

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

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

Option : Génie Chimique

Titre :

*Etude de l'effet des bases de schiff comme inhibiteur de corrosion
sur le dépôt électrodéposé du nickel (II)*

Présenté par :

Laib Mohamed Amine

Devant le jury composé de :

Président : Dr. Nedjar Zohir

Encadreur : M^{me}. Almi Sana

Examineur : M^{me}. Deighech Kalthoum

Promotion Juin 2017

DEDICACES

Je dédie modestement ce travail à :

❖ *Ma mère et mon père qui me sont très chers*

❖ *Mes frères : Walid, Sami*

❖ *Toute ma famille*

❖ *Mes amies.*

Remerciement

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

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

Je tiens aussi à remercier M^{me}. Bourmale et Aidaoui Khansa et Mr. Djellab Mounir Pour me aider dans ce travail.

Nous également remercions les membres du jury pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant l'évaluation de notre travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences et de la technologie

Je remercie en fin ma famille pour son soutien sans faille durant ces années, je remercie également à tous mes amis et collègues.

Sommaire

Remerciement

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Corrosion et moyens de protection

I.1. Introduction 3

I.2. Définition 3

I.3. Mécanismes de corrosion 3

I.4. Différents types de corrosion 4

I.4.1. Corrosion chimique 4

I.4.2. Corrosion électrochimique 4

I.4.3. Corrosion Bactérienne (biocorrosion) 4

I.5. Principales formes de corrosion 4

I.5.1. Corrosion généralisée ou uniforme 4

I.5.2. Corrosion localisée 5

I.5.2.1. Corrosion par piqure 5

I.5.2.2. Corrosion intergranulaire 6

I.5.2.3. Corrosion par caverneuse 6

I.5.2.4. Corrosion galvanique 7

I.5.2.5. Corrosion sous contrainte 7

I.5.2.6. Corrosion et dissolution sélective 8

I.5.2.7. Corrosion par frottement 8

I.6. Les facteurs de la corrosion 8

I.6.1. Le milieu 9

I.6.1.1. La concentration du réactif 9

I.6.1.2. Le pH du milieu 9

I.6.1.3. La température 9

I.6.2. Le matériau 9

I.7. Les moyens de protection	9
I.7.1. La protection électrochimique	10
I.7.1.1. La protection cathodique	10
I.7.1.2. La protection anodique	10
I.7.2. La protection par revêtements	10
I.7.2.1. Protection par revêtements inorganiques non métalliques	10
I.7.2.2. Protection par revêtements organiques	11
I.7.2.3. Protection par revêtements métalliques	11
I.7.2.3.1. Revêtements cathodiques (ou nobles)	11
I.7.2.3.2. Revêtements anodiques (ou sacrifiés)	12
I.7.2.3.3. Techniques de revêtement métallique	12
I.7.3. La Protection par inhibiteurs de corrosion	13
I.7.3.1. Définition	13
I.7.3.2. Les classes d'inhibiteurs	13
I.7.3.2.1. La nature des molécules de l'inhibiteur	13
I.7.3.2.2. Les mécanismes d'action électrochimique	14
I.7.3.2.3. Les mécanismes d'interface et principes d'action	15
I.8. Méthodes d'étude de la corrosion	16
I.8.1. Méthode de la masse perdue	16
I.8.2. Méthode potentiodynamique	16

Chapitre II : Généralités sur l'électrodéposition

II.1. Introduction	18
II.2. Définition électrodéposition	18
II.3. Cinétique d'électrodéposition	18
II.4. Potentiel de Nernst	19
II.5. Loi de Faraday	20
II.6. Electrolyse	21
II.7. Les facteurs d'un dépôt électrolytique	21
II.7.1. La température	21
II.7.2. L'agitation de l'électrolyse	21
II.7.3. Le pH du bain	22
II.7.4. La densité de courant	22
II.7.5. La concentration de l'électrolyte	22

II.7.6. La conductibilité de l'électrolyte	23
II.7.7. La nature de l'électrolyte	23
II.7.8. Le métal de base.....	23
II.8. Traitement de surface	23
II.8.1. Définition	23
II.8.2. Polissage.....	24
II.8.2.a. Polissage mécanique.....	24
II.8.2.b. Polissage électrolytique et chimique	24
II.8.3. Dégazage	25
II.8.4. Lavage, rinçage, séchage.....	25
II.8.5. Nettoyage des surfaces	26
II.8.5.1. Dégraissage.....	26
II.8.5.2. Décapage	27
II.9. Réactions aux électrodes	28
II.9.1. Rappels élémentaires d'électrochimies	28
II.9.2. Réactions cathodiques	29
II.9.3. Réactions anodiques.....	29
II.10. Electrodéposition de nickel pur.....	29
II.10.1. Caractéristiques physico-chimiques du nickel	29
II.10.2. Propriétés physique	30
II.10.3. Propriétés chimiques et électrochimiques	31
II.11. Différents types d'électrolytes de nickel	33
II.11.1. Electrolyte au sulfate de nickel	34
II.11.2. Electrolytes à fortes teneurs en chlorure	35
II.11.3. Electrolytes au sulfamate de nickel.....	35
II.11.4. Nickelage au tonneau	36
II.11.5. Nickelage dur	37
II.11.6. Nickelage noir	37
II.12. Mécanisme de formation des dépôts métalliques	37
II.12.1. Le transport de masse.....	38
II.12.1.1. Migration ionique	38
II.12.1.2. Convection.....	38
II.12.1.3. Diffusion.....	38

II.12.2. Transfert de charges et intégration au réseau cristallin	38
II.12.2.1. Anciennes théories.....	38
II.13. Avantages de l'électrodéposition	39

Chapitre III : Méthodes expérimentales, Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	40
III.2. Les produits chimiques.....	40
III.3. Matériels utilisés	41
III.4. Matériaux	41
III.4.1. Substrat utilisé.....	41
III.4.2. Plaques de Nickel.....	41
III.5. Méthode d'élaboration et les conditions expérimentales.....	42
III.5.1. Préparation des échantillons	42
III.5.2. Bain d'électrodéposition	43
III.5.3. Electrodeposition de nickel.....	43
III.6. Les techniques de caractérisation.....	44
III.6.1. Tests d'adhérence	44
III.6.2. Microscopie optique (MO)	44
III.6.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	45
III.6.4. Etude de la corrosion	46
III.6.4.1. Méthode de la masse perdue	46
III.6.4.2. Méthode de polarisation potentiodynamique	46
III.7. Résultats et discussion	47
III.7.1. Adhérence	47
III.7.2. Caractérisation des dépôts	47
III.7.2.1. Microscope optique.....	47
III.7.2.2. Analyses par diffraction des rayons X.....	48
III.7.3. Etude de la corrosion des dépôts nickel purs	48
III.7.3.1. Méthode de la masse perdue	48
III.7.3.2. Méthode de polarisation potentiodynamique.....	51
Conclusion générale.....	55
Références bibliographiques.....	56

Liste des figures

Chapitre I : Corrosion et moyens de protection

Figure I.1 : Corrosion Généralisée	5
Figure I.2 : Corrosion par piqûres	5
Figure I.3 : Corrosion Intergranulaire	6
Figure I.4 : Corrosion Caverneuse	6
Figure I.5 : Corrosion Galvanisée	7
Figure I.6 : Corrosion sous contrainte	7
Figure I.7 : Corrosion sélective	8
Figure I.8 : Corrosion par frottement	8
Figure I.9 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer)	12
Figure I.10 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer)	12
Figure I.11 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	11
Figure. I.12 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode	17

Chapitre II : Généralités sur l'électrodéposition

Figure II.1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse	19
Figure II.2 : Schéma des régimes surtension et sous-tension	20
Figure II.3 : Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène	32
Figure I.4 : Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 °C	33
Figure II.5 : Le procédé de dépôt électrolytique (nickel pur)	34
Figure II.6 : Interphase métal-solution	37

Chapitre III : Méthodes expérimentales, Résultats et discussion

Figure III.1 : Fil cuivre 2.5 mm	41
Figure III.2 : Plaque de nickel	41
Figure III.3 : Montage d'électrodéposition	44
Figure III.4 : Microscope optique type hund	44

Figure III.5 : Appareil diffraction des rayons X	45
Figure III.6 : Diffractogramme du nickel pur	45
Figure III.7 : Structure de deux bases de Schiff utilisées comme inhibiteur de corrosion	46
Figure III.8 : Dispositif expérimental du test de polarisation potentiodynamique	47
Figure III.9 : Morphologie de dépôt nickel pur	47
Figure III.10 : Diaffractogramme de rayon X d'un dépôt composite Ni pure	48
Figure III.11 : Courbe de vitesse de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteur N,N-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine.....	52
Figure III.12 : Courbe de vitesse de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteur salicylidène-m-anisidine	51
Figure III.13 : Courbe de polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur dans le milieu 0.1M HCl avec différents concentration d'inhibiteur N,N-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine.....	52
Figure III.14 : Courbe de polarisation de cuivre pur dans le milieu 0.1M HCl	52
Figure III.15 : Courbe de polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur dans le milieu 0.1M HCl avec différents concentration d'inhibiteur salicylidène-m-anisidine	53

Liste des tableaux

Chapitre II : Généralités sur l'électrodéposition

Tableau II.1 : Les différentes propriétés de nickel	31
Tableau II.2 : Composition des électrolytes au sulfate de nickel	34
Tableau II.3 : Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes à fortes teneurs en chlorure.....	35
Tableau II.4 : Composition des électrolytes au sulfamate de nickel	36

Chapitre III : Méthodes expérimentales, Résultats et discussion

Tableau III.1 : Propriétés des produits utilisés	40
Tableau III.2 : Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires	42
Tableau III.3 : Composition et condition opératoire du bain de nickelage pur	43
Tableau III.4 : Vitesse de corrosion des dépôts électrolytiques en présence d' inhibiteur N,N-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine	49
Tableau III.5 : Vitesse de corrosion des dépôts électrolytiques en présence d' inhibiteur salicylidène-m-anisidine	50
Tableau III.6 : Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur dans le milieu 0.1M HCl avec différents concentration d'inhibiteur N,N-bis(salicylidene)-1,6 hexanediamine	53
Tableau III.7 : Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur dans le milieu 0.1M HCl avec différents concentration d'inhibiteur salicylidène-m-anisidine	54

A decorative graphic of a scroll with a blue border and grey shadows, containing the text.

Introduction générale

Tous les métaux et alliages ont tendance à revenir à leur forme naturelle c'est-à-dire sous forme d'oxydes. Le phénomène de la corrosion reste toujours un problème d'actualité car les pertes enregistrées sont considérables en termes de matériel et d'argent. Ceci s'explique par l'utilisation à grande échelle des alliages et matériaux métalliques malgré l'intégration de nouveaux matériaux tels-que les composites. Aujourd'hui, certaines compagnies d'assurance refusent d'assurer des véhicules à taux d'intégration élevé en matériaux non métalliques car la réparation et l'entretien de ces derniers suscitent encore beaucoup de contrainte. Du point de vue économique, la corrosion pose un problème très important, le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations. [1]

Il existe diverses méthodes pour lutter contre la corrosion, parmi les quelles, les revêtements protecteurs et particulièrement ceux obtenus par électrodéposition. Cette dernière est considérée comme une technique performante et pluridisciplinaire, faisant appel principalement à l'électrochimie des solutions, la physicochimie des surfaces et la métallurgie.

La déposition électrochimique des métaux et des alliages sur des substrats métalliques joue un rôle très important dans différents domaines de la technologie moderne. Elle est utilisée très largement dans divers applications potentielles telles que : la microélectronique, les dispositifs électro-optiques, la prévention des corrosions chimiques, les biotechnologies, les cellules solaires, l'isolation thermique, la décoration, etc. Ces dernières années, l'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée. Les dépôts obtenus sont moins coûteux, plus faciles à mettre en oeuvre (température et pression ambiantes). [2]

Le dépôt de nickel chimique constitue actuellement le processus de métallisation le plus utilisé dans l'industrie pour multiples substrats. En effet, les revêtements à base de nickel chimique présentent des propriétés paramagnétiques, une très bonne résistance à la corrosion et une dureté très importante. L'épaisseur des dépôts formés, contrairement à celle des dépôts obtenus par voie électrolytique, est régulière et indépendante de la géométrie des pièces et de leur complexité. Ceci est dû au fait que les dépôts électrolytiques dépendent essentiellement de la répartition des lignes de courant. Les premiers dépôts de nickel chimique ont été réalisés par Wurtz en 1844. Au fil des années,

la connaissance des principes du nickelage chimique a nettement évolué. En 1916, Roux a déposé le premier brevet sur un procédé de dépôt métallique. Par la suite, Brenner et Riddell ont montré que le processus de dépôt de nickel chimique peut être amorcé en modifiant la surface des métaux non catalytiques par des dépôts de métaux catalytiques, comme le palladium ou le rhodium. [3]

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

Le premier chapitre est consacré à la corrosion et moyens de protection.

Le deuxième chapitre est constitué d'une partie théorique donnant une présentation générale sur le processus de l'électrodéposition.

Le troisième chapitre présente les différentes méthodes et matériaux utilisées dans ce travail et la discussion des résultats.



Chapitre I
Corrosion et moyens de protection

I.1. Introduction

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

I.2. Définition

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu l'environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue. L'étude de la corrosion et la protection des matériaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées. Parfois, selon l'utilisation, la corrosion est un phénomène souhaité. Elle réduit à leur état naturel un grand nombre de métaux et alliages abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font appel aussi à la corrosion. [4]

I. 3. Mécanismes de corrosion

Les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique. Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante [5] :

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



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



I.4. Différents types de corrosion [6]

I.4.1. Corrosion chimique

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

I.4.2. Corrosion électrochimique

C'est la corrosion où les zones qui constituent les anodes sont attaquées. Lorsqu'il existe un courant électrique circule entre anodes et cathodes. Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit donc le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique. Les métaux ne sont en générale pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, il sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique.

I.4.3. Corrosion Bactérienne (biocorrosion)

Elle peut être définie comme le secteur de la corrosion dans lequel les processus sont accélérés par de micro-organismes sans modification du phénomène électrochimique de base. La plupart des cas de biocorrosion se produisent sous les biofilms et peuvent prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués.

I.5. Principales formes de corrosion

I.5.1. Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement). [7]



Figure I.1 : Corrosion Généralisée [8]

I.5.2. Corrosion localisée

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable. [8]

I.5.2.1. Corrosion par piqure

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion. [7]

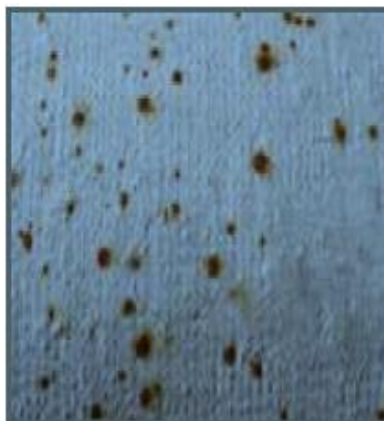


Figure I.2 : Corrosion par piqûres [8]

I.5.2.2. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques. [7]

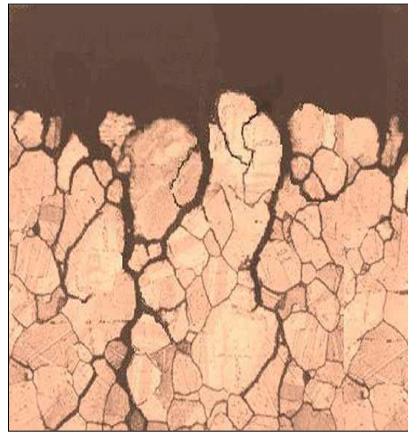


Figure I.3 : Corrosion Intergranulaire [8]

I.5.2.3. Corrosion par caverneuse

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnants dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient, etc. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires. [8]

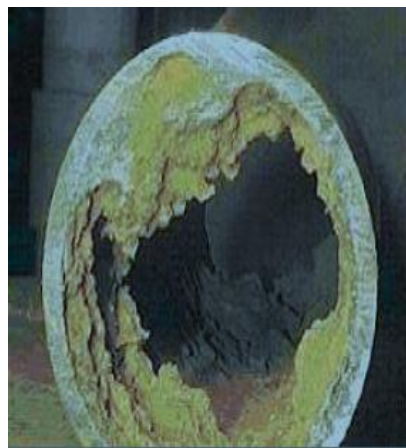


Figure I. 4 : Corrosion Caverneuse. [8]

I.5.2.4. Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Ainsi que nous l'avons mentionné, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou bien des conditions physicochimiques à l'interface. [9]



Figure I.5 : Corrosion Galvanisée. [8]

I.5.2.5. Corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. [9]

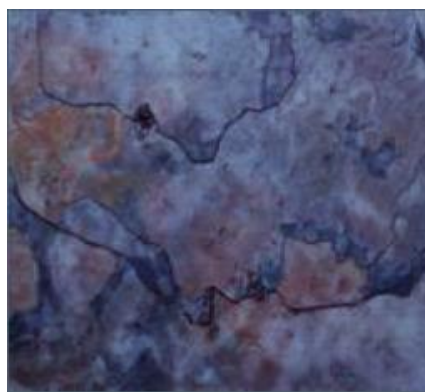


Figure I.6 : Corrosion sous contrainte

I.5.2.6. Corrosion et dissolution sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. [7]



Figure I.7 : Corrosion sélective. [10]

I.5.2.7. Corrosion par frottement

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces. [7]

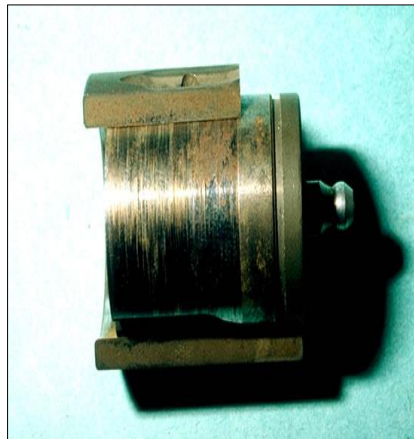


Figure I.8 : Corrosion par frottement. [10]

I.6. Les facteurs de la corrosion [11]

Le phénomène de corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs qui jouent un rôle déterminant dans leur évolution. Ces facteurs dépendent des caractéristiques du métal et du milieu environnant.

I.6.1. Le milieu

La nature de l'environnement et ses modifications sont souvent des facteurs directeurs dans la corrosion.

I.6.1.1. La concentration du réactif

On ne peut pas toujours prévoir que l'augmentation de la concentration d'un réactif favorise ou au contraire diminue la vitesse d'attaque d'un métal.

I.6.1.2. Le pH du milieu

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques sont dues au pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes tension-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver, ou stable vis à vis du réactif.

I.6.1.3. La température

L'effet de la température est un facteur très important. La vitesse de corrosion, pour une concentration en O₂ donnée, double approximativement pour chaque augmentation de 30°C de la température quand elle est contrôlée par la diffusion de l'oxygène. L'augmentation de la vitesse est plus du double quand elle est contrôlée par le dégagement d'hydrogène.

I.6.2. Le matériau

Le comportement d'un matériau vis à vis de la corrosion dépend le plus souvent, de son couplage à un autre matériau ayant dans le même milieu un potentiel différent ou de son hétérogénéité qui peut provenir de :

- Précipitation préférentielle (cas des alliages).
- Inclusion ou impuretés.
- Défaut de fabrication.
- Différences notables de température.
- Différences de concentration en éléments d'addition.

I.7. Les moyens de protection

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

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

I.7.1. La protection électrochimique

I.7.1.1. La protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier. Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique : le potentiel de protection et la densité de courant de protection. [6]

I.7.1.2. La protection anodique

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique. [12]

I.7.2. La protection par revêtements

Les revêtements utilisables pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion sont de plus en plus nombreux, notamment du fait du développement de nombreuses méthodes physiques et chimiques de dépôt. Les principaux types de revêtements sont les suivants [11] :

- Les revêtements inorganiques non métalliques
- Les revêtements organiques
- Les revêtements métalliques.

I.7.2.1. Protection par revêtements inorganiques non métalliques [4]

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

➤ **Les couches de conversion**

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi, elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation
- La phosphatation
- La sulfuration
- La chromatisation.

➤ **Les couches étrangères au substrat**

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a :

- Ceux plus nobles que le substrat.
- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires.

I.7.2.2. Protection par revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles :

- Revêtements en bitume
- Revêtements polymériques
- Peintures et vernis.

I.7.2.3. Protection par revêtements métalliques [13]

Ces revêtements sont constitués par une couche d'un métal résistant bien à la corrosion dans le milieu considéré. Suivant la position du métal de protection dans l'échelle des potentiels de dissolution, on distingue les revêtements cathodiques et les revêtements anodiques.

I.7.2.3.1. Revêtements cathodiques (ou nobles)

C'est le cas du chrome, du nickel ou du cuivre sur l'acier. L'inconvénient majeur de ce type de revêtement est que la plus faible détérioration du revêtement, en mettant à nu le

métal à protéger, conduit à une corrosion par piqûres. L'épaisseur des revêtements doit être relativement importante pour éviter toutes les porosités. Parmi les revêtements métalliques cathodiques les plus utilisés, citons le revêtement de nickel par voie chimique mis au point aux États-Unis dans les années quarante et connu sous le nom de kanigen (Catalytique nickel génération).

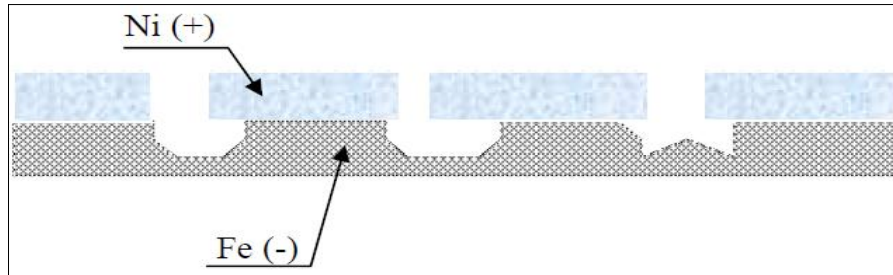


Figure I.9 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [14].

I.7.2.3.2. Revêtements anodiques (ou sacrifiés)

Dans ce cas, le métal à protéger est la cathode, et si une destruction locale du revêtement se produit, la corrosion concernera le revêtement, et non le métal qui restera ainsi protégé. Plus le milieu corrosif est conducteur, moins l'étanchéité du revêtement a besoin d'être parfaite. [13]

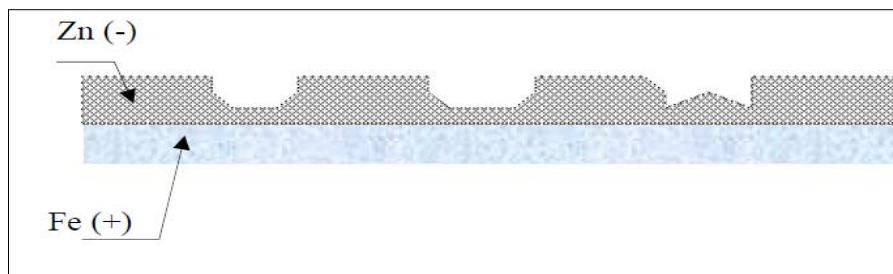


Figure I.10 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [14].

I.7.2.3.3. Techniques de revêtement métallique

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques. Voici les plus importantes [15] :

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

- La déposition par projection au pistolet.

I.7.3. La protection par inhibiteurs de corrosion

I.7.3.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique que l'on ajoute au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion. Le degré d'inhibition R , ou rendement d'inhibition (inhibition efficience), caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence d'un inhibiteur. Il dépend, entre autres, de la concentration de l'inhibiteur :

$$R = \frac{v_0 - v}{v_0} \quad \text{E : I.1}$$

Ici, v_0 et v désignent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.[15]

I.7.3.2. Les classes d'inhibiteurs [16]

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux)
- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes)
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

I.7.3.2.1. La nature des molécules de l'inhibiteur

A. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical aminé (-NH₂)
- Le radical mercapto (-SH)

- Le radical hydroxyle (-OH)
- Le radical carboxyle (-COOH).

B. Les inhibiteurs inorganiques

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivant ou en inhibiteurs passivant. Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. On peut remarquer que la quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur formule. [17]

I.7.3.2.2. Les mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (figure I.12). [16]

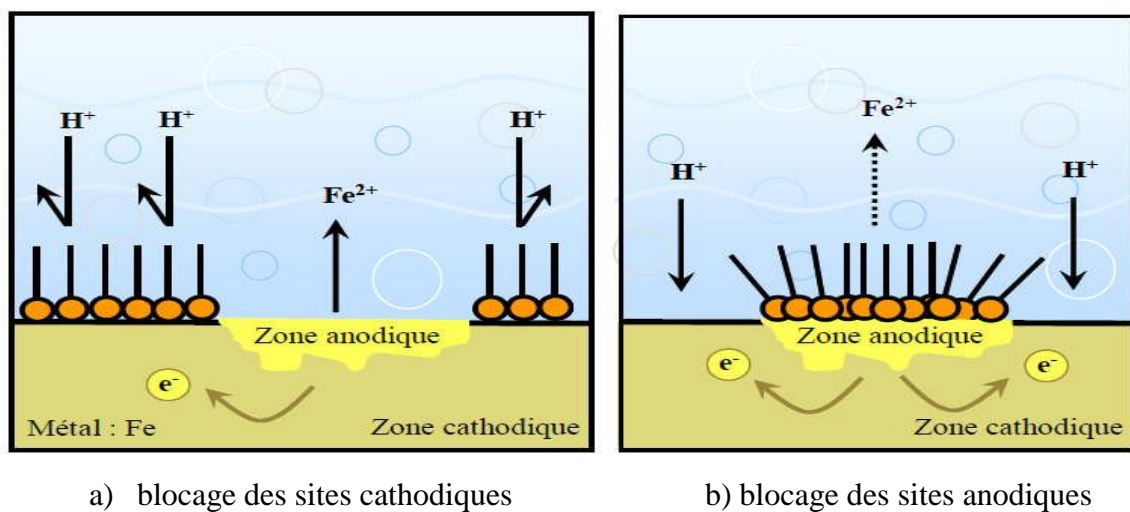


Figure I.11 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide. [11]

A. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. [18]

B. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. [18]

C. Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques où ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [14].

I.7.3.2.3. Les mécanismes d'interface et principes d'action**A. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. [16]

B. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi, ces molécules inhibitrices

d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. [19]

I.8. Méthodes d'étude de la corrosion

I.8.1. Méthode de la masse perdue

Cette méthode nous donne le pouvoir d'évaluer les performances des revêtements utilisés pour la protection des structures métalliques émergés en milieu agressif. La perte de masse des échantillons permet de calculer le taux de corrosion uniforme équivalente, en utilisant une formule analytique simple. [6]

La formule suivante exprime le taux de corrosion :

$$T = \frac{\Delta m}{S.t} \cdot 365 \qquad \mathbf{E : I.2}$$

T : Taux de corrosion d'un échantillon en (g/cm² .ans)

S : Surface soumise au test en (cm²)

t : Temps d'immersion en (jours)

Δm : différence de masse en (g) : Δm= m_i- m_f

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

I.8.2. Méthode potentiodynamique

Le suivi du potentiel libre dans le temps renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons et sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédances électrochimiques. La valeur du potentiel à l'équilibre est le potentiel de corrosion.

La grandeur issue de cette mesure ne renseigne cependant pas sur la cinétique et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion. Pour ce faire, des tracés potentiodynamiques (ou tracé de courbes de polarisation) sont réalisés. Cette technique consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une rampe de potentiel permettant de le déplacer lentement, de manière linéaire, de son état d'équilibre.

Ces mesures présentent un double avantage. D'une part, lorsque la réaction est gouvernée par un processus de transfert de charges, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation R_p , grandeur inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et donc à la vitesse de corrosion. Cette grandeur est obtenue en mesurant la pente de la courbe $I=f(E)$ autour du potentiel de corrosion. D'autre part, ces courbes permettent de définir certains des mécanismes de corrosion susceptibles de prévaloir (cinétique de transfert, intervention de la diffusion des espèces en solution, phénomènes de passivation, etc.). [9]

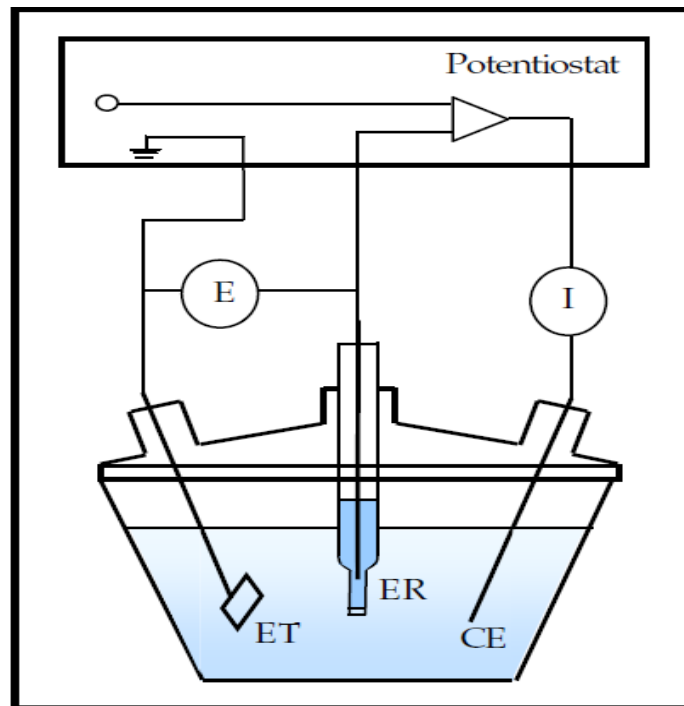


Figure. I.12 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ;
ER : électrode de référence et CE : contre électrode. [6]



Chapitre II
Généralités sur l'électrodéposition

II.1. Introduction

Le dépôt chimique de nickel sur un substrat conducteur ou isolant est une technique très utilisée dans diverses activités industrielles. Les différents procédés de dépôt sont relativement complexes et dépendent de plusieurs facteurs tels que le pH, la température, la composition des bains de nickelage et la nature du substrat. [3]

Dans ce chapitre une revue bibliographique sur l'électrodéposition. Dans une première partie définition et cinétique d'électrodéposition, les différentes lois et relations de cette technique.

Deuxième partie de ce chapitre on parlera plus spécifiquement sur les facteurs d'un dépôt électrolytique et les étapes de préparation de surface avant le dépôt.

Enfin on présente les caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques avec les différents types d'électrolytes de nickel, mécanisme de formation des dépôts métalliques.

II.2. définition électrodéposition

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple : la pièce à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse pour jouer le rôle d'une cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques. 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 et cela, aussi bien en ce qui concerne sa structure que ses propriétés. Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont la dureté et la résistance à la corrosion. [20]

II.3. cinétique d'électrodéposition

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

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre. [21]

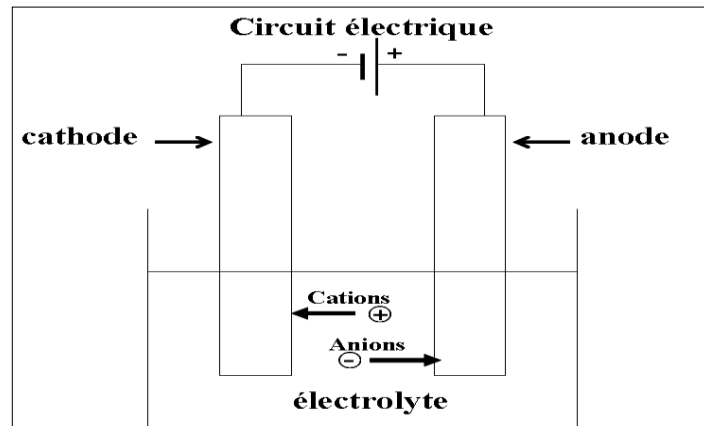


Figure II.1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse. [21]

II.4. Potentiel de Nernst [22]

Tout système électrochimique est composé d'une ou plusieurs interfaces séparant deux phases, l'électrode, un conducteur électronique, et l'électrolyte, un conducteur ionique. Pour un couple oxydant/réducteur (symbolisé par Ox/Red), la réaction d'échange électronique dite d'oxydoréduction présentée par l'équilibre :



Où :

Ox : la forme oxydée ayant le nombre d'oxydation le plus faible, elle capte les électrons au cours de la réaction de réduction.

Red : la forme réduite ayant le nombre d'oxydation le moins faible, elle perd les électrons au cours de la réaction d'oxydation.

Le potentiel E de la solution est défini et calculable par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right] \quad \mathbf{E : II.1}$$

Avec :

E° : potentiel normal (thermodynamique) caractéristique du système

F : constante de Faraday

n : nombre d'électrons échangés

R : constante des gaz parfaits

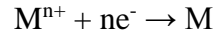
T : température absolue

a_{Ox} et a_{Red} activités des espèces Ox et Red en solution.

Soit à 25°C,

$$E = E^{\circ} + \frac{0.058}{n} \text{Ln} \left[\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right] \quad \text{E : II.2}$$

Dans le cas d'un dépôt métallique qui correspond à la réduction des ions M^{n+} selon :



$$E = E^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0.058}{n} \text{Ln}[M^{n+}] \quad \text{E : II.3}$$

La relation (II.2), détermine deux domaines de potentiel (Figure I.2) en supposant qu'il n'ya, ni formation d'alliage, ni inter diffusion :

- Lorsque le potentiel appliqué à un système est inférieur à son potentiel E, il est dit cathodique et on parle de dépôt en surtension ou Over Potentiel Déposition (OPD).
- Lorsque le potentiel appliqué à un système est supérieur à son potentiel E, il est dit anodique et on parle de dépôt en sous-tension ou Under Potentiel Déposition (UPD).

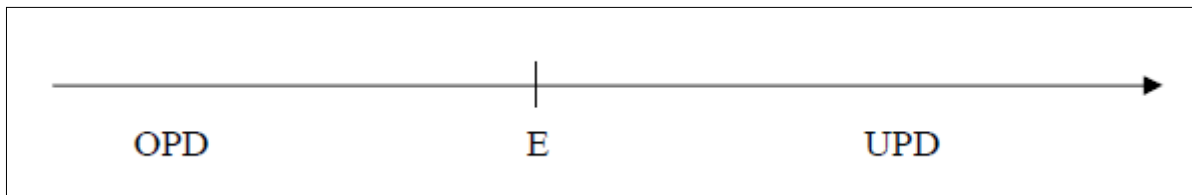


Figure II.2 : Schéma des régimes surtension et sous-tension

II.5. Loi de faraday

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

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad \text{E : II.4}$$

Avec $m = \rho \cdot s \cdot e$

ρ : (g/cm³) masse volumique

s : (cm²) surface du substrat,

e : (cm) épaisseur du revêtement,

F : constante de Faraday (96500 C/mole)

N : valence du métal.

I (A) : courant d'électrolyse.

t (s) : temps d'électrolyse.

M : masse molaire

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

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{s} \cdot t \quad \text{E : II.5}$$

M , n , ρ sont des paramètres qui dépendent du matériau. [23]

II.6. Electrolyse

L'électrolyse est la transformation chimique d'une substance par le passage d'un courant électrique. Au cours d'une électrolyse, il se produit une migration des espèces ioniques vers les électrodes en direction d'électrolyte et par la suite une réaction électrochimique se produit. L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée. [2]

II.7. Les facteurs d'un dépôt électrolytique [24]

II.7.1. La 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.

II.7.2. L'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.

II.7.3. Le 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.

II.7.4. La densité de courant

Lors de l'électrodéposition, la densité de courant influe sur la structure des dépôts. Aux basses valeurs, les variations de concentration près de l'électrode n'ont aucune incidence sur le processus d'électrodéposition, la croissance de germes cristallins à lieu plus facilement. Et les dépôts sont obtenus sous formes de gros cristaux. Aux grandes valeurs, les variations près de la cathode deviennent tellement sensibles que la concentration des ions métalliques s'annule à la surface de l'électrode créant de nouveau centre de cristallisation. [25]

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

$$J = \frac{I}{S} \quad \text{E : II.6}$$

Avec :

J : densité de courant (A/dm²).

I : intensité de courant (A).

S : surface active de l'anode en décimètre carré (dm²), c'est la surface commune de contact entre l'anode et la pièce à revêtir (la cathode). [26]

II.7.5. La concentration de l'électrolyte [27]

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

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros

grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent.

II.7.6. La conductibilité de l'électrolyte

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

II.7.7. La 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. [24]

II.7.8. Le métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie. [27]

II.8. Traitement de surface [6]

II.8.1. Définition

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

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

- Protection contre la corrosion
- Décoration (coloration, dépôt brillant, etc.)

- Techniques (phosphatation)
- Mécaniques (chromage dur, nickelage chimique)

II.8.2. Polissage

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

- diminuer la rugosité.
- diminuer la topologie de surface en éliminant les défauts superficiels mis en évidence par

L'opération de décapage tel :

- les microfissures
- les porosités
- les inclusions.

II.8.2.a. Polissage mécanique

Le polissage mécanique produit une surface moulée amorphe sous l'influence d'une pression et de températures locales élevées. Chaque substrat est traité à la bande abrasive bien spécifique, puis poli à l'aide d'une pâte à l'émeri appliquée sur des disques de tissu. Qui permet de retirer les traces légères et d'obtenir une finition de polissage de qualité élevée. Ces activités sont effectuées moins couramment car les techniques de production modernes permettent de produire des composants usinés de meilleure qualité que par le passé, ou d'utiliser des matériaux de substitution, tels que les matières plastiques. Qui peuvent être moulées avec précision. Pour la manipulation de grandes quantités de pièces de fabrication, le travail à la bande abrasive et le polissage sont habituellement automatisés.

II.8.2.b. Polissage électrolytique et chimique

Outre les procédés mécaniques des traitements électrolytiques et chimiques sont utilisés pour obtenir des surfaces lisses et brillantes. Bien que leur fonction dans le secteur soit similaire, le principe de mise en oeuvre du polissage est très différent. Alors que le polissage mécanique produit une surface amorphe moulée sous l'influence d'une pression et de températures locales élevées, le polissage chimique et le polissage électrolytique sont des traitements de dissolution sélective dans lesquels les points élevés de surface rugueuse

sont dissous plus vite que les dépressions. Les avantages essentiels de ces procédés sont les suivants :

- leur conduite étant similaire à celle des procédés par anodisation et par dépôt électrolytique. ils peuvent être utilisés ensemble sur une même chaîne de production. réduisant considérablement la taille de l'installation et simplifiant les contrôles. tout en remplaçant souvent le processus complet de polissage mécanique.
- ils sont adaptés au traitement en vrac et les coûts de la main d'oeuvre sont sensiblement inférieurs, en particulier pour les composants qui ne sont pas adaptés aux machines de polissage automatique.
- la surface est nettoyée et offre, par la suite une meilleure adhérence au dépôt, ainsi qu'une résistance élevée à la corrosion.
- leur pouvoir de réflexion et leur couleur sont souvent d'une qualité supérieure et ils n'ont pas tendance à ternir.

II.8.3. Dégazage

Les métaux peuvent retenir des gaz aussi bien par adsorption superficielle que par dissolution dans leur masse. Ces gaz sont susceptibles de se dégager lors d'un traitement sous vide ou à tout autre moment entraînant le décollement d'un revêtement. Par ailleurs, l'hydrogène détériore les propriétés mécaniques des aciers. Les dégazages se font par étuvage, la température et la durée dépendant du matériau. [28]

II.8.4. Lavage, rinçage, séchage

Les opérations de lavage et de rinçage permettent d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elles sont particulièrement nécessaires dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, ces derniers comportant généralement plusieurs états consécutifs d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le lavage et le rinçage devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain, les quantités de produits ou molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et ainsi à la qualité du traitement. [29]

II.8.5. Nettoyage des surfaces

Le nettoyage est une étape d'une gamme de transformations conférant à la surface traitée un état nécessaire et suffisant pour garantir la qualité du stade suivant et par là même du produit fini. [6]

II.8.5.1. Dégraissage [29]

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

D'autres applications plus marginales telles que le nettoyage avant réparation ou assemblage de pièces électroniques ou électrotechniques peuvent également nécessiter cette étape.

A. Dégraissage électrolytique

Un des systèmes les plus utilisés est le dégraissage électrolytique consistant à soumettre les pièces, agissant comme cathodes, à l'action d'une solution alcaline. Les graisses saponifiables sont attaquées et saponifiées sous l'action de la solution alcaline, et l'hydrogène résultant de l'électrolyse sur la cathode favorise la libération des graisses de la pièce. Avec ce système, les oxydes métalliques se dégagent aussi du fait de leur réduction à travers l'hydrogène.

B. Dégraissage chimique

Dans ce cas, on procède à l'immersion de la surface à traiter dans une solution chimique, durant un temps préétabli, en employant des solvants, des détergents ou bien par électrolyse. Dans le dégraissage aux solvants, ceux-ci sont utilisés autant dans la phase vapeur qu'à froid. Ils éliminent les graisses, les peintures et les vernis.

Dans la phase vapeur, on utilise normalement des solvants chlorés que l'on fait évaporer dans le bain pour produire les vapeurs dissolvantes.

À la suite, voici les solvants les plus utilisés à l'heure actuelle pour effectuer le dégraissage :

- trichloroéthane, trichloroéthylène et perchloroéthylène,
- chlorure de méthylène,
- trichlorofluoréthane,
- chloroforme, en tant que bases.

Dans le cas du dégraissage avec des solvants à froid, on fait servir les mêmes composés mais en les appliquant par immersion. Dans le dégraissage chimique aux détergents (commerciaux), on arrive à éliminer toute graisse de quelque nature qu'elle soit grâce à la présence d'éléments tensioactifs qui diminuent la tension superficielle du bain et qui sont ajoutés à une solution alcaline.

C. Dégraissage mécanique [30]

Le dégraissage par voie mécanique qui utilise du dioxyde de carbone congelé ou la projection de billes de glace. Plutôt que de dégraissage, on devrait parler de décapage car il s'agit d'une abrasion de la surface.

D. Le dégraissage UV- ozone

Par l'action combinée des deux phénomènes, permet la rupture des liaisons des contaminants organiques et contribue à leur oxydation sous la forme d'eau et de dioxyde de carbone. Seuls les dégraissages solvant et en phase aqueuse, très répandus dans les industries mécaniques et métallurgiques, seront développés par la suite. Schématiquement, ils mettent en œuvre, de manière isolée ou conjointe, trois mécanismes d'action :

- la dissolution des graisses par un solvant organique
- la solubilisation des corps gras d'origine animale ou végétale (esters) par saponification dans des solutions alcalines
- l'émulsification des produits insaponifiables par utilisation de tensioactifs.

Parce qu'il existe une véritable synergie entre ces « deux » opérations complémentaires, elles sont généralement utilisées successivement et permettront ainsi d'obtenir une surface physiquement propre, conforme aux besoins.

II.8.5.2. Décapage

Le décapage chimique procède par la dissolution acide/base de l'oxyde superficiel puis par la corrosion généralisée du métal sous-jacent. Toutefois, lorsque le matériau a subi antérieurement un traitement thermique oxydant, l'élimination du film superficiel résulte

d'une suite d'étapes élémentaires fondées sur le développement d'un couplage redox entre le métal de base (anode) et les oxydes non stœchiométriques (cathode). [32]

A. Décapage chimique

Le décapage chimique consiste à éliminer les oxydes de surface par dissolution, voire par éclatement de la couche. Cette opération s'effectue par immersion ou par aspersion. D'une manière générale, les oxydes métalliques présentent un caractère basique ou amphotère pour certains (cas de l'alumine). C'est la raison pour laquelle les solutions de décapage sont essentiellement acides et plus particulièrement composées d'acides minéraux. On peut trouver toutefois des solutions alcalines dans le cas d'alliages d'aluminium ou même parfois dans le cas des aciers lorsqu'il s'agit d'éliminer des hydroxydes de fer (rouille). Il existe des solutions alcalines très oxydantes telles que les oxydes à leur degré de valence supérieur, ce qui provoque des fissurations dans la couche et une plus grande facilité de décollement lors des traitements ultérieurs. [34]

B. Décapage électrolytique [33]

Cette opération peut s'effectuer en solution acide ou alcaline sur le site anodique, on utilise les effets dus à l'oxydation, tels que le dégagement d'oxygène qui va favoriser le découlement des oxydes, la transformation des oxydes à un degré d'oxydation supérieur qui va les rendre plus soluble, l'attaque ménagée du substrat et l'absence de fragilisation par l'hydrogène. Sur le site cathodique, on utilise les effets dus à la réduction tels que l'action mécanique due au dégagement d'hydrogène qui va provoquer le décollement des oxydes.

C. Décapage mécanique

Le but de cette opération est d'éliminer les couches adhérentes à la surface telles que les oxydes, les produits de corrosion ou des revêtements de protection. Elle peut être réalisée de diverses façons : brossage, sablage, grenailage, microbillage, soit à sec (par exemple le grenailage), soit par voie humide (par exemple le sablage humide).

II.9. Réactions aux électrodes

II.9.1. Rappels élémentaires d'électrochimie

En solution, les ions soumis à un champ électrique se déplacent sous l'effet de l'attraction du celui-ci entre les électrodes. Les anions se déplacent vers le pôle positif (anode) et les cations à l'inverse des anions se déplacent vers le pôle négatif (cathode). La solution est alors conductrice, ce sont les ions donc équivalent à un courant d'intensité I . donné par la relation suivante :

$$I = \frac{X.S.E}{L} \quad \text{E : II.7}$$

Où :

I : intensité du courant en (A).

E : différence de potentiel entre deux électrodes en(V).

L : longueur de la cellule d'électrolyse (cm).

S : surface des électrodes (cm²).

X : conductivité de la solution ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

La conductivité de la solution dépend de l'aptitude des ions de migrer. Cette dernière varie avec plusieurs paramètres et plus particulièrement de la concentration saline et de la température.

On considère que le domaine de résistivité usuelle des bains de dégraissage électrolytique se situe entre 5 et 10 ($\Omega \cdot \text{Cm}$).

II.9.2. Réactions cathodiques

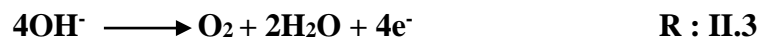
Les cations attirés au pôle négatif (cathode) provoquent le dégagement d'hydrogène et quelque fois le dépôt des métaux dissous présent au sein de l'électrolyte.

Dégagement d'hydrogène : en présence des cations Na^+ , l'électrolyte de la solution de soude se traduit par la réduction de l'eau.



II.9.3. Réactions anodiques

Les anions migrent vers le pôle positif et se déchargent. Parmi les principales espèces réactives, seules les hydroxydes donnent naissance au dégagement d'oxygène selon la réaction suivante :



Les radicaux hydroxydes proviennent principalement de l'alcalinité de la solution puisque l'eau est faiblement dissociée. L'oxygène naissant facilite la détergence en oxydant, puissamment, les impuretés organiques de surface, à savoir corps gras, savons et inhibitrices. Ces produits agissent en milieu acide. Ils protègent les parties cathodiques du métal. L'action de l'acide s'exerce alors sur les parties anodiques oxydées.

Le dégraissage électrolytique doit alors s'adapter aux conditions particulières de ce traitement selon le métal à dégraisser. [34]

II.10.Électrodéposition de nickel pur [35]

II.10.1. Caractéristiques physico-chimiques du nickel

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

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

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

II.10.2. Propriétés physique

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

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

Tableau II.1 : Les différentes propriétés de nickel.

Symbole	Ni
Masse volumique	8.907 g/cm ³
Température de fusion	1 454 °C
Coefficient de dilatation	12,8 10 ⁻⁶ à 20 °C
Conductivité thermique	74 à 95 (w.m ⁻¹ . k ⁻¹)
Résistivité électrique	6,85 μΩ· cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture Rm	350 MPa
Limite d'élasticité Re	150 MPa
Cristallisation	cubique faces centrées (a0 = 0,3524 nm)
Température de curie	359 °C
Champ coercitif	280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)
Aimantation à saturation	0,61 T (Fer : 2,16 T)

II.10.3. Propriétés chimiques et électrochimiques

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

Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ correspondant à la réaction $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ est égal à -0,25/ESH. Figure (II.3)

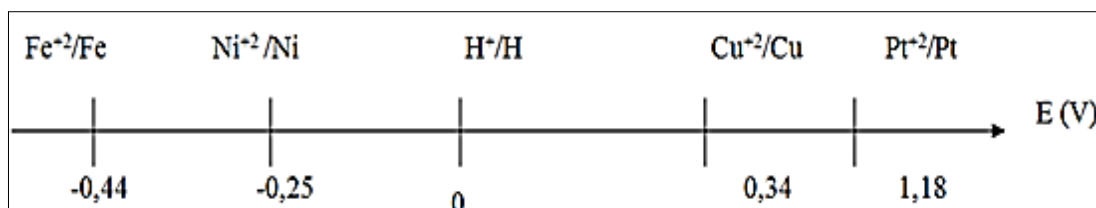


Figure II.3 : Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Le diagramme d'équilibre tension-pH (figure I.4). Pour le nickel montre les différents comportements suivant la polarisation des électrodes en l'absence de composés oxydant ou réducteur.

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

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

Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700°C, à l'ammoniaque (jusqu'à 400°C). Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir dépassivant. L'hydroxyde Ni(OH)₂ (vert clair) présente un produit de solubilité à 20°C d'environ 10⁻¹⁶: il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe Ni(NH₃)₆(OH)₂.

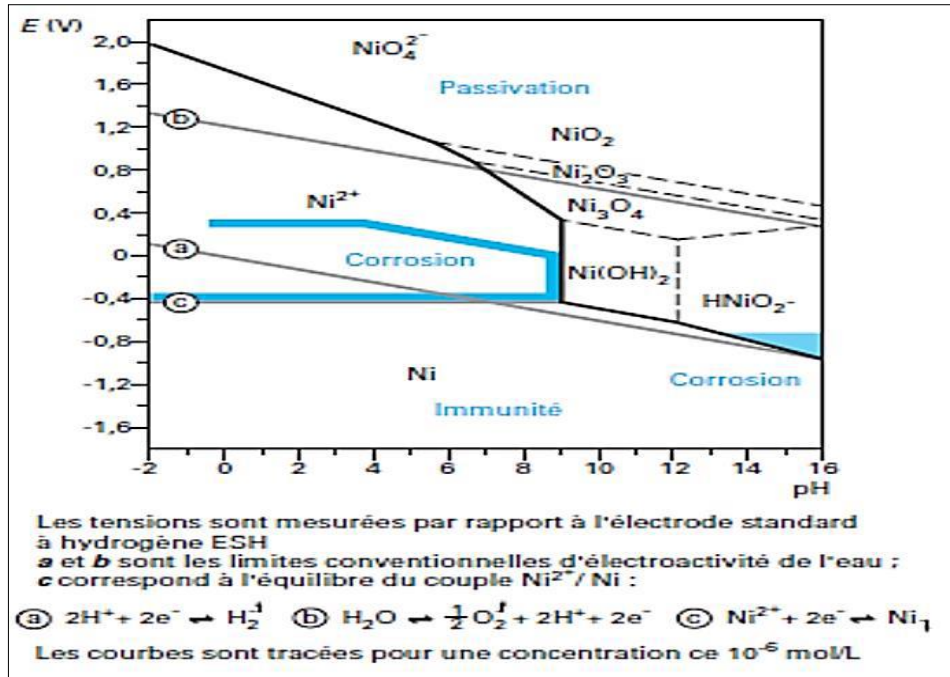


Figure I.4 : Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 °C.

II.11. Différents types d'électrolytes de nickel

Les dépôts de nickel s'effectuent à partir de solution de sels simples : sulfates, chlorure, sulfamate, fluoborate, les dépôts peuvent être mats ou brillant, durs ou tendres, ductiles ou tendus.

Le nickel est présent dans l'électrolyte sous forme d'ions nickel et sa teneur détermine les densités de courant maximum admissibles. Sa concentration se maintient par dissolution anodique et par addition de sels de nickel. La source principale d'ions nickel est le sulfate de nickel, le chlorure de nickel fournit des ions chlorures qui assurent une bonne dissolution des anodes et augmente la conductivité de l'électrolyte.

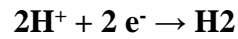
L'acide borique joue un rôle de « tampon » du pH, il limite le dégagement d'hydrogène à la cathode et contribue à l'amélioration de la brillance et de la ductilité des dépôts.

Réactions aux électrodes lors du nickelage :

Les sels simples fournissent une haute activité en cation Ni^{++} puisque entièrement dissociés, l'anode et la cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constance de l'électrolyte.



La plus part des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97% entre pH= 2 et 6. L'écart de rendement est dû au dégagement d'hydrogène. [36]



R : II.6

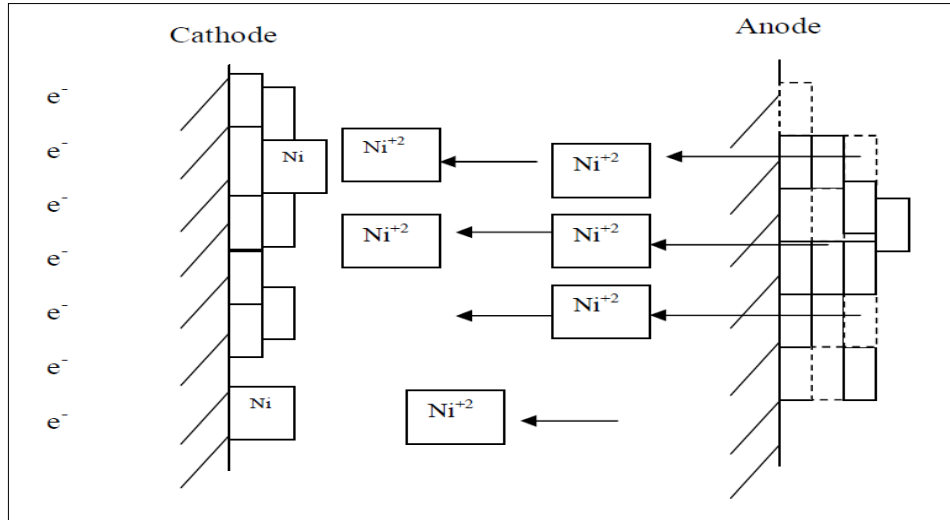


Figure II.5 : Le procédé de dépôt électrolytique (nickel pur). [24]

II.11.1. Electrolyte au sulfate de nickel :

Cet électrolyte est beaucoup plus connu sous l'appellation de bain de WATTS. Il a servi et sert encore de base à la plus part des bains industriels. Il trouve une gamme de concentration variante selon le tableau (I.2).

Tableau II.2 : Composition des électrolytes au sulfate de nickel. [24]

Constituant	Gamme de teneur g/l	Teneur moyenne g/l
Sulfate de nickel NiSO ₄ .6H ₂ O	150 à 400	260
Chlorure de nickel NiCl ₂ .6H ₂ O	20 à 80	40
ou équivalent en NaCl	10 à 40	10 à 40
Acide borique H ₃ BO ₃	15 à 60	40
pH	3 à 5	4

Les hautes températures permettent d'accroître les densités de courant maximales, la conductivité de l'électrolyte et secondairement, la limite de solubilité des constituants et le pouvoir de répartition, et de réduire la tension. [36]

II.11.2. Electrolytes à fortes teneurs en chlorure [35]

L'amélioration de la conductivité, du pouvoir de répartition et des rendements apportés par les ions chlorures sont caractéristiques de ce type d'électrolytes. De plus dans le cas d'agitation, la densité de courant limite de dépôt est plus haut qu'avec un électrolyte au sulfate.

Tableau II.3 : Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes à fortes teneurs en chlorure.

Type de bain	Mixte chlorure/sulfate	Tout chlorure	chlorure acétate
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/l)	200	300	135
Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/l)	80 à 100		
Acétate de nickel $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g/l)			105
Acide borique (g/l)	40	30	
pH	3 à 3.5	2.0	4.5 à 4.9
Température (°C)	60	60	30 à 50
Densité de courant cathodique (A/dm^2)	2 à 10	2.5 à 13	2 à 10
Rapport surfacique anode /cathode	1/1 à 2/1		

II.11.3. Electrolytes au sulfamate de nickel

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

Ce type d'électrolytes fonctionne de manière similaire à celui au sulfate avec l'acide borique comme tampon et éventuellement du chlorure ou du bromure pour favoriser la dissolution anodique.

De nombreuses variantes de formulation existent selon les performances recherchées.

Tableau II.4 : Composition des électrolytes au sulfamate de nickel.

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

*Autres électrolytes de nickelage [24]

Certaines formulations ont été développées pour répondre à des applications particulières, mais les fonctions des constituants de base (sulfate de nickel et acide borique) restent les mêmes.

II.11.4. Nickelage au tonneau

Les bains de watts et au chlorure conviennent tout à fait pour ce type d'application, pourvu que la conductivité soit suffisante pour assurer un nickelage correct sur l'ensemble des pièces en rotation et compenser la résistance que constitue la paroi du tonneau perforé. Dans certains cas difficiles (pièces très compactes ou tonneau à faible perforation), on ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium ou le sulfate de sodium, améliorant la conductivité du bain.

II.11.5. Nickelage dur

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

II.11.6. Nickelage noir

Ce procédé est largement tombé en désuétude depuis qu'est apparu le chromage noir, plus aisément contrôlable et qui donne un revêtement plus noir et de meilleur tenue au frottement et à la corrosion.

II.12. Mécanisme de formation des dépôts métalliques [37]

La région interphase métal-solution peut se représenter selon le schéma de la figure (II.6).

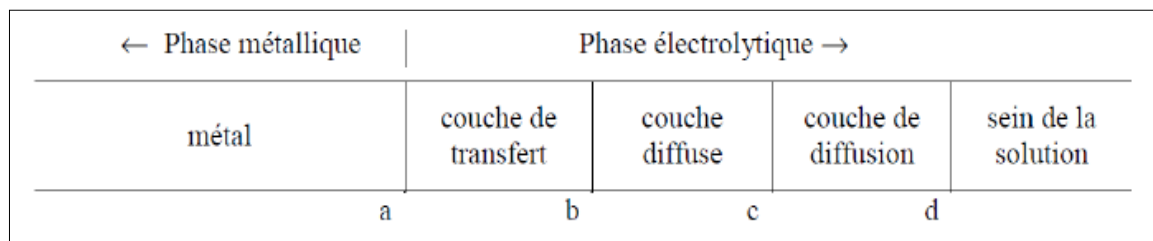


Figure II.6 : Interphase métal-solution.

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

- **zone ab** : couche de transfert, couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent dans la réaction d'électrodes.
- **zone bc** : couche diffuse (portion de solution électrolytique).
- **zone cd** : couche diffusion; portion de solution électrolytique dans laquelle les gradients de potentiels électrique et chimique étant légèrement plus faibles que dans la couche diffuse bc, et la densité de charge étant en tout point pratiquement négligeable ou nulle .

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue :

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

II.12.1. Le transport de masse

Le transport de masse se fait par trois modes : migration, convection, diffusion.

II.12.1.1. Migration ionique

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

II.12.1.2. Convection

La convection peut être forcée, par agitation, ou naturelle en raison des différences de densités et de température qui engendrent le mouvement de l'électrolyte le long de l'électrode. L'agitation de la solution peut être réalisée soit par l'électrode elle-même : cas d'une électrode à disque tournant ou par un barreau magnétique.

II.12.1.3. Diffusion

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

II.12.2. Transfert de charges et intégration au réseau cristallin [24]

II.12.2.1. Anciennes théories

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

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



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

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

En résumé, les anciennes théories admettent que le transfert de charges et la cristallisation s'accomplissent simultanément : l'ion se décharge sur une imperfection du métal. Les théories actuelles admettent deux réactions séparées : transfert et cristallisation, l'ion se décharge en n'importe quel point d'une surface et diffuse vers un point privilégié pour s'intégrer au réseau cristallin.

II.13. Avantages de l'électrodéposition [6]

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt :

- La texture du matériel électrodéposé dépend de la composition de l'électrolyte
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode, la simplicité, le bas coût, un état doux de croissance du film et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt.
- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats.



Chapitre III
Méthodes expérimentales, Résultats
et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter dans première partie une description générale des différentes conditions et techniques expérimentales d'électrodéposition (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les revêtements réalisés.

Deuxième partie, on va présenter les résultats et discussions obtenus en menant notre étude expérimentale. Cette étude a pour but de caractériser les revêtements réalisés par électrodéposition en utilisant plusieurs techniques (microscope optique, rayons X, résistance de la corrosion en présence d'un inhibiteur).

III.2. Les produits chimiques

Les propriétés des produits utilisés pour la préparation des bains de traitements sont résumées dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : Propriétés des produits utilisés.

Produits	Formules	Masses moléculaires (g/mol)	Pureté (%)
Chlorure de Nickel hydraté	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.59	98
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	53.49	99.5
Chlorure de sodium	NaCl	58.44	99.5
Acide borique	H_3BO_3	51,81	99,5
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	99,78
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	98
Acide chlorhydrique	HCl	58,08	99,78

III.3. Matériels utilisés

Générateur de courant continu (Model 1601).

pH – mètre (METROHM.632).

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

Balance électronique (Sartorius 1219 MP).

Thermomètre

III.4. Matériaux

III.4.1. Substrat utilisé

Comme substrat, nous avons utilisé fil de cuivre en 2.5 mm.

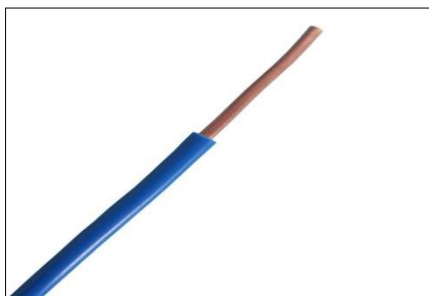


Figure III.1 : Fil cuivre 2.5 mm.

III.4.2. Plaques de Nickel

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



Figure III.2 : Plaque de nickel.

III.5. Méthode d'élaboration et les conditions expérimentales

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

III.5.1. Préparation des échantillons

A. Polissage mécanique

Le polissage mécanique des substrats est réalisé par un papier abrasif pour régler la surface.

B. Dégraissage électrolytique

Le substrat à nettoyer (le cuivre) est plis comme cathode dans un électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du bicarbonate de sodium (Na_2CO_3) (Tableau III.2). Le courant passe aux éléments de montage pendant 3 minutes sous une densité de courant de 3 A/dm^2 et à une température d'environ $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

Compositions	NaOH	15 (g/l)
	Na_2CO_3	50 (g/l)
Conditions	Densité de courant Tempe Température Agitation	2 (A/dm^2) 3(min) Ambiante Magétique

C. Décapage chimique

Le décapage chimique des échantillons a été réalisé dans l'acide chlorhydrique bouillant en 10 % (en volume). Les échantillons de cuivre ont été immergés dans la solution acide pendant 2 min, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon.

D. Rinçage

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

III.5.2. Bain d'électrodéposition

Les revêtements de nickel pure sont électrodéposés à partir de la composition et les conditions (tableau III.3). Le chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est utilisé comme source des ions Ni^{2+} , de plus l'acide borique (H_3BO_3) est ajoutée à la solution en tant que tampon de pH qui maintient une caractéristique d'activité des ions d'hydrogène constant. Correspondant à un pH 4. Les sels : NH_4Cl et NaCl sont utilisés afin d'augmenter la conductivité électrique des bains électrolytique.

Tableau III.3 : Composition et condition opératoire du bain de nickelage pur.

Composition	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23,771 (g/l)
	NH_4Cl	21.4 (g/l)
	H_3BO_3	18.54 (g/l)
	NaCl	5.85 (g/l)
Condition	Densité de courant	3 (A/dm^2)
	Tempe	30 (min)
	Température	50 ($^\circ\text{C}$)
	pH	4

III.5.3. Electrodeposition de nickel

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique (figure III.3). Les échantillons de cuivre (substrat) est prise comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire.

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

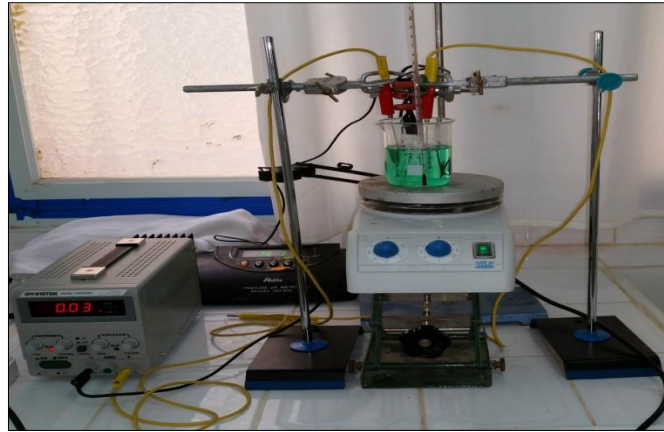


Figure III.3 : Montage d'électrodeposition.

III.6. Les techniques de caractérisation

III.6.1. Tests d'adhérence

Nous avons effectué un test d'adhérence connu sous le nom du choc thermique, cet essai consiste à placer les échantillons ainsi revêtus dans un four pendant une heure à une température qui dépend du métal de base (cas de cuivre à 250 °C). Ensuite une trempe rapide dans l'eau à la température ambiante est effectuée. Le degré d'adhérence est caractérisé par la grandeur et la présence ou non d'écaillement et de fissures.

III.6.2. Microscopie optique (MO)

Le microscope est un instrument optique qui donne une image grandie d'un objet, Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope (HUND WILOVERT S) pour Analyser les couches revêtements de nickel (figure III.4).



Figure III.4 : Microscope optique type hund.

III.6.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie par rayons X est une méthode d'analyse qui ne peut être appliquée que sur de la matière cristalline (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) et non sur de la matière amorphe (liquides, polymères, verres). Les diffractogrammes obtenus par rayons X nous permettent de reconnaître les plans réticulaires et par conséquent la structure du revêtement ainsi que le réseau cristallin des grains du revêtement (figure III.5).



Figure III.5 : Appareil diffraction des rayons X.

Le diffractogramme du substrat utilisé de nickel pur, est présenté figure III.6.

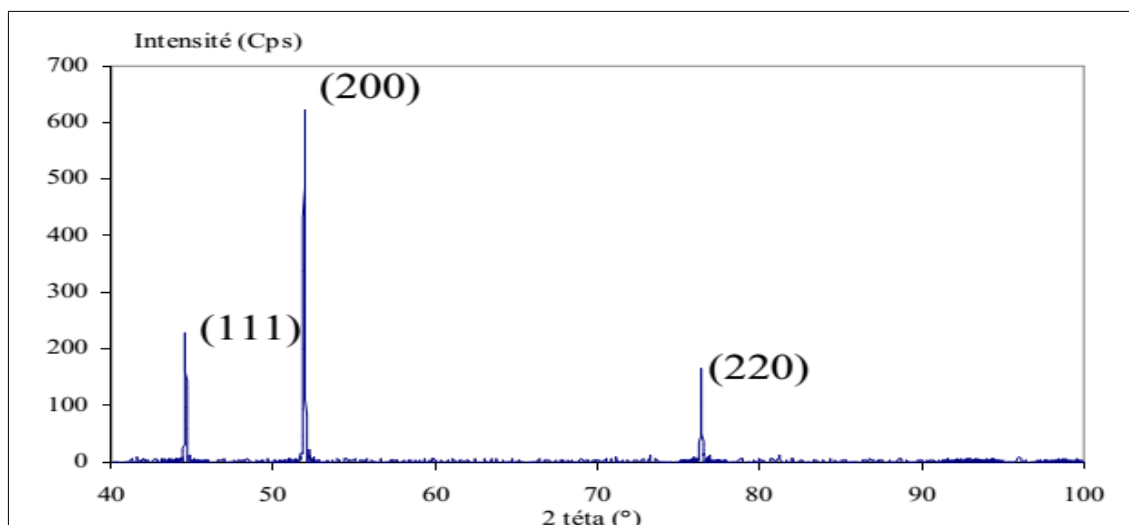


Figure III.6 : Diffractogramme du nickel pur.

III.6.4. Etude de la corrosion

Afin de confirmer notre étude, les tests de corrosion ont été effectués en utilisant différents méthodes à savoir : la méthode de la masse perdue, les méthodes de polarisation potentiodynamique.

III.6.4.1. Méthode de la masse perdue

Le comportement à la corrosion des revêtements électrolytiques a été étudié par la mesure de la perte en poids des échantillons revêtus par nickel qui sont immergés 1.156 cm^2 dans le milieu agressif HCl (0.1M) en présence de deux inhibiteurs de type base de Schiff : N,N-bis(salicylidène)-1,6-hexanediamine et la salicylidène-m-anisidine pendant 15 jours (Figure III.7).

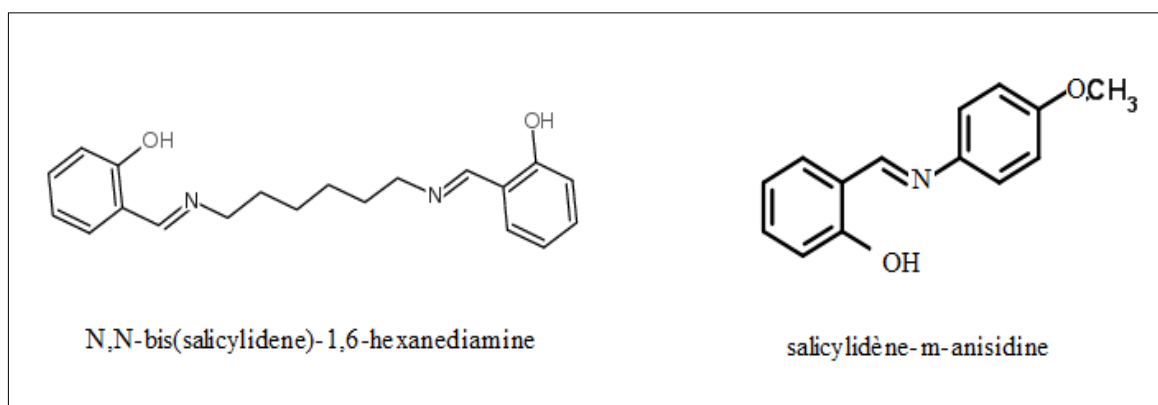


Figure III.7 : Structure de deux bases de Schiff utilisées comme inhibiteur de corrosion.

III.6.4.2. Méthode de polarisation potentiodynamique

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été réalisées en utilisant une cellule à trois électrodes standard avec les échantillons revêtus comme une électrode de travail, Pt (platine) comme électrode auxiliaire et l'électrode au calomel saturé comme électrode de référence, immergés (1.156 cm^2) dans 0,1 M HCl avec les deux inhibiteurs. Cette cellule a été reliée à voltalab 20 (PGP201) dispositif de travail à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV/s}$ et dans le domaine de potentiel de -400 à $+100 \text{ mV}$. Vitesse de corrosion ($\mu\text{m/ans}$), potentiel de corrosion E_{corr} (mV), et les pentes de Tafel (mV/s) ont été calculées en utilisant Tafel extrapolation technique fournie par voltalab logiciel Master 4 (figure III.8).



Figure III.8 : Dispositif expérimental du test de polarisation potentiodynamique.

III.7. Résultats et discussion

III.7.1. Adhérence

Le test de choc thermique pour la couche nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

III.7.2. Caractérisation des dépôts

III.7.2.1. Microscope optique

L'examen de la morphologie des dépôts électrodéposés, obtenus à partir du bain de chlorure de nickel pour une densité de courant $J = 3 \text{ A/dm}^2$, une durée de 30 minutes, a été réalisé à l'aide d'un microscope optique. Le résultat obtenu est présentés dans la figure III.9.

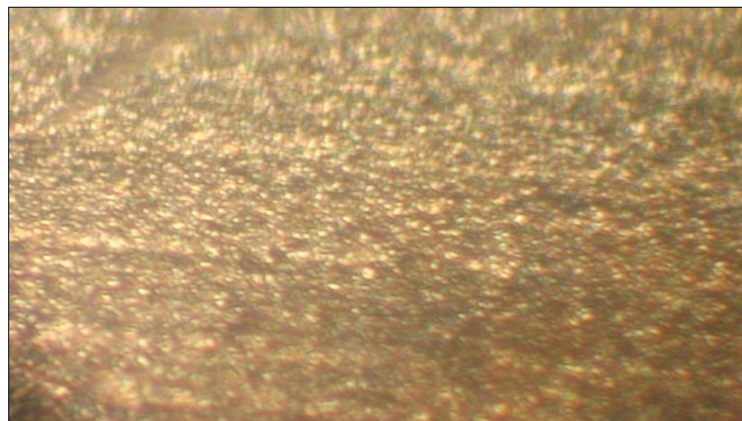


Figure III.9 : Morphologie de dépôt nickel pur.

La figure montre que la structure métallique de type homogène est compacte dans la morphologie d'un dépôt électrolytique de nickel pur.

III.7.2.2. Analyses par diffraction des rayons X

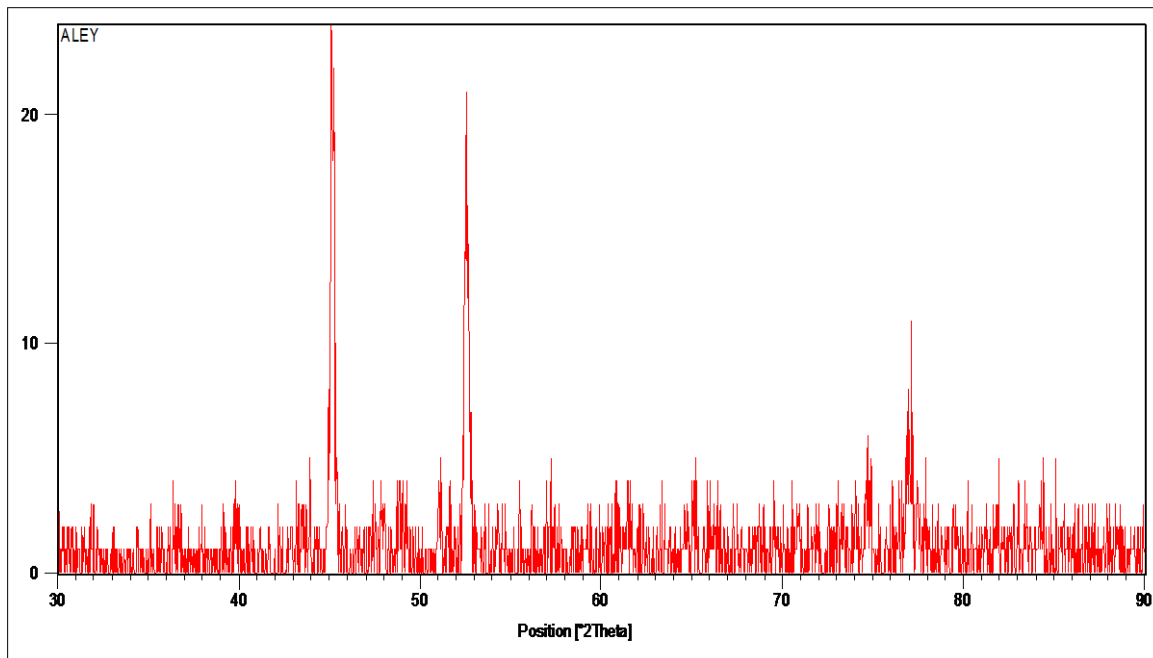


Figure III.10 : Diaffractogramme de rayon X d'un dépôt composite Ni pure.

Dans le diffractogramme, la structure est bien cristalline et elle est cubique simple. La cristallisation est parfaite : les pics sont très bien résolus.

La figure III.10 montre que les pics à $2\theta = 44-45^\circ$, $51-52^\circ$ et $75-76^\circ$ représentent la phase cristalline du nickel pur et correspondent aux plans ci-après : (1 1 1), (2 0 0) et (2 2 0) respectivement.

III.7.3. Etude de la corrosion des dépôts nickel purs

III.7.3.1. Méthode de la masse perdue

A. En présence d'inhibiteur N,N-bis(salicylidene)-1,6 hexanediamine.

L'étude du pouvoir d'inhibition de la N,N-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine contre la corrosion de dépôts du nickel a été réalisée dans un milieu de 0.1 M d'HCl. Le taux de corrosion était calculé à partir de la formule suivant :

$$T_{\text{corr}} = 365 \cdot \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad \text{E : III.1}$$

T_{corr} : Taux de corrosion en (g/cm².ans)

Δm_{exp} : différence de masse en (g)

S : surface soumise au test en (cm²)

t : temps de l'expérience en (ans).

L'efficacité inhibitrice calculée à partir de la formule suivant :

$$\varepsilon \% = \frac{\Delta m - \Delta m_{\text{inhib}}}{\Delta m} \cdot 100 \quad \mathbf{E : III.2}$$

Δm : différence de masse sans inhibiteur en (g)

Δm_{inhib} : différence de masse avec inhibiteur en (g).

Tableau III.4 : Taux de corrosion des dépôts électrolytiques en présence d' inhibiteur N,N-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine.

Concentration d'inhibiteur (g/l)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	S (cm ²)	T_{corr} (g/cm ² .ans)	ε %
0	1.0632	1.0460	0.0172	1.156	0.3620	/
0.1	1.1005	1.0965	0.004	1.156	0.0841	76.74
0.5	1.0115	1.0083	0.0032	1.156	0.0673	81.39
1	1.1973	1.1945	0.0028	1.156	0.0589	83.72
Cuivre pur	1.1936	1.1370	0.0566	1.156	1.1914	/

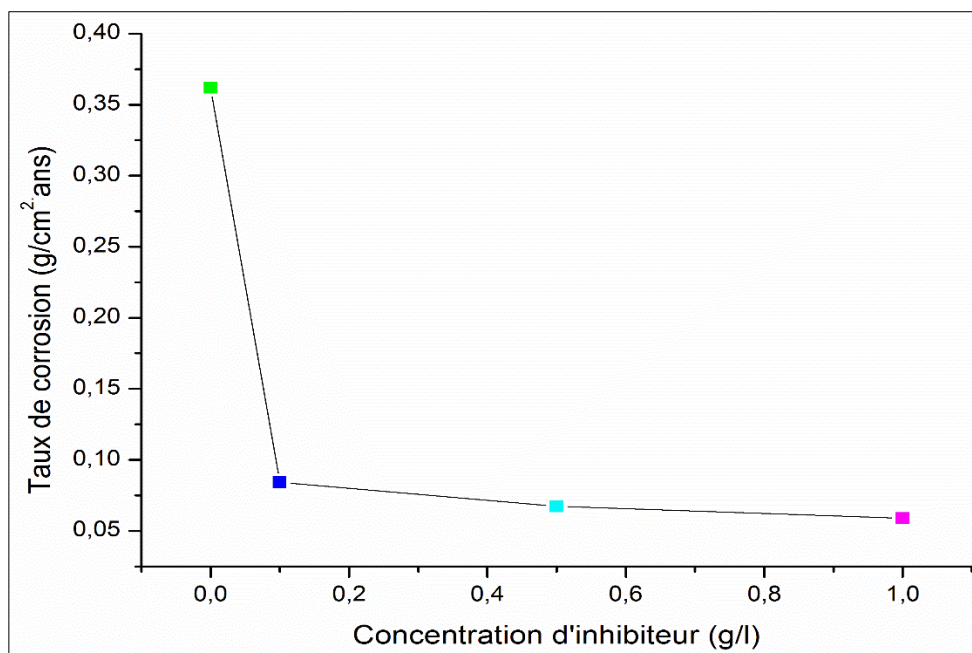


Figure III.11 : Courbe de taux de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteur N,N-bis(salicylidène)-1,6-hexanediamine.

B. En présence d'inhibiteur salicylidène-m-anisidine.

L'étude du pouvoir d'inhibition de la salicylidène-m-anisidine contre la corrosion de dépôts du nickel a été réalisée dans un milieu de 0.1 M d'HCl. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.5 et la figure III.12.

Tableau III.5 : Taux de corrosion des dépôts électrolytiques en présence d' inhibiteur salicylidène-m-anisidine.

Concentration d'inhibiteur (g/l)	m_i (g)	m_f (g)	Δm (g)	S (cm ²)	T_{corr} (g/cm ² .ans)	ϵ %
0	1.0632	1.0460	0.0172	1.156	0.3620	/
0.1	1.0925	1.0868	0.0057	1.156	0.1199	66.86
0.5	1.1022	1.0973	0.0049	1.156	0.1031	71.51
1	1.0468	1.0423	0.0045	1.156	0.0947	73.83
Cuivre pur	1.1936	1.1370	0.0566	1.156	1.1914	/

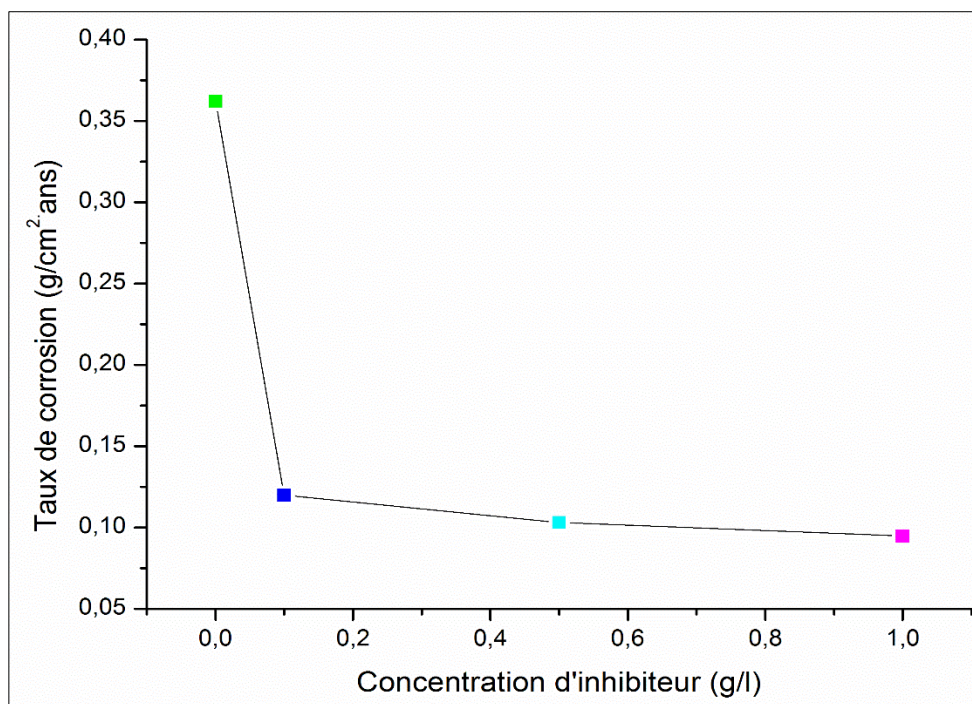


Figure III.12 : Courbe de taux de corrosion en fonction de concentration d'inhibiteur salicylidène-m-anisidine.

Le test de la corrosion effectuée en utilisant la méthode de la masse perdue et examinés dans un milieu agressif (0,1 M HCl) pendant 15 jours à la température ambiante, montrent que le taux de la corrosion diminuée avec l'augmentation de la concentration des deux inhibiteurs. Alors la valeur minimale de taux de la corrosion obtenue pour une concentration de 1 (g/l) d'inhibiteur, Où il est pourcentage d'efficacité inhibitrice atteint 83.72 % pour l'inhibiteur N,N bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine et 73.83 % pour l'inhibiteur salicylidène-m-anisidine.

III.7.3.2. Méthode de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation en présence les deux inhibiteurs, à différentes concentrations, en milieu 0.1 M HCl sont présentés sur la figure III.13 et la figure III.15.

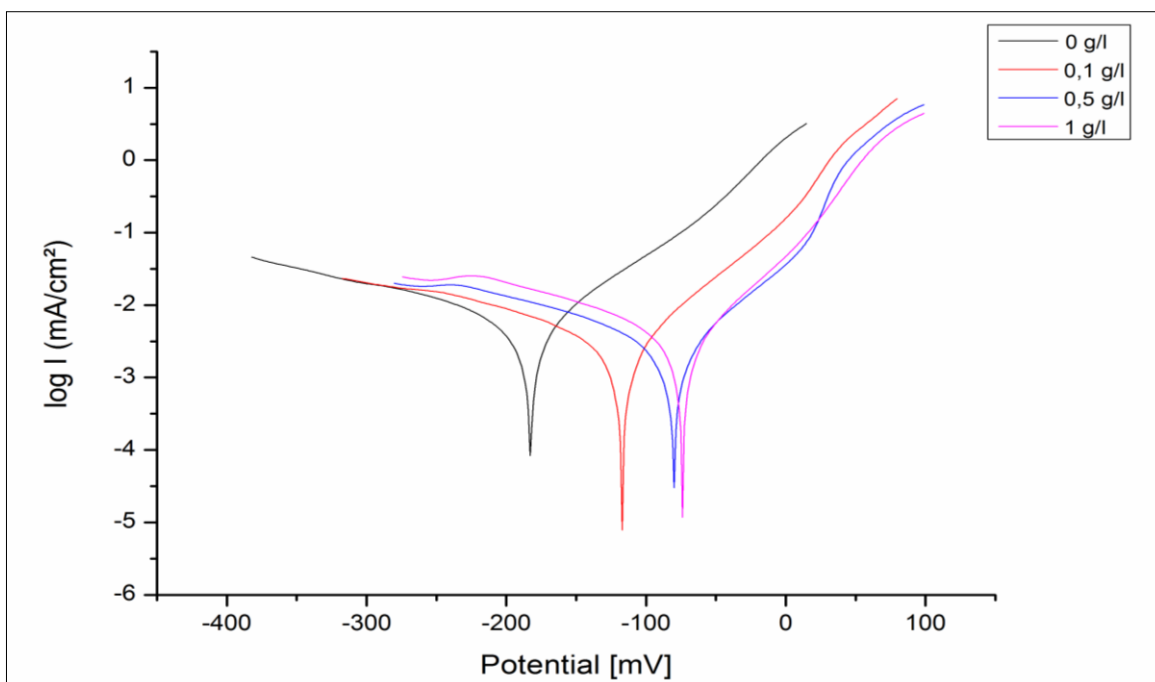


Figure III.13 : Courbe de polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur dans le milieu 0.1 M HCl avec différents concentration d’inhibiteur N,N-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine.

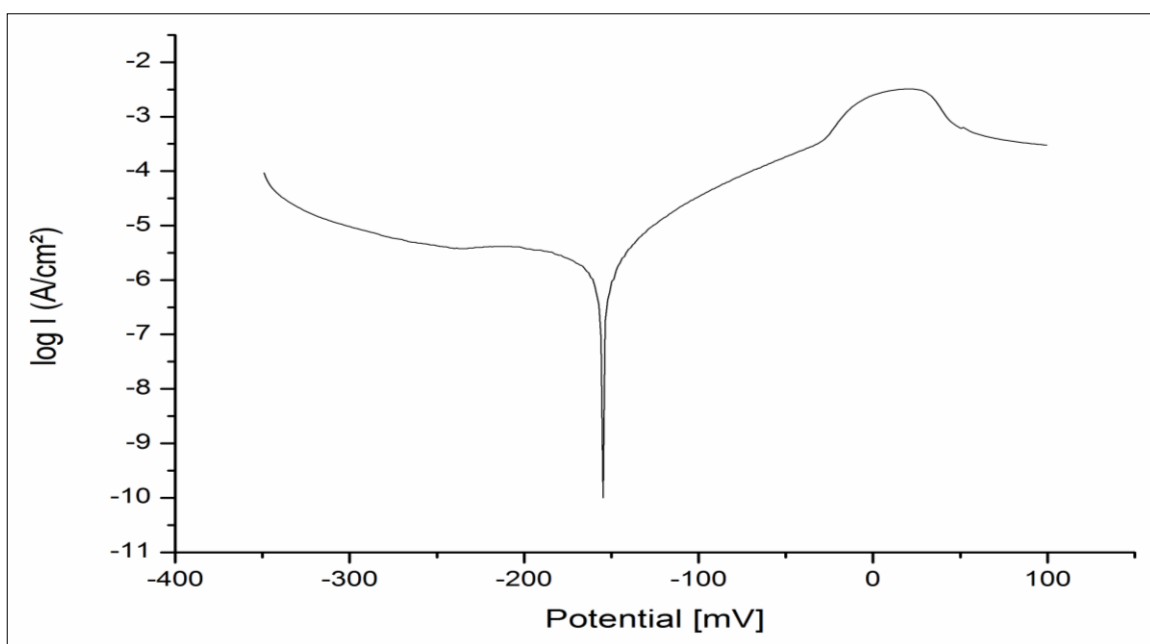


Figure III.14 : Courbe de polarisation de cuivre pur dans le milieu 0.1 M HCl.

L'efficacité inhibitrice a été également calculé à partir de l'équation suivant :

$$\varepsilon \% = \frac{I_c(sans) - I_c(avec)}{I_c(sans)} \cdot 100 \quad \text{E : III.3}$$

$I_c(sans)$ et $I_c(avec)$: la densité de corrosion sans et avec inhibiteur respectivement.

Tableau III.6 : Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur dans le milieu 0.1 M HCl avec différents concentration d'inhibiteur N,N-bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine.

Concentration d'inhibiteur HD (mol/l)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	β cathodique (mv)	β anodique (mv)	ϵ (%)
0	-182.8	0.0065	-238.6	73.2	/
0.1	-118.1	0.0048	-289.4	62.0	26.15
0.5	-80.3	0.0037	-215.7	51.7	43.07
1	-74.0	0.0024	-106.1	57.7	63.07
Cuivre pur	-156.9	0.0079	-184.1	76.8	/

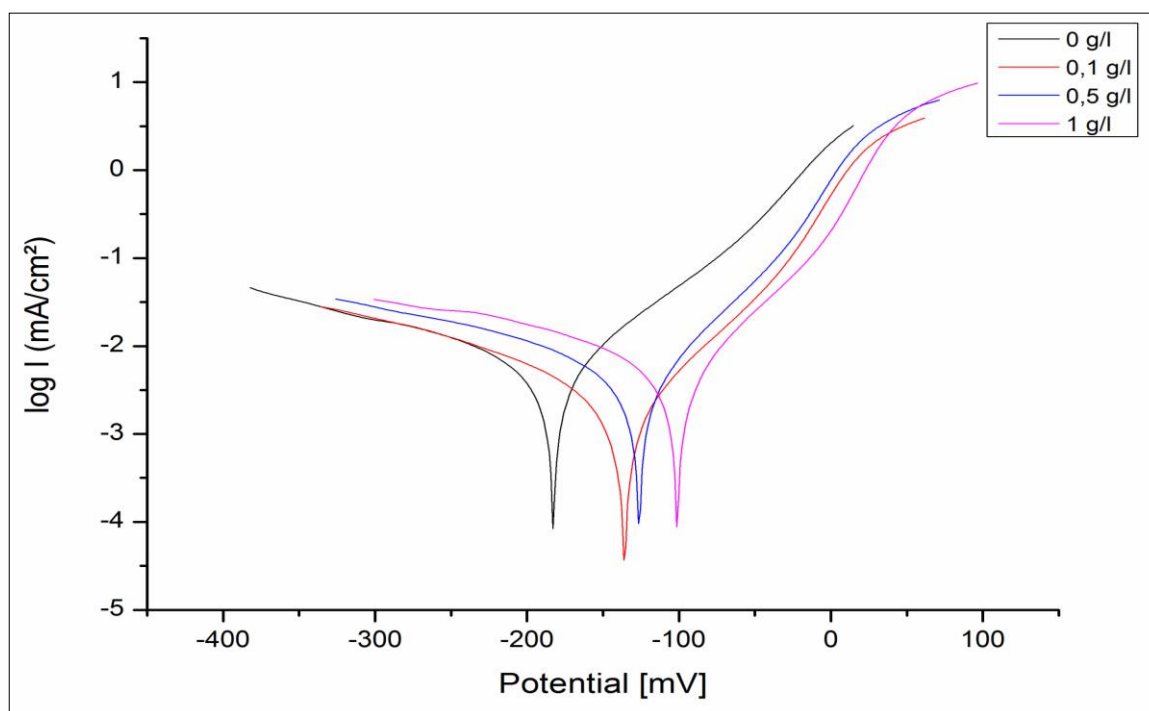


Figure III.15 : Courbe de polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur dans le milieu 0.1 M HCl avec différents concentration d'inhibiteur salicylidène-m-anisidine.

Tableau III.7 : Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur dans le milieu 0.1 M HCl avec différents concentration d'inhibiteur salicylidène-m-anisidine.

Concentration d'inhibiteur AN (mol/l)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	β cathodique (mv)	β anodique (mv)	ε (%)
0	-182.8	0.0065	-238.6	73.2	/
0.1	-136.0	0.0046	-250.3	62.1	29.23
0.5	-126.4	0.0030	-116.4	60.3	53.84
1	-101.2	0.0028	-110.0	51.6	56.92
Cuivre pur	-156.9	0.0079	-184.1	76.8	/

A partir les figures (III.13-III.15) et les tableaux (III.6-III.7) nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Le potentiel de la corrosion de substrat de cuivre pur est plus grand que celui du dépôt Ni pur.
- Les valeurs potentiels de la corrosion (E_{corr}) est plus positif chaque fois qu'on augmente la concentration d'inhibiteur.
- La diminution de la densité de courant (I_{corr}) : La diminution de I_{corr} , et l'augmentation de R_p sont principalement dues à la diminution de l'attaque de Cl^- à la surface du dépôt nickel, ce qui provoque la diminution de la dissolution du dépôt par l'adsorption des molécules de l'inhibiteur.
- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.

D'après les résultats obtenus par les deux techniques à savoir la masse perdue et test de polarisation potentiodynamique, L'analyse des résultats obtenus montre que l'inhibiteur N,N bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine et l'inhibiteur salicylidène-m-anisidine à différentes concentrations a un effet inhibiteur vis-à-vis de la corrosion du dépôt nickel pur dans le milieu 0.1 M de HCl. La plus faible valeur de Taux de corrosion est obtenue avec la concentration de 1 g/l d'inhibiteur, et le premier inhibiteur est plus efficace que le deuxième.



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail une étude expérimentale des revêtements nickel purs a été menée. Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodeposition sur des substrats de cuivre, ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles le choc thermique, la diffraction par rayons X, le microscope optique, et les tests de corrosion par la méthode de la masse perdue et la méthode de polarisation potentiodynamique en présence deux type de base de schiff à différentes concentrations, comme inhibiteur de la corrosion. On est arrivé aux résultats suivants :

Le test de qualité de dépôt (choc thermique) effectué pour tous les dépôts électrodéposés nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

La morphologie des dépôts nickel pur, examinée par microscope optique possède une structure métallique homogène et compacte.

Les caractéristiques des pics de diffraction des rayons X représentent Ni phase cristalline correspondent aux plans ci-après : (1 1 1), (2 0 0) et (2 2 0) respectivement, la structure de dépôt est bien cristalline.

Les tests de la corrosion réalisés par la technique de la masse perdue ont montré que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, Nous avons constaté que l'inhibiteur N,N bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine est plus efficace que la salicylidène-m-anisidine, un autre test de corrosion dans le même milieu agressif 0.1M de HCl montre que, le taux de corrosion de cuivre (substrat) est diminué par rapport à celle des dépôts de nickel électrodéposés.

La technique de polarisation potentiodynamique des dépôts dans la solution agressif nous a permis de conclure la suite : La présence des deux inhibiteurs de base de schiff dans le milieu agressif diminue la densité de la corrosion. Et par conséquent amélioré la résistance à la corrosion.

A decorative frame resembling a scroll, with a light blue border and a grey shadow. The frame has rounded corners and a vertical strip on the left side, suggesting a rolled-up document.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **H.Bouchaala**, Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression, mémoire magister, Université 20 Aout 1955 Skikda, 2014.
- [2] **M.Bouaoud**, Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable, mémoire magister, Université Ferhat ABBAS – Sétif ,2014.
- [3] **Y.Ben Amor**, Isabelle Frateur, P. Mat, M. Boualam. Dépôt chimique de nickel : synthèse bibliographique. Matériaux & Techniques, EDP Sciences, 2014.
- [4] **H.El Bakouri**, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique, Mémoire du diplôme d'études Supérieures approfondies, Université Mohammed Premier, Oujda, 2000.
- [5] **A.Hamada**, Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans un milieu agressif, mémoire magister, université de Batna, 2009.
- [6] **E.Guettaf Temam**, Elaboration et caractérisation des revêtements de nickel et de ses composites Ni/Mo élaborés par voie électrolytiques en présence d'un inhibiteur de corrosion, thèse doctorat, Université Mohamed khaidr biskra, 2015.
- [7] **B.Grosogeat, P. Colon**, la corrosion, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009.
- [8] **A.Youcef Azouz**, Effets de la concentration de NaCl sur la corrosion de l'acier doux en présence des cations Zn^{2+} et anions CrO_4^{2-} , Université Hadj Lakhdar Batna, 2010.
- [9] **A.Nouicer**, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface, Université Mentouri De Constantine, 2009.
- [10] <http://deuxmldedms0.eklablog.com/cours-de-corrosion-a2701106>.
- [11] **S.Boukerche**, Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO_3), mémoire magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2012.

[12] **S.Mahmoudi**, Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide : un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V, mémoire magister, Université Mentouri De Constantine, 2008.

[13] **J. Leconte**, Protection contre la corrosion, technique de l'ingénieur, A 830.

[14] **L.Ghilani**, Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier XC45, mémoire magister, Université de Batna, 2008.

[15] **D.Landolt**, Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surface des métaux, 1997.

[16] **F.Abdelali**, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, 2007.

[17] **C.Fiaud**, Inhibiteurs de corrosion, technique de l'ingénieur, M 160, 1990.

[18] **B.Mezhoud**, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, mémoire magister, Université Mentouri-Constantine, 2011.

[19] **M.H.Gonzalez**, Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂, Université De Toulouse, 2011.

[20] **C.Siad, S.Lardjani, A.Mekkaoui**, propriétés mécaniques et anticorrosives des revêtements électrodéposés a base de nickel renforcés par des nanoparticules de tio₂, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie, 2013.

[21] **A.Godon**, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, thèse doctorat, Université de La Rochelle French, 03 décembre 2010.

[22] **Y.Rouahna**, Croissance et caractérisation des films de nickel obtenus par électrodéposition, Thèse magister, Université Mohamed khaidar biskra, 2007.

[23] **R.Levy, M.Saurat**, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de l'ingénieur, pp M 1680, 04-1985

- [24] **W.Harzallah**, préparation et caractérisation de dépôts composites électrodéposés en présence d'inhibiteurs organiques, mémoire magister, Université Mohamed khaidr biskra, 2006
- [25] **F.Hafaidia**, électrodéposition d'alliages zn-ni en milieu alcalin et leur propriété électro-catalytique, mémoire magister, Université Badji Mokhtar –Annaba, 2010
- [26] **D.Prioux**, revêtements électrolytiques localisés au tampon, technique de l'ingénieur, M 1592, 04-1989.
- [27] **Y.Badé**, Revêtements métalliques par voie electrolytique nickelage, Technique de l'ingénieur, M 1610, 2000.
- [28] **J.Deruelle**, Préparation des surfaces, technique de l'ingénieur, M 1435,12-1998.
- [29] **R Tournier**, polissage mécanique, technique de l'ingénieur, M1495, 2000.
- [30] **M.Wery**, Dégraissage, technique de l'ingénieur, M 1450, 10-1998.
- [31] Alternatives de prévention de la pollution à la source dans le secteur du traitement de surfaces, Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP), 2000.
- [32] **M.Wéry**, Décapage chimique des surfaces métalliques, technique de l'ingénieur, M 1459, 09-2001.
- [33] **M.Colombié**, Traitements et revêtements de surface des métaux, Dunod, paris, 2007.
- [34] **J.J Dupart**, Dégraissage électrolytique, techniques de l'ingénieur, M 1454, 4-1989.
- [35] **Y.Bade**, Revêtement Métalliques par la voie Electrolytique « Nickelage », technique de l'ingénieur, M 1610, 4-1989.
- [36] **M.Lila**, Elaboration des conditions de métallisation de matériau polymérique, mémoire magister, Université Setif1, 2014.
- [37] **L.Lacroucelle**, Revêtements métalliques par voie électrolytique, Technique de l'Ingénieur, M1591, 2000.

قمنا في هذا العمل باجراء دراسة خاصة بالتغليفات المعدنية نيكل النقي التي تم الحصول عليها باستعمال طريقة التوضع الكهروكيميائي انطلاقا من حمام كلوريد النيكل على قطعة النحاس التي تمت في الشروط التالية : كثافة التيار (3 A/dm^2), درجة حرارة 50 درجة مئوية , درجة الحموضة 4 , لمدة 30 دقيقة. حيث استعملنا في هذه الدراسة عدة طرق لاختبار التغليفات المنجزة والمتمثلة في نوعية التلاصق, مرفولوجية السطح بواسطة المجهر الضوئي, الأشعة السينية (DRX) واختبار التآكل في وسط عدواني (0.1M HCl) بوجود نوعين من قواعد شيف كمثبطات للتآكل $\text{N,N bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine}$ و $\text{salicylidène-m-anisidine}$ بطريقة الكتلة الضائعة و الاستقطاب المتحرك.

هذه الدراسة تسمح لنا باستخلاص أن وجود المثبتين من قواعد شيف في الوسط العدواني يقلل من كثافة التآكل. وبالتالي تحسين مقاومة التآكل.

الكلمات الرئيسية : التآكل, التوضع الكهروكيميائي, نيكل, الاستقطاب, قواعد شيف.

Résumé

Dans ce travail on a mené une étude expérimentale des revêtements nickel pur obtenus en utilisant la méthode électrodéposition à partir du bain à base de chlorure de nickel sur des substrats cuivre dans les condition suivant : densité de courant $3 \text{ (A/dm}^2\text{)}$, une température $50 \text{ (}^\circ\text{C)}$ et un PH égale à 4 , Pendant 30 minute. Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pour étudier ces revêtements à savoir la qualité d'adhérence, la morphologie des couche par microscope optique, la diffraction par rayons X. Les tests de corrosion dans le milieu agressif (0.1 M HCl) a été réalisé en présence des deux type de base de schiff comme inhibiteur de la corrosion la $\text{N,N bis(salicylidene)-1,6-hexanediamine}$ et la $\text{salicylidène-m-anisidine}$. Le test a été effectué par la méthode de la masse perdu et la polarisation potentiodynamique.

Cette étude nous permet de conclure que la présence des deux inhibiteurs de base de Schiff dans le milieu agressif diminue la densité de la corrosion. Et par conséquence amélioré la résistance à la corrosion.

Mots-clés : corrosion, électrodéposition, nickel, polarisation, base de Schiff.

Abstract

In this work an experimental study was carried out on the pure nickel coatings obtained using the electrodeposition method from the nickel chloride bath on copper substrates under the following conditions : current density $3 \text{ (A /dm}^2\text{)}$, temperature $50 \text{ (}^\circ\text{C)}$ and PH equal to 4 , for 30 minutes. Several characterization methods have been used to study these coatings, namely adhesion quality, layer morphology by optical microscope, X-ray diffraction, and corrosion tests in the aggressive medium (0.1 M HCl) in the presence of two Schiff bases type as $\text{N, N bis (salicylidene) -1,6-hexanediamine}$ and $\text{salicylidène-m-anisidine}$ as corrosion inhibitor by the lost mass method and potentiodynamic polarization.

This study allows us to conclude that the presence of the two Schiff base us inhibitors in the aggressive medium decreases the corrosion density. Consequently improved the resistance to corrosion.

Keywords: corrosion, electrodeposition, nickel, polarization, Schiff base