



République Algérienne Démocratique et
Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique



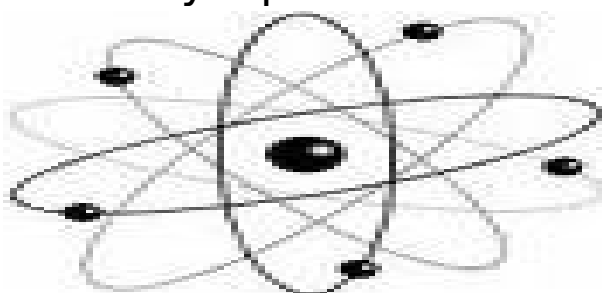
----- Université Med Khider Biskra -----

Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux



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

Effet de la concentration des nanoparticules de TiO_2 sur les propriétés

Présenté par : **ALLAG Nassiba**

Devant le jury:

A. CHALA	Professeur	Université Med khieder de Biskra	Président
Ch. SAIAD	M .C.« B»	Université Med khieder de Biskra	Rapporteur
S. LAKEL	M .C.« A»	Université Med khieder de Biskra	Examineur

Année Universitaire
2013-2014

Remerciements

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

*Nous exprimons nos profondes gratitudees à **NOS PARENTS** pour leurs encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont enduré*

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

*J'exprime ma gratitude profonde à **PR.CHALA ABDELWAHEDE**, professeur à l'université de Mohamed Khieder pour l'honneur qui me fait en acceptant de présider le jury.*

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

*Mes remerciements s'adressent à mon père **PR .ALLAG Abdelkrim** professeur à l'université de Biskra, Pour la confiance qu'il m'a prodigué, pour ses encouragements continus, pour le suivi de près mon travail, pour ses conseils judicieux, ses observations et son assistance pour mener à bien ce travail.*

*Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement **MELLE.S.MARMI** enseignant à l'université de Mohamed Khieder Biskra, **Mr.H.BENTRAH** Maitre Assistante, à l'université de Biskra, Mlle.*

W. HARZALLAH Maitre Assistante, à l'université de Biskra,
Mr.I.GASSMI. ET Melle S. SEGHIROU notre collègues **Melle.S.SOBTI**
, Mme M.MESSAOUI.

Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis
et collègues, surtout: **Mlle. fairouz MEDJA, Mr A . MEKKAOUI,**
Mr.A.ALLAG, Mr W. REMMANI, Mr SAADI Abdel hakim ,Melle
ALLAG Meriem, Melle .Naima Medja pour le soutien moral et
matériel.... Qui ont attribut à notre formation.

Sommaire

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

Chapitre 1 : Notion Fondamentales et Moyens de Protection Contre la Corrosion

1.1. Vue d'ensemble de phénomènes.....04	
1.2. Définition04	
1.3. Formes de corrosion.....05	
1.3.1. Corrosion généralisée05	
1.3.2 Corrosion localisé.....06	
1.3.3. Autres formes de corrosion09	

	1.4. Mécanismes de corrosion	10
	1.5. Thermodynamique	10
électrochimique	1.5.1. Conditions de la corrosion métallique ...	11
	1.5.1.1. Conditions des réactions électrochimiques	11
	1.5.1.2. Condition thermodynamique	12
1.5.2. Potentiel d'une électrode	1.5.2.1. Tension d'électrode à l'équilibre	12
	1.5.2.2. Potentiel de corrosion	14
	1.5.3. Polarisation et surtension	14
électrochimique	1.6. Cinétique	14
charge	1.6.1 Le transfert de	15
	1.6.1.1 Résistance de polarisation	16
Tafel	1.6.1.2. Droites de	17
	1.6.2. Le transport de masse	20
passivité	1.7. Phénomène de	21
	1.8. Essais de corrosion	22
potentiodynamique	1.8.1. Méthode	23
	1.8.2. Méthode de la masse	23
perdue	1.8.2.1. Théorie de la masse perdue	23
	1.9. Moyens de protection contre la corrosion	24
	1.9.1. La prévention par une forme adaptée de la pièce	24

1.9.1.1. Elimination des zones humides	24
1.9.1.2. Réduction de l'effet d'érosion du fluide dans la canalisation	24
1.9.2. Remède au couplage galvanique	25
1.9.2.1. Utilisation des joints isolants	25
1.9.3. Protection par revêtement	26
1.9.3.1. Protection par revêtements métalliques	26
1.9.3.2. Protection par revêtements non métalliques	27
1.9.3.3. Protection par revêtements organiques	27
1.9.4. Protection par revêtement les inhibiteurs de corrosion	27
1.9.5. Protection contre la corrosion par courant vagabond	27
1.9.6. Protection cathodique	28
1.9.6. Protection anodique	29

Chapitre 2: Généralités Sur les Dépôts Electrolytes

2.1. Introduction	32
2.2. Cinétique de l'électrodéposition	32
2.3. Théorie de la Co-déposition	33
2.4. Mécanisme de formation des dépôts composites	34
2.5. Electrocrystallisation	34
2.5.1. Transport de masse	35
2.5.2. Transfert de charge et cristallisation	35

	2.6.Tension	
d'électrolyse		36
2.7.Méthode coulométrique (Dissolution anodique)		37
	2.7. 1.Loi de	
Faraday		37
	2.8. Facteurs d'un dépôt électrolytique	
	38
	2.8.1. Température	
	38
	2.8.2.Agitation de	
l'électrolyse.....		38
	2.8.3. pH du	
bain.....		38
	2.8.4.La densité de courant.....	38
2.8.5.Conductibilité de l'électrolyte		39
2.8.6.Nature de l'électrolyte.....		39
2.2.7.Concentration de l'électrolyte.....		39
2.8.8.Métal de base.....		39
	2.9.Préparation d'une	
surface.....		40
2.9.1.Polissage.....		40
	2.9.1.1.Le polissage	
mécanique		40
	2.9.1.2.Le polissage	
chimique		40
	2.9.1.3.Le polissage	
électrochimique.....		40
2.9.2.Dégraissage		40
	2.9.2.1.Dégraissage	
chimique.....		41
2.9.2.2.Dégraissage électrolytique		41
2.9.3.Décapage.....		42
	2.9.3.1.Décapage	
mécanique.....		4
		2

	2.9.3.2. Décapage	
chimique.....	4	2
	2.9.3.3.Décapage	
électrochimique.....	4	2
	2.9.4.Lavage, rinçage,	
séchage	42	
2.10. Electrodéposition de nickel pur.....	43	
2.10.1.Caractéristique du Nikel.....	43	
	2.10.1.1.Propriétés	
physiques.....	43	
	2.10.1.2. Propriétés	
électrochimiques.....	44	
	2.10.2.Electrolyte de	
nickel.....	44	
	2.10.2.1.Electrolyte au sulfate de	
nickel	44	
	2.10.2.2.Electrolytes à fortes teneurs en	
chlorure	46	
	2.10.2.3.Electrolytes au sulfamate de	
nickel	47	
	2.10.2.4.Autres électrolytes de	
nickelage	48	
	2.11.Nickelage	
électrochimique.....	48	
	2.11.1.Réactions aux électrodes lors du	
nickelage	49	
2.11.2. Réaction électrochimique.....	50	
2.11.3.L'incorporation de nanoparticules inertes dans une matrice de		
nickel.....	50	

Chapitre 3: Réalisation Et Etude du Comportement à la Corrosion

De Revêtements

	3.1.
Introduction.....	53
	3.2. Elaboration des
dépôts.....	53
	3.2.1. Les produits chimique
	53
	3.2.2. Matériels
utilises.....	54
	3.2.3. Matériaux
utilisé.....	54
	3.2.3.1. Substrat (Cathode).....
	54
	3.2.3.2. Plaque de
nickel (Anode).....	54
	3.2.3.3. Nanoparticules solides
utilisées.....	54
	3.2.4 .Procédures
expérimentales.....	5
	5
	3.2.5. Préparation de la surface du
substrat.....	55
	3.2.5.1. Polissage
mécanique	55
	3.2.5.2. Dégraissage
électrolytique.....	56
	3.2.5.3. Décapage
chimique	57
3.2.5.4. Rinçage.....	57
	57
	3.2.6. Bain
électrolytique.....	57
	57
	3.2.6.1. Choix du
bain	5
	7
	3.2.6.2. Bain du Nickel
pur.....	57
	57
	3.2.6.3. Bain de Co-déposition de Ni-
TiO ₂	58

	3.3.Électrodéposition du	
revêtement		59
3.4. Caractérisation de dépôts.....		60
3.4.1. Mesure de l'adhérence au		
substrat.....		60
3.4.2. Etude du comportement à la corrosion des		
revetements.....		60
3.4.2.1. Méthode		
potentiodynamique		60
3.5.Résultats et discussions d'étude le comportement à la corrosion de		
revêtement.....		62
3.5.1.Méthode		
potentiodynamique.....		..62
	Conclusion	
générale		71

Liste des tableaux

Tableau. .1 : Potentiel standard d'électrode E_0 rapporté à l'électrode d'hydrogène pour

quelques métaux à 25
C°13

Tableau. 2.1 : Propriétés physiques de nickel.....43

Tableau.2.2 : Composition des électrolytes au sulfate de nickel.....45

Tableau. 2.3: Une variante du bain de watts est l'électrolyte tout sulfate de composition et de

condition de fonctionnement.....
....46

Tableau. 2.4 :Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes à fortes

teneurs en chlorure.....
.....46

Tableau. 2.5: Composition des électrolytes au sulfamate de nickel.....47

Tableau 3.1: Composition chimique de l'acier doux.....54

Tableau 3.2 : Propriété le poudre de TiO_255

Tableau.3.3 :Les compositions et les concentrations de Bain du Nickel pur.....58

Tableau.3.4 : les potentiel de piques correspondant aux différentes concentrations

de TiO_2
64

Tableau 3.5 :Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation.....66



Liste des figures

Figure.	1.1 :	Corrosion	
uniforme			06
Figure.	1.2 :	Corrosion	par
pique.....			07
Figure.	1.3	:	Corrosion
intergranulaire.....			08
Figure.	1.4	:	Corrosion
crevasses.....			08
Figure.	1.5	:	Corrosion
contrainte.....			09
Figure.	1.6 :	Schéma	de principe d'une réaction
électrochimique.....			11
Figure.1.7 :		Schéma	montrant la condition nécessaire à la
corrosion.....			12
Figure.1.8 :		Les différents	types d'étape d'une réaction
électrochimique			15
Figure. 1.9 :		Courbe	élémentaires anodique et cathodique et courbe
globale		de	polarisation (échelle
linéaire).....			linéaire).....
.....			17
Figure.	1.10 :	Courbe	$\log I $
=f(t).....			19
Figure. 1.11 :		Représentation	schématique d'un système de
corrosion.....			19
Figure .1.12:		Courbe	de polarisation anodique idéalisé de nickel pur sans
des		solutions	sulfate de nickel sans
chlorure.....			22
Figure .1.13:		Mise en évidence	des types de drainage et les risques de
corrosion.....			24
Figure 1.14 :		Mise en évidence	des formes favorisant et évitant la
corrosion par érosion...			25
Figure .1.15 :		Schéma	de montage de l'utilisation d'une pièce de
rechange.....			25
Figure 1.16 :		Corrosion	en présence de revêtements métalliques plus
nobles (a), et moins			

nobles (b) que le substrat26

Figure. 2.1: Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....33

Figure.2.2: Mécanisme de formation des dépôts composites.....34

Figure. 2.3 : Réaction aux électrodes lors du nickelage.....49

Figure. 2.4 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.....51

Figure.3.1 : Poudre de TiO_254

Figure.3.2 : Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique56

Figure.3.3: Schéma de montage de dégraissage électrolytique.....56

Figure.3.4: : Schéma de montage de décapage.....57

Figure.3.5 : Les bains électrolytiques..... 59

Figure.3.6 : Schéma de montage d'électrodéposition.....60

Figure.3.7: Dispositif expérimental de test de polarisation.....61

Figure. 3. 8: Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement.....62

Figure.3.9: Courbe de polarisation en milieu 3.5 Na Cl des dépôts , échelle linéaire.....63

Figure.3.10: : Courbes de polarisations en milieu 3.5 Na Cl des dépôts à l'échelle logarithmique et avec l'extrapolation des droites de Tafel.....65

Figure .3.11 : : Courbe de polarisation des revêtements de Ni + TiO_2 .échelle logarithmique..... ...66

Figure 3.12: Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de TiO_267

Figure.3.13:Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration

de TiO₂.....
68

ملخص

تأثير تركيز TiO_2 على خصائص طبقات النيكل الموضوعة النانومترية جزيئات

الهدف من هذا العمل هو تحديد تأثير جزيئات أكسيد التيتان (TiO_2) المضافة على خصائص شرائح مركبة من نيكل في إطار تحسين مقاومتها ضد التآكل. هذه التغطية وضعت كهروكيميائياً انطلاقاً من حمام كلوريد النيكل فوق قطعة فولاذية

دراسة خصائص هذه الأغشية تمت باختبارات التآكل في محلول (3.5% NaCl) و ذلك بتقنية الاستقطاب الساكن. هذه الاختبارات بينت أن الأغشية المدعمة بحبيبات أكسيد التيتان (TiO_2) الصلبة تكسب مقاومة جيدة ضد التآكل و ذلك حسب الكمية المضافة و لكن عندما تتجاوز تركيز محدد لا تصبح لديه مقاومة جيدة ضد التآكل

Résumé

Effet de la concentration des nanoparticules TiO_2 sur les propriétés des couches de nickel électro-déposées

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

La caractérisation est faite par des tests de corrosion dans une solution de 3,5% NaCl. Les techniques utilisées est celle de la polarisation. Les résultats obtenus ont révélé une résistance à la corrosion élevée des revêtements composites avec l'augmentation des concentrations des particules de TiO_2 incluses, mais, au delà d'un certain seuil , la résistance se dégrade vis-à-vis à

Abstract

Effect of the TiO_2 nanoparticles concentration on the properties of deposited nickel films

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

The characterisation has been carried out by corrosion tests in a 3,5 % NaCl solution. The technique used is polarisation. The results have revealed a higher corrosion resistance of the composite deposit with increasing concentration of TiO_2 particles included, but after a certain threshold ,the corrosion resistance will be deteriorated.

Key words: Corrosion Nickel Titanium Oxide Potentiodynamic

Introduction générale

Depuis le milieu du siècle XIX, le zinc et le Nickel, électro déposé aussi bien que déposé de bains très chauds (métaux fondus), a été utilisé longtemps comme revêtement de sacrifice, en spécial pour la protection des composants en acier [1].

Les premières brevets pour l'électrodéposition du Nickel ont apparu en 1850 et décrivent l'utilisation d'un bain de nickelage acide mat et des bains de nickelage cyanuriques en vue d'obtenir des dépôts brillants. Les dernières ont dominé totalement le marché entre 1930 – 1960, mais, après ça, on a commencé de les remplacer avec les bains de nickelage acide brillants, à cause du besoin d'éliminer les cyanures toxiques. A présent, les bains cyanuriques sont de plus en plus moins utilisés, leur place étant pris par les bains acides ou par celles basiques [2, 3].

Les raisons pour utiliser le nickel dans la protection anticorrosive de l'acier sont, premièrement, l'habilité de ceci d'offrir une protection cathodique à l'acier et une faible vitesse de corrosion du nickel dans des milieux non-agressifs, mais aussi le prix raisonnable et l'application simple sur la surface de l'acier, soit des bains très chauds, soit par électrodéposition [1, 2, 4].

Même si le nickel a une résistance à la corrosion assez élevé, raison pour lequel il est utilisé dans la protection de l'acier, la période moyenne de vie de tels revêtements est limitée, à cause de la nature agressive de certains milieux, en spécial de ceux qui contiennent des polluants industriels [1]. C'est pour cela qu'on a cherché une amélioration de leur résistance à la corrosion par l'incorporation des nanoparticules inertes dans la matrice métallique pendant l'électrodéposition. On obtient ainsi des matériaux composites avec des propriétés supérieures, comme résistance agrandie à la corrosion et à l'usure [5,6], des propriétés semi-conductrices, magnétiques et de super-conduction, une bonne adhérence entre la couche de nickel et celle de peinture.

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

La matrice métallique investiguée a été le nickel, et les nanoparticules ont été des oxydes de Ti. Les dépôts ont été obtenus par voie électrolytique. Le procédé électrolytique présente plusieurs avantages : (i) contrôle précis de l'épaisseur du dépôt, (ii) contrôle de vitesse de dépôt, (iii) modification des conditions de dépôts par courant continu , (iv) dépôt réalisable à la température ambiante et supérieur(50C°) (v) dispositifs disponibles au laboratoire.

Les procédures de dépôt des matériaux composites ont été examinées en particulier par modification de: (i) concentration de nanoparticules dans l'électrolyte, (ii) taille moyenne de particules.

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

La thèse est structurée en deux parties principales suivies par les conclusions générales et finalisée par une bibliographie .

- Dans *la première partie* a été réalisé une étude bibliographique concernant les méthodes d'investigations utilisées aussi dans l'étude de l'électrodéposition que dans l'étude de la corrosion des dépôts de nickel comme les courbes de polarisation .

- Dans *la deuxième partie* sont présentés les résultats expérimentaux et leur interprétation, mais aussi les conclusions à la fin de cette étude. Cette partie est structurée à son coté en trois sous-chapitres qui décrivent l'étude des revêtements composites Nickel-TiO₂ sur l'acier, aussi du point de vue du processus d'électrodéposition que du processus de corrosion, par des analyses électrochimiques comme les mesures de polarisation,

Notion Fondamentales et Moyens De Protection Contre la Corrosion

1.1 VUE D'ENSEMBLE DES PHENOMENES :

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

- la transformation de l'acier en rouille
- la fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- l'oxydation d'un contact électrique en cuivre.

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

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si l'on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique. **[19]**

1.2 DEFINITION:

La corrosion peut être définie comme une dégradation physique d'un matériau et l'altération de ses propriétés chimiques sous l'influence de son milieu environnant.

L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer. En effet, elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. Dans ce qui suit, on va rappeler certaines définitions et concepts qui sont nécessaires à notre travail et qui vont nous permettre de maîtriser les phénomènes qui sont en jeu et pouvoir ainsi interpréter les résultats obtenus.[37]

1.3 Formes de corrosion:

Différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [36]:

1.3.1 Corrosion généralisée :

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit à la non sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts.

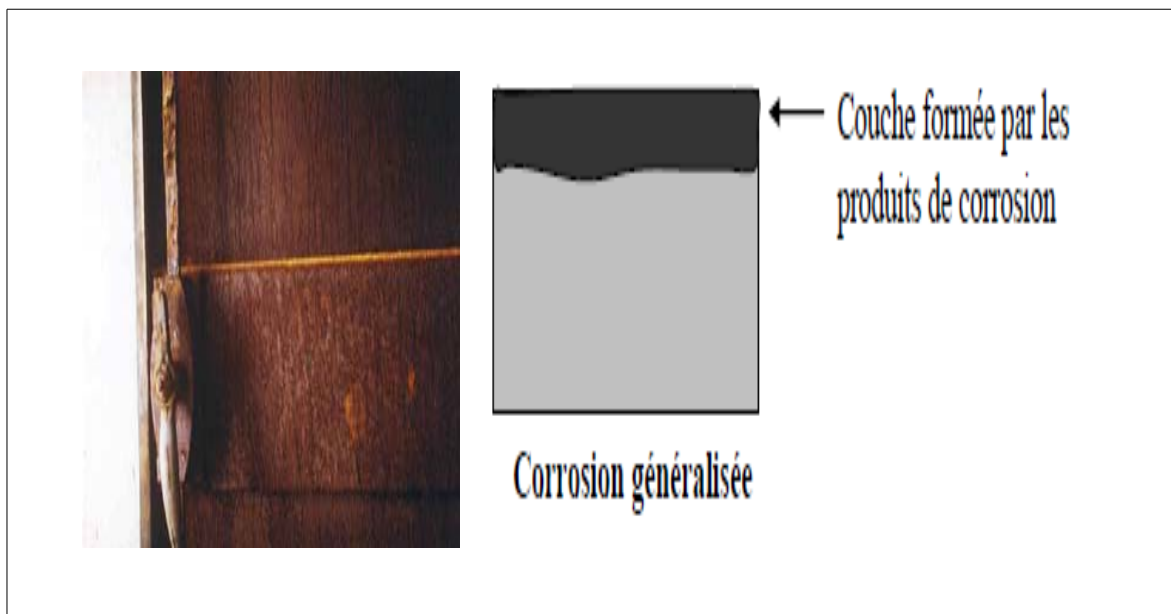


Figure 1.1 : La corrosion uniforme

1.3.2 Corrosion localisée:

On en distingue les différents types cités ci-dessous :

✓ **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.

✓ **Corrosion par piques :**

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteurs de corrosion, par exemple). La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre.

Figure 1.2 : Corrosion par piqûres

✓ **Corrosion intergranulaire :**

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers, en effet, constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.

Figure 1.3 : La corrosion intergranulaire

✓ **Corrosion sélective :**

Ce type de corrosion est dû à l'attaque préférentielle d'un des éléments constitutifs de l'alliage, ce qui provoque la perte partielle ou totale de certaines propriétés.

✓ **Corrosion caverneuse :**

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Comme cette dernière, elle concerne avant tout les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de titane, d'aluminium...) utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant et le plus souvent en présence d'halogénures. Elle se rencontre dans des zones confinées (d'où son nom de corrosion par effet crevasse) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivetées, les zones sous dépôts ou les joints.

Figure 1.4 : Corrosion par crevasses.

1.3.3 Autres formes de corrosion :

On en distingue les différents types cités ci-dessous :

✓ **CORROSION-EROSION**

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier, etc.) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître, créant ainsi une pile de corrosion.

✓ **CORROSION-CAVITATION**

La corrosion-cavitation désigne quant à elle la dégradation progressive du matériau sous l'action conjuguée de la corrosion et de

l'implosion de bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation, bien connu en mécanique des fluides, consiste en la formation de bulles dans un écoulement turbulent suite à une diminution locale de la pression en dessous de la tension de vapeur du fluide. Lorsque ces bulles atteignent une zone où la pression est plus forte, elles implosent en produisant une onde de choc. Cette dernière induit une fatigue locale du matériau conduisant à des ruptures répétées du film passif et à une attaque localisée.

✓ **Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

Figure 1.5 : Corrosion sous

✓ **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.

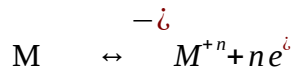
1.4 Mécanismes de corrosion:

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

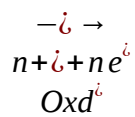
Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface

métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

Réaction anodique de dissolution du métal (M)



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



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment

importante dans le milieu [36].

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous:

- corrosion du métal,
- immunité du métal,
- passivité du métal,
- recouvrement du métal par un composé minéral.

Pour expliquer ces divers comportements possibles, en étudiant le déroulement, prévoir le comportement du matériau, etc., on a recours à des notions de thermodynamique et de cinétique électrochimique, la science de la corrosion qui en découlera permet actuellement de comprendre la plupart des phénomènes bien que certains problèmes restent encore à résoudre [37].

1.5 Thermodynamique électrochimique:

Dans ce qui suit, on va rappeler certaines notions de thermodynamique électrochimique que nous estimons nécessaires à notre étude.

1.5.1 Conditions de la corrosion métallique :

Pour que la corrosion métallique puisse avoir lieu, des conditions d'ordre électrochimique et thermodynamique doivent être satisfaites. Ces conditions vont être brièvement rappelées ci-dessous, les détails pouvant être trouvés dans la référence [37].

1.5.1.1 Conditions des réactions électrochimiques:

Pour que les réactions électrochimiques puissent avoir lieu, certaines conditions doivent être satisfaites qu'on va détailler ci-dessous. Pour cela,

considérons par exemple la cellule galvanique $Fe/Fe^{2+}; Ni^{2+}/Ni$ schématisée dans

(la Figure 1.6)

A l'électrode de *Fe* a lieu la réaction: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^-$

A l'électrode de *Ni* a lieu la réaction: $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$

Soit globalement : $Fe + Ni^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Ni$

L'électrode de *Fe* à laquelle a lieu une oxydation est une anode. L'électrode de *Ni* à laquelle a lieu une réduction est une cathode. L'anode de Fer est progressivement mise en

solution sous forme d'ions Fe^{2+} : elle subit donc une oxydation du métal.

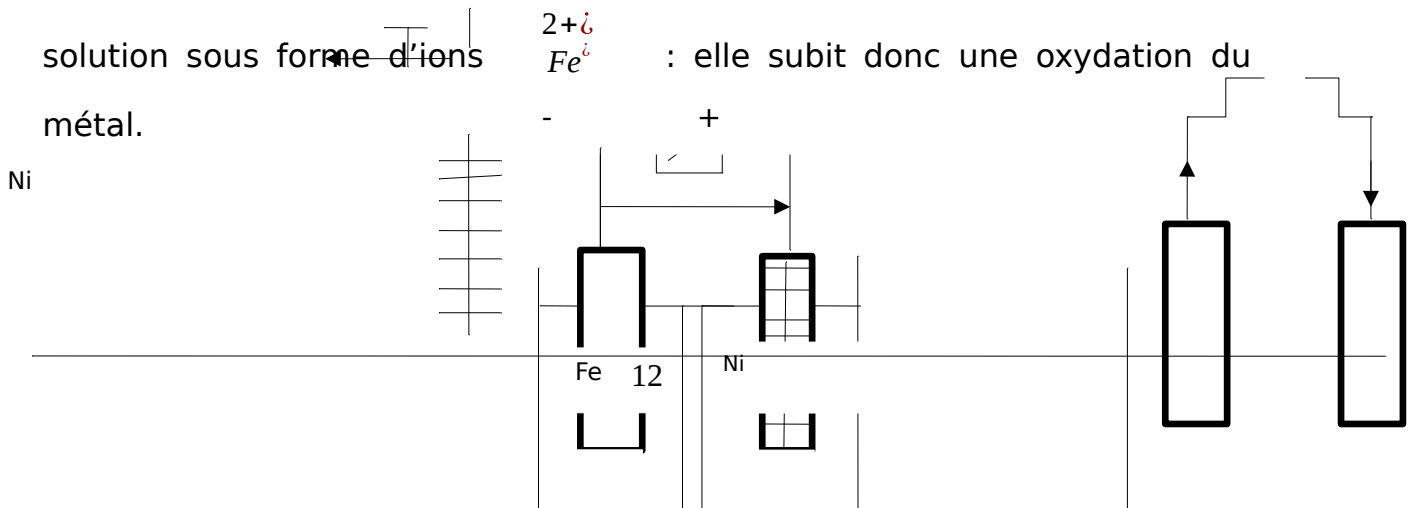


Figure 1.6 : Schéma de principe d'une réaction électrochimique

Cette oxydation ne peut avoir lieu que lorsque :

$$\frac{Fe}{Fe^{2+i}} \\ i/i^{2+i} > E_i \\ E_i$$

La comparaison au préalable des tensions d'électrodes des deux systèmes redox mis en jeu

permet donc la prévision des réactions électrochimiques.

1.5.1.2 Condition thermodynamique :

Pour définir cette condition thermodynamique, considérons un système métallique

constitué par une pièce en Fe accolée à une autre en Ni, mis en présence

d'une solution contenant des ions i^{2+i} et Fe^{i} [37]. Les phénomènes

en présence sont donc:

- Le Fer entre en solution sous forme d'ions Fe^{i} et constitue l'anode du système,

- le Nickel se dépose par réduction des ions Ni^{2+} au contact de la cathode de nickel.

Les électrons vont du Fe au Ni à travers la masse métallique (Figure 1.7.).

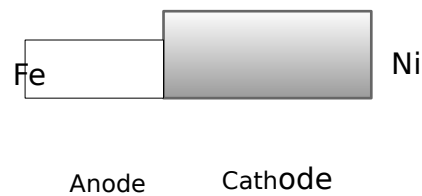


Figure 1.7 : Schéma montrant la condition nécessaire à la corrosion

La condition nécessaire pour qu'un métal se corrode (système donneur d'électrons) est donc l'existence d'un système accepteur d'électrons capable d'échanger des électrons avec ce métal. Il est important de noter que cette condition permet seulement de dire si la corrosion est possible ou non dans des conditions expérimentales précises. Elle n'indique en aucun cas la vitesse à laquelle aura lieu le phénomène de corrosion. Autrement dit, on pourrait avoir une condition thermodynamique favorable et ne constater aucune corrosion décelable du métal.

1.5.2. Potentiel d'une électrode

1.5.2.1 Tension d'électrode à l'équilibre (Equation de Nernst):

C'est le potentiel que prend un métal par rapport la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal **[12]**. La thermodynamique permet de le calculer en utilisant la relation de Nernst(1.1) :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{oxd}]}{[a_c]} \quad (1.1)$$

- E_0 : le potentiel standard du métal.
- R : la constante des gaz parfaits.
- T : la température.
- F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- n : nombre des électrons échangés.
- a_{oxd} : activité de l'espèce oxydant.
- a_i : activité de l'espèce réactant.

Tableau (1.1), où on trouve les potentiels standard de quelques métaux par rapport à l'électrode d hydrogène.

Tableau 1.1 : Potentiel standard d'électrode E_0 rapporté à l'électrode d'hydrogène pour quelques métaux à 25 °C

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

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

1.5.2.2 Potentiel de corrosion

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration et de la température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps. Cependant, le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif. C'est une grandeur complexe, mais qui donne des renseignements très utiles sur le fonctionnement des piles qui interviennent dans les phénomènes de corrosion [12].

1.5.3 Polarisation et surtension :

Lorsque dans un système métal-milieu une seule réaction d'électrode se produit à la surface, on qualifie ce système d'électrode simple. Le potentiel au repos correspond au potentiel que prend spontanément une électrode,

en l'absence d'un courant externe .Pour une électrode simple, le potentiel au repos équivaut au potentiel réversible E_{rev} .

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos, un courant électrique traverse l'interface électrode -électrolyte .la surtension η correspond à l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode. (1.2)

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

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

1.6 Cinétique électrochimique (vitesse de corrosion):

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard [9].Les différents types d'étape qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés dans le schéma de la figure (1.8.)

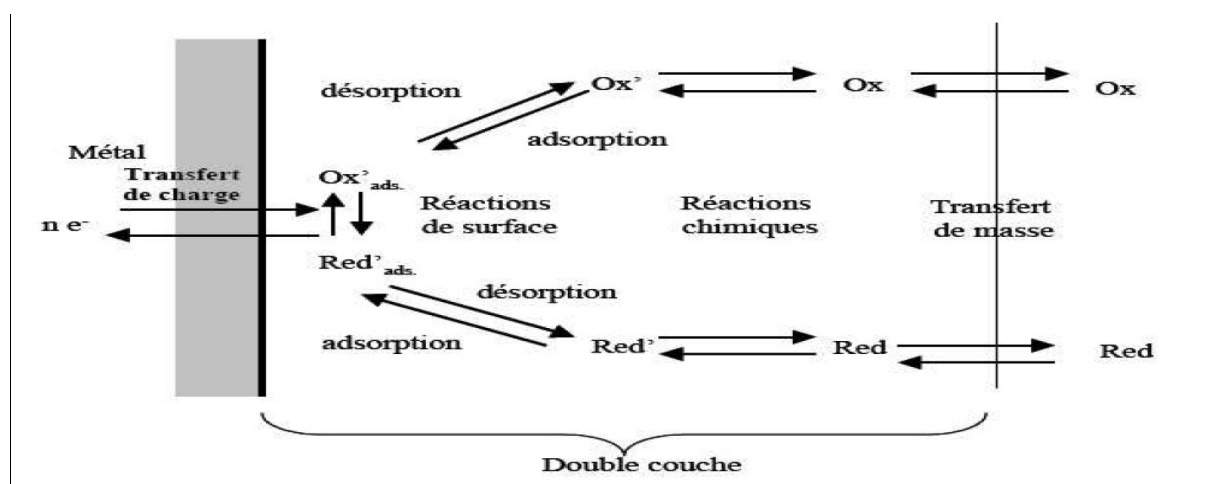


Figure 1.8 : Les différents types d'étape d'une réaction électrochimique

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

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

On s'intéresse beaucoup plus au transfert de charge et transfert de masse **[18]**.

1.6.1 Le transfert de charge :

Il se produit à la surface du métal dans l'interface électrode-électrolyte sont limitées par la vitesse du transfert de charges **[18]**. Dans cette situation, l'équation de Butler-Volmer exprime une relation entre le potentiel interracial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interracial de la forme :



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

$$I = I_a - I_c = nF K_c C_c \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nF K_{ox} C_{ox} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E\right) \quad (1.4)$$

I : Courant global de la réaction,

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

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

α: Facteur de symétrie,

n : nombre d'électrons échangés,

F : Constante de Faraday,

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

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

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

E : Potentiel,

R : Constante des gaz parfaits,

T : Température.

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

$$I = I_a - I_c = nF K_{\dot{c}} C_{\dot{c}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - nF K_{ox} C_{ox} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right)$$

$$I_0 = nF K_{\dot{c}} C_{\dot{c}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{rev}\right) = nF K_{ox} C_{ox} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} E_{rev}\right)$$

1.6.1.1 Résistance de polarisation :

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

$$I = I_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \left(1 - (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right] \quad (1.7)$$

$$I = I_0 \frac{zF}{RT} \eta$$

z : nombre d'électrons échangés,

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et, par analogie avec la loi d'Ohm, on définit la résistance de polarisation R_p par [19]:

$$R_p = \frac{RT}{I_0 n F} \quad (1.9)$$

1.6.1.2 Droites de Tafel :

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (1.6) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré sur la figure (1.9) où l'on a représenté l'évolution des densités de courant anodique I_a et cathodique I_c (appelées courbes élémentaires de polarisation) ainsi que la courbe globale de polarisation en fonction du potentiel E .

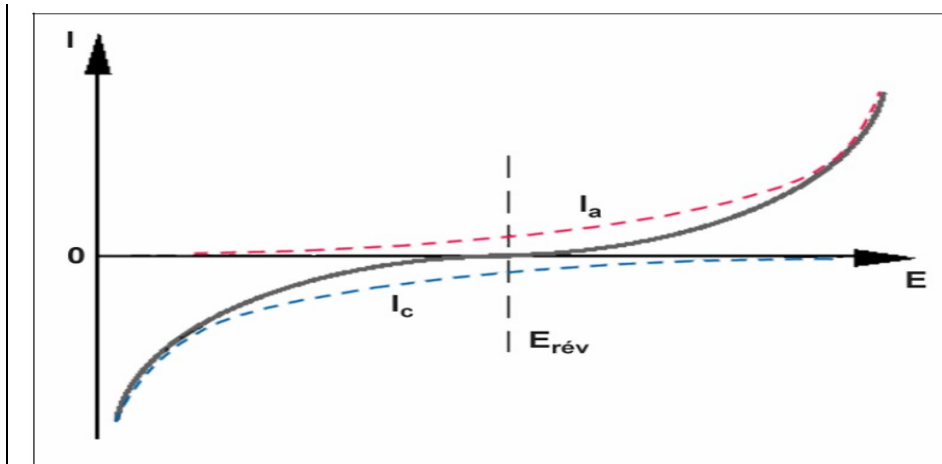


Figure 1.9 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

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

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

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)zF}{RT} \eta_c\right)$$

Dans les relations (1. 10) et (1.11) on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{ET} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_0} \quad \text{Et} \quad \eta_c = \beta_c \ln \frac{I_0}{I_c}$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log I_a = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log I_0$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log I_c = \frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \log I_0$$

Les relations (1.14) et (1.15) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (1.6). La représentation $\log I_0$ en fonction du potentiel appliqué E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques I_0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de Tafel (11) et (12) qui correspond à $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de

diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure (1.10). Les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

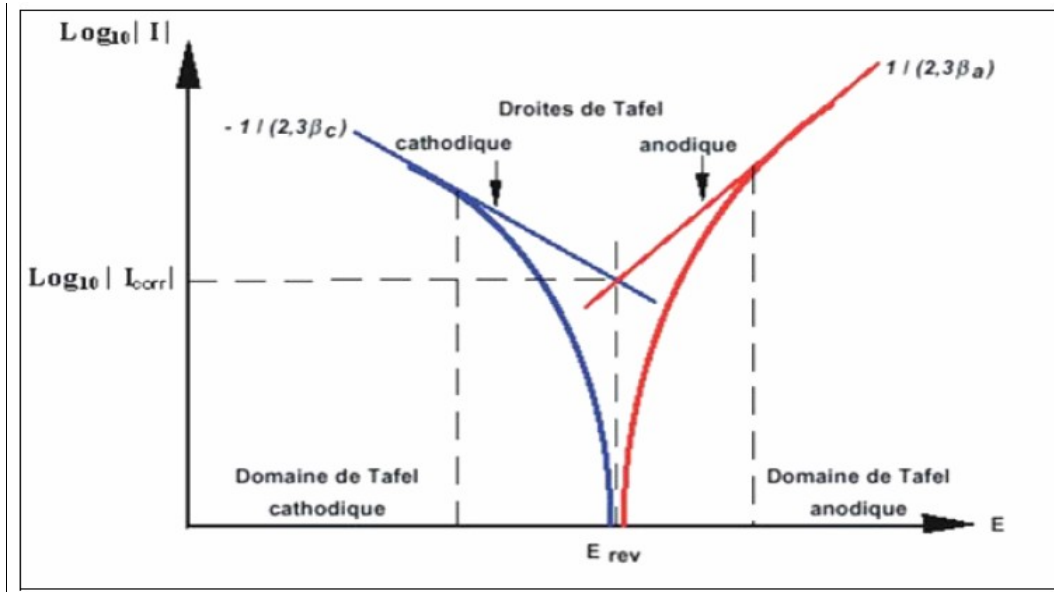


Figure 1.10 : Courbe $\log | I | = f(E)$ et droites de Tafel

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) et l'autre la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H$) comme illustré sur la figure(1.11).

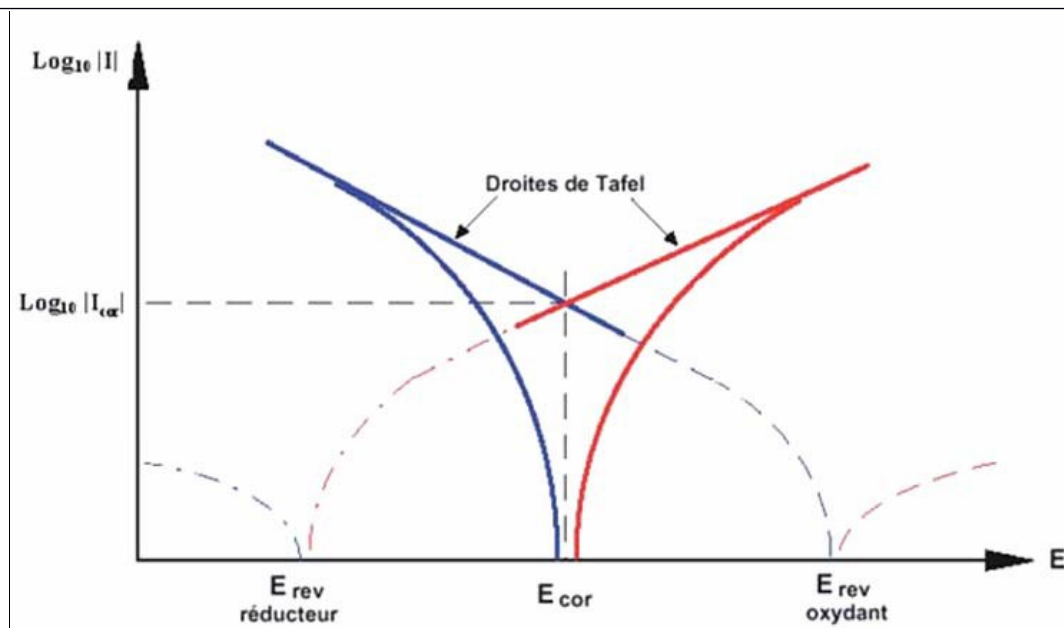


Figure 1.11 : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log)

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

La courbe obtenue porte le nom de courbe de polarisation. Cette courbe (en traits pleins sur la figure (1.11)) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. L'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel E_{corr} , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant.

On donc :

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

La résistance de polarisation, R_p s'exprime par :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_{E_{corr}}$$

La relation de Stern et Geary permet alors de lier R_p à la vitesse de corrosion: (1.18)

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

La représentation de la figure (1.11) et la relation (1. 18) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion **[19]**.

1.6.2 Le transport de masse :

C'est le transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. Les modes de transports sont la migration, la diffusion et la convection. Fréquemment, il existe une différence de concentration des réactifs et des produits entre la surface de l'électrode et le sein de l'électrolyte. Cela provoque une surtension qui dépend, entre autres, de la vitesse de transport des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte. La convection désigne le mouvement macroscopique d'un fluide sous l'effet d'une force mécanique ou de la gravitation. Le fluide adjacent à une surface solide ne subit aucun mouvement de convection **[18]**. Le flux de diffusion de l'espèce i s'exprime alors par la loi de Fick (1.19).

$$I = \pm zF D_i \frac{C_0 - C_e}{\delta}$$

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

nulle à la surface de l'électrode, on obtient la valeur limite de la densité de courant **[19]**.

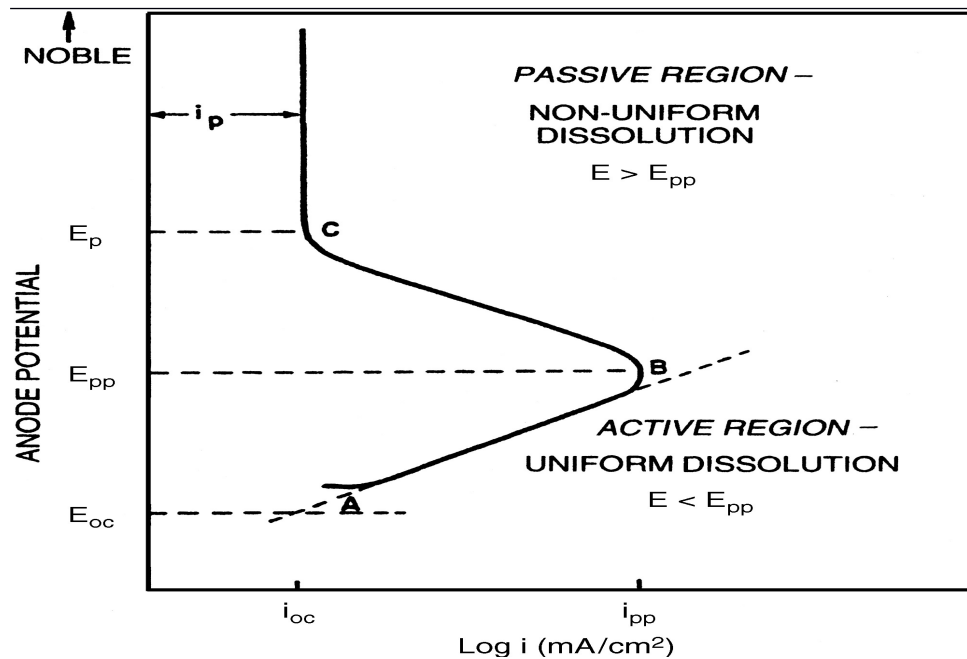
$$\lim_{I_i} i = \pm zF D_i \frac{C_0}{\delta}$$

1.7. Phénomène de passivité :

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

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

Pour amener un métal dans son domaine de passivation, on peut utiliser un potentiostat imposant au matériau une tension de valeur convenable. On peut aussi utiliser un oxydant dans des conditions telles que le point de corrosion du système soit dans le domaine de passivation du métal: la corrosion ne se fera alors qu'avec une vitesse très faible correspondant à (I passif) et en général négligeable **[20]**.



E_{oc} : le potentiel en circuit ouvert; E_{pp} : le potentiel de passivation ou critique
 E_p : potentiel de passivation; i_{oc} : la densité de courant de corrosion
 i_{pp} : densité de courant de passivation; i_p : densité de courant dans la région passive

Figure 1.12: Courbe de polarisation anodique idéalisé de nickel pur dans des solution de sulfate de nickel sans chlorure [21].

1.8. Essais de corrosion :

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

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

✓ l'extrapolation des droites de Tafel,

- ✓ la mesure de la résistance de polarisation.

1.8.1 Méthode potentiodynamique :

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

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

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

$$i = I / A \quad (1.21)$$

1.8.2 Méthode de la masse perdue :

La pesée avant et après immersion prolongée dans un milieu corrosif devait donner une indication sur le degré de corrosion. A priori, c'est une méthode simple, elle donne des informations très rapides à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes, cependant elle est limitée [22].

1.8.2.1 Théorie de la masse perdue :

La formule suivante exprime le taux de corrosion [22] :

$$(1.22)$$

$$\text{Taux} = \frac{\Delta m}{S.t} .365$$

Le taux de corrosion est exprimé en g/cm² .an

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

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

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

S : surface exposée de l'échantillon en (cm²),

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

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

Où

I_{corr} : densité de courant de corrosion en A/cm².

n : nombre d'électrons transfères pendant la réaction.

F: nombre de faraday 96500 C/mol.

Δm : Perte de masse en (g).

M : masse moléculaire en (g/mol).

t : temps en secondes.

1.9 Moyens de protection contre la corrosion :

1.9.1 La prévention par une forme adaptée de la pièce :

Le fait de prévoir une forme particulière pour un objet, permet de réduire, voir éliminer les risques de corrosion éventuels.

1.9.1.1 Elimination des zones humides :

De façon général la corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité , cela dit en prévoyant un drainage plus ou moins parfait , on évite une accumulation d'humidité d'où le risque de corrosion.

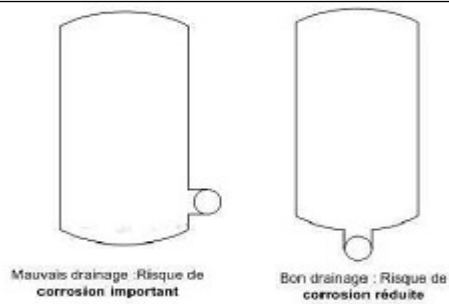


Figure 1.13: Mise en évidence des types de drainage et les risques de corrosion.

1.9.1.2 Réduction de L'effet d'érosion du fluide dans la canalisation :

En général les canalisations utilisées dans le transport des hydrocarbures admettent un revêtement interne, permettant de protéger la conduite contre toute forme de corrosion interne. Sachant que ce revêtement est le seul moyen prévu a cet effet, il est important de le sauvegarder le plus longtemps possible. Or, dans les changements brusques, au niveau des coudes, il se produit une abrasion pouvant emporter ce revêtement, mettant ainsi la surface intérieure de la conduite à nue. Pour éviter ce phénomène il est important d'éviter les coudes à angle droit, au profit d'une forme atténuant l'effet d'abrasion, permettant ainsi de réduire l'effet d'érosion.[38]

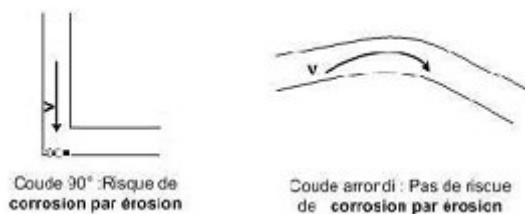


Figure 1.14: Mise en évidence des formes favorisant et évitant la corrosion par érosion.

1.9.2 Remède au couplage galvanique :

On sait qu'une corrosion peut naître suite à un assemblage de métaux différents, à cause de leur différence de potentiels.

Pourtant, parfois dans l'industrie, pour des raisons de conception, on est dans l'obligation d'assembler des pièces de matériaux différents, par exemple c'est le cas des branchements des abonnées (conduite en cuivre) sur les réseaux de distribution de gaz (conduite en acier).

Cela conduit les concepteurs à prévoir des solutions pour éviter la dégradation du métal le moins noble en utilisant soit un joint isolant ou une pièce de rechange [38] .

1.9.2.1 Utilisation des joints isolants :

Dans un couplage galvanique, on distingue une zone anodique (faible potentiel) et une zone cathodique, par conséquent une circulation de courant électrique conduisant à la dégradation d'une des pièces. Pour protéger cette pièce il est nécessaire d'intercaler à la jonction bimétallique (entre les deux pièces) un raccord isolant, organe dont le rôle est de couper le circuit électrique et d'empêcher toute circulation de courant [38].

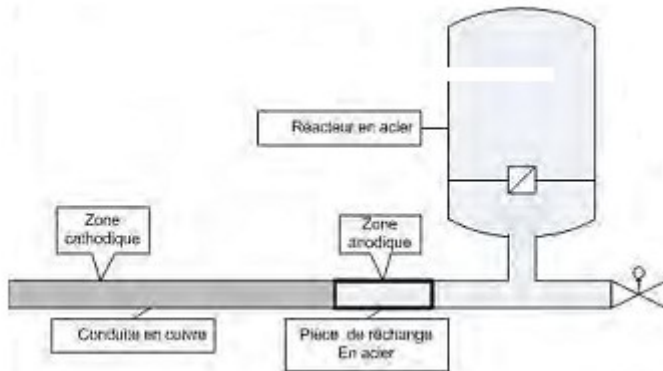


Figure 1.15: Schéma de montage de l'utilisation d'une pièce de rechange.

1.9.3 Protection par revêtements :

1.9.3.1 Protection par revêtements métalliques :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Ceux moins nobles que le substrat.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores ou des défauts dans la couche de corrosion. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode (figure 1.16.a). Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat (figure 1.16.b), le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat "cathode", reste protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur [39].

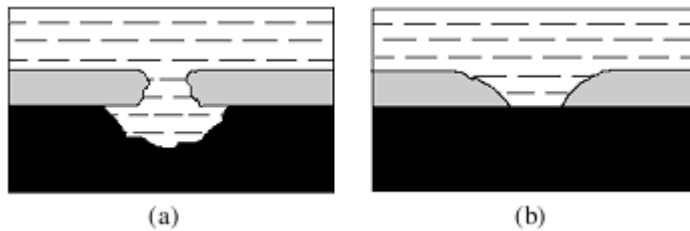


Figure 1.16: Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins

nobles (b) que le substrat.

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques :

- L'électrodéposition (galvanoplastie),
- Immersion dans un métal liquide (galvanisation),
- La déposition chimique,
- La déposition par projection au pistolet,
- La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).

1.9.3.2 Revêtements inorganiques non métalliques :

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

a) 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.

b) 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.

1.9.3.3 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 [40]:

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

1.9.4 Protection par les inhibiteurs de corrosion :

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

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

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

1.9.5 Protection contre la corrosion par courant vagabond :

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

Le montage consiste à imposer le passage du courant dans un circuit préférentiel contrôlé et non plus à travers le terrain. Pour cela on établit une liaison polarisée entre la conduite et le chemin de fer (rail). Un système de régulation est ajouté au montage afin de limiter le courant.

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

On distingue deux types de drainage :

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

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

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

1.9.6 Protection cathodique :

Chapitre 1. Notions Fondamentales et Moyens de Protection Contre la Corrosion

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

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

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

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

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

Dans les autres cas, un système par courant imposé est plus adapté bien qu'il nécessite une source d'énergie, alimentation électrique (réseau basse tension disponible dans la majorité des cas) ou autonome (panneaux solaires + batteries, groupes diesel, thermo-générateurs à gaz).

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

La comparaison financière entre les deux systèmes, souvent limitée au seul investissement

initial, révèle d'une part un coût faible par rapport à celui de l'ouvrage et d'autre part des écarts significatifs [40].

1.9.7 Protection anodique :

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

Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat à cette fin ont été suggérés pour la première fois par Edeleanu [41].

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

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

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

Il est typique de constater que la vitesse de corrosion sous protection anodique, bien que faible, n'ai jamais réduite à zéro, tandis que pour l'acier protégé cathodiquement la vitesse peut être nulle.

On a signalé pour la protection anodique que le pouvoir couvrant dépasse de très loin celui que l'on obtient en protection cathodique. La cause a été attribuée à la résistance élevée du film passif, mais ceci est probablement incorrect car des mesures ont montré que de telles résistances sont faibles [41].

Chapitre 2

Généralités sur les Dépôts Electrolytes

2.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous exposerons le principe de technique électrodéposition et le phénomène de Co-déposition, et puis quelques notions des techniques de préparation de substrat utilisées (acier doux) lors de ce travail et enfin nous avons présenté le électrodéposition de revêtements composite Ni-TiO₂.

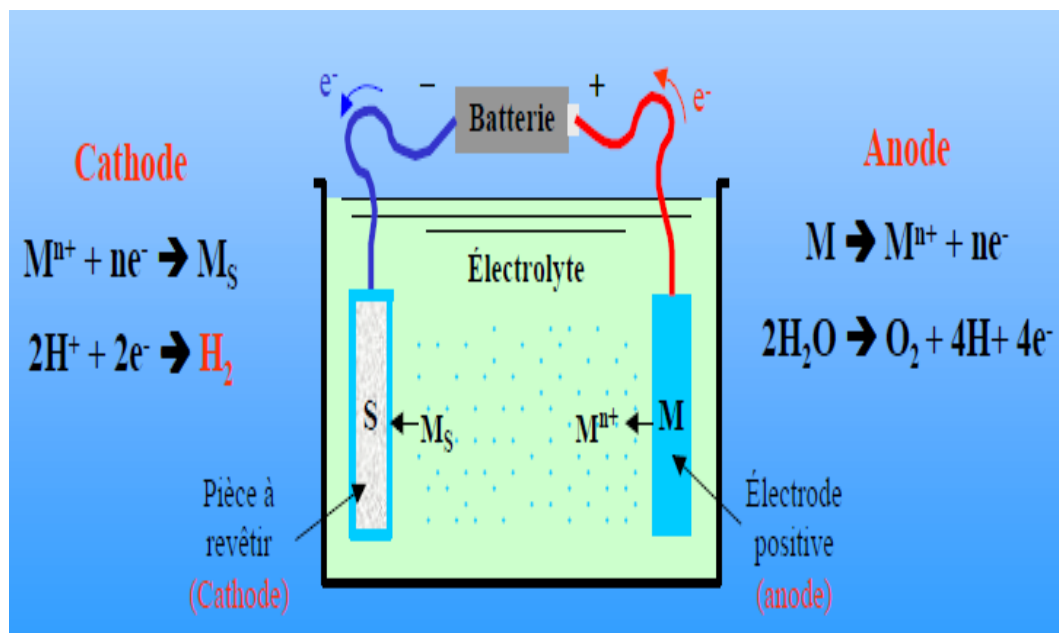
2.2 Cinétique d'électrodéposition :

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure (2.1), 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 agenttampon, des agents complexant ou des additifs...

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre **[13]**.

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 **[14]**.

Figure 2.1 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse



Cette

opération a pour but d'apporter une propriété superficielle particulière qui peut être un aspect une protection contre la corrosion, ou d'une façon générale, des propriétés physiques ou mécaniques différentes de celles du substrat (dureté, frottement, conductivité, adhérence de produits organiques, couches barrière...) [26].

2.3 Théorie de la Co-déposition:

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

La Co-déposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de nanoparticules solides dans le dépôt cathodique. A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine et la silice et titane, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium et ainsi que des polymères. Ces particules

solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par agitation mécanique [16].

2.4 Mécanisme de formation des dépôts composites :

La Co-déposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de nanoparticules solides dans le dépôt cathodique .ces particules solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont et sont maintenues en suspension par agitation.au cours de l'électrolyte, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenus à la cathode [16] figure (2.2).

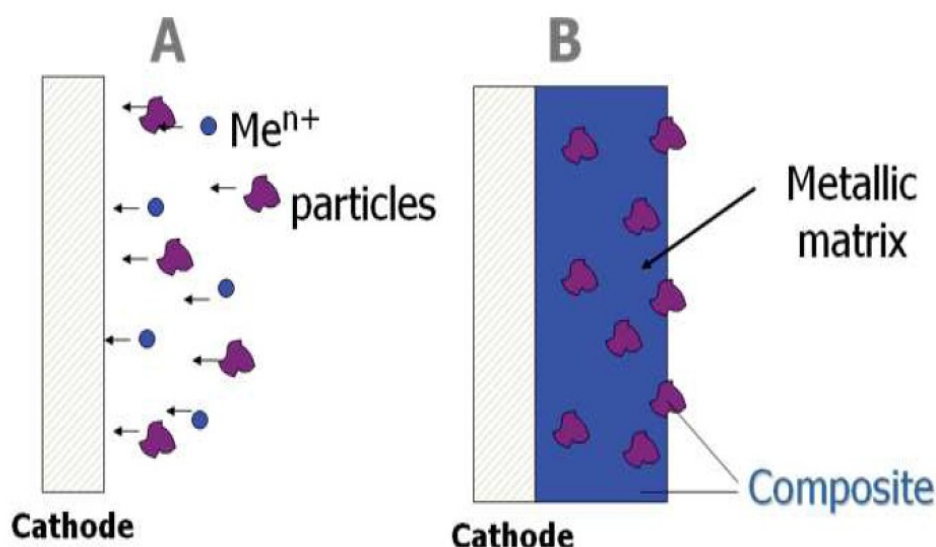


Figure 2.2 : Mécanisme de formation des dépôts composites

2.5 Electro cristallisation:

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



Dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électro cristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation [16].

2.5.1 Transfert de masse:

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

➤ **Migration :**

Les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes [25].

➤ **Convection :**

Elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique [25].

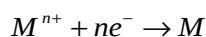
➤ **Diffusion :**

Les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro active, à la cathode [25].

1.5.2 Transfert de charge et cristallisation:

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

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



M

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

Après sa formation sur un site plan, l'adion diffuse vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer ; l'imperfection peut être une dislocation du métal ou une maille incomplète du cristal. L'anion migre pour chercher sa position la plus stable [22].

2.6 Tension d'électrolyse :

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

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

$$\Delta U = E_A - E_C + IR_{sol} \quad (2.1)$$

Où :

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

E_C : tension de la cathode correspondant au courant I .

De plus :

$$E_A = E_{A0} + \eta_A \quad \text{et} \quad E_C = E_{C0} - \eta_C \quad (2.2)$$

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

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

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

η_C : surtension de la cathode correspondant au courant I .

On peut donc écrire :

$$\Delta U = \Delta U_0 + (\eta_A + \eta_C) + IR_{sol} \quad (2.3)$$

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

D'une manière générale, la vitesse d'une réaction électrochimique ou l'intensité du courant qui traverse l'électrode est d'autant plus grande que le déséquilibre ou l'écart provoqué par rapport à la valeur d'équilibre, c'est-à-dire la surtension, sont plus grands [16].

2.7 Méthodes coulométrique (Dissolution Anodique):

2.7.1 Loi de Faraday:

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

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (2.4)$$

Avec :

m = **p.s.e**, **p** (g/cm³) masse volumique

s (cm²) surface du substrat,

e (cm) épaisseur du revêtement,

F : constante de Faraday (96500 C/mole)

n: valence du métal.

I (A) : courant d'électrolyse.

t (s) : temps d'électrolyse.

M : masse molaire

D'autre part, notons que [22] :

$$m = e \cdot S \cdot \rho \quad (2.5)$$

Avec :

e (Cm): Épaisseur du dépôt.

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

ρ (g/Cm): Masse volumique du dépôt.

Il est possible de déterminer la vitesse de formation du dépôt. Cette vitesse v s'exprime en um/min ; pour une densité de courant I/S égale A/cm , elle est donnée par la relation suivante [16] :

$$V = 6.2 * 10^2 \left(\frac{M}{n} \cdot \rho \right) \quad (2.6)$$

2.8 Facteurs d'un dépôt électrolytique :

Le processus d'électrocodeposition est affectée par les facteurs d'électrodéposition tels que les conditions d'électrolyse (composition et d'agitation du bain électrolytique, de la présence d'additifs, de la température, du pH), le profil électrique et les propriétés des particules (type, taille, la forme, la charge de surface, concentration) [5].

2.8.1 Température :

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [16].

2.8.2 Agitation de l'électrolyse :

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [19].

2.8.3 PH du bain :

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [20,21].

2.8.4 La densité de courant :

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [22].

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

2.8.5 Conductibilité de l'électrolyte :

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [28].

2.8.6 Nature de l'électrolyte :

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO_3) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits [22].

2.8.7 Concentration de l'électrolyte :

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent **[28]**.

2.8.8 Métal de base :

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir. Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie **[28]**.

2.9 Préparation d'une surface :

Le but des différentes opérations que l'on englobe sous le terme préparation de surface est d'obtenir une surface apte à subir un dépôt. Il est indispensable d'adapter cette préparation en fonction de la nature métallurgique du substrat, de sa propreté, de sa forme et de sa rugosité car de ces éléments dépend l'état physico-chimique de la surface à traiter et par suite du dépôt électrolytique **[29]**.

2.9.1 Polissage :

2.9.1.1 Le polissage mécanique :

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...). Il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le polissage « en vrac », au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces [30].

2.9.1.2 Le polissage chimique :

Correspond à une attaque chimique contrôlée de la surface par une solution dont la composition dépend du matériau à polir (par exemple pour l'acier peu allié : solution aqueuse d'acide oxalique et d'eau oxygénée) [30].

2.9.1.3 Le polissage électrochimique :

La pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation...) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane, sans ondulation [30].

2.9.2 Dégraissage :

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

2.9.2.1 Dégraissage chimique :

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

traitement ultérieur. Les produits dégraissant couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories. D'une part, le dégraissant à base de solvants organiques (trichloréthylène, perchloréthylène, benzène,...) qui assurent un prédégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude ...) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe. Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. Après un dégraissage, il faut éliminer tous les produits et ceux formés lors des réactions. Cette étape est très importante, car il n'est pas toujours facile d'éliminer ces produits comme par exemple les composés colloïdaux hydrophiles. Aussi, les conséquences d'un mauvais dégraissage peuvent être plus catastrophiques que celles de la pollution initiale.

2.9.2.2 Dégraissage électrolytique :

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

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

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

comme pour le décapage chimique, est lié à la nature du substrat à nettoyer.

2.9.3 Décapage :

2.9.3.1 Décapage mécanique :

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Les vocables spécifiques de décalaminage, dérochage, dépassivation, désoxydation, dérouillage, avivage, activation, sont souvent utilisés en pratique industrielle. Le décapage mécanique, réalisé par brossage, grattage, sablage, grenailage, microbillage... s'effectue soit à sec, soit en phase humide (sablage humide). Dans ce dernier cas, un agent passivant est ajouté à l'eau afin de « freiner » la réactivité de l'atmosphère environnante avec la surface fraîchement mise à nu **[30]**.

2.9.3.2 Décapage chimique :

Par dissolution des couches adhérentes sur la surface et/ou du substrat sous-jacent, le décapage chimique conduit au même résultat que le décapage mécanique. On utilise un bain acide pour les pièces en acier ou en titane et un bain alcalin pour les pièces en alliages d'aluminium. Les bains acides contiennent souvent des adjuvants tensioactifs et des inhibiteurs, dits bloquants, qui évitent l'attaque excessive du substrat lorsque la surface est partiellement et localement décapée **[30]**.

2.9.3.3 Décapage électrochimique :

Dans le bain, généralement acide, la pièce est placée en situation d'anode. En plus de l'effet mécanique favorable du dégagement gazeux, ce procédé permet un meilleur contrôle des conditions de décapage et un gain de productivité **[30]**.

2.9.4 Lavage, rinçage, séchage :

Les opérations de lavage et de rinçage permettent d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elles sont particulièrement nécessaires dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, ces derniers comportant généralement plusieurs étapes successives d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le lavage et les rinçages devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain [29].

2.10 Electrodeposition de nickel pur :

2.10.1 Caractéristique du Nickel :

Comme de nombreux autres métaux, les applications du nickel à l'état pur sont beaucoup moins importantes que celles sous forme d'alliage avec d'autres composants. Par exemple, 8% du nickel produit dans le monde est destiné à la protection de métaux peu résistants à la corrosion. Cette proportion contient aussi bien l'utilisation du nickel dans les procédés par plaquage, par dépôt électrolytique ou encore par nickelage chimique [20].

2.10.1.1 Propriétés physiques :

Le nickel est un métal de couleur blanche argentée à cassure fibreuse. Il est malléable et ductile et est le plus dur de tous les métaux usuels. Il est ferromagnétique jusqu'à 355 °C (point de Curie) et bon conducteur de chaleur et d'électricité. Les principales constantes physiques utiles sont reportés dans le tableau(2.1) suivant [20] :

Tableau. 2.1 : Propriétés physiques de nickel	
Symbole chimique	Ni
Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71
Structure cristalline	

cubique à face centrée ($a = 0,352 \text{ nm}$)

Masse volumique (à 20°C)

$8,902 \text{ g/cm}^3$

Température de fusion

$1452 \text{ }^\circ\text{C}$

Température d'ébullition

$2732 \text{ }^\circ\text{C}$

Résistivité électrique à 20°C

$6,9 \text{ } \mu\text{ohm.cm}$

Conductibilité thermique ($0\text{-}100^\circ\text{C}$)

$90,9 \text{ W/(m.K)}$

**Résistance à la
rupture R_m**

$> 350 \text{ MPa}$

**Limite
d'élasticité R_e**

150 MPa

**Champ
coercitif**

$280 \text{ à } 400 \text{ A/m}$ (Fer : $50 \text{ à } 80 \text{ A/m}$)

**Température de
Curie**

$359 \text{ }^\circ\text{C}$

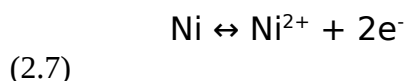
**Aimantation à
saturation**

$0,61 \text{ T}$ (Fer :
 $2,16 \text{ T}$)

2.10.1.2 Propriétés 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(2.7) est égal à - 0,25/ESH.



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) .

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 **[29]**.

2.10.2 Electrolyte de nickel:

Le nickel est déposé sur les métaux en toute épaisseur. Il existe, pour cela un grand nombre de baignades de composition différentes. La plupart d'entre elles dérivent du bain de Watts qui contient du sulfate de nickel, du chlorure de nickel et l'acide borique [32].

2.10.2.1 Electrolyte au sulfate de nickel :

Cet électrolyte a servi et sert encore de bases à la plupart des baignades industrielles modernes semi-brillantes et brillantes, il est beaucoup plus connu sous l'appellation de bain de Watts et couvre une gamme de concentrations variant selon le tableau (2.2).

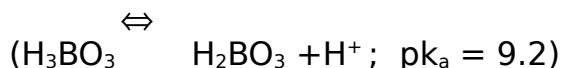
Tableau 2.2: Composition des électrolytes au sulfate de nickel [44]

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

La source principale d'ions Ni⁺⁺ est constituée par le sulfate de nickel. Son coût relativement modéré, sa stabilité tant à l'anode qu'à la cathode, sa bonne solubilité (570 g/l à 50 °C) favorise son usage industriel. Un accroissement de la teneur en Ni⁺⁺ permet de plus hautes densités de courant et une meilleure conductivité de l'électrolyte, alors que sa diminution provoque une chute du rendement cathodique.

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

L'acide borique faiblement ionisé [16] :



Agit comme un tampon dans les électrolytes de nickelage. Il agit en régulant le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde de nickel ; son effet est maximal autour de pH 4 ± 1 . Une variante du bain de watts est l'électrolyte tout sulfate de composition et de condition de fonctionnement [22].

Tableau 2.3: Une variante du bain de watts est l'électrolyte tout sulfate de composition et

Sulfate de nickel NiSO₄, 6H₂O	240 à 300 g/l.
Sulfate de sodium Na₂SO₄	0 à 20g/l.
Acide borique H₃BO₃	30 à 40 g/l.
pH	3 à 5.
Densité de courant cathodique (selon l'agitation)	2 à 10A/dm ²
Température...	35 à 50 °C.

2.10.2.2 Electrolytes à fortes teneurs en chlorure :

L'amélioration de la conductivité, du pouvoir de répartition et des rendements apportés par les ions chlorures sont caractéristiques de ce type d'électrolytes. De plus, dans le cas d'agitation, la densité de courant limite de dépôt est plus haut qu'avec un électrolyte au sulfate. Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes à fortes teneurs en chlorure tableau (2.4):

Tableau 2.4: Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes à fortes teneurs en chlorure [44]

Type de bain	Mixte chlorure/sulfate	Tout chlorure	Chlorure acétate
Chlorure de nickel NiCl₂, 6H₂O	200	300	135

g/l			
Sulfate de nickel NiSO₄·6H₂O	80 à 100		
g/l			
Acétate de nickel Ni (CH₃CO₂)₂·4H₂O			105
g/l			
Acide borique	40	30	
g/l			
pH	3 à 3,5	2,0	4,5 à 4,9
Température (°C)	60	60	30 à 50
Densité de courant cathodique A/dm²	2 à 10	2,5 à 13	2 à 10
Rapport surfacique anode /cathode	1/1 à 2/1		

2.10.2.3 Electrolytes au sulfamate de nickel :

Les bains constitués avec ces sels [Ni (NH₂SO₃)₂] hautement solubles permettent de hautes vitesses de nickelage et se caractérisent par une relative simplicité de maintenance et des dépôts de nickel peut tendus, ductiles et de bonne résistance (propriétés indispensables pour des dépôts épais à haute caractéristiques mécaniques).

Ce type d'électrolytes fonctionne de manière similaire à celui au sulfate avec l'acide borique comme tampon et éventuellement du chlorure ou du bromure pour favoriser la dissolution anodique. Tableau (2.5) Composition des électrolytes au sulfamate de nickel **[22]**.

Tableau 2.5: Composition des électrolytes au sulfamate de

Type de bain	Sans Chlorure	Au chlorure	Haute vitesse
Sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2,4\text{H}_2\text{O}$ g/l	450	270 à 330	600 à 780
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$ g/l		30 à 45	6 à 18
Acide borique H_3BO_3 g/l	30	30 à 45	36 à 48
Ph	3 à 5	3,5 à 4,2	4,0
Température °C	40 à 60	25 à 70	60 à 70
Densité de courant cathodique (A/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		

2.10.2.4 Autres électrolytes de nickelage :

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 **[16]**.

➤ **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.

➤ **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.

➤ **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 meilleure tenue au frottement et à la corrosion .

2.11 Nickelage électrochimique :

Les dépôts de nickel s'effectuent par électrolyse de solutions de sels de nickel (sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate) à pH acide, à des températures de l'ordre de 50 à 75 C°, et à des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm². Les anodes sont en nickel : leur dissolution assure un apport constant en cations **[29]**.

2.11.1 Réactions aux électrodes lors du nickelage :

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



et :



Réactions liées quantitatives par la loi de Faraday qui donne une équivalence de 1,095g de nickel par 0,205 $\mu\text{m} / \text{min}$ par A/ dm^2 et pour 100% de rendement [16].

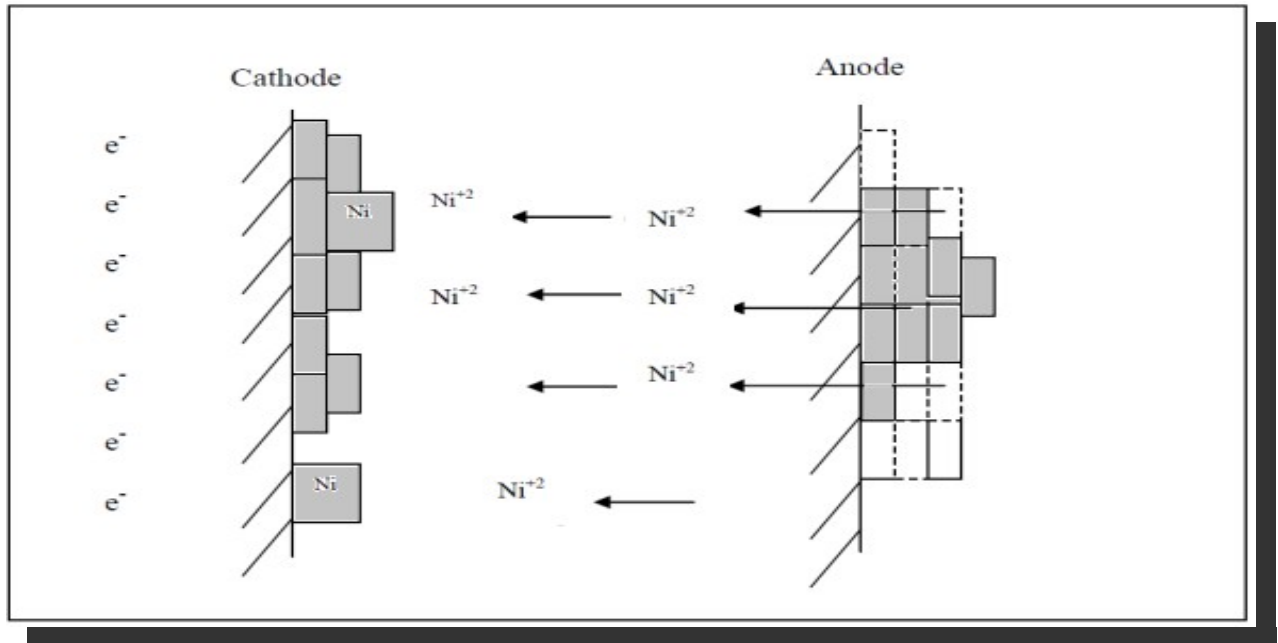


Figure 2.3 : Réactions aux électrodes lors du nickelage

La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97 % entre pH 2 et 6 . La décharge d'ions nickel n'est pas la seule réaction qui peut se produire à la cathode, une petite pourcentage du courant est consommé dans la décharge d'ions d'hydrogène dans l'eau . Les atomes d'hydrogène libérés forment des bulles de l'hydrogène gazeux à la surface de la cathode [22].

L'inclusion d'hydrogène provoque la formation dans le revêtement de nickel de petites piqûres. Pour supprimer ces défauts on ajoute d'un agent d'addition dit agent mouillant qui diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode . Donc facilite l'évacuation du gaz hydrogène en diminuant la taille des bulles et par suite diminue le risque de piqûre [32].

- **Les additifs les plus courants sont [32]:**

- ✓ le laurylsulfate de sodium.
- ✓ l'acide polyfluorosulfonique stable en milieu acide .
- ✓ l'acide polyfluoroalkylphosphorique stable en milieu alcalin concentré.

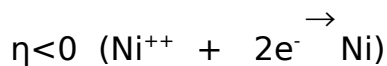
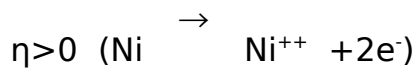
2.11.2 Réaction électrochimique :

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

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

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.10)$$

Le système réagit vers un nouvel état d'équilibre. Ceci induit une réaction électrochimique qui implique une fonction à l'électrode. La fonction anodique ou cathodique dépend donc du signe de la surtension **[22]**.



2.11.3 L'incorporation de nanoparticules inertes dans une matrice de nickel :

Des revêtements électrolytiques de nickel sont appliqués dans des applications d'ingénierie pour modifier ou améliorer les propriétés de surface telles que résistance à la corrosion, la dureté, l'usure et les propriétés magnétiques. L'incorporation de particules inertes dans une matrice de nickel est possible et des revêtements qui comprennent du carbure ou d'oxydes TiO_2 tel que **[22]**:

Les particules solides d'oxydes titane sont ajoutées délabrement aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par agitation. au cours de l'électrolyse ,ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique de nickel obtenus à la cathode **[16]** figure (2.4)

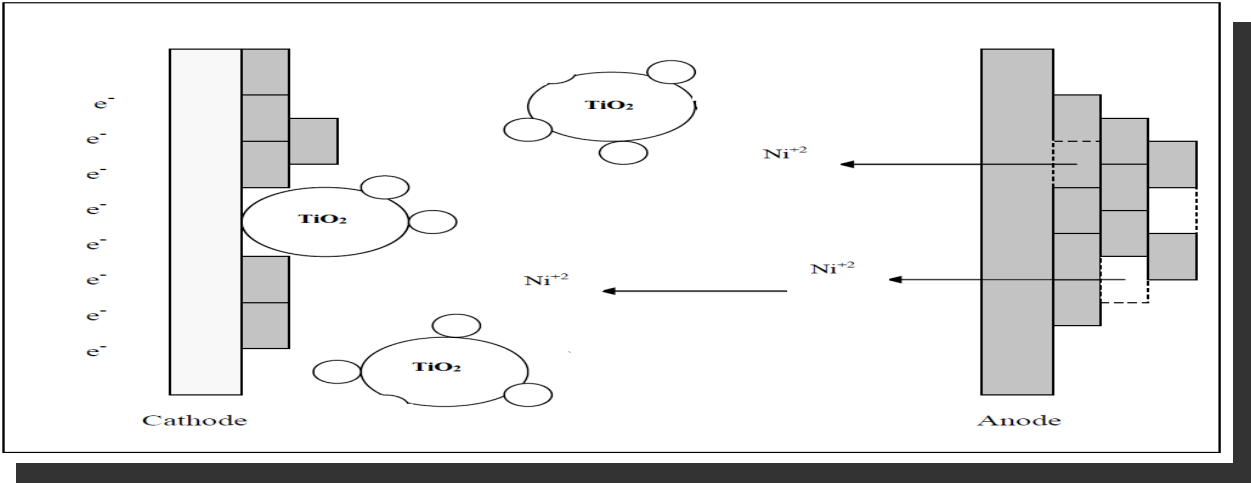


Figure 2.4 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse

Chapitre 3

Réalisation et Etude du Comportement À La Corrosion de Revêtements

3.1 Introduction :

L'étude de l'électrodéposition des dépôts métalliques, ayant incorporées des particules inertes, est un sujet de grand intérêt pour beaucoup de chercheurs et relatif nouveau. L'intérêt pour les dépôts composites Ni-TiO₂ a augmenté beaucoup en comparaison avec les dépôts de nickel pur, à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et tribologiques, de l'adhérence meilleure des couches ultérieures de peinture et d'une protection anticorrosive supérieure du substrat d'acier. L'utilisation des particules de TiO₂ est une variante peu chère à cause de leur accessibilité et du fait qu'ils améliorent la résistance à la corrosion, la dureté et la résistance.

Dans ce contexte, l'étude présente a eu comme objectif, la préparation des dépôts composites Ni-TiO₂ sur un support d'acier doux, en utilisant un bain de nickelage acide dans lequel ont été introduites en suspension les particules de TiO₂. L'effet de particules de TiO₂ sur le processus d'électrodéposition du nickel a été investigué par méthodes électrochimiques (courbes de polarisation) La caractérisation du comportement électrochimique des dépôts nous a permis une évaluation de leur résistance à la corrosion par l'intermédiaire des courbes de polarisation.[42]

3.2 Elaboration des dépôts:

3.2.1 Les produits chimiques :

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

- Chlorure de Nickel hydraté (NiCl₂.6H₂O).
- Chlorure d'ammonium (NH₄Cl).

- Chlorure de sodium (Na Cl).
- Acide borique (H3BO3).
- Hydroxyde de sodium (Na OH).
- Carbonate de sodium (Na2CO3).
- Acide sulfurique (H2SO4).
- Acide chlorhydrique (H Cl).

3.2.2 Matériels utilisés:

- Générateur de courant continu.....Model 1601.
- Multimètre.....PM 2517 E.
- PH - mètre.....METROHM.632.
- Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté.....IKA-COMBIMAG.RCT
- Balance électronique.....Sartorius 1219 MP.
- Thermomètre.

3.2.3 Matériaux utilisés :

3.2.3.1 Substrat (Cathode) :

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

Tableau 3.1 : Composition chimique de l'acier doux[43].

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

3.2.3.2 Plaques de Nickel :

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

3.2.3.3 Nanoparticules solides utilisées :

Les nanoparticules solides utilisées sont des particules TiO_2 figure (3.1).



Figure 3.1: poudre de TiO_2 .

➤ Propriétés de TiO_2

A partir du spectre du rayon X la taille de grain (D) de TiO_2 est :
D = 53,013 nm.

Tableau 3.2: Propriété de la poudre de TiO_2

Propriété de TiO_2		
la matière soluble dans l'eau (%)	La matière soluble dans l'acide chlorhydrique (%)	Taille de grain (nm)
Max 0.1	Max 0.5	53.013

3.2.4 Procédure expérimentale :

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

3.2.5 Préparation de la surface du substrat :

Puisque la corrosion est un phénomène interfacial entre le métal et son environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis à vis de la

corrosion. La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée en utilisant le matériel suivant:

3.2.5.1 Polissage mécanique :

Le polissage mécanique des substrats est réalisé par un papier abrasif. Un polissage rotatif, menu d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisé. Figure(3.2)



Figure 3.2 : Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.

3.2.5.2 Dégraissage électrolytique :

L'électrode à nettoyer (la plaquette d'acier) est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3).

Cette opération est réalisée pendant 3 minutes sous une densité de courant de l'ordre de 2 A/dm² et à une température d'environ 35 °C (Figure: 3.3).

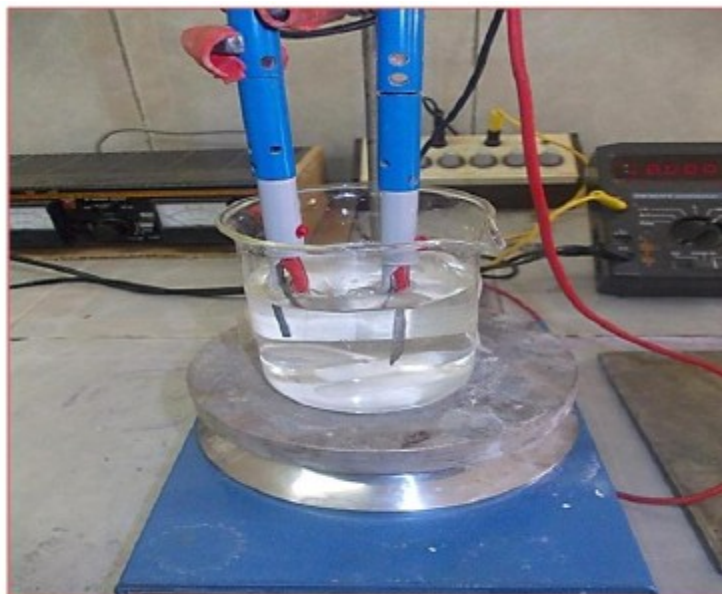


Figure 3.3 : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.

3.2.5.3 Décapage chimique :

Le décapage chimique des échantillons a été réalisé dans l'acide chlorhydrique bouillant en 10 % (en volume). Les plaquettes d'acier ont été totalement immergées dans la solution acide pendant 2 min, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon (Figure : 3.4).

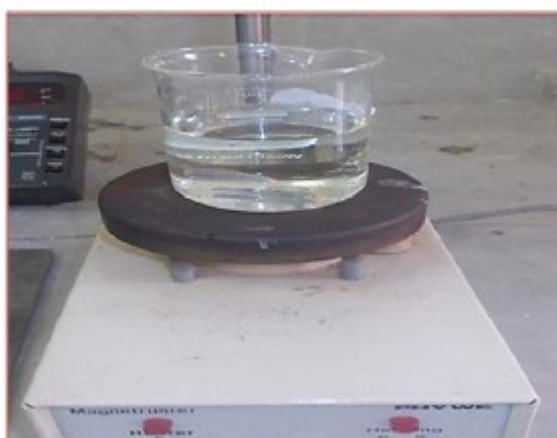


Figure 3.4 : Schéma de montage de décapage chimique.

3.2.5.4 Rinçage :

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

3.2.6 Bain électrolytique :

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

3.2.6.1 Choix du bain :

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

- Cout relativement faible.
- Bon rendement.

3.2.6.2 Bain du Nickel pur :

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

Tableau 3.3 : Les compositions et les concentrations de Bain du Nickel pur[44].

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

1. La source principale d'ion Ni⁺² est constituée par le chlorure de nickel qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation

anodique .Elle accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique .Ces effets s'accroissent avec la teneur en chlorure.

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

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

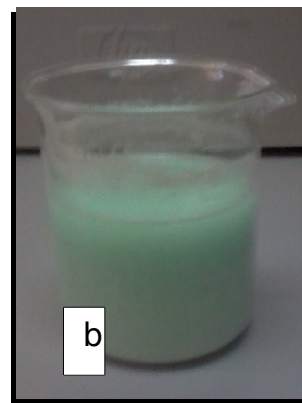
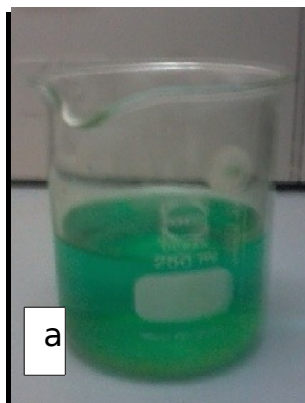
3. Chlorure d'ammonium évite la précipitation d'hydroxyde de nickel.

4. On ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium, le sulfate de sodium ou chlorure de sodium pour améliorer la conductivité du bain.

3.2.6.3 Bain de Co -déposition de Ni-TiO₂ :

Nous avons ajouté 15, 20,25 g /l de TiO₂ respectivement au bain précédant.

Les bains obtenus sont présentés sur la figure suivante :



a -Bain du Nickel pur

b - Bain de Co-

dépôt de Ni-TiO₂

Figure 3.5. Les bains électrolytiques

3.3 Électrodéposition du revêtement :

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

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

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

L'électrodéposition s'effectue sous les conditions suivantes :

- ❖ Un temps de dépôt de 30 minutes.
- ❖ Une densité de courant de l'ordre de 4A /dm².
- ❖ un pH = 4 (acide).
- ❖ une température d'environ de 50 °C.



Figure 3.6 : Schéma de montage d'électrodéposition.

3.4 Caractérisation des dépôts :

3.4.1 Mesure de l'adhérence au substrat :

Un dépôt n'est bon et durable que si l'adhérence au substrat est meilleure. La réalisation d'un dépôt de bonne qualité est subordonnée avant tout à son adhérence.

Nous avons effectué un test d'adhérence connu sous le nom du choc thermique qui est décrit par le nom ASTM.B571.

Cet essai consiste à placer les échantillons ainsi revêtus dans un four pendant une heure à une température qui dépend du métal de base (cas d'acier à 250 °C). 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'écaillage et de fissures ;

3.4.2 Etude du comportement à la corrosion des revêtements :

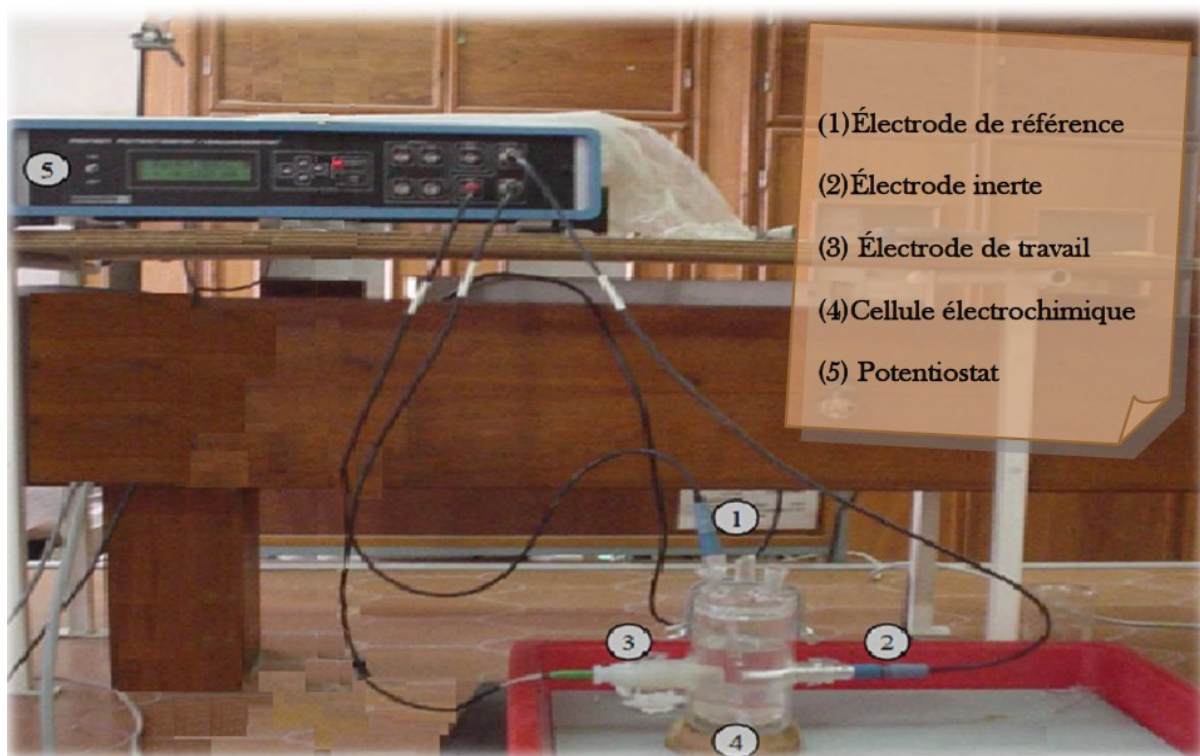
L'amélioration de la résistance des dépôts électrodéposés et des couches Co-déposées à la corrosion électrochimique en milieu agressif est l'un des objectifs les plus importants en galvanoplastie. Les méthodes utilisées pour l'investigation de la cinétique du processus de corrosion des dépôts composites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

3.4.2.1 Méthode potentiodynamique :

Une seule face des échantillons doit être polarisée, et laissée nue, alors que le reste a été recouvert d'une couche de vernis. Le milieu agressif est toujours la solution de NaCl à 3.5 g/l.

Pour la détermination de la courbe de polarisation $i = f(E)$, on applique, à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (PGP201), différents potentiels entre l'électrode de travail (à étudier) et l'électrode de référence (électrode au calomel saturé). Ensuite, on mesure le courant stationnaire entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (électrode de platine) pour une vitesse de balayage 5 mV.s^{-1} . Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre à double paroi.

Le schéma de principe du système est montré sur la figure (3. 7).



Le potentiostat est équipé par un micro-ordinateur et les données sont traitées par logiciel VoltaMaser4. Les pentes de Tafel cathodiques (b_c) et anod

Figure 3. 7: Dispositif expérimental du test de polarisation.

obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion figure (3.8) et les résultats de la résistance de polarisation (R_p) calculée à partir de la relation (1.12), en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

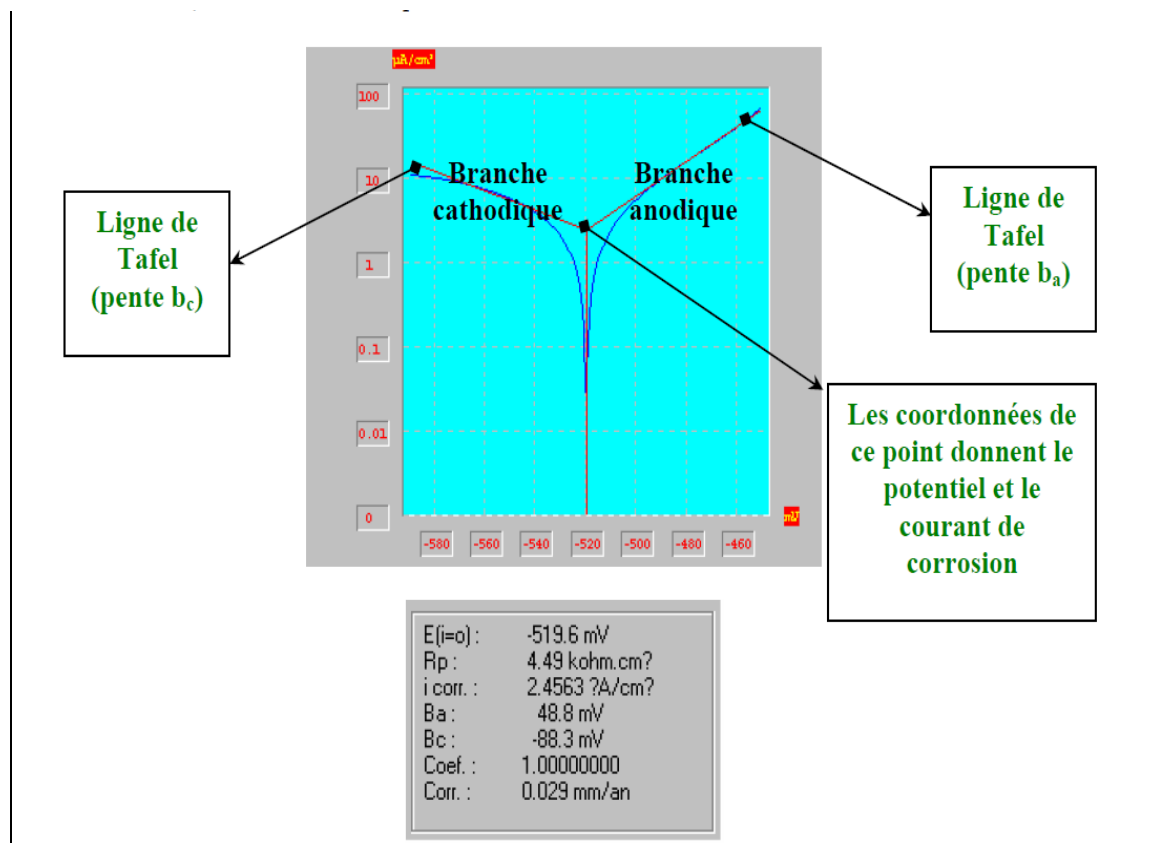


Figure 3.8: Exemple de courbe de polarisation avec les résultats de son traitement.

3.5 Résultats et discussions d'étude du comportement à la corrosion des revêtements :

3.5.1 Méthode potentiodynamique :

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour les revêtements de nickel dans un milieu agressif (NaCl 3,5%, eau de mer), à pH= 4 et à température ambiante, à l'aide d'un potentiostat de type PGP201 sont présentées dans les figures suivantes :

(a)

(b)

Figure 3.9 : Courbes de polarisations en milieu 3.5 NaCl des dépôts :

(a) Contre Ni Pur

(b) Pour Ni + 15 g/l TiO_2

(c) Pour Ni + 20 g/l TiO_2

(d) Pour Ni +25 g/l TiO_2

(c)

(d)

L'examen des courbes de polarisation de nos échantillons dans Na Cl 3.5% se divise en deux branches : une branche cathodique et une branche anodique le point de rupture du dépôt commence quand les deux composantes du courant (anodique et cathodique) sont égales :

Tableau 3.4 : Les potentiels de piques correspondant aux différentes concentrations de TiO_2

Concentration (g/l)	Ni Pur	Ni +15 g/l TiO_2	Ni +20g/l TiO_2	Ni +25 g/l TiO_2
Potentiel de pique (V)	-0.256	-0.138	-0.119	-0.124

- Les courbes de polarisations pour différentes concentrations sont des courbes typiques de la corrosion par pique.
- Les courbes montrent dans le domaine intermédiaire un palier qui correspond à une passivation provisoire des dépôts.
- On constate une absence d'activité dans un large domaine de potentiel,

- le meilleur est obtenu pour le dépôt à concentration 20 g/l de dioxyde de titane.

Les courbes de polarisations en milieu 3.5 Na Cl des dépôts à l'échelle logarithmique et avec l'extrapolation des droites de Tafel sont présentées ci dessous :

Figure 3.10 : Courbes de polarisations en milieu 3.5 Na Cl des dépôts à l'échelle logarithmique et avec l'extrapolation des droites de Tafel :

- (a) Pour Ni Pur
- (b) Pour Ni + 15 g/l TiO₂
- (c) Pour Ni + 20 g/l TiO₂
- (d) Pour Ni + 25 g/l TiO₂

Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel). Les figure (3.10) représente les courbes de polarisation obtenues pour les quatre dépôts. les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon.

On remarque que :

- l'allure de la courbe dans les domaines cathodique et anodique pour [Ni pur, Ni 15g/l], [Ni 20 g/l ,Ni 25 g/l] sont identiques
- Les vitesses des réactions anodiques sont d'autant moins élevées que la pente B est moins faible et I_{corr} moins élevés ce qui signifie une vitesse de réaction anodique plus faible.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont résumés dans le tableau (3.5) suivant :

Tableau 3.5 : Les paramètres électrochimiques des courbes de polarisation

	b_c (mV)	b_a (mV)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm²)	R_p(ohm.c m²)
Ni pure	-71.00	10.90	-109 4	0.096	2529
Ni+ 15g/l TiO₂	- 196.30	14.12	-578	0.072	3018
Ni+ 20g/l TiO₂	- 179.50	43.40	-312	0.053	6118
Ni+ 25g/l TiO₂	- 190.03	48.00	-449.9	0.064	1120

Figure 3.11: Courbe de polarisation des revêtements de Ni + TiO₂ ,
échelle logarithmique

A partir du tableau (3.5) des paramètres électrochimiques des courbes de polarisation : on peut relever les mesures suivantes :

1- ***Le courant et le potentiel de corrosion :***

La variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de TiO₂ est représentée dans la figure (3.12)

Figure 3.12: Variation du courant de corrosion et du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de TiO_2

A partir des figures (3.11) et (3.12) on remarque :

- une diminution de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 dans le bain électrolyte. Donc la vitesse de corrosion diminue **[6]**. La concentration optimale pour une faible vitesse de corrosion est 20g/l dioxyde de titane.
- Les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}) est moins négatif chaque fois on augmente la concentration de TiO_2 dans le bain jusqu'à 20 g/l de TiO_2 ou delà de cette valeur pour 25g/l de TiO_2 il y a augmentation de E de corrosion.

2- **Résistance de polarisation (R_p) :**

La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion est représentée dans la figure (3.13)

Figure 3.13: Variation de la résistance de polarisation en fonction de la concentration de TiO_2

On remarque :

- Une augmentation de la résistance de polarisation avec la concentration pour une valeur optimale correspondant à 20 g/l de TiO_2 , au delà de cette valeur on peut remarquer une chute de R_p pour 25 g/l de TiO_2 .

Ce qui peut nous emmener à conclure qu'une concentration de TiO_2 élevé aurait un effet négatif sur la résistance à la corrosion des dépôts. Ceci est peut être attribué aux agrégations de TiO_2 qui ne facilite pas l'incorporation de TiO_2 dans les pores se retrouvant dans le dépôt du Ni pur dans le métal.

Conclusion générale

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

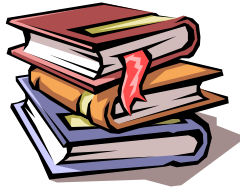
Après la réalisation des dépôts composites nickel-TiO₂ sur un substrat en acier doux, les dépôts sont obtenus en utilisant un bain de nickelage acide sous les conditions suivantes: une densité de courant de l'ordre de 4A /dm², une durée de 30 min, un pH acide égale à 4 et à une température d'environ de 50 °C. On a ensuite introduit en suspension des nanoparticules de TiO₂ avec différentes concentrations (15, 20, 25 g/l). La caractérisation est faite par des tests de corrosion dans une solution de 3,5 % NaCl. La technique utilisée est la polarisation.

L'étude par la méthode potentiodynamique à partir des courbes de polarisation a montré que les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent, le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) augmentent avec l'augmentation de la concentration de TiO₂ dans le bain électrolyte. Ces résultats indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion considérable dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Ni pur.

L'ajout des nanoparticules TiO₂ dans le bain de nickel avec différentes concentrations diminue d'avantage le taux de corrosion, mais au delà de cette concentration (25g/l de TiO₂) dans le bain, On remarque une diminution de la résistance à la corrosion on qui induit une augmentation de la porosité des couches et qui peut être expliqués par la formation des défauts et des dislocations ou des hétérogénéité chimiques dans la matrice métallique ,à des

grandes concentrations des particules ou bien par une incorporation non uniforme des particules due a la formation des agglomérats.

En conclusion, une amélioration de la résistance à la corrosion des revêtements de nickel avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules de TiO_2 est observée. Le meilleur revêtement étant observé dans le cas des dépôts composites Ni- TiO_2 , pour la concentration de 20 g/l TiO_2 .



Références

[1] J. Tuaweri, G.D. Wilcox, Behavior of Zn-SiO₂ electrodeposition in the presence of

N,N-dimethyldodecylamine. *Surfaces & Coatings Technology*, 2006. .

[2] F. Fontenay, L.B. Andersen, P. Moller, Electroplating and characterisation of zinc

composite coatings. *Galvanotechnik*, 2001. (4).

[3] K. Kondo, A.O., Z. Tanaka, *Electrodeposition of Zinc-SiO₂ Composite*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000. 7).

[4] Kh.M.S. Youssef, C.C. Koch, P.S. Fedkiw Influence of additives and Pulse Electrodeposition Parameters on Production of Nanocrystalline Zinc from Zinc .

[5] P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, Electrochemical and AFM study of Zn electrodeposition in the presence of benzylideneacetone in a chloride based acidic bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005. **35**.

[6] J.L. Stojak, J. Fransaer, J.B. Talbot, Review of electrodeposition. *Advances in*

Electrochemical Science and Engineering, 2001. **7**.

[7] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, Analysis of the electrolytic codeposition of nonbrowian particles with metals ,*Journal of the Electrochemical Society*, 1992.

[8] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Comité des techniciens, *Circuits eau de mer traitements et matériaux*, Editions TECHNIP, Paris, p.199 , 1993.

[9] P.F.Thomas , J.L.Azan , Précis de physique-chimie,Bréal,Rosny, p.78, 2006.

[10] [J.C.Scully](#), Corrosion. Protection: principes fondamentaux, Masson, Paris, 1995.

[11] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Commission Exploitation, [La Protection cathodique. Guide pratique, Editions Technip, Paris, 1986.](#)

[12] J.Benard,A .Mchel,J.Philibert,Metallurgie générale, Edition 2, Masson, Paris, 1991.

[13] P.Jean CUNAT,Aciers inoxydables .Proprietes.Resistance à la corrosion ,Techniques de l'Ingénieur, M 4541.

[14] J.P. Baïlon, J.M Dorlot, [Des matériaux, Presses internationales Polytechnique, 2000.](#)

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

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

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

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

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

- [20] A .Hamada , « Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans un milieu agressif », Mémoire de Magister, Université Batna, 2009.
- [21] G.A. Dibari , Electrodeposition of nickel, Fifth Edition Edited by Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, 2010.
- [22] W . Harzallah, « Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites électrodéposés en Présence d’Inhibiteurs Organiques », Mémoire de Magister, Université de Biskra,2006.
- [23] S .Mahmoudi, « Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide: un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V », Mémoire de Magister, Université Constantine, 2008.
- [24] A.Mihi , N.Bouzeghaia & Rachid Benbouta, *18^{ème} Congre francais de mecanique ,2007.*
- [25] J.Mallet , « Electrodeposition et propriétés magnétiques de nanofils d’alliage CoxPt1-x » ,Thèse de Doctorat, Université de Reims ,Champagne-Ardenne, 2004.
- [26] J.C .Mahieu,B.Oury,A .Boulet,Caractéristique de l’émission d’aérosoles des bains de nickelage,INRS,621-794 ,1990.
- [27] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.
- [28] Technique de l’ingénieur, M -1610, 2000.
- [29]P. Benaben, F.Durut, nickelage électrolytique Caractéristiques, Techniques de l’Ingénieur, M 1 610 - 1.
- [30] Techniques de l’Ingénieur, M 1 426 -1,2008.
- [31] Technique de l’ingénieur, M 1610, 1989.
- [32] Les dépôts électrolytiques de nickel, plating training M-Cote, 2009.
- [33] T.Borkar, « Electrodeposition of nickel composite Coatings »,Memoire de Master,University de Mumbai, India, 2010.
- [34] C .Mendibide, « Caractérisation de revêtement PVD nanostructures à

base de Nitrures de métaux de transition pour application mécanique », Université Paris, 2005.

[35] D. Landolt, Traité des matériaux, *Corrosion et chimie de surface* (1997).

[36] N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale 2000.

[37] . N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale 2000.

[38] A. Dupont et A. Castell, Technologie Professionnelle Générale, édition Desgorges 1978.

[39] B. Stanislas, Etude du Dimensionnement Optimal d'un Système de Protection Cathodique, Alimenté par Energie Solaire , Université de Boumerdès, 2010.

[40] E. W. Skerray, L. L. Shreir, Corrosion, Newnes Butterworth , London, 1976.

[41] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.

[42] Mlle Adriana Ana-Maria VLASA ; Revêtements composite obtenus par voie électrochimique L'UNIVERSITÉ BABES-BOLYAI, CLUJ-NAPOCA, ROUMANIE , 2011

Electrodeposition Parameters on Production of Nanocrystalline Zinc from Zinc;

[43] Melle S. Iardjani , Comportement à la corrosion des revêtements de nickel déposés par voie électrochimique , Université mohamed khider biskra 2013.

[44] Mr A. Mekkaoui Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique , université mohamed khider biskra 2013.

