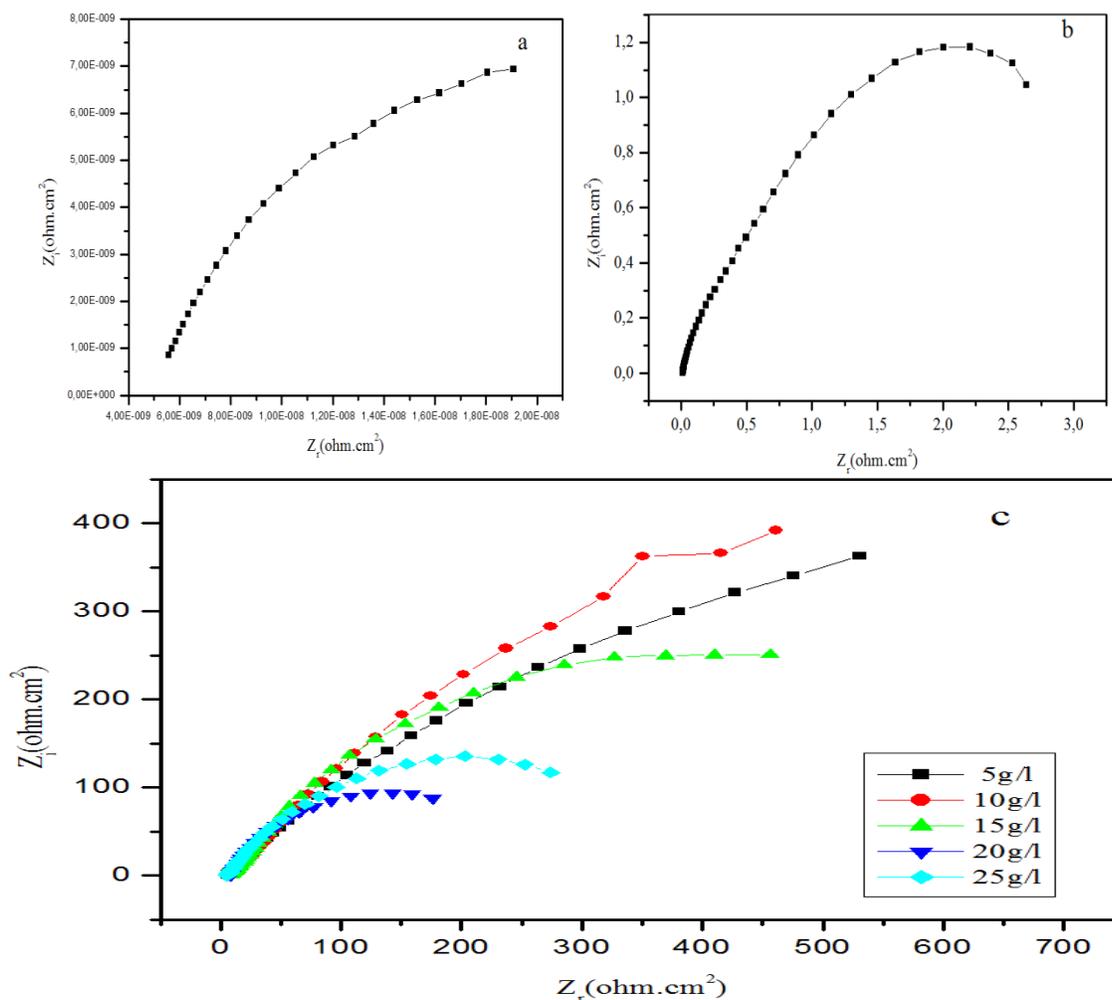
Echantions	Rs (ohm.cm <sup>2</sup> )	Rt (ohm.cm <sup>2</sup> )	C (μF/cm <sup>2</sup> )
Acier	4.182	320.8	2501
Cu pur	4.799	1419	220.6
Cu + 5g/l WC	22.27	866.6	183.6
Cu + 10g/l WC	9.124	70.29	4528
Cu + 15g/l WC	9.613	747.8	4256
Cu + 20g/l WC	7.446	138	5762
Cu + 25g/l WC	6.608	390	1632



**Figure IV.5 :** Diagrammes de nyquist dans un milieu salin (3.5%NaCl) enregistrés sur une gamme de fréquence 10 khz et 50mhz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV, (a) substrat d'acier, (b) Cu pur et (c) alliages Cu/WC.

**Tableau IV.5 :** Résultats de tes SIE des dépôts électrolytiques Cu pur et Cu-WC dans le milieu 0,6 M NaCl+ 0.5 g/l de la gomme arabique.

Echantions	Rs (ohm.cm <sup>2</sup> )	Rt (ohm.cm <sup>2</sup> )	C (uF/cm <sup>2</sup> )	ε%
acier	5.626	581.4	2189	44.9
Cu pur	2.382	4557	560.4	68.86
Cu + 5g/l WC	4.235	1645	1218	47.32
Cu + 10g/l WC	10.3	1641	9696	95.72
Cu + 15g/l WC	9.601	821.8	968.2	9
Cu + 20g/l WC	8.096	264.8	5571	47.88
Cu + 25g/l WC	5.453	438.3	3630	11.02



**Figure IV.6 :** Diagrammes de nyquist dans un milieu (3.5% NaCl+gomme arabique) enregistrés sur une gamme de fréquence 10khz et 50mhz, au potentiel d'abandon, avec une perturbation de 10 mV, (a) substrat d'acier, (b) Cu pur et (c) alliages Cu/WC.

La figure IV.5 présente les spectres correspondants aux tests de SIE sur les électrodes substrat d'acier, cuivre pur et Cu-WC électrodéposés à différentes concentration en WC. Cette figure montre que chaque spectre ayant un seul constant de temps à haute fréquence (HF) de demi-cercle. La faible fréquence est attribuée à la réaction électrochimique, et indique ( $R_{tc}$ ) la résistance de transfert de charge de la (HER) réaction d'évolution d'hydrogène. ( $R_{tc}$ ) présente une valeur très importante (1419 ohm.cm<sup>2</sup>) pour le dépôt Cu pur.

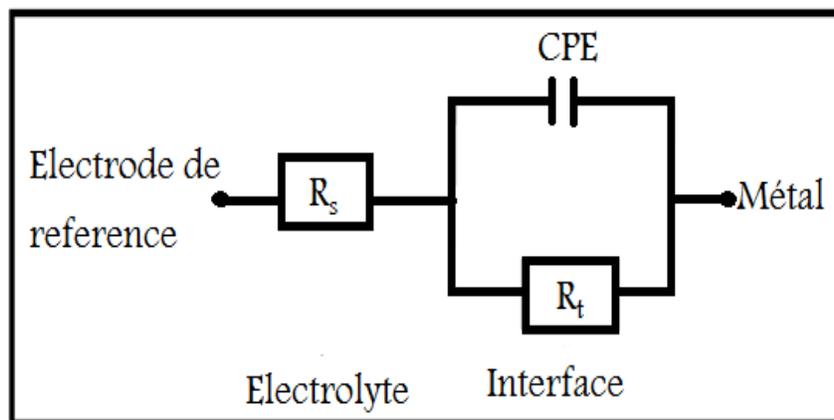
A partir du tableau IV.5, on constate que la résistance de transfert de charge de toutes les électrodes dépend de la présence de l'inhibiteur, où leur présence augmente la valeur de  $R_{tc}$  et par conséquent leur efficacité atteint une valeur maximale de 95.72% pour le dépôt préparé à 10g/l en WC, qui est due à l'homogénéité de la surface par apport aux autres dépôts (figure IV.6).

### IV.3.3. Modélisation du circuit électrique équivalent

Dans l'absence d'une réponse reliée à l'adsorption d'hydrogène, le modèle de Randles des circuits électrique équivalent est le plus utilisé pour expliquer la réaction d'évolution d'hydrogène sur les électrodes à base de cuivre [46].

Nous constatons un déphasage par rapport à l'axe des réelles, (Figure IV.5, 6), qui pourra être expliqué par l'hétérogénéité de la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des hétérogénéités de surface [47, 48].

Le circuit électrique équivalent (CEE) proposé pour l'interface métal/électrolyte est représenté par la figure IV.7.



**Figure IV.7 :** Circuit électrique équivalent de l'interface alliage Cu-WC/milieu agressif.

Où :

$R_s$  : Résistance de l'électrolyte;

$R_t$  : Résistance de transfert de charge;

CPE : Élément à phase constante.

#### **IV.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, l'effet de la concentration en WC sur les différentes caractéristiques des dépôts Cu/WC a été également interprété. L'incorporation des particules WC dans la matrice de cuivre change nettement la surface réelle des couches. L'étude par DRX a montré le changement de la structure par l'électrodéposition du WC avec le cuivre.

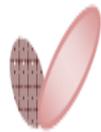
La technique de polarisation potentiodynamique des dépôts dans la solution agressive nous permet de conclure la suivante:

- ❖ Les dépôts 20g/l en WC sont les meilleurs résistants à la corrosion, où ils présentent la minimale valeur de la densité de corrosion.
- ❖ La présence de la gomme arabique (inhibiteur) dans le milieu agressif diminue la densité de corrosion, et par conséquent améliore la résistance à la corrosion. Cet inhibiteur présente une efficacité très importante supérieure à 99% due à une meilleure adsorption de la gomme arabique.

L'évolution des spectres d'impédance dans le plan Nyquist Z par l'addition de la gomme arabique (inhibiteur) confirme la formation d'une couche protectrice d'oxyde, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge. L'efficacité inhibitrice dépend d'une part de l'adsorption de la gomme arabique par la surface du dépôt, d'autre part, de la concentration de WC dans le bain.



## *Conclusion générale*



## **Conclusion générale**

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

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

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

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

L'étude morphologique a montré que la présence de WC en tant que Co-dépôt dans la matrice de cuivre élargit nettement la surface réelle des couches. L'observation des ces couches par microscopie électronique à balayage nous amène à dire que ces revêtements composites Cu-WC sont uniformes, compacts et présentent quelques fissures due a des contraintes internes causées par l'intensification de la réaction d'hydrogène. L'effet de la concentration de WC sur l'état des revêtements Cu-WC est clairement observé par l'augmentation du nombre des particules solides WC incorporés dans la matrice du cuivre quand la concentration de WC augmente.

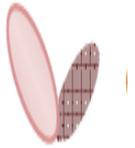
La diffraction des rayons X du dépôt de cuivre pur montre une structure cristalline de structure cubique à faces centrées correspondent aux plans ci-après: (1 1 1), (2 0 0) et (2 2 0), respectivement.

L'analyse par rayons X des différents revêtements Cu/WC électrodéposés à diverses concentration en WC procèdent des phases cristallines : Cu, WC<sub>x</sub>. Les plans (2 1 0), (2 0 6) et (4 4 4) respectivement, sont relatifs à la phase WC<sub>x</sub>, pour la concentration de 5, 10 et 15 g/l en WC. Les plans [(1 1 1) et (2 2 0)] sont généralement relatifs au cuivre de structure cubique à faces centrées.

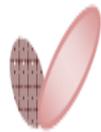
Les tests de corrosion effectués par la technique de polarisation potentiodynamique des dépôts dans un environnement agressif (NaCl 0,6 M) et (NaCl 0,6 M + 0,5 de la gomme arabique) permet les résultats suivants:

- ✓ Le meilleur dépôt composite qui résiste bien à la corrosion et celui en utilisant une concentration de 20 g/l en WC, qui présente la valeur minimale de la densité de corrosion.
- ✓ La présence de la gomme arabique (inhibiteur) dans les milieux agressifs diminue la densité de corrosion, et par conséquent amélioré la résistance à la corrosion. Cet inhibiteur présent une efficacité très importante supérieure à 99,7%. Cela se traduit par une bonne adsorption de la gomme arabique sur la surface du dépôt.

L'évolution des spectres d'impédance dans le plan Nyquist Z par l'addition de la gomme arabique (inhibiteur) confirme la formation d'une couche protectrice d'oxyde, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge. L'efficacité inhibitrice dépend d'une part de l'adsorption de la gomme arabique par la surface du dépôt, d'autre part, de la concentration de WC dans le bain.



## *Références bibliographiques*



*Références bibliographiques*

- [1] Roberge, R. Pierre, “Handbook of Corrosion Engineering”, McGraw-Hill, New York, (2000).
- [2] O. Rahim, A. Ben Chenna, T. Zaiz, K. Chaouch et T. Lanez, « Evaluation de l’efficacité inhibitrice de trois dérivés ferrocéniques vis-à-vis de la corrosion de l’acier xc70 par la spectroscopie d’impédance électrochimique », Rev. sci. fond. app. vol. 3 N°. 2 (2011).
- [3] E. Nouicer, « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l’alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface », Thèse de doctorat, (2009).
- [4] H. MARMI, « Élaboration et Caractérisation des Dépôts Composites Ni – Co par Voie Electrolytique », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2008).
- [5] B. BADREDDINE, « Dépôt Par Electrodeposition Et Caractérisation De Matériaux Destines A La Fabrication De Cellules Photovoltaïques A Base De Couches Minces », Mémoire de Magister, université Ferhat Abbas-Setif.
- [6] A. Goštauto, “Structural and Functional Properties of Electrodeposited Copper Metal Matrix Composite Coating with Inclusions of WC”, MATERIALS SCIENCE, Vol. 14, No. 1. (2008).
- [7] A. Ibanez, E. Fatas, “Mechanical and structural properties of electrodeposited copper and their relation with the electrodeposition parameters”, Surface & Coatings Technology 191 (2005).
- [8] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, V. 12, (1997).
- [9] E. GUETTAF TEMAM, « Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et des ses Composite Ni/Mo Elaboré par voie Electrolytiques en Présence d’un Inhibiteur de Corrosion », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [10] George V. Chilingar, Ryan Mourhatch, Ghazi D. Al-Qahtani, “The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers”, Houston, Texas, (2008).
- [11] G. DAUFIN, J. Talbot. « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l’industrie laitière, La Corrosion Des Métaux Et Alliages », 51 (507), pp.375-398, (1971).

- [12] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, « Métallurgie Générale », 2<sup>ème</sup> Edition, Masson, Paris, (1991).
- [13] R. François, « Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés », IFP Publications, Editions Technip, (2009).
- [15] N. Le Bozec, « Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle », Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, (2000).
- [16] C. Vargel, « Corrosion de l'aluminium », DUNOD, (1999).
- [17] S. MARMI, « Effets Des Inclusions Sur La Corrosion Des Aciers Au Carbone », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2003).
- [18] D. William, Jr. Callister, « Science et génie des matériaux », Modulo Editeur, (2001), pp 505-520.
- [19] A. Caprani, « Applications des Méthodes Electrochimiques à l'Etude des Inhibiteurs de Corrosion, 4<sup>ème</sup> symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion », Ferrar, p .571, (1975).
- [20] F. KHOUKHI, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, Huile et Gaz) », Université M'hamed Bougara-Boumerdes, (2008).
- [21] J. P. Bailon, J. M. Dorlot., "Des matériaux", 3<sup>ème</sup> édition, Presses internationales polytechniques, Canada, (2002).
- [22] M. C. NEBBAR, « Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2010).
- [23] J. Catonné, L. Lacourcelle, « Les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe - Applications – Choix », CAST LYON, (1977).
- [24] Ch. FIAUD, « Inhibiteurs de corrosion », Technique de l'ingénieur, M160.
- [25] J.J Lamoureux, « Précis de corrosion », Masson, (1994).
- [26] H. J. Mathieu, E. Bregmann, R. Gras, Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie, presses polytechniques et universitaires romandes V.4, 1<sup>er</sup> édition, (2003).

- [27] R. Tournier, « Polissage mécanique », Technique de l'ingénieur, M1495, (2000).
- [28] M. Wery, « Décapage chimique des surfaces métalliques », Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux métalliques-1459.
- [29] S. Audisio, U. Gillet, A.Galarie, H.Mazille, « Traitement de surface et protection contre la corrosion », Ecole d'été, Aussois, (1987).
- [30] Z. FEKIH, « Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux », Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaïd-Tlemcen, (2013).
- [31] S. DERBAL, « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, (2014).
- [32] B. Conway et J. Bockris, *Electrochimical Acta*, 3, p. 340, (1961).
- [33] M. BENAICHA, « Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation Physico- chimique et électrique », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, (2010).
- [34] H. Wendt, G. Kreysa, « Génie électrochimie. Principe et procédés »T1, Ed. Dunod, Paris, (2001).
- [35] Yves BADÉ, « Cuivrage », Technique de l'ingénieur, M1605.
- [36] A. BRENNER, "Electrodeposition of Alloys", vol.2, Academic Press, New York, (1963).
- [37] C.ROCHAIX, « Electrochimie, thermodynamique-cinétique », Edition Nathan, (1996).
- [38] F. HAFAIDIA, « Electrodeposition D'alliages Zn-Ni En Milieu Alcalin Et Leur Propriete Electro-Catalytique », Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2010).
- [39] R. H. Rousselot, « Réparation du Potentiel et du Courant dans les Electrolytes », DUNOD, (1959).
- [40] G. BEN GHORBAL, « Caractérisation Mécanique et Adhérence de Revêtement PVD en Carbure de tungstène », Ecole Supérieure des Sciences et Techniques de Tunis, (2012).
- [41] W. Paatsh, *Metalloberfläche* 40, 387, (1986).

- [42] NF A91-111. 11. 76, *Revêtements Métalliques*, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales.
- [43] S. Hariéch « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique (CBD) », Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [44] M. R. Roland, « Élaboration des matériaux à bande interdite photonique », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg I–Louis Pasteur, (2006).
- [45] M.H. Allahyarzadeh, B. Roozbehani et A. Ashrafi, S.R. “Shadizadeh, Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni–Mo alloys using 1-methylimidazolium chloride ionic liquid as an additive”, *Surface and Coatings Technology*, V. 206, (2011).
- [46] V. M. Nikolic, S. Lj. Maslovara, G. S. Tasic, T. P. Brdaric, P. Z. Lausevic, B. B. Radak, M. P. M. Kaninski, Kinetics of hydrogen evolution reaction in alkaline electrolysis on a Ni cathode in the presence of Ni–Co–Mo based ionic activators, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 179, (2015).
- [47] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Vu Quang Kinh and F. Bourelier, “The Relationship Between the Impedance of Corroding Electrode and its Polarization Resistance Determined by a Linear Voltage Sweep Technique”, *Electrochimica Acta*, V. 24, (1979).
- [48] E. Barsoukov and J.R. MacDonald, “Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications”, 2nd Ed., Wiley Interscience Publications, (2005).

## Résumé

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

L'objectif de ce travail est d'élaborer et caractériser, d'une manière physico-chimique et électrochimique des alliages Cu/WC électrodéposés à différentes concentration en WC sur des substrats d'acier préalablement traités. Les couches de Cu purs et les différents dépôts composites Cu/WC sont électrodéposés dans les conditions d'élaboration d'une densité du courant égale à 5 A/dm<sup>2</sup>, une température de 25±2 °C et dans un milieu acide forte (pH = 1). L'effet de la concentration de WC a été étudié afin de déterminer le meilleur dépôt composite.

En outre, L'évaluation de la performance de la gomme arabique en tant qu'inhibiteur de corrosion, a été effectuée pour le milieu agressif (0.6 M NaCl).

L'étude morphologique a montrée que la présence de Carbure de tungstène (WC) en tant que Co-déposé dans la matrice de cuivre change nettement la surface réelle des couches. La caractérisation par le rayon X révèle une phase cristalline de Cuivre avec le plan préférentiel (111). L'analyse par rayons X des différents revêtements Cu/WC électrodéposés à différentes concentrations en WC conduit à trois phases cristallines : Cu, WC<sub>x</sub>, Fe<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>.

La technique de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique effectuées pour les dépôts composites élaborés dans le milieu agressif montrent que le dépôt Cu/WC dont la concentration de WC est de 20 g/l résiste mieux à la corrosion. L'addition de la gomme arabique (inhibiteur de corrosion) améliore la tenue à la corrosion des dépôts composites et en particulier celui obtenu à 20 g/l de WC. Cela se traduit par la formation d'une couche d'oxyde protectrice. L'efficacité inhibitrice (supérieure à 99,7%) dépend d'une part de l'adsorption de la gomme arabique par la surface du dépôt, d'autre part, de la concentration de WC dans le bain.

**Mots clés :** Electrodéposition, Cu pur, Cu/WC, polarisation potentiodynamique, impédance électrochimique, gomme arabique.

## *Abstract*

Electrodeposition refers to a growth process film which consists of forming a metal coating on a base material occurring through the electrochemical reduction of metal ions from an electrolyte. The corresponding technology is often known as electroplating.

The objective of this work is to investigate the Cu/WC electrodeposited alloys at different a different concentration of WC based on pretreated steel substrates, by physico-chemical and electrochemical methods. The pure Cu layers and different composite coatings Cu / WC are electrodeposited in the process conditions of a current density equal to 5 A / dm<sup>2</sup>, a temperature of 25 ± 2 ° C in a strong acid medium (pH = 1). The effect of the concentration of WC was studied to determine the best composite deposit.

In addition, evaluation of the performance of gum arabic as a corrosion inhibitor was performed for the corrosive media (NaCl 0.6 M).

Morphological study showed that the presence of tungsten carbide (WC) as co-depositing in the copper matrix significantly broadens the actual surface of the layers. The characterization by X-ray reveals a crystalline phase of Copper with the preferential (111) plane. The X-ray analysis of our Cu/WC coatings electrodepositing at various concentrations of WC present three crystalline phases: Cu, WC<sub>x</sub>, Fe<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>.

The study of electrochemical behavior of the coatings, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy technical performed for composite deposits developed in the aggressive media; show that the deposit Cu / WC whose concentration of WC is 20 g/l is more resistant to corrosion. The presence of gum arabic (inhibitor) improves the corrosion resistance of composite coatings and particularly that obtained at 20 g / l of WC. This results in the formation of a protective oxide layer. The inhibitory efficacy (greater than 99.7%) depends firstly of adsorption of gum arabic by the surface of the deposit, on the other hand, the concentration of WC in the bath.

**Keywords:** Electroplating, Pure Cu, Cu/WC, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance, gum arabic.

## ملخص

التوضيح الكهروكيميائي يعبر عن عملية نمو طبقة تتكون لتشكيل غلاف معدني على المواد الأساسية والتي تحدث من خلال عملية الإرجاع الكهروكيميائية لأيونات المعادن المتواجدة في المحاليل . الهدف من هذا العمل هو دراسة طبقات Cu/WC بالطرق الفيزيائية والكيميائية، والكهروكيميائية بالتغير في تركيز WC على صفائح الفولاذ المعالجة مسبقاً. توضع طبقات النحاس النقي و خليط Cu/WC، تم في ظل الشروط التالية : كثافة التيار =  $5A/dm^2$ ، درجة حرارة  $25 \pm 2$  درجة مئوية، ودرجة الحموضة تساوي 1. تم دراسة تأثير تركيز WC لتحديد أفضل توضع مركب. وبالإضافة إلى ذلك، تقييم أداء الصمغ العربي كمنشط للتآكل، أجريت في وسط تاكل (كلوريد الصوديوم 0.6M).

أظهرت الدراسة المورفولوجية أن وجود حبيبات كربيد التنغستن (WC) بوصفه مشاركا في مصفوفة النحاس لتشكيل الطبقة، يغير بشكل كبير من السطح الفعلي للطبقة. التحليل بواسطة الأشعة السينية يكشف عن المرحلة البلورية للنحاس مع تفضيلية التوجه (111). أما بالنسبة إلى مختلف طبقات Cu/WC بتركيزات مختلفة من WC فقد أظهرت المراحل البلورية التالية:  $Fe_4Cu_3$ ،  $WC_x$ ، Cu. الدراسة عن طريق تقنية الاستقطاب و المعاوقة الكهروكيميائية في محاليل التآكل تبين أن مركب Cu/WC عند التركيز 20 غرام/لتر من WC لديها أفضل مقاومة للتآكل. اضافة الصمغ العربي (مثبط) يحسن من مقاومة التآكل للمركبات وخاصة المتحصل عليها بتركيز 20 غرام/لتر من WC. فعالية المثبط تتعلق بامتصاص الصمغ العربي من طرف سطح التوضع من جهة، وتركيز WC في المحلول من جهة اخرى.

**كلمات البحث :** التوضيح الكهروكيميائي، النحاس النقي، Cu/WC، الاستقطاب، المعاوقة الكهروكيميائية، الصمغ العربي.