



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

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

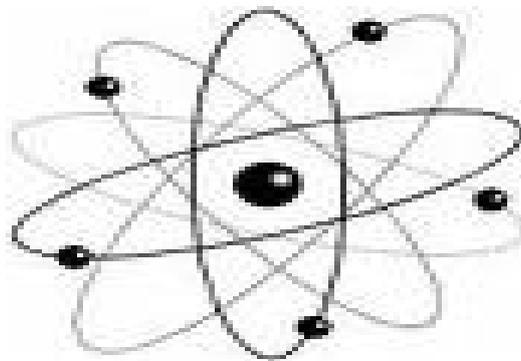


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master Intitulé :

Elaboration des composites de Zn avec les nanoparticules Al_2O_3 , TiO_2 et MgO par électrodéposition : étude anticorrosive

Présenté par: **GUIDOUAM ZOHRA**

Devant le Jury Composé par :

A. CHALA
Ch. SIAD
S. MARMI

Professeur
M.C. « A »
M.C. « B »

Université Med Khider- Biskra
Université Med Khider- Biskra
Université Med Khider - Biskra

Président
Rapporteur
Examineur

Année Universitaire
2017-2018

Remerciements

*Mes remerciements vont premièrement à **ALLAH** tout puissant pour la volonté, la santé, et la patience, qu'il nous a données durant toutes ces années d'étude.*

*J'exprime mes profondes gratitudees à **mes PARENTS** pour leurs encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré*

*Le grand merci à notre encadreur **DR. CH. SI AED** enseignant à l'université de Biskra département des Sciences de la Matière, pour le suivi sérieux, l'encouragement et ses conseils fructueux, sa disponibilité et surtout de nous avant toujours accordé ma estimé et ma confiance.*

*J'exprime ma gratitude profonde à **PR. CH. ALA ABEDELWAHEB**, professeur à l'université de Mohamed Kheider pour l'honneur qui me fait en acceptant de présider le jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **DR. MARMI SAIDA** Maitre de conférence , à l'université de Biskra, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateur de ce travail*

*J'exprime mes profondes gratitudees à mes chers parents et mon mari **YAZID**, pour leurs encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.*

*Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui m'ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement, **MELLE. S. MARMI** enseignant à L'université de Mohamed Kheidher Biskra, **Mme Z. BENcharef** enseignant à L'université de Mohamed Kheidher Biskra, **Mme. W. HARZALLAH** Maitre Assistante, à l'université de Biskra.*

*Enfin je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous mes amis et collègues, surtout: **G. FATHA** , **H. NADJWA**, **A. AMIRA** , **S. AWATIF**, pour le soutien moral et matériel... Qui ont attribut à notre formation.*

Dédicace

Je dédie modestement ce travail à :

Mes chers parents :

Mon père (Mabrouk)

Ma mère (Mbarka)

Mon mari (Yazid)

Mes chers sœurs (Fatma et son époux Samir, Rokaya)

Mes chers frères (Yassine et son épouse, Fayçal et son épouse, Ali)

Notre fleur de la maison

(Kowther, marieme, Abed Imoman, Radwan, Abed Imoin)

Mes amies (Fatiha, Nadjwa, Rimanne, warda, Khadija, Djohina)

A toute ma famille et mes amis

Tous les étudiants de 2^{ème} Master Physique

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre 1 : Introduction à la Corrosion des métaux et les Moyens de Protection

I.1.Introduction	03
I.2. Généralités sur le phénomène de corrosion.....	03
I.2.1. Définition de la corrosion.....	03
I.2. 2. Importance économique de la corrosion.....	03
I.3 Classification de la corrosion.....	03
I.3.1 La corrosion électrochimique	04
I.3.2 La corrosion chimique	04
I.3.3La corrosion bactérienne	05
I.4.Notion thermodynamique électrochimique de la corrosion:.....	05
I.4.1 L'équation de Nernst	05
I.4.2 Courbe de polarisation $i=f(E)$	07
I.5 Méthodes coulométrique (Dissolution Anodique).....	07
I.5.1 Loi de faraday.....	07
I.5.2 La vitesse de corrosion.....	08
I.5.2.1 Le transfert de charge	09

I.5.2.2	Le transport de masse	10
I.5.2.3	Phénomène de passivité	11
I.5.3	Résistance de polarisation	12
I.5.4	Droites de Tafel	12
I.6	Méthode d'étude de la corrosion	16
I.6.1	Méthode potentiodynamique	16
I.6.2	Méthode de la masse perdue	16
I.6.2.1	Théorie de la masse perdue	17
I.7	Moyens de protection contre la corrosion.....	17
I.7.1	Protection par les inhibiteurs de corrosion.....	17
I.7.2	Protection contre la corrosion par courant vagabond	17
I.7.3	Protection anodique	18
I.7.4	Protection cathodique	19
I.7.5	Protection par revêtements.....	20
I.7.5.1	Protection par revêtements métalliques	20
I.7.5.1.A.	Revêtement métallique par voie humide	20
I.7.5.1.A.1.	Les dépôts chimiques (ou auto catalytiques).....	20
I.7.5.1.A.2	Les dépôts électrolytiques.....	21
I.7.5.1.A.3	Les dépôts par immersion.....	21

Chapitre II : Généralités Sur l'électrodéposition et préparation du surface

II.1 Introduction	22
II.2 Électrodéposition	22
II.3 Théorie de la Co-déposition.....	23
II.4 Différents types de codé-position	24
II.5 Mécanisme de formation des dépôts composites	25
II.6 Facteurs d'un dépôt électrolytique.....	25
II.6.1 La densité de courant	25
II.6.2 PH du bain.....	26
II.6.3 Température	26
II.6.4 Agitation de l'électrolyse.....	26
II.6.5 Nature de l'électrolyte.....	26
II.7 Préparation d'une surface	27
II.7.1 Polissage	27
II.7.1.1 Le polissage mécanique	27
II.7.1.2 Le polissage chimique	27
II.7.1.3 Le polissage électrochimique	27
II.7.2 Dégraissage	27
II.7.2.1 Dégraissage chimique	28
II.7.2.2 Dégraissage électrolytique	28
II.7.3 Décapage :.....	29
II.7.3.1 Décapage mécanique	29
II.7.3.2 Décapage chimique.....	29
II.7.3.3 Décapage électrochimique	29
II.7.4 Lavage, rinçage, séchage :.....	29

Chapitre III. Elaboration, caractérisation et résultats

III.1 Introduction	30
III.2 Technique d'électrodéposition	30
III.3 Matériaux utilisés.....	31
III.3.1 Substrat (Cathode)	31
III.3.2 Plaque de zinc (Anode)	31
III.3.3 Nanoparticules solides utilisées.....	32
III.4 Procédure expérimentale	34
III.4.1 Préparation de la surface du substrat.....	34
III.4.2 Préparation de bain électrolytique	35
III.4.2.1 Choix du bain	35
III.4.2.2 Bain du Zinc pur	35
III.4.2.3 Bain de composite de Zn-TiO ₂	36
III.4.2.4 Bain de composite de Zn- Al ₂ O ₃	37
III.4.2.5 Bain de composite de Zn-MgO	37
III.5 Taille des grains des particules d'oxydes.....	37
III.6Electrodéposition du revêtement	38
III.7 Caractérisation des dépôts.....	38
III.7.1 Etude du comportement à la corrosion des revêtements:.....	38
III.7.1.1 Méthode de la masse perdue	39
III.7.1.2 Méthode potentiodynamique	40
III.8 Résultats et discussion.....	43
III.8.1 L'étude du comportement à la corrosion des revêtements	43
III.8.1.1 Méthode de la masse perdue.....	43

III.8.1.2 Méthode potentiodynamique45

III.8.1. 3. Diagrammes d'impédance électrochimiques.....48

Conclusion général

Liste des figures

Figure. I.1 La corrosion électrochimique.....	04
Figure. I.2 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.....	05
Figure. I.3 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.....	05
Figure. I.4: Réaction d'oxydoréduction et transport du courant (réaction électrochimique).....	06
Figure. I.5 : Ces courbes sont appelées courbes de polarisation ou courbes "intensité-potentiel".....	07
Figure I.6 : Les différents types d'étape d'une réaction électrochimique.....	08
Figure. I.7 : Courbe de polarisation anodique idéalisé de nickel pur dans des solution de sulfate de nickel sans chlorur.....	11
Figure. I.8 Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).....	12
Figure. I.9 Courbe $\log I = f(E)$ et droites de Tafel.....	14
Figure. I.10 : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-l.....	15
Figure. I.11 : Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins Nobles (b) que le substrat	20
Figure II.1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....	23
Figure II.2 : Mécanisme de formation des dépôts composites.....	25
Figure. III.1. Le dispositif expérimental de l'électrodéposition.....	30
Fig. III.2 substrat rectangulaire de type de cuivre.....	31
Fig.III.3 Plaque de zinc.....	31

Figure III.4: Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.....	34
Figure III.5: Bain de composite de Zn- TiO ₂	36
Figure III.6: Bain de composite de Zn- Al ₂ O ₃	37
Figure III.7: Bain de composite de Zn- MgO.....	37
Figure III.8 : Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue	39
Figure III.9 : Dispositif expérimental du test de polarisation.....	41
Figure III.10 : Bécher: contenant le réactif qui est dans ce cas la solution de Na Cl à 35 g / l où l'électrode, électrode de travail (ET) (l'éprouvette), référence (ER) (calomel saturé), auxiliaire (EA) Platine) sont immergés et connectés directement au potentiostat.....	41
Figure III.11: Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement.....	42
Figure. III.12: Variation du taux de corrosion en fonction de différents dépôts et de temps..	44
Figure.III.13: Courbes de polarisation des différents dépôts dans 3,5% de Na Cl.....	45
Figure.III.14: Courbes d'impédances dans 3,5% de Na Cl des dépôts.....	48

Liste des tableaux

Tableau III.1: Propriété de la poudre de TiO_2	32
Tableau III.2: Propriété de la poudre MgO	33
Tableau III.3: Propriété de la poudre d' Al_2O_3	33
Tableau III.4 : Les compositions et les concentrations de Bain du Zn pur	35
Tableau(III.5): La taille des grains pour les particules d'oxyde.....	37
Tableau(III.6) : La Vitesse et le taux de corrosion pour les différents revêtements	43
Tableau(III.7): Paramètres de corrosion estimés à partir des courbes de polarisation pour les différents dépôts.....	47
Tableau(III.8): Paramètres de corrosion estimés à partir des mesures potentiodynamiques pour le zinc pur dépôts obtenus par électrodéposition.....	48

Introduction générale

La corrosion est un phénomène très commun dans les métaux du fait que sa force soit réduite ou endommagée.

Pour lutter contre la corrosion dans le béton armé, nous avons choisi d'étudier le revêtement métallique sur le cuivre par l'alliage Zn. Celui-ci est proposé vu les propriétés et l'utilisation du Zinc comme revêtement des armatures dans le béton est considéré comme un élément d'addition appréciable dans les alliages destinés à la protection contre la corrosion [1].

La codé position, par voie électrochimique, de particules fines dans une matrice métallique a fait l'objet de recherches intenses durant ces dernières années. La présence de ces particules comme les oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), les carbures (SiC , TiC) et les nitrures (Si_3N_4) modifient la structure et la composition du revêtement en lui donnant, à la carte, de nouvelles propriétés et fonctionnalités

L'objectif de ce mémoire a été d'obtenir un matériau de haute performance et multifonctionnel, plus exactement, l'obtention d'un film de surface composite métal – nanoparticules formé par voie électrochimique ayant une bonne résistance à la corrosion comparé à la couche métallique classique. Les nanoparticules possèdent des propriétés particulières qui peuvent être transmises jusqu'à la surface du dépôt, et confèrent aux dépôts des propriétés physico-chimiques difficilement atteintes avec des particules de dimension plus grande.

La matrice métallique investiguée a été le zinc, et les nanoparticules utilisées sont des oxydes de TiO_2 , MgO et Al_2O_3 . Les dépôts ont été obtenus par voie électrolytique.

Les procédures de dépôt des matériaux composites ont été examinées en particulier par modification des nanoparticules dans l'électrolyte.

La résistance à la corrosion des matériaux obtenus a été évaluée par des méthodes électrochimiques et sa caractérisation est faite par des tests de corrosion dans une solution de 3,5 % NaCl .

Notre mémoire est constitué en plus de l'introduction et la conclusion de trois chapitres principaux, présentant :

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur les traitements des surfaces et revêtements.

Le deuxième chapitre est consacré à l'électrodéposition d'une façon générale et au dépôt électrolytique du zinc en particulier.

Pour le troisième chapitre, on exposera une synthèse des couches élaborée ainsi que les différents résultats obtenus et une interprétation de ces résultats sera donnée.

CHAPITRE

I

I.1.Introduction:

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement [2].

I.2. Généralités sur le phénomène de corrosion :

I.2.1. Définition de la corrosion

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.) [2].

I.2. 2. Importance économique de la corrosion

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps),
- Mesures de protection : inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés [2].

I.3 Classification de la corrosion:

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique [2].

I.3.1 La corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

La corrosion électrochimique fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydoréduction, dont :

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

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables [2] :

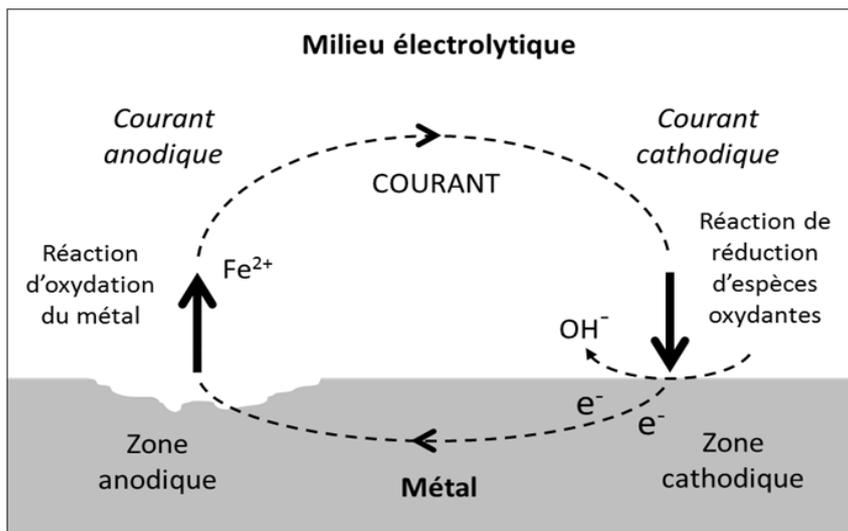


Figure I.1 : La corrosion électrochimique

I.3.2 La corrosion chimique :

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température.

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [2].

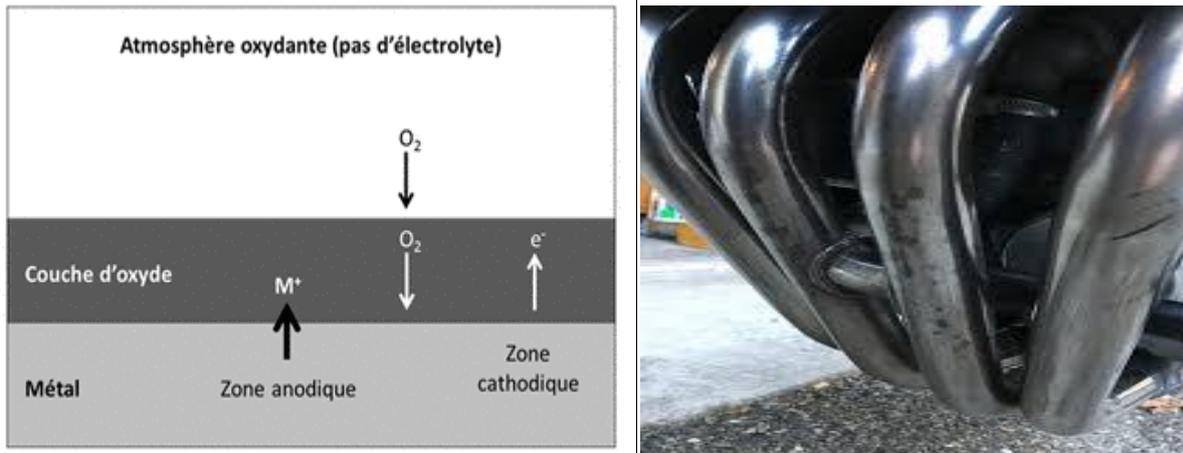


Figure I-2 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

I.3.3 La corrosion bactérienne :

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries) [2].



Figure I-3: Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.

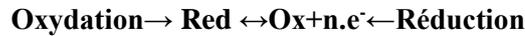
I.4. Notion thermodynamique électrochimique de la corrosion:

I.4.1 L'équation de Nernst :

Les métaux se trouvent en principe à l'état d'oxydes, de sulfates et de carbonates. Une fois réduits à leur état métallique tel le fer, ils ont tendance à revenir à leur état initial, c'est-à-dire à la

forme oxydée qui est thermodynamiquement stable. C'est ce phénomène chimique qui appelé corrosion.

Il se crée vite un équilibre dynamique qui correspond à la dissolution du métal (oxydation) :



Cet équilibre correspond à un potentiel E représentant la différence de potentiel entre le métal Ox et l'électrolyte contenant les ions. Ce potentiel est régi par la **loi de Nernst**:

$$E_{\text{rev}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\prod C_{\text{Ox}}}{\prod C_{\text{Red}}} \quad (\text{I.1})$$

- E^0 : le potentiel standard du métal en volts.
- R : la constante des gaz parfaits $R=8,3145\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- T : la température en kelvin(K).
- F : constante de Faraday (96500 .mol⁻¹).
- n : nombre des électrons échangés.
- $\prod C_{\text{Ox}}$: la somme des espèces oxydées (réactif).
- $\prod C_{\text{Red}}$: la somme des espèces réduites (produit).
- C_{Ox} et C_{Red} : concentration des espèces Ox et Red en solution.

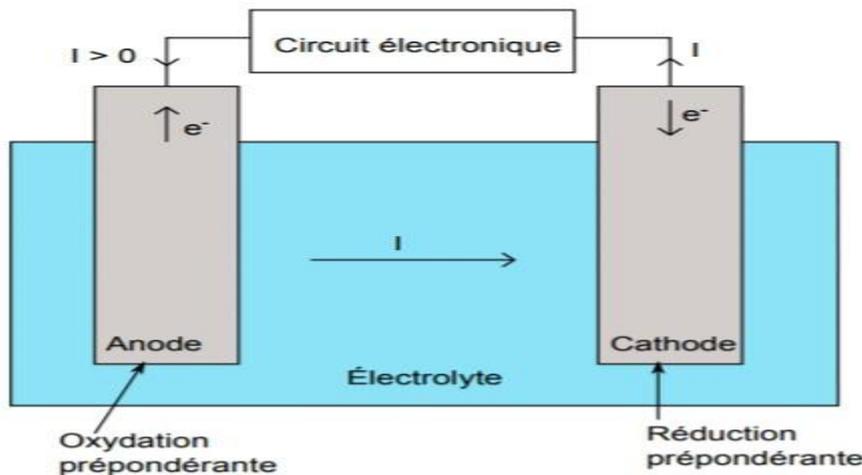


Figure I.4 : Réaction d'oxydoréduction et transport du courant (réaction électrochimique)

Le potentiel standard de l'électrode E^0 est mesuré par rapport à une électrode de référence dite électrode standard à l'hydrogène ou au calomel.

Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsqu'il n'y a pas de courant [3].

I.4.2 Courbe de polarisation $i=f(E)$:

Une courbe de polarisation correspondant à un système électrochimique réel est présentée sur la figure I.5. Dans le cas analysé ici, le courant anodique (positif) a une dépendance exponentielle avec le potentiel, alors que le courant cathodique (négatif) présente un palier illustrant une limitation par le transport de matière. Les différents domaines sont repérés à partir du potentiel pour lequel le courant est nul. Les domaines avec contrôle cinétique (limitation par le transfert de charges) et de domaine avec contrôle par le transport de matière sont repérés sur la figure [I.4]. [4].

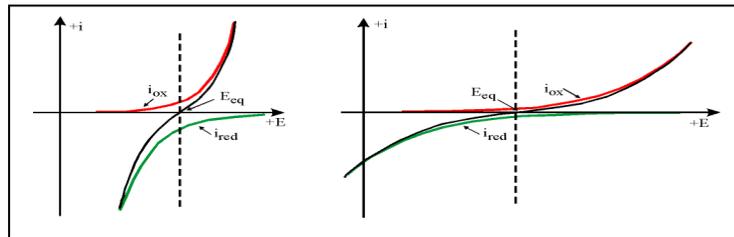


Figure I.5 : Ces courbes sont appelées courbes de polarisation ou courbes "intensité- potentiel".

I.5 Méthodes coulométrique (Dissolution Anodique):

I.5.1 Loi de Faraday :

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

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

Avec :

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

D'autre part, notons que [4] :

$$m = e \cdot S \cdot \rho \quad (I.3)$$

Avec :

$e(Cm)$:Épaisseur du dépôt.

$S(Cm)$: Surface de l'électrode sur laquelle il y a dépôt.

$\rho(g/Cm)$: Masse volumique du dépôt.

Il est possible de déterminer la vitesse de formation du dépôt. Cette vitesse v s'exprime en um/min ; pour une densité de courant I/S égale A/cm , elle est donnée par la relation suivante [6] :

$$V = 6.2 * 10^2 \left(\frac{M}{n} \cdot \rho \right) \quad (I.4)$$

I.5.2 La 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 [10].Les différents types d'étape qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés dans le schéma de la figure (I.6).

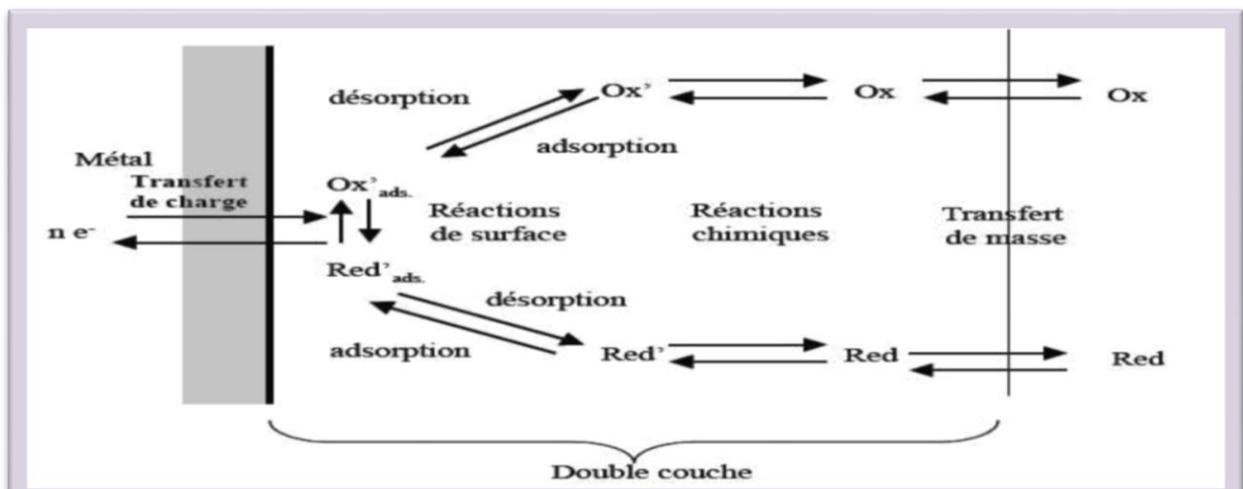


Figure I.6 : Les différents types d'étape d'une réaction électrochimique [7].

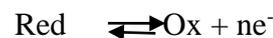
La double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis à vis du métal. C'est une zone préférentielle des ions et des molécules de solvant autour du métal. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre. Les processus d'une réaction d'oxydoréduction sont :

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

On s'intéresse beaucoup plus au transfert de charge et transfert de masse [8].

I.5.2.1 Le transfert de charge :

Il se produit à la surface du métal dans l'interface électrode-électrolyte sont limitées par la vitesse du transfert de charges [8]. Dans cette situation, l'équation de Butler-Volmer exprime une relation entre le potentiel interracial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interraciale de la forme :



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

$$I = I_a - I_c = nFK_{\text{Red}}C_{\text{Red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFK_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \quad (\text{I.5})$$

I : Courant global de la réaction,

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

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

α : Facteur de symétrie,

n : nombre d'électrons échangés,

F : Constante de Faraday,

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

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

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

E : Potentiel,

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température.

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

$$I = I_a - I_c = nFK_{Red}C_{Red} \text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - nFK_{ox}C_{ox} \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \quad (I.6)$$

$$I_0 = nFK_{Red}C_{Red} \text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{rev}\right) = nFK_{ox}C_{ox} \text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{rev}\right) \quad (I.7)$$

I.5.2.2 Le transport de masse :

C'est le transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. Les modes de transports sont la migration, la diffusion et la convection. Fréquemment, il existe une différence de concentration des réactifs et des produits entre la surface de l'électrode et le sein de l'électrolyte. Cela provoque une surtension qui dépend, entre autres, de la vitesse de transport des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte. La convection désigne le mouvement macroscopique d'un fluide sous l'effet d'une force mécanique ou de la gravitation. Le fluide adjacent à une surface solide ne subit aucun mouvement de convection [7]. Le flux de diffusion de l'espèce i s'exprime alors par la loi de Fick (1.19).

$$I = \pm zFD_i \frac{C_0 - C_e}{\delta} \quad (1.19)$$

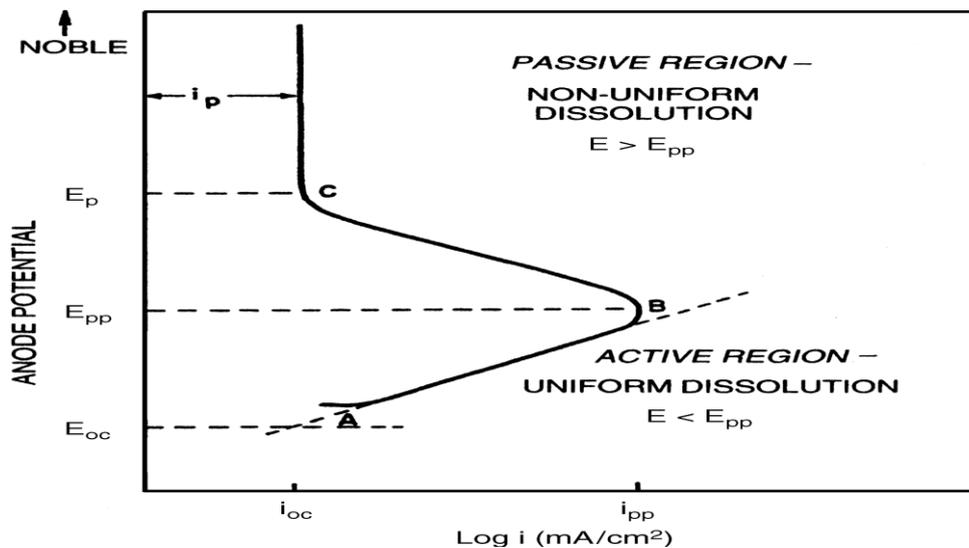
Où δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion, C_0 la concentration de l'espèce en solution et C_e sa concentration à la surface de l'électrode. Le signe (\pm) traduit la convention courant anodique positive et courante cathodique négatif. Lorsque la concentration en espèce est nulle à la surface de l'électrode, on obtient la valeur limite de la densité de courant [9].

$$I_{lim} = \pm zFD_i \frac{C_0}{\delta} \quad (1.20)$$

I.5.2.3 Phénomène de passivité :

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi-inactive par formation d'une couche de passivation. Si on admet que la couche de passivation est un oxyde, les diagrammes de Pourbaix (ϵ -pH) permettent de définir des domaines de passivité possible. Cependant cet oxyde étant souvent différent d'un composé stable, thermodynamiquement défini, les diagrammes (ϵ -pH) ne peuvent être considérés comme rigoureux: ils permettent malgré tout de fournir une vue d'ensemble des propriétés de passivité et de corrosion des métaux.

Pour amener un métal dans son domaine de passivation, on peut utiliser un potentiostat imposant au matériau une tension de valeur convenable. On peut aussi utiliser un oxydant dans des conditions telles que le point de corrosion du système soit dans le domaine de passivation du métal: la corrosion ne se fera alors qu'avec une vitesse très faible correspondant à (I passif) et en général négligeable [10].



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

Figure I.7: Courbe de polarisation anodique idéalisée de nickel pur dans des solutions de sulfate de nickel sans chlorure [11].

I.5.3 Résistance de polarisation :

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (1.6) par leurs développements limités au premier ordre. On obtient alors :

$$I = I_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \left(1 - (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right] \quad (\text{I.8})$$

$$I = I_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (\text{I.9})$$

z : nombre d'électrons échangés,

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et, par analogie avec la loi d'Ohm, on définit la résistance de polarisation R_p par [9]:

$$R_p = \frac{RT}{I_0 n F} \quad (\text{I.10})$$

1.5.4 Droites de Tafel :

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (I.6) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré sur la figure (1.9) où l'on a représenté l'évolution des densités de courant anodique I_a et cathodique I_c (appelées courbes élémentaires de polarisation) ainsi que la courbe globale de polarisation en fonction du potentiel E .

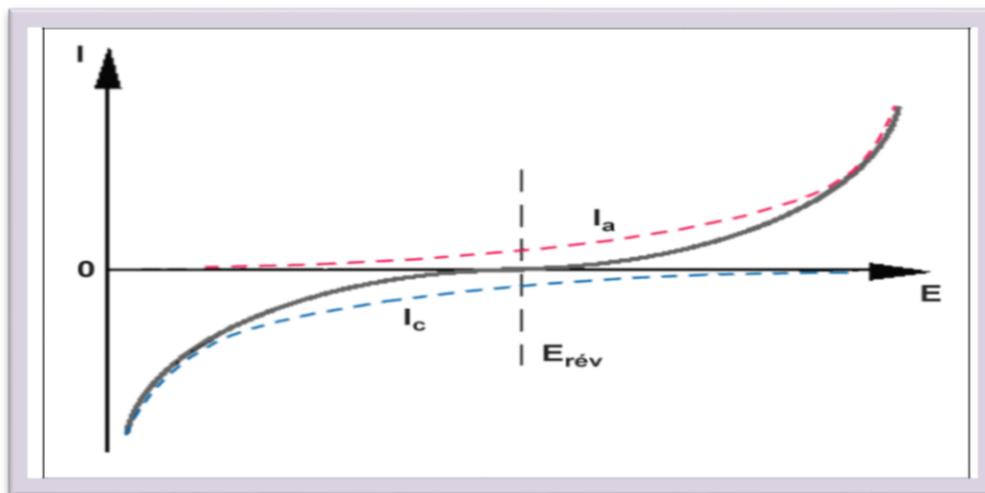


Figure I.8 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

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

$$I = I_0 \text{Exp}\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a\right) \quad (\text{I.11})$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \text{Exp}\left(-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{I.12})$$

Dans les relations (I. 11) et (I.12) on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad \text{ET} \quad \beta_c = \frac{RT}{(\alpha - 1) z F} \quad (\text{I.13})$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \text{Ln} \frac{I_a}{I_0} \quad \text{Et} \quad \eta_c = \beta_c \text{Ln} \frac{I_c}{I_0} \quad (\text{I.14})$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\text{Log } I_a = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \text{Log } I_0 \quad (\text{I.15})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\text{Log } I_c = \frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \text{Log } I_0 \quad (\text{I.16})$$

Les relations (I.15) et (I.16) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (I.7). La représentation $\log I_0$ en fonction du potentiel appliqué E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de Tafel (11) et (12) qui correspond à $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure (I.7). Les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

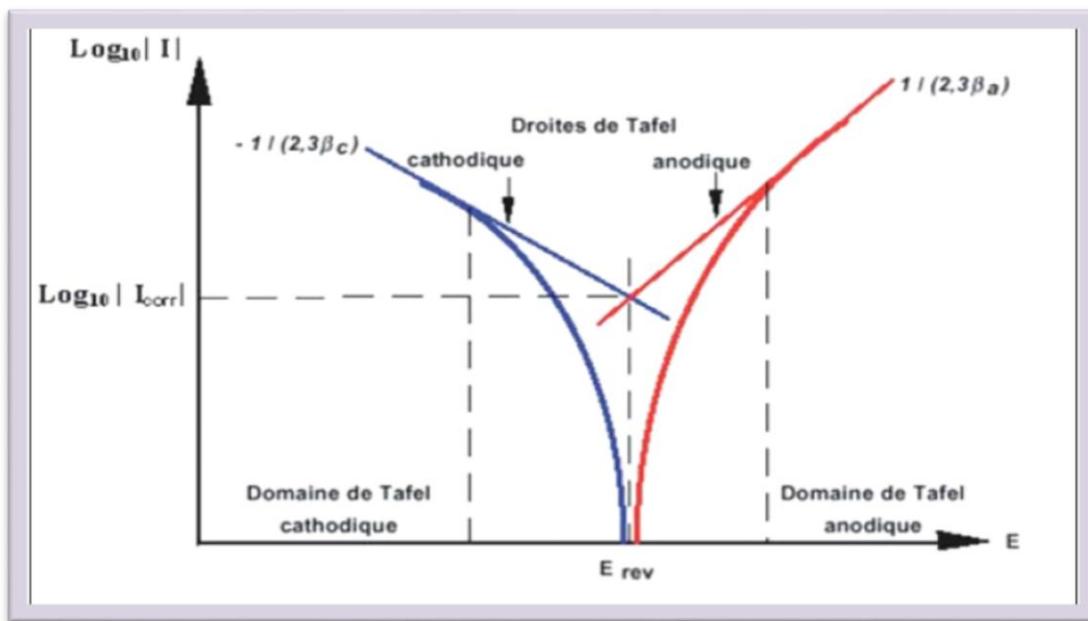


Figure I.9 : Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) et l'autre la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) comme illustré sur la figure (I.8).

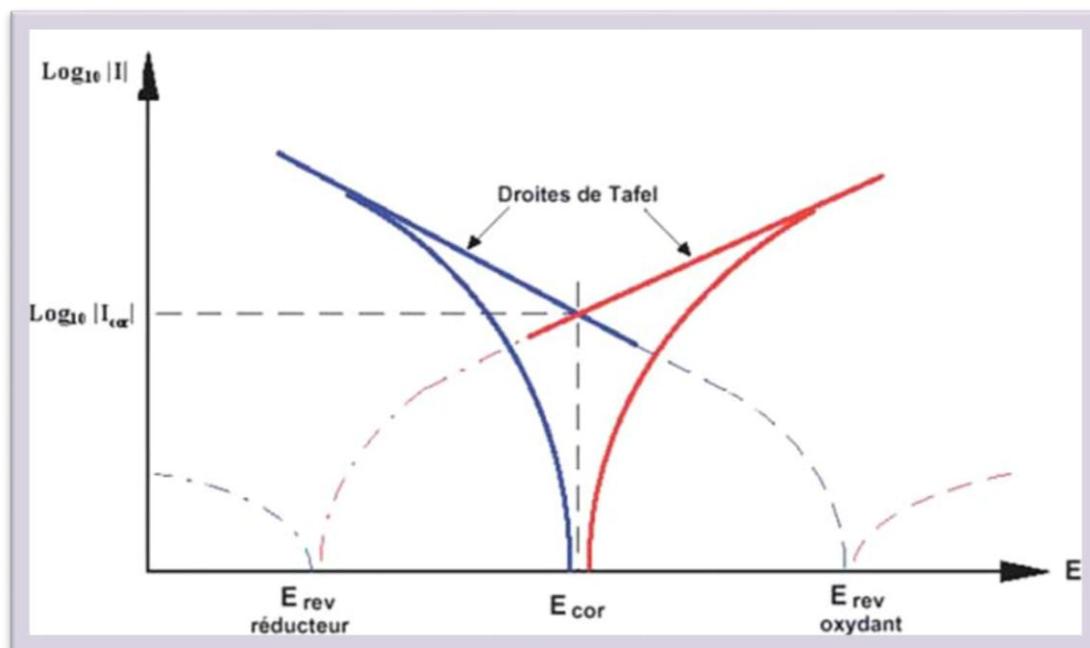


Figure I.10 : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).

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

La courbe obtenue porte le nom de courbe de polarisation. Cette courbe (en traits pleins sur la figure (I.12) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. L'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel E_{corr} , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant.

On donc :

$$I = I_{\text{corr}} \left[\text{Exp} \left(\frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{\text{corr}}) \right) - \text{Exp} \left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} (E - E_{\text{corr}}) \right) \right] \quad (\text{I.17})$$

La résistance de polarisation, R_p s'exprime par :

$$R_p = \left. \frac{\Delta E}{\Delta I} \right|_{E_{\text{corr}}} \quad (\text{I.18})$$

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

$$(\text{I.19})$$

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

La représentation de la figure (I.12) et la relation (I. 19) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion [9].

I.6 Méthode d'étude de la corrosion :

I.6.1 Méthode potentiodynamique :

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

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique ,on applique ,à l'aide d'un potentiostat différents potentiels entre l'électrode de travail(à étudier) et une électrode de référence .On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode .un potentiostat est une source de courant .qui ,au moyen d'un amplificateur ,maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égale à la valeur désirée par l'opérateur[12].

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

$$i = I/A \quad (I.20)$$

I.6.2 Méthode de la masse perdue :

La pesée avant et après immersion prolongée dans un milieu corrosif devait donner une indication sur le degré de corrosion. A priori, c'est une méthode simple, elle donne des informations très rapides à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes, cependant elle est limitée [5].

I.6.2.1 Théorie de la masse perdue :

La formule suivante exprime le taux de corrosion [5] :

$$\text{Taux} = \frac{\Delta m}{S.t} .365 \quad (\text{I.21})$$

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

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

m₁: masse de l'échantillon avant le test en (g),

m₂ : masse de l'échantillon après le test en (g),

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

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

La vitesse des réactions d'électrode dépend du potentiel .par ailleurs , elle varie linéairement avec la densité de courant selon la loi de faraday [12] :

Où

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

n : nombre d'électrons transfères pendant la réaction.

F: nombre de faraday 96500 C/mol.

Δm : Perte de masse en (g).

M : masse moléculaire en (g/mol).

t : temps en secondes.

I.7 Moyens de protection contre la corrosion :

I.7.1 Protection par les inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en très faible quantité dans le milieu corrosif, diminuent la vitesse de corrosion en modifiant la nature de l'interface : substrat métallique/électrolyte.

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel.

I.7.2 Protection contre la corrosion par courant vagabond :

En général il est rarement possible d'intervenir sur les zones d'entrées des courants Vagabonds dans une structure. C'est donc au niveau de la sortie de ce courant que l'on agit.

Le montage consiste à imposer le passage du courant dans un circuit préférentiel contrôlé

et non plus à travers le terrain. Pour cela on établit une liaison polarisée entre la conduite et le chemin de fer (rail). Un système de régulation est ajouté au montage afin de limiter le courant.

Ce dispositif s'appelle « drainage de courant ». Une installation de drainage doit également comporter un élément permettant le passage du courant dans un seul sens, notamment de la structure métallique vers le rail.

On distingue deux types de drainage :

– **Drainage à diode au silicium** : c'est le plus utilisé actuellement, suite à sa simplicité.

La structure métallique est reliée à la liaison de retour par l'intermédiaire d'une diode ; le courant ne peut passer que dans le sens structure-liaison de retour.

– **Drainage à contacteur** : un boîtier électronique mesure la différence de potentiel entre le rail et la structure métallique ; lorsque le potentiel du rail est négatif, le contacteur ferme la liaison et le courant peut circuler de la structure vers le rail. Lorsqu'il y a inversion du courant, le boîtier électronique commande le contacteur à l'ouverture et le rail est alors isolé de la structure.

I.7.3 Protection anodique :

Certains métaux tel que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégés efficacement en les plaçant en anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat à cette fin ont été suggérés pour la première fois par Edeleanu [13].

La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique, mais la méthode est applicable à d'autres acides, par exemple l'acide phosphorique et aux alcalises et certaines solutions salines.

Puisque la passivité du fer et des aciers inoxydables est détruite par les ions halogènes, la protection de ces métaux n'est pas adaptable à l'acide chlorhydrique ou aux solutions chlorées et si Cl devait contaminer l'électrolyte, le danger de formation des piqûres deviendrait important même si d'un autre côté ces métaux pouvaient être rendus passifs.

La méthode est applicable seulement aux métaux et alliages qui deviennent rapidement passifs quand ils sont polarisés anodiquement sous de faibles densités de courant.

Il est typique de constater que la vitesse de corrosion sous protection anodique, bien que

faible, n'ai jamais réduite à zéro, tandis que pour l'acier protégé cathodiquement la vitesse peut être nulle.

On a signalé pour la protection anodique que le pouvoir couvrant dépasse de très loin celui que l'on obtient en protection cathodique. La cause a été attribuée à la résistance élevée du film passif, mais ceci est probablement incorrect car des mesures ont montré que de telles résistances sont faibles [13].

I.7.4 Protection cathodique :

La protection cathodique doit fonctionner pendant la durée de vie de l'ouvrage et maintenir la totalité de la surface exposée à l'électrolyte au-delà d'un seuil d'immunité dépendant de la nature du métal. Par ailleurs le niveau de potentiel doit demeurer en deçà d'une limite pour éviter une dégradation des propriétés mécaniques (fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance) ou du revêtement (décollement/alcalinisation).

L'analyse préalable des paramètres de l'électrolyte et de l'ouvrage est essentielle pour sa conception. La sélection entre systèmes par anodes galvaniques et courant imposé s'opère à partir de critères technico-économiques:

- Techniques: besoins en courant, durée de vie, nature et conductivité de l'électrolyte, types et configuration de l'ouvrage, présence d'énergie basse tension et d'influence continue externe.
- Économiques: investissement (équipements et travaux), coût d'exploitation (énergie, surveillance, entretien, renouvellement).

L'absence d'énergie électrique basse tension (ouvrages en mer, dans une zone peu habitée ou désertique) conduit naturellement à envisager un système de protection cathodique par anodes galvaniques. Ces dernières, en alliage plus électro-négatif que le métal de l'ouvrage, sont connectées à celui-ci pour constituer une pile naturelle de faible tension dont la capacité en courant dépend de l'alliage et de leur poids. Cependant il ne suffit pas que la masse anodique installée corresponde à la capacité voulue, il faut également que l'intensité débitée, liée aux dimensions et à la résistivité, réponde aux besoins en courant de l'ouvrage.

L'utilisation économique d'un tel système se limite généralement à une faible surface, à un électrolyte très conducteur (eau de mer) ou à une protection provisoire de quelques mois.

Dans les autres cas, un système par courant imposé est plus adapté bien qu'il nécessite une

source d'énergie, alimentation électrique (réseau basse tension disponible dans la majorité des cas) ou autonome (panneaux solaires + batteries, groupes diesel, thermo-générateurs à gaz).

L'ouvrage est alors connecté au pôle négatif du circuit continu du redresseur, une masse anodique étant reliée au pôle positif.

La comparaison financière entre les deux systèmes, souvent limitée au seul investissement initial, révèle d'une part un coût faible par rapport à celui de l'ouvrage et d'autre part des écarts significatifs [14].

I.7.5 Protection par revêtements :

I.7.5.1 Protection par revêtements métalliques :

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe nous d'écrivons brièvement les méthodes les plus couramment employées [9]

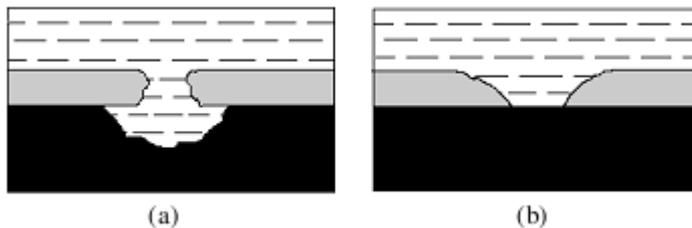


Figure I.11: Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins Nobles (b) que le substrat.

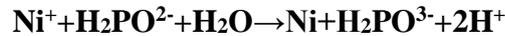
I.7.5.1.A. Revêtement métallique par voie humide :

I.7.5.1.A.1. Les dépôts chimiques (ou outo catalytiques)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. Dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction



Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur selon la réaction :



Dans le cas d'une argentine, on utilise comme agent réducteur le glucose ou le formel. L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères [15].

I.7.5.1.A.2 Les 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 couches [16].

I.7.5.1.A.3 Les 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, 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 ainsi une bonne adhérence [16].

CHAPITRE

II

II.1 Introduction :

Dans ce chapitre on exposera premièrement des généralités sur l'électrodéposition (cinétique d'électrodéposition ; les différent lois et relation de cette technique ;....). Et à la deuxième partie de ce chapitre on parlera plus spécifiquement sur l'électrodéposition du zinc et la Co-déposition qui est l'objectif de notre travail

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

II.2 Électrodéposition :

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

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [17].

L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique [18].

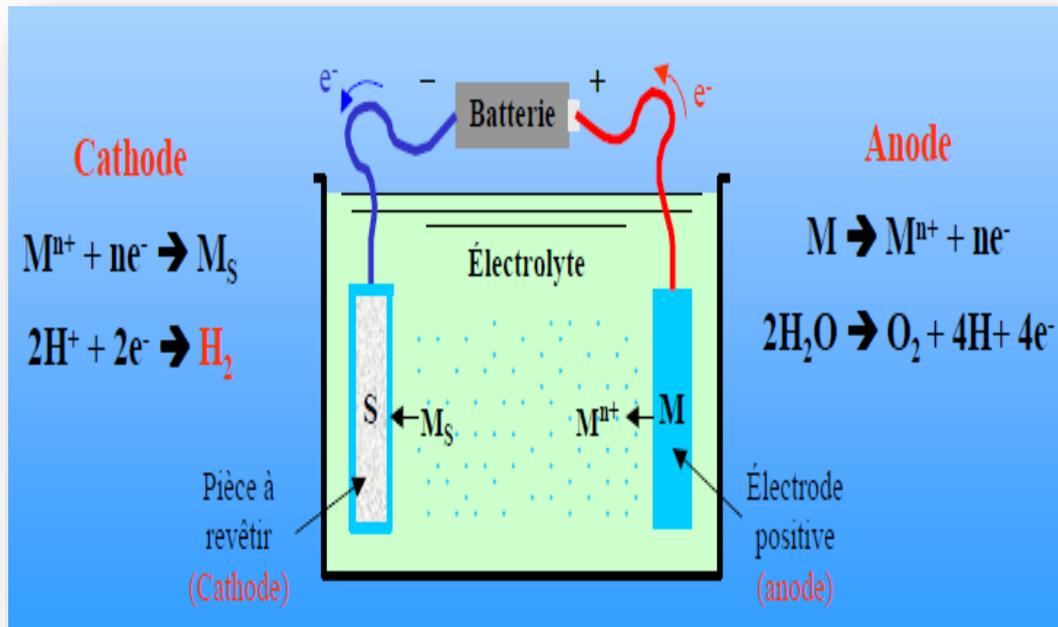


Figure II.1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

Cette opération a pour but d'apporter une propriété superficielle particulière qui peut être un aspect une protection contre la corrosion, ou d'une façon générale, des propriétés physiques ou mécaniques différentes de celles du substrat (dureté, frottement, conductivité, adhérence de produits organiques, couches barrière...) [19].

II.3 Théorie de la Co-déposition:

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

La Co-déposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de nanoparticules solides dans le dépôt cathodique. A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine et la silice et titane, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium et ainsi que des polymères. Ces particules solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par agitation mécanique [6].

II.4 Différents types de codé-position :

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

- **codé-position régulière**

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

- **codé-position 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 solution solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et surtout les facteurs thermodynamiques jouent un rôle dans la détermination de composition de l'alliage.

- **codé-position 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.

- **codé-position anormale**

Dans le cas de la codé-position anormale, l'élément le moins noble est déposé préférentiellement.

- **codé-position 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 codé-position induite est caractérisée par l'électrodéposition de ses espèces comme composant d'un alliage (alliés habituellement à un élément du groupe du fer). [20]

II.5 Mécanisme de formation des dépôts composites

La Co-déposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de nanoparticules solides dans le dépôt cathodique .ces particules solides sont ajoutées délabrement aux bains d'électrolyse et sont et sont maintenues en suspension par agitation.au cours de l'électrolyte, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenus à la cathode [6] figure (II.2).

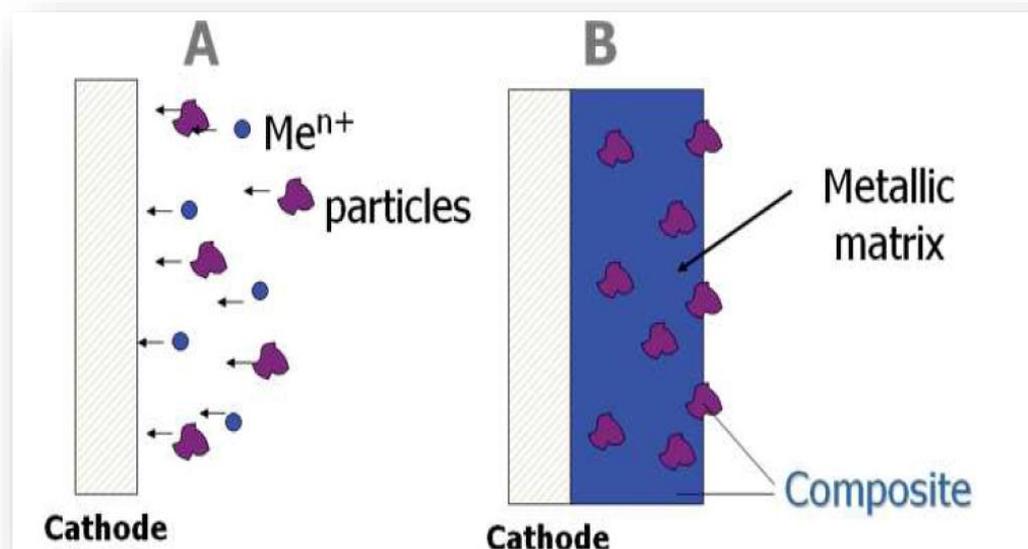


Figure II.2 : Mécanisme de formation des dépôts composites

II.6 Facteurs d'un dépôt électrolytique :

Le processus d'électrocodeposition est affectée par les facteurs d'électrodéposition tels que les conditions d'électrolyse (composition et d'agitation du bain électrolytique, de la présence d'additifs, de la température, du pH), le profil électrique et les propriétés des particules (type, taille, la forme, la charge de surface, concentration) [20].

II.6.1 La densité de courant :

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [5].

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

II.6.2 PH du bain :

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [10,11].

II.6.3 Température :

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [6].

II.6.4 Agitation de l'électrolyse :

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [9].

II.6.5 Nature de l'électrolyte :

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits [5].

II.7 Préparation d'une surface :

Le but des différentes opérations que l'on englobe sous le terme préparation de surface est d'obtenir une surface apte à subir un dépôt. Il est indispensable d'adapter cette préparation en fonction de la nature métallurgique du substrat, de sa propreté, de sa forme et de sa rugosité car de ces éléments dépend l'état physico-chimique de la surface à traiter et par suite du dépôt électrolytique [21].

II.7.1 Polissage :

II.7.1.1 Le polissage mécanique :

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...). Il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le polissage « en vrac », au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces [22].

II.7.1.2 Le polissage chimique :

Correspond à une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir (par exemple pour l'acier peu allié : solution aqueuse d'acide oxalique et d'eau oxygénée) [22].

II.7.1.3 Le polissage électrochimique :

La pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation [22].

II.7.2 Dégraissage :

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

II.7.2.1 Dégraissage chimique :

Il est très souvent utilisé, mais pour qu'il s'avère efficace, il doit être parfaitement adapté au matériau à dégraisser, car son rôle n'est pas uniquement de nettoyer la surface, mais aussi de la conditionner au traitement ultérieur. Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories. D'une part, le dégraissant à base de solvants organiques (trichloréthylène, perchloréthylène, benzène,...) qui assurent un prédégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude ...) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe. Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. Après un dégraissage, il faut éliminer tous 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.

II.7.2.2 Dégraissage électrolytique :

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

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

Pour pallier ces inconvénients, il existe des systèmes qui permettent d'alterner périodiquement les polarités des pièces à dégraisser. Les principaux produits alcalins utilisés sont là encore, la soude caustique, les carbonates, les phosphates et divers silicates, etc. Le choix du bain, comme pour le décapage chimique, est lié à la nature du substrat à nettoyer.

II.7.3 Décapage :

II.7.3.1 Décapage mécanique :

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Les vocables spécifiques de décalaminage, dérochage, dépassivation, désoxydation, dérouillage, avivage, activation, sont souvent utilisés en pratique industrielle. Le décapage mécanique, réalisé par brossage, grattage, sablage, grenailage, microbillage... s'effectue soit à sec, soit en phase humide (sablage humide). Dans ce dernier cas, un agent passivant est ajouté à l'eau afin de « freiner » la réactivité de l'atmosphère environnante avec la surface fraîchement mise à nu [22].

II.7.3.2 Décapage chimique :

Par dissolution des couches adhérentes sur la surface et/ou du substrat sous-jacent, le décapage chimique conduit au même résultat que le décapage mécanique. On utilise un bain acide pour les pièces en acier ou en titane et un bain alcalin pour les pièces en alliages d'aluminium. Les bains acides contiennent souvent des adjuvants tensioactifs et des inhibiteurs, dits bloquants, qui évitent l'attaque excessive du substrat lorsque la surface est partiellement et localement décapée [22].

II.7.3.3 Décapage électrochimique :

Dans le bain, généralement acide, la pièce est placée en situation d'anode. En plus de l'effet mécanique favorable du dégagement gazeux, ce procédé permet un meilleur contrôle des conditions de décapage et un gain de productivité [22].

II.7.4 Lavage, rinçage, séchage :

Les opérations de lavage et de rinçage permettent d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elles sont particulièrement nécessaires dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, ces derniers comportant généralement plusieurs étapes successives d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le lavage et les rinçages devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain [21].

CHAPITRE

III

III.1 Introduction :

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

D'autre part, on va présenter les résultats obtenus en menant notre étude expérimentale.

Cette étude a pour but de caractériser les revêtements réalisés par électrodéposition en utilisant plusieurs techniques (potentiostat, perte de masse, spectroscopie d'impédance.) et ce en fonction des différentes nanoparticules solides d'oxydes utilisées.

III.2 Technique d'électrodéposition :

Le schéma de principe du système est montré sur la figure (III.1).

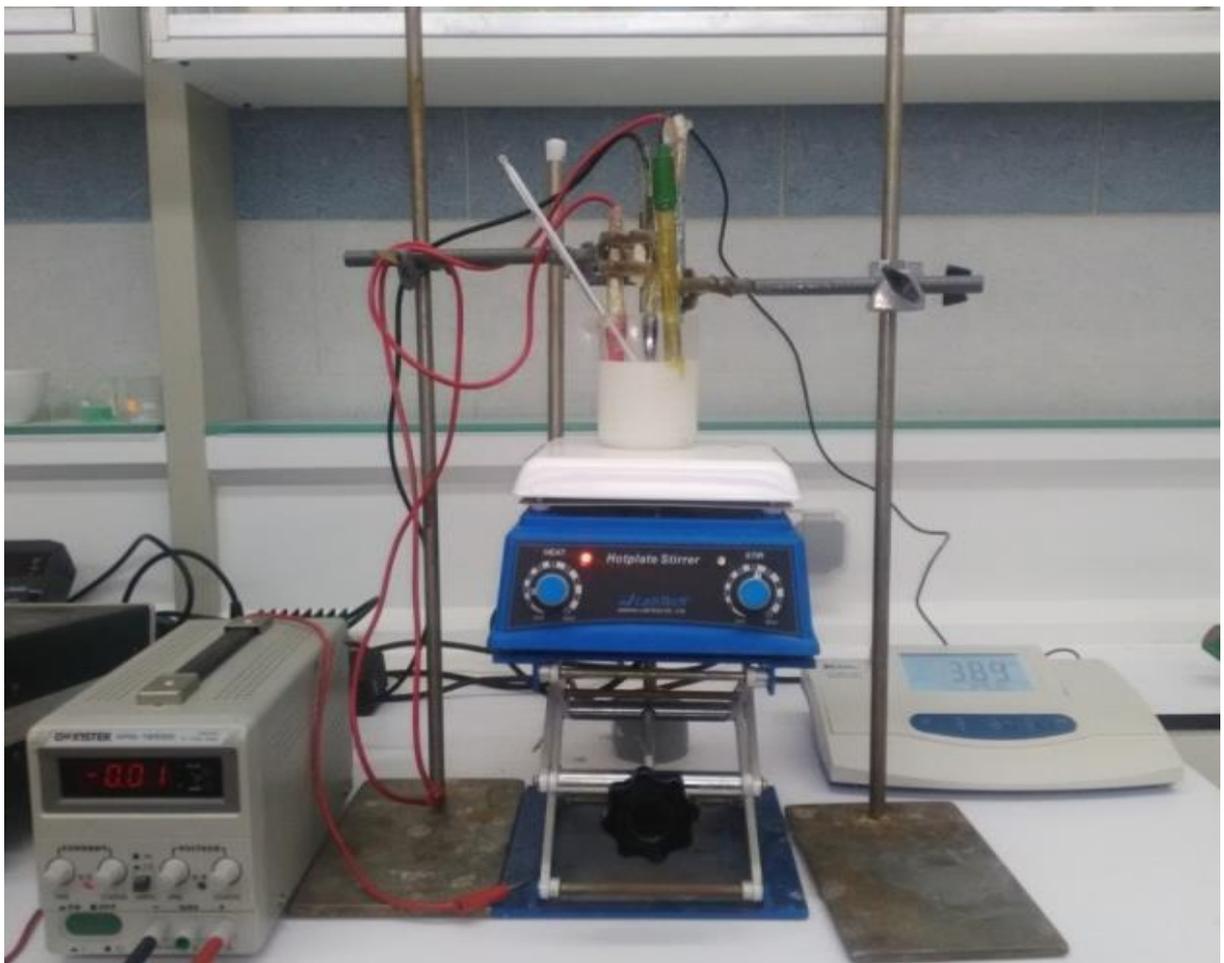


Figure.III.1. Le dispositif expérimental de l'électrodéposition

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

- Une source de courant (générateur de courant).
- Trois électrode, deux entre elles constituent les anodes qui sont en zinc dans notre cas et la troisième constitue la cathode qui est le substrat.
- Un ensemble d'appareils de mesure (pH mètre, thermomètre).

III.3 Matériaux utilisés :

III.3.1 Substrat (Cathode) :

Comme substrat, nous avons utilisé un fil cylindrique pré-poli d'un diamètre de 1,1 mm, La surface revêtue était de $141,9 \text{ mm}^2$ (pour la méthode de la masse perdue), et nous avons utilisé aussi les plaques rectangulaires avec les dimensions (3cm x 3cm). La surface revêtue était de $183,6 \text{ mm}^2$ (pour la méthode potentiodynamique).



a : un fil de cuivre cylindrique



b : les plaques rectangulaires

Figure.III.2 substrat rectangulaire de type de cuivre.

III.3.2 Plaque de zinc (Anode) :

Comme anodes, nous avons utilisé deux plaques de zinc rectangulaires (50mm, 10mm, 1mm) d'un côté et l'autre de la cathode. Les anodes ont été choisies pour être 4 fois plus grandes que la cathode pour assurer qu'aucun problème ne vient de la polarisation anodique du zinc.



Figure.III.3 Plaque de zinc

III.3.3 Nanoparticules solides utilisées :

Les nanoparticules solides utilisées sont les oxydes de : TiO_2 , MgO et Al_2O_3 .

• Propriétés de TiO_2

propriétés chimiques	Formule brute	TiO_2
	Masse molaire	79.866±0.002g/mole O :40.07% ;Ti :59.93%
Propriétés physiques	Température de fusion	1855°C
	Température d'ébullition	2500 à 3000 °C
	Solubilité	Peu sol dans HF, HNO_3 concentré, H_2SO_4 concentré. Insol dans l'eau, dans HC 1, HNO_3 dilué
	Masse volumique	3.9-4.3g/cm ³
	Taille de grain	53.013

Tableau III.1: Propriété de la poudre de TiO_2 [23.24].

• Propriétés de MgO

Propriétés chimiques	Formule brute	<u>MgO</u>
	Masse molaire	40,3044 ± 0,0009 g·mol ⁻¹ Mg 60,3 %, O 39,7 %
	Moment dipolaire	6,2 ± 0,6 D
Propriétés physiques	T° FUSION	2 800 °C
	T° ébullition	3 600 °C
	Solubilité	0,62 mg dans 100 g d'eau
	Masse volumique	3,58 g·cm ⁻³ à 25 °C

Tableau III.2: Propriété de la poudre MgO[25].

• Propriétés d'Al₂O₃

Propriétés	Valeur
Masse volumique (g/mol)	3.9
Poids molaire (g/mol)	102
Température maximale d'utilisation sous air (°C)	1700-1800
Dureté (Mohs)	9
Module de Young (GPa)	300-400
Coefficient de poisson	0.25
Résistance à la flexion (MPa)	380
Ténacité (MPa m ^{1/2})	2-3

Tableau III.3: Propriété de la poudre d'Al₂O₃ [26].

III.4 Procédure expérimentale :

Avant toute déposition, les substrats ont subi un traitement de surface. Les particules de TiO_2 , MgO , Al_2O_3 sont de quelques dizaines de nanomètres. La solution est soumise à l'agitation pendant 48h pour assurer une bonne dispersion des particules. Les conditions d'élaboration sont déterminées en fonction des propriétés recherchées.

III.4.1 Préparation de la surface du substrat :

Puisque la corrosion est un phénomène inter facial entre le métal et son environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis à vis de la corrosion. La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée en utilisant le matériel suivant:

1. Polissage mécanique:

Puisque les substrats sont pré-polis, nous affinons seulement la base qui a été exposée à découpe mécanique pour obtenir une zone de finition miroir en utilisant du papier abrasif



Figure III.4: Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.

2. Décapage chimique:

Le décapage chimique des échantillons a été réalisé dans de l'acide chlorhydrique chaud (30°), dans 10% (en volume). Les substrats en laiton ont été complètement immergés dans la solution d'acide pendant 30secondes à 1 minute, le temps de décapage étant considéré en fonction du degré de salissure de l'échantillon.

3. Rinçage

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

III.4.2 Préparation de bain électrolytique :

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

III.4.2.1 Choix du bain :

Le choix de ce type de bain a été dicté par le fait qu'il répond aux exigences suivantes :

- Cout relativement faible.
- Bon rendement.

III.4.2.2 Bain du Zinc pur :

Le tableau suivant récapitule la composition et les concentrations utilisées pour les différents dépôts électrolytiques. Les bains obtenus sont soumis à l'agitation pendant 24 à 48 heures pour obtenir une bonne dispersion.

Tableau III.4 : Les compositions et les concentrations de Bain du Zn pur.

Composition	Concentration (g/l)
ZnSo ₄ 7H ₂ O	28.75
MgSO ₄	24.07
H ₃ BO ₃	09.275
O-Benzoic sulfimide sodium salt hydrate 99% C ₇ H ₄ NNaO ₃ S•XH ₂ O	22.319

1. La source principale d'ion Zn^{+2} est constituée par le sulfate de zinc qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique. Ces effets s'accroissent avec la teneur en sulfate.

2. Acide Borique (H_3BO_3) faiblement ionisé : $H_3BO_3 \rightarrow H_2BO_3^- + H^+$.

- Il agit comme tampon dans les électrolytes de zincage.
- Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
- Il évite la précipitation d'hydroxyde de zinc [$Zn(OH)_2$]. Son effet est maximal autour de pH 4 ± 1 .
- Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.

3. O-Benzoic sulfimide sodium salt hydrate, 99% : Il est impliqué en tant qu'azurant d'électrodéposition de zinc, intermédiaire chimique.

4. On ajoute un sel neutre: sulfate de magnésium, pour améliorer la conductivité du bain.

III.4.2.3 Bain de composite de Zn-TiO₂ :

-Nous avons ajouté 5g /l de TiO₂ respectivement au bain précédant.



Figure III.5: Bain de composite de Zn- TiO₂

III.4.2.4 Bain de composite de Zn-Al₂O₃ :

-Nous avons ajouté 5g /l de Al₂O₃ respectivement au bain précédent.



Figure III.6:Bain de composite de Zn- Al₂O₃

III.4.2.5Bain de composite de Zn-MgO :

-Nous avons ajouté 5g /l de MgO respectivement au bain précédent.



Figure III.7:Bain de composite de Zn- MgO

III.5 Taille des grains des particules d'oxydes:

particules d'oxydes	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Taille des grains (nm)	53.013	42.418	36.159

Tableau(III.5): La taille des grains pour les particules d'oxyde [32].

Le calcul de la taille des grains des oxydes par les spectres Rx selon la relation de Bragg :

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\beta \cos\theta}$$

Où :

D: La taille moyenne des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

β : Représente la largeur à mi-hauteur du pic.

θ : L'angle du pic de diffraction mesuré (rad).

Nous a permis de conclure que ces particules sont de taille nanométrique.

III.6 Electrodeposition du revêtement :

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation de substrats et des bains et se présente en plusieurs étapes.

Le substrat est pris comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de zinc de géométrie rectangulaire.

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

L'électrodeposition s'effectue sous les conditions suivantes :

- ❖ Un temps de dépôt de 40 minutes.
- ❖ Une densité de courant de l'ordre de 0.022A /cm².
- ❖ un pH=4 (acide).
- ❖ une température d'environ de 40 °C.

III.7 Caractérisation des dépôts :

III.7.1 Etude du comportement à la corrosion des revêtements:

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

III.7.1.1 Méthode de la masse perdue :

Cette méthode est basée sur la mesure de la perte de poids d'un échantillon après un temps d'exposition défini à un milieu corrosif. Elle ne donne pas de renseignements quant au processus de corrosion mais elle permet de juger de l'importance de phénomène.

L'utilité de mesure de la masse perdue consiste en l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et est exprimé en (g/cm².an). Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivant : [27]

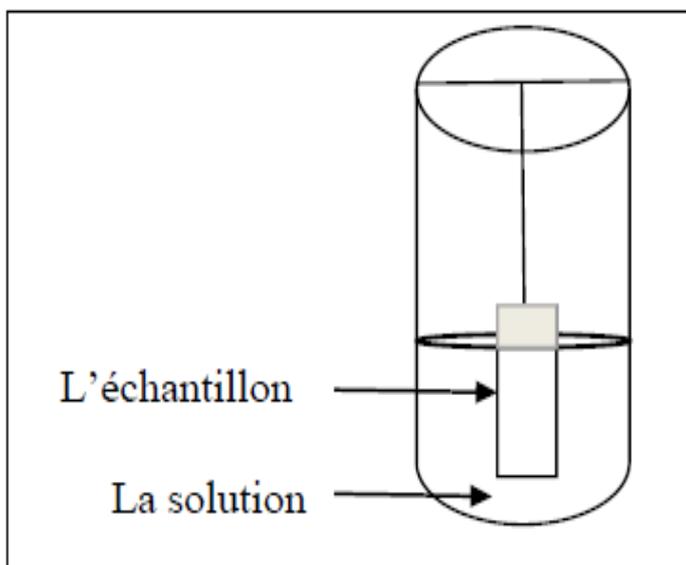


Figure III.8 : Dispositif expérimental de la technique de la masse perdue

La masse perdue : $\Delta m = m_i - m$ (III.1)

Le taux de corrosion : $\text{taux (g/cm}^2\text{.an)} = \frac{m(g)}{s(\text{cm}^2) \cdot t(j)} * 365$ (III.2)

m_i : masse de l'échantillon avant l'essai en(g).

m : masse de l'échantillon après l'essai en(g).

s : surface de l'échantillon en (cm²)

t : temps de l'expérience en jours.

● **Avantage de la méthode pondérale**

-Elle fournit les évidences physiques les plus fiables possibles.

- Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Elle donne l'ampleur et la distribution de la corrosion localisée.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion.

● **Inconvénients de la méthode pondérale**

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destiné aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.
- Elle ne peut pas être appliquée lorsque l'échantillon est une pipe dans une grande installation [27].

III.7.1.2 Méthode potentiodynamique :

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

Pour la détermination de la courbe de polarisation $i = f(E)$, on applique, à l'aide d'un potentiostat/Gamry3000, différents potentiels entre l'électrode de travail (à étudier) et l'électrode de référence (électrode au calomel saturé). Ensuite, on mesure le courant stationnaire entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (électrode de graphite) pour une vitesse de balayage 1 mV.s^{-1} . Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre à double paroi.

Le schéma de principe du système est montré sur la figure (III.6).



Figure III.9 : Dispositif expérimental du test de polarisation.

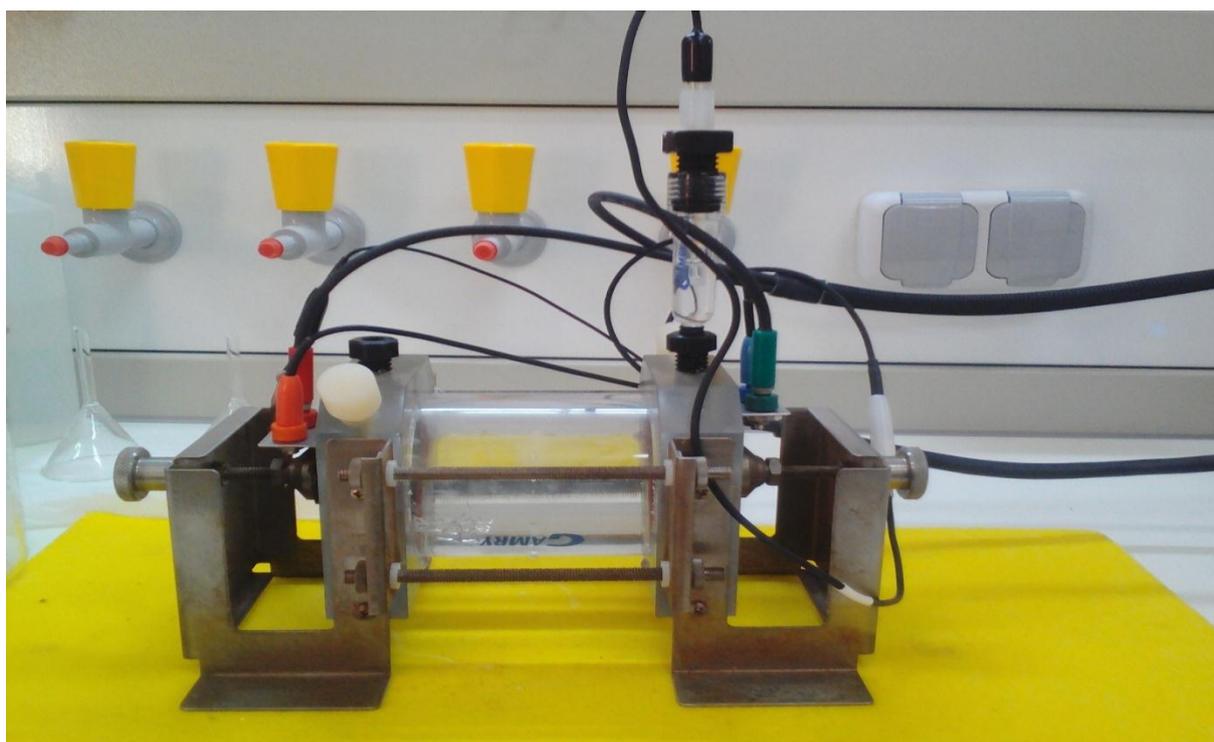


Figure III.10 : Bêcher: contenant le réactif qui est dans ce cas la solution de Na Cl à 35 g / l où l'électrode, électrode de travail (ET) (l'éprouvette), référence (ER) (calomel saturé), auxiliaire (EA) graphite) sont immergés et connectés directement au potentiostat

Le potentiostat est équipé par un micro-ordinateur et les données sont traitées par un logiciel Gamry. Les pentes de Tafel cathodiques (b_c) et anodiques (b_a) et les densités de courant et potentiel de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion figure (III.11) et les résultats de la résistance de polarisation (R_p) calculée à partir de la relation (I.13), en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

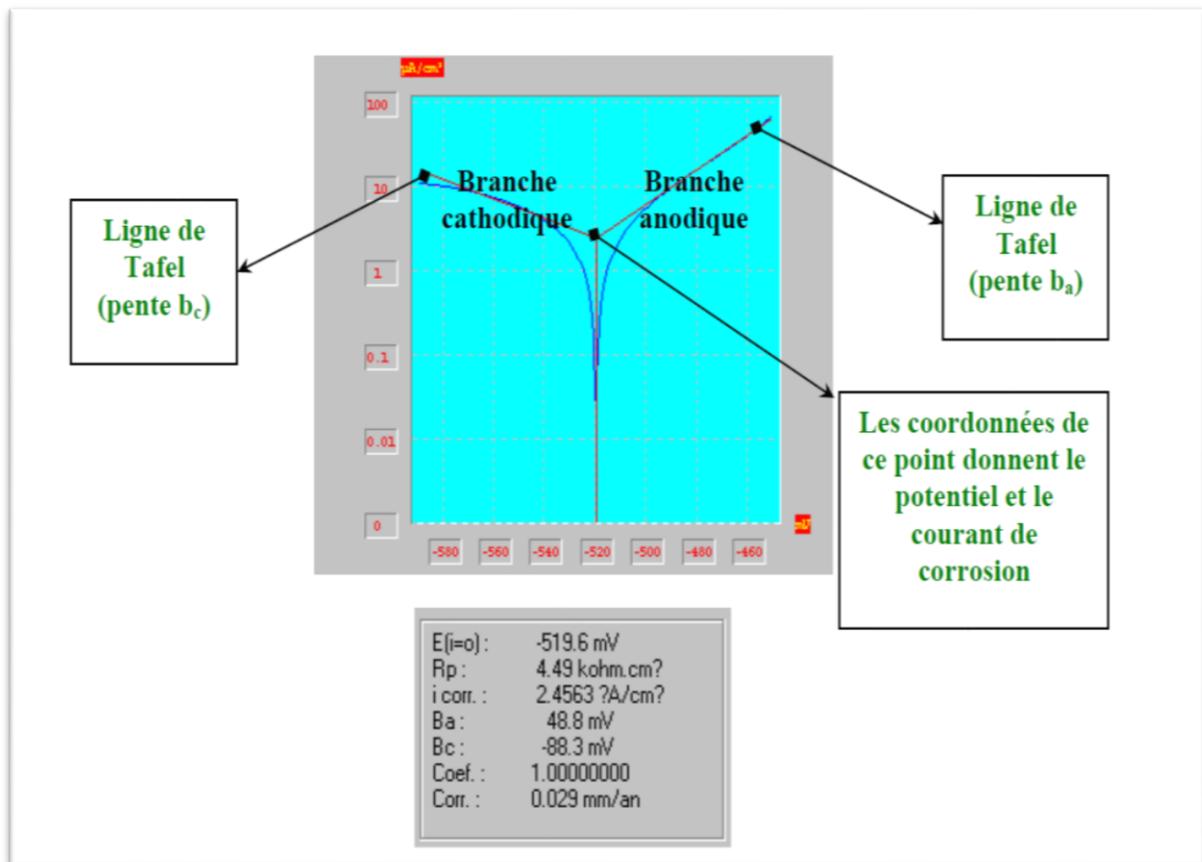


Figure III.11: Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement.

III.8 Résultats et discussion :

III.8.1 Etude du comportement à la corrosion des revêtements :

III.8.1.1 Méthode de la masse perdue :

Selon la relation (III.3)

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{s.t} \quad (\text{III.3})$$

Où

V_{corr} : Vitesse de corrosion en (mg / cm².j)

S : surface soumise au test en (cm²).

t : temps de l'expérience en (j).

Δm : différence de masse en (mg).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

Où

m_i : la masse de l'échantillon avant l'immersion

m_f : la masse de l'échantillon après l'immersion.

On obtenu les résultats donnés dans le tableau ci-dessous

Dépôt	m_1 (mg)	m_2 (mg)	Δm (mg)	S (cm ²)	V_{corr} (mg/cm ² .jour)	T_{corr} (g/cm ² .an)
Zn pur	1269.4	1242.9	26.5	1.419	1.2450	0.4544
Zn+TiO ₂	1188	1174.9	13.1		0.6154	0.2246
Zn+MgO	1251.6	1231.4	20.2		0.9490	0.3463
Zn+AL ₂ O ₃	1036.1	1012.5	23.6		1.1087	0.4046

Tableau(III.6) : La Vitesse et le taux de corrosion pour les différents revêtements

Ces résultats dans le tableau **III.6** ci-dessus sont représentés sous forme d'histogrammes pour montrer la variation du taux de corrosion en fonction de différents dépôts et dans 15 jours d'immersion dans NaCl 0.6M.

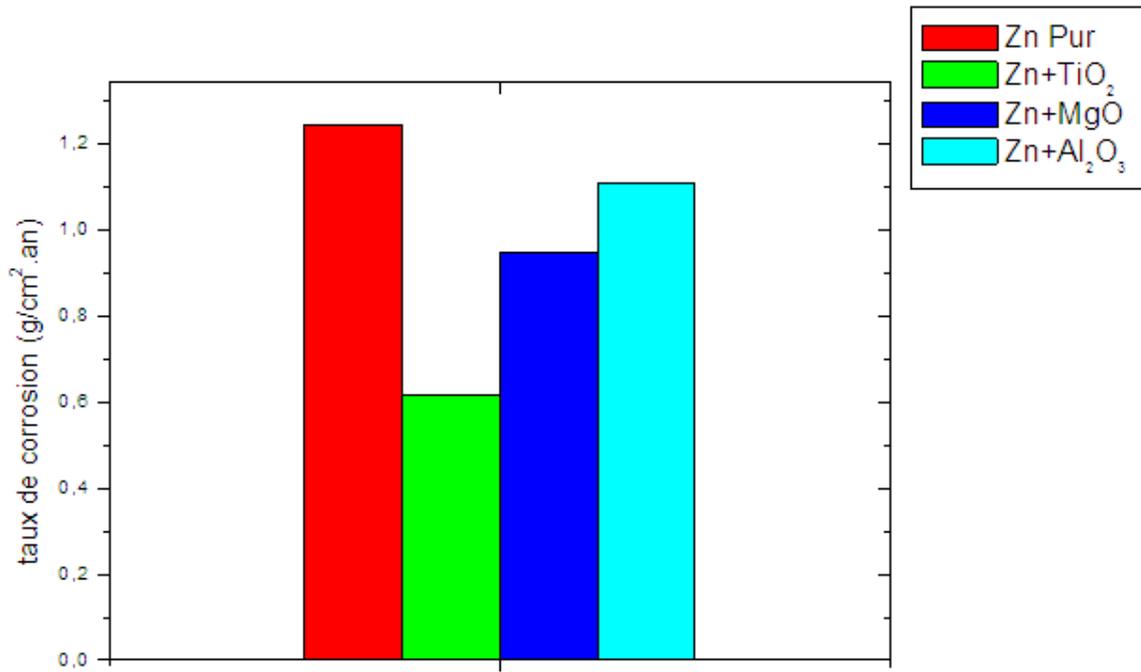


Fig.III.12 : Variation du taux de corrosion en fonction de différents dépôts.

On remarque d'après l'histogramme :

- Le taux de corrosion de Zn pur est plus grand par rapport aux autres dépôts nano composites (Zn+TiO₂, Zn+MgO, Zn+Al₂O₃) Cela reflète l'effet positif de l'ajout de les nano particules d'oxydes.
- le meilleur résultat est obtenu pour le dépôt Zn+TiO₂, cette observation peut être expliquée par : la taille de grain pour les TiO₂ du rang des nanostructures où il occupe les espaces interstitiels de zinc pur, Cela lui donne l'avantage de résister à la corrosion.
- le taux de corrosion diminue d'une façon très significative pour les dépôts nano composites par rapport aux dépôts Zn pur.
- La vitesse de corrosion après l'ajout de nanoparticules est réduite, ce qui contribue à l'amélioration du revêtement et augmente la résistance à la corrosion.

III.8.1.2 Méthode potentiodynamique :

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour les revêtements de zinc dans un milieu agressif (NaCl 3,5%, eau de mer), à température ambiante, à l'aide d'un potentiostat de type Gamry 3000 sont présentées dans les figures suivantes :

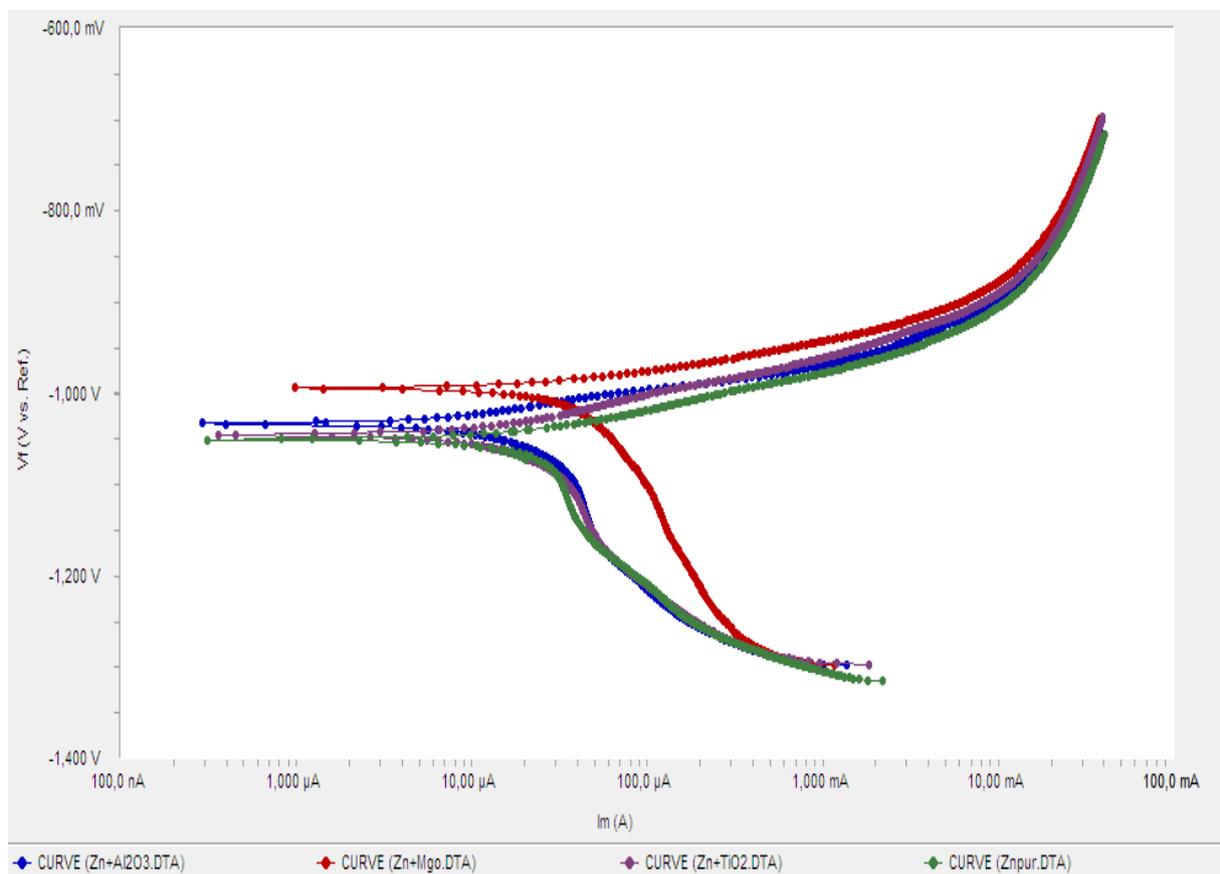


Figure.III.13: Courbes de polarisation des différents dépôts dans 3,5% de NaCl.

On remarque :

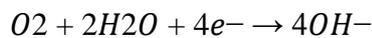
-Les courbes de polarisation des différents dépôts présentent la même allure, soit l'allure des branches anodiques et les branches cathodiques sont typiques dans les différents dépôts

Le dépôt MgO présente une variation assez importante par rapport au Zn pur et les dépôts nano composites Zn-TiO₂, Zn-Al₂O₃.

Le meilleur résultat est obtenu pour le dépôt Zn-TiO₂.

Le résultat le plus faible est obtenu pour le dépôt Zn-MgO.

On peut observer que la tendance générale des branches cathodiques de les courbes de polarisation est assez similaire pour tous les revêtements qui révèle que des réactions similaires se produisent, et que le processus de corrosion dans le milieu NaCl est sous contrôle cathodique où la réaction cathodique principale dans la solution de NaCl est la réduction de l'oxygène, même interprétation a été donnée par [28].



On peut aussi voir que la branche cathodique de la courbe de polarisation ne semble pas avoir de pente Tafel valide, et par conséquent les densités de courant de corrosion ont été déterminées en utilisant l'intersection entre la ligne appliquée à la cathode et une autre ligne verticale qui inclut le point E_{corr} , un fait qui peut générer un certain degré d'incertitude concernant la vitesse de corrosion dans ces conditions. Des courbes similaires ont été obtenues par Patrick Ioan et al [29]. Les paramètres de corrosion des échantillons relevés des courbes de polarisation sont présentés dans le tableau III.6

On peut constater, l'ajout de les nanoparticules de (TiO₂, MgO, Al₂O₃) dans le zinc les dépôts, même en petites quantités, influencent positivement leur comportement à la corrosion, bien que cette amélioration soit légère.

Les potentiels de corrosion sont décalés vers des valeurs plus positives par rapport à dépôt de zinc pur, Cela pourrait être lié à l'influence des nanoparticules sur le processus de nucléation où le processus de codé-position est une compétition entre les ions Zn⁺² et les particules d'oxyde pour les sites actifs de la surface, l'adsorption ou l'incorporation de ces particules à l'état actif dans les sites de croissance d'un cristal vont inhiber sa croissance et favoriser la nucléation en conséquence une structure à grain plus fin sera obtenue.

L'effet des nanoparticules de cérium incorporées dans la matrice de zinc. Une explication a été donnée par Vlasa et al [29] dans lequel elle a mentionné que les nanoparticules de TiO₂ incorporés changent la structure du dépôt de métal, qui devient plus fine, parce que

les nanoparticules fournissent plus de sites de nucléation et retardent la croissance des cristaux, TiO₂ les particules remplissent également les lacunes et les défauts entre les flocons de Zn améliorant la résistance de la corrosion et la dureté.

Dépôt	E _{corr} (v)	I _{corr} (μA/cm ²)
Zn pur	-1.051	8.380
Zn+TiO₂	-1.047	7.003
Zn+MgO	-0.995	8.193
Zn+AL₂O₃	-1.060	7.327

Tableau(III.7): Paramètres de corrosion relevés à partir des courbes de polarisation pour les différents dépôts.

La tendance non linéaire de i_{corr} pourrait être due au fait que la résistance à la corrosion des revêtements de Zn-TiO₂ résultants est finalement déterminée par deux effets contraires:

D'un côté, les particules d'oxyde inerte incorporées diminuent la taille des grains en augmentant la compacité du dépôt (effet bénéfique) et, d'autre part, ils perturbent la processus d'électro-cristallisation, en générant des dislocations et des défauts dans le métal matrice qui agissent comme des hétérogénéités chimiques et favorisent le processus de corrosion [30-28].

III.8.1. 3. Diagrammes d'impédance électrochimiques :

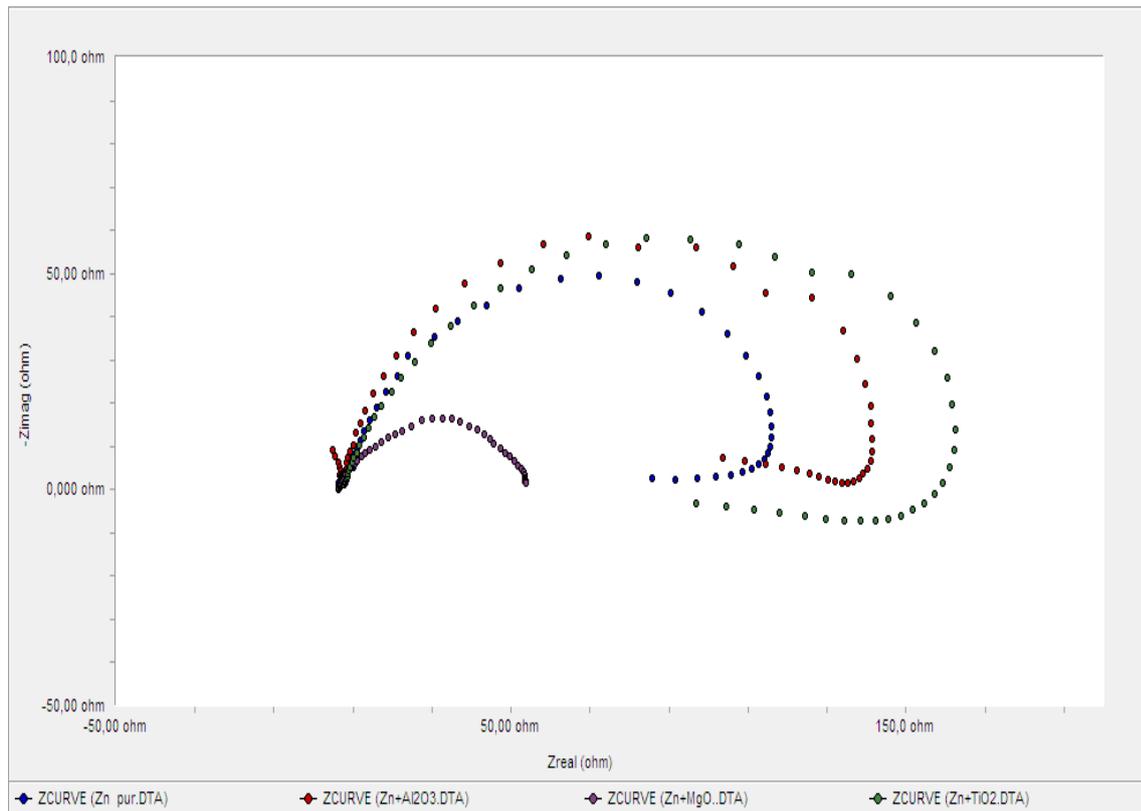


Figure.III.14: Courbes d'impédances dans 3,5% de Na Cl des dépôts.

A partir des courbes d'impédances, On peut tirer les résultats donnés dans le Tableau III.8ci-dessous :

Dépôt	R_t (homs)	R_s (homs)
Zn pur	121.1	6.800
Zn+TiO₂	160	8.700
Zn+MgO	48	6.298
Zn+AL₂O₃	138.1	6.860

R_t : Résistance de transfert de charge ; **R_s**: Résistance de l'électrolyte

Tableau(III.8): Paramètres de corrosion estimés à partir des mesures potentiodynamiques pour les dépôts de Zinc obtenus par électrodéposition.

La Figure.III.14 présente les diagrammes de Nyquist de l'interface dépôt/solution, obtenus au potentiel d'abandon avec une amplitude de 3 V dans une solution de 3,5% de NaCl

On remarque que :

-Les diagrammes d'impédance obtenus pour les différents dépôts sont des demi-cercles plus ou moins parfaits, et cela est attribué généralement à une surface plus ou moins homogène ceci peut montrer un dépôt plane et homogène ce qui peut être expliqué par une distribution homogène des particules dans le dépôt.

-Ce graphe est constitué d'une boucle capacitive sous forme de demi-cercle dans la région de haute fréquence (HF) .Ce type de diagramme indique généralement que un seul phénomène se produit durant le processus de corrosion. qui traduit la présence du phénomène de transfert de charge et sa localisation dans les hautes fréquences indique que c'est un processus rapide.

-On observe de plus que le diamètre de la boucle capacitive qui représente, rappelons-le, la résistance de transfert de charge (R_t), est plus important dans le cas des dépôts préparés en présence des nano particules contrairement au dépôt avec MgO. Cette dernière observation montre bien que l'ajout des additifs dans les bains de déposition a permis d'améliorer la résistance des dépôts de Zn à la corrosion, autrement dit, les électrons sont difficilement transférés de la surface des dépôts vers le milieu corrosif[31] .

Par analyse de ces résultats, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- La faible valeur de la résistance de transfert de charge (R_t),obtenue pour le nano composite MgO.
- A partir des résultats présentés dans le tableau (III.8), nous remarquons que la résistance de transfert (R_t)et la résistance de l'électrolyte (R_s) augmente avec l'ajout des nano particules (TiO_2 , Al_2O_3), contrairement au dépôt composite Zn-MgO.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est la réalisation et la caractérisation des revêtements composites Zn-TiO₂, Zn-MgO, Zn-AL₂O₃ et Zn pur par la technique électrodéposition dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion de ces derniers qui ont trouvé une large étude dans ce domaine de recherche

La réalisation des dépôts composites Zn-TiO₂, Zn-MgO, Zn-AL₂O₃, Zn pur sur un substrat en cuivre, ont été obtenus en utilisant un bain de zincage acide sous les conditions suivantes: une densité de courant de l'ordre de 0.022A /cm², une durée de 40 min, un pH acide égale à 4 et à une température d'environ de 40 °C. Trois techniques de caractérisation ont été utilisées pour les tests de corrosion la perte de masse pour un temps d'immersion égale à 15 jours dans une solution de 3,5 % NaCl, les courbes de polarisation, et la spectroscopie d'impédance.

A partir l'expérience de la perte de masse on remarque :

- l'ajout de les nano particules améliore la résistance de la corrosion des dépôts de Zn.
- Le taux de corrosion diminue significativement après l'ajout des nano particules soit la moitié par rapport au Zn pur.
- Le meilleur résultat est obtenu pour le revêtement nano composite Zn-TiO₂.

L'étude par la méthode potentiodynamique à partir des courbes de polarisation a montré que :

- les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent, avec l'ajout des nano particules dans le bain électrolyte (TiO₂, AL₂O₃) au contraire des dépôts avec MgO. Ces résultats indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion considérable dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Zn pur.

D'après les courbes d'impédance on constate que :

- L'ajout des nanoparticules TiO₂, AL₂O₃ dans le bain de zinc augmente d'avantage la résistance de transfert de charge (R_t) et la résistance de l'électrolyte (R_s), au contraire avec l'ajout le nano-composite MgO dans le bain, On remarque une diminution de la résistance de transfert de charge (R_t) et la résistance de l'électrolyte (R_s), ce qui induit une augmentation de la porosité des couches et qui peut être expliqués par la formation des défauts et des

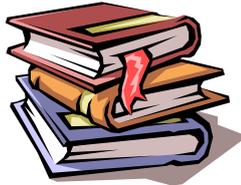
dislocations ou des hétérogénéité chimiques dans la matrice métallique, à une incorporation non uniforme des particules due à la formation des agglomérats.

- Il reste à conclusion que :

➤ En comparant entre les différents oxydes utilisés dans ce travail on peut constater un Privilège minime pour TiO_2 et ceci peut être attribué au fait que la taille de ces particules sont semblable soit [53.013-36.159] tableau III.5

➤ l'effet des nanoparticules d'oxydes restent minime et cela peut être dû au faible concentration de ces oxydes introduits dans le bain qui reste insuffisante pour donner de meilleurs résultats.

➤ une Légère amélioration de la résistance à la corrosion des revêtements de zinc avec l'ajout des nanoparticules de TiO_2 , MgO , Al_2O_3 . Le meilleur revêtement étant observé dans le cas des dépôts composites Zn-TiO_2 .



Références

- [1] Z. ORTIZ et all, Corrosion Science 51 (2009) 2703–2715
- [2] .Dr. Hakim BENSABRA, cour de corrosion et protection des métaux, pour les étudiant de première année Master, option Génie des matériaux université de jijel , 2016. .
- [3] MARMI Hayat, Elaboration et caractérisation des dépôts composites Ni-Co par Vie Electrolytique, MEMOIRE de Magister , univ Biskra 2008.
- [4] BERNARD NORMAND, ROLAND OLTRA, NADINE PEPERE, Mesure de la corrosion de la conceptualisation à la méthodologie, presses polytechniques et universitaires romondes, Metis Lyon Tech, 2016.
- [5] W. Harzallah, « Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites électrodéposés en Présence d’Inhibiteurs Organiques », Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2006.
- [6] H.Ben Temam, « Synthèse par voie électrochimique de revêtements composites constitués d’une matrice nickel et d’une dispersion de particules solides », Thèse de doctorat, Université de Biskra ,2007.
- [7] J.Sarrazin et M .Verdaguer, L’oxydoréduction, Concepts et expériences, Edition Ellipses, 1997.
- [8] H. Bentrach , « comportement à la corrosion Electrochimique de l’acier N80 utilisé dans les tubings de forage de pétrole », Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2007.
- [9] E.Nouicer , « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l’alliage deTitane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface », Thèse de Doctorat ,Université Constantine,2009.
- [10] A .Hamada , « Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans un milieu agressif », Mémoire de Magister, Université Batna, 2009.
- [11] G.A. Dibari , Electrodeposition of nickel, Fifth Edition Edited by Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, 2010.
- [12] D.Landolt, Traité des matériaux, Vol.12, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.1997.

- [13] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [14] E. W. Skerray, L. L. Shreir, Corrosion, Newnes Butterworth , London, 1976.
- [15] A.Galerie, Traitements de surface en phase vapeur. Traité Mécanique et ingénierie des matériaux, Hermès Science Publication, 400p. (2002).
- [16]. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot , Métallurgie générale,2ème Edition, Masson, Paris, 1991
- [17] P.Jean CUNAT,Aciers inoxydables .Propriétés.Resistance à la corrosion ,Techniques de l'Ingénieur, M 4541.
- [18] J.P. Baïlon, J.M Dorlot, Des matériaux, Presses internationales Polytechnique, 2000.
- [19] J.C .Mahieu,B.Oury,A .Boulet,Caractéristique de l'émission d'aérosols des bains de nickelage,INRS,621-794 ,1990.
- [20]] P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, Electrochemical and AFM study of Zn electrodeposition in the presence of benzylideneacetone in a chloride based acidic bath. Journal of Applied Electrochemistry, 2005. 35.
- [21]P. Benaben, F.Durut, nickelage électrolytique Caractéristiques, Techniques de l'Ingénieur, M 1 610 - 1.
- [22] Techniques de l'Ingénieur, M 1 426 -1,2008.
- [23] B. Nguyen, Electrodeposition par courant pulses, Techniques de l'ingénieur M1627
- [24] M.Viswanathan, C.J. Raub, Surf. Tech. 4 (1976) 339
- [25] <http://dictionnaire.sensagent.leparisien.fr/Oxyde%20de%20magn%C3%A9sium/fr-fr/>
- [26] HAMADA ABLA, Resistance a la corrosion des revêtement composites nickel-alumine dans un milieu agressif, Mémoire magister, Univ-H. Lakhdar-Batna . 22 Janvier 2009.
- [27] TOUHAMI Lanez la corrosion et protection contre la corrosion université d'ouargla 2001/2002
- [28] P.I. Nemes, M.Lekka , L.Fedrizzi, L.M. Muresan, Influence of the electrodeposition current regime on the corrosion resistance of Zn–CeO₂ nanocomposite coatings, Elsevier, 252 (2014) 102–107

[29] Adriana Vlasa, Simona Varvara, Aurel Pop, Caius Bulea, Liana Maria Muresan, Electrodeposited Zn–TiO₂ nano composite coatings and their corrosion behavior; Springer Science + Business Media B.V. 2010.

[30] Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000

[31] S. MARMI, « Comportement a la corrosion des revêtements a base de nickel et de chrome, sur des substrats de cuivre », *Mémoire de Doctorat, Université de Biskra, 2017.*

[32] A. SALEM, « Effet des nano particules TiO₂, Al₂O₃ et MgO sur la taille des grains du Zinc électro déposés » Mémoire de Master université de Biskra 2017/2018.

Résumé :

Elaboration des composites de Zn avec les nanoparticules Al₂O₃, TiO₂ et MgO par électrodéposition : étude anticorrosive

L'objectif de notre travail est la réalisation et la caractérisation des revêtements composites Zn- TiO₂, Zn-MgO et Zn-Al₂O₃ et de déterminer l'effet de l'ajout de nanoparticules (TiO₂, MgO, Al₂O₃) sur la résistance à la corrosion du revêtement de zinc. Trois techniques de caractérisation ont été utilisées : la méthode potentiodynamique ,diagrammes d'impédance et les mesures de perte de masse dans une solution de NaCl 3,5%.

Les résultats obtenus montrent qu'il y a une amélioration assez claire de la résistance à la corrosion pour les dépôts composites par rapport au dépôt du Zinc pur et En comparaison avec les différents oxydes, on remarque une légère amélioration de la résistance à la corrosion de ces dépôts composites.

Mots clé : corrosion, Zinc, oxyde de titane, oxyde de magnésium, oxyde d'aluminium
Potentiodynamique – électro déposé.

ملخص:

تحضير تغليفات الزنك Zn مع الاكاسيد Al₂O₃ ، TiO₂ و MgO بواسطة الطلاء الكهربائي: دراسة مضادة للتآكل

الهدف من عملنا هو تحقيق وتوصيف الطلاء المركب Zn-TiO₂ ، Zn-MgO و Zn-Al₂O₃ وتحديد تأثير إضافة الجسيمات النانوية (TiO₂ ، MgO ، Al₂O₃) على مقاومة تآكل طلاء الزنك. تم استخدام ثلاثة أساليب للتوصيف: طريقة الاستقطاب الديناميكي ، ومخططات المعاوقة وقياسات فقدان الكتلة في محلول كلوريد الصوديوم 3.5 % . تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن هناك تحسناً واضحاً إلى حد ما في مقاومة التآكل للتغليفات المركبة مقارنة بترسب الزنك النقي ، بالمقارنة مع الأكاسيد المختلفة ، تحسن طفيف في مقاومة التآكل هذه التغليفات المركبة.
الكلمات المفتاحية : التآكل - الزنك ، أكسيد التيتانيوم , أكسيد المغنيسيوم , أكسيد الألومنيوم, كهروكيميائية