

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



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

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

Option : Génie Chimique

Titre :

**L'effet de densité du courant sur l'électrodéposition d'un dépôt
composite Zinc-Cobalt**

Présentée par :

BEN AISSA ABDERREZAK

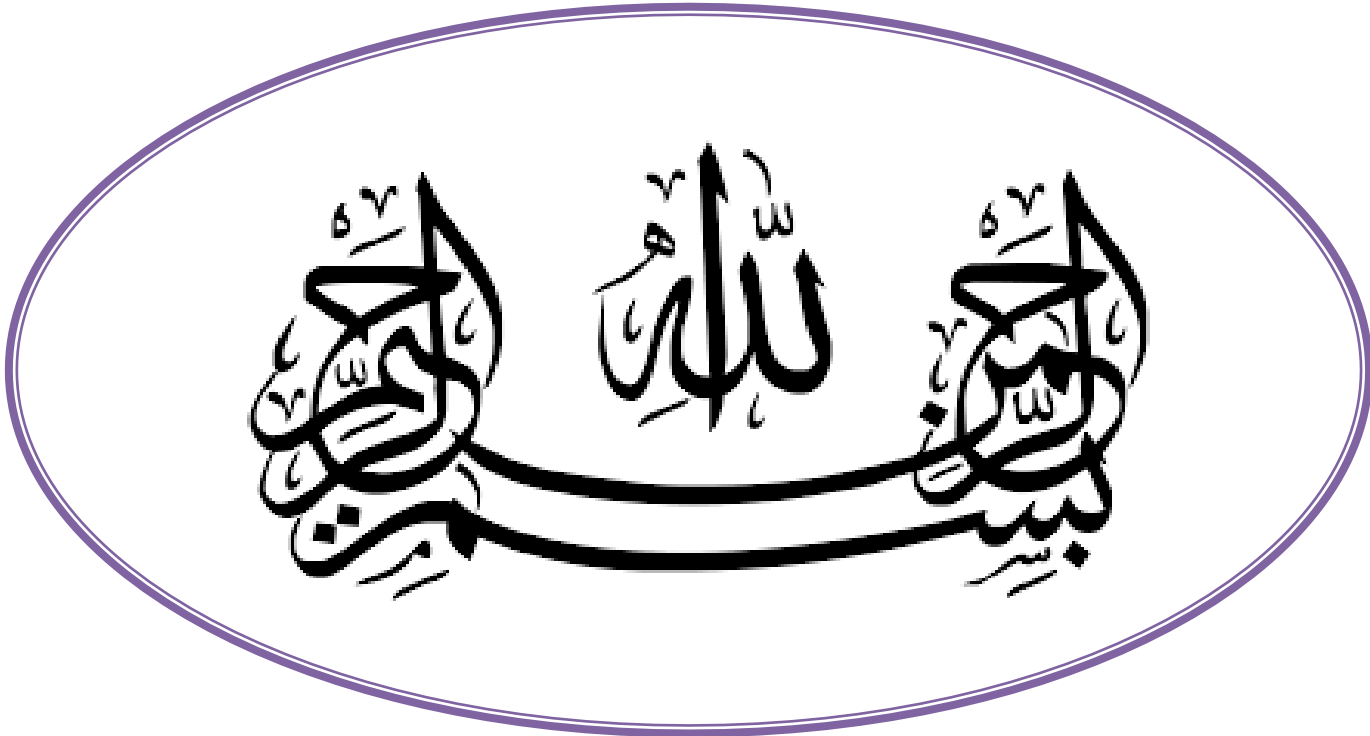
Devant le jury composé de :

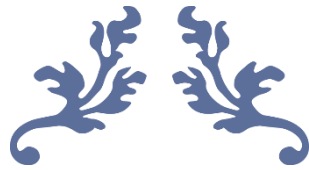
Président : M^{me} ADJEL Fatima

Encadreur : M^{me} REHALI Hanane

Examineur : M^{me} ALMI Sana

Promotion Juin 2015





REMERCIEMENTS ET DEDICACE





Dédicace

Je rends grâce à Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté. Ainsi que la conscience d'avoir pour terminer mes études.

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chères : A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à Celui qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire, à Celui qui n'a jamais épargner un effort pour mon bien, Mon cher père .A celle qui est toujours à coté de mon cœur, à celle qui m'appris le vrai Sens de la vie, à celle qui n'a hésité aucun moment à m'encouragé Ma Chère mère .

A mes frères et sœurs. A toute ma famille grande et petite.

À mes camarades de la promotion (2013/2014) de génie chimique

« Étudier non pas pour savoir plus que les autres mais simplement pur savoir bien »



REMERCIEMENT

*D'abord nous remercions **DIEU** de nous avoir venu en aide pour que*

Nous puissions aboutir à la réussite .

*Je remercie mon encadreur, **M^{me} REHALI Hanane** , maitre de conférences,
pour avoir accepté de m'encadrer et pour m'avoir guide tout au long de ce
travail avec beaucoup de patience, ainsi que pour ses conseils judicieux et ses
encouragement*

*Je tiens remercie à **M^{me} ADJALE Fatima** d'avoir accepté de président le jury
de la soutenance*

*Je témoigne également ma reconnaissance à **M^{me} ALMI Sana**, d'avoir accepté
d'examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à remercie **Mr .GUETTEF Temmam Hachmi** et **Mr .BSIESE
lakhder** et **M^{me} .HARZALLAH wahiba** et **AIDAOUI khansa** ,Pour me aider
dans ce travail*

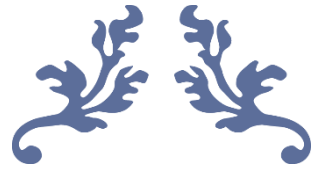
*J'adresse mes sincères remerciements a tous les enseignants de la
faculté des sciences et de la technologie*

Med.Khider .Biskra.

*Mes remerciement vont aussi à tous ceux qui ont contribué de prés ou de lion à
l'accomplissement de ce travail.*

A TOUT, Pour tout, Merci.





SOMMAIRE



SOMMAIRE

Remerciement

Nomenclatures

Liste de perspectives

Listes des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....01

CHAPITRE I : Corrosion et moyens de protections

I.1.Définition.....02

I.2.Mécanismes de corrosion.....03

I.2.1.Base d'une cellule électrochimique.....04

I.3.Type de corrosion électrochimique.....04

I.3.1. la corrosion uniforme.....04

I.3.2. La corrosion galvanique.....05

I.3.3. La corrosion par piqure.....06

I.3.4. La corrosion cavernueuse.....07

I.3.5. Corrosion sélective.....08

I.3.6. La corrosion sous contrainte.....08

I.4.Potentiel de corrosion.....09

I.5.Vitesse de corrosion.....10

I.6.Essais de corrosion.....11

I.6.1.Méthode de la masse perdue.....11

I.6.1.1.Théorie de la masse perdue.....11

I.6.2. Méthode potentiodynamique	12
I.7.Moyens de protection	12
I.7.1.Traitement de surface.....	13
I.7.1.1.Protection électrochimique (active).....	13
I.7.1.2.La passivité.....	14
I.7.1.3. Protection cathodique.....	14
I.7.1.4.Protection anodique.....	14
I.7.2. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	14
I.7.2.1.Classement des inhibiteurs.....	15
a.Les inhibiteurs anodiques ou passivants.....	15
b. Les inhibiteurs cathodiques.....	15
c.Les inhibiteurs mixtes.....	15
I.7.2.2.Domaine d'application.....	15
I.7.3. Protection par revêtements (passive).....	16
I.7.3.1.Les revêtements métalliques.....	16
I.7.3.1.1. Les revêtements anodiques (ou les sacrificielles).....	16
I.7.3.1.2. Les revêtements cathodiques (ou les nobles).....	16
I.7.3.1.3.Techniques de revêtement métallique.....	17
A. Revêtement métallique par voie sec.....	17
A.1.Les dépôts en phase vapeur.....	17
A.2.Les dépôts par projection à chaud.....	18
B.revetèremt métallique par voie humide.....	18
B.1.Les dépôts électrolytiques.....	18
B.2.Les dépôts chimiques (ou auto catalytiques).....	18
B.3. Les dépôts par immersion.....	19
I.7.3.2. Revêtement non métallique	19
C.1. Peinture.....	19
C.1.1 Peintures primaires.....	19

C.1.2. Peintures de finition	20
------------------------------------	----

CHAPITRE II

Traitement de surface et dépôt électrolytique

II.1.Traitement de surface	21
II.1.2.Contamination superficielle	21
II.1.2.2.Le bute des traitements de surface	22
II.1.2.3. Application principales des traitements de surfaces	22
II.1.3.Principales de préparation de surface	22
II.1.4.Nétttoyage et mis a vif de la surface opérations	23
II.1.4.1.Décapage	23
II.1.4.1.1. Décapage mécanique	23
II.1.4.1.2.Décapage chimique	23
II.1.4.1. 3.Décapage ionique	23
II.1.4.1.4. Décapage électrochimique	23
II.1.4.2. Dégraissage	23
II.1.4.2.1. Choix du dégraissage	24
II.1.4.2.1.1.Dégraissage chimique	24
II.1.4.2.1.2. Dégraissage électrolytique	24
II.1.4.2.1.3.Dégraissage mécanique	25
II.1.4.2.1.4. Dégraissage U. V- Ozone	25
II.1.5.Réactions aux électrodes	25
II.1.5.1. Rappels élémentaires d'électrochimies	25
II.1.5.1.1. Réactions cathodiques	26
II.1.5.1.2. Réactions anodiques	26
II.1.6. Amélioration de l'aspect de la surface	26
II.1.6.1.Polissage mécanique	26

II.1.6.2.Le polissage électrolytique.....	27
II.1.6.3.Le polissage chimique.....	27
II.1.7. Lavage, rinçage, séchage	27
II.2. dépôts électrolytiques.....	27
II.2.2.Cinétique d'électrodéposition.....	28
II.2.3. Electrodeposition de zinc pur.....	29
II.2.3.1. Caractéristique de zinc	29
II.2.3.2. Caractéristiques physico-chimique du zinc.....	30
II.2.3.3.Caractéristique électrochimique.....	32
II.2.3.4. Réactions aux électrodes lors du Zinc.....	32
Réaction électrochimique	32
II.2.3.5. Electrolytes de zinc.....	33
II.2.3.1.1.Bains de zingage brillant.....	33
II.2.3.1.1.1.Bains alcalins.....	33
II.2.3.1.1.2.Bains acides.....	34
A-Bains à très haute vitesse.....	35
B-Bains traditionnels au chlorure.....	36
II.4. Relation de Nernst.....	35
II.2.5.Mécanismes réactionnels de formation des dépôts composites.....	37
II.2.5.1.Le transport de masse.....	38
II.2.5.1.1.Migration ionique.....	38
II.2.5.1.2.Convection.....	38
II.2.5.1.3.Diffusion.....	38

II.2.5.2. Transfert de charges et intégration au réseau cristallin.....	38
II.2.5.2.1. Anciennes théories.....	38
II.2.5.2.2. Théories actuelles.....	38
II.2.6. Caractéristiques de métal déposé électriquement.....	39
II.2.7. Propriétés et structure de dépôts.....	39
II.2.8. Facteurs d'un dépôt électrolytique.....	40
II.2.8.1. La température	40
II.2.8.2. L'agitation de l'électrolyse.....	40
II.2.8.3 Le pH du bain.....	41
II.2.8.4 La densité de courant.....	41
II.2.8.5. Volume d'électrolyte nécessaire (Concentration).....	41
II.2.8.6. Nature de l'électrolyte.....	42
II.2.8.7. conductibilité de l'électrolyte.....	42
II.2.8.8. Métal de base.....	42
II.2.9. Méthode coulométrique (dissolution anodique).....	42
II.2.9.1. Loi de Faraday.....	42
II.2.9.2 Théories de codé position.....	43
II.2.10. Application de dépôts composite dans l'industrie.....	44
II.10.1. Changement chimique pour améliorer la résistance à la corrosion.....	44
II.10.2. Changement physique dans l'apparence extérieure.....	45
II.10.3. Changement des propriétés mécaniques	45
II.10.4. Nettoyage par électrolyse.....	45

CHAPITER III

Matériaux et procédures expérimentales

III.1. Les produits chimiques	46
III.2. Matériels utilisés	47
III.3. Matériaux	47
III.3.1. Substrat utilisé.....	47
III.3.2. plaques de zinc.....	47
III.4. Procédures expérimentales	47
III.5. Mode opératoire	47
III.5.1. Préparation des électrodes	47
a- Polissage mécanique.....	47
b- Dégraissage électrolytiques.....	48
c- Décapage chimique.....	48
d- Rinçage.....	49
III.6. Bain électrolytique	49
III.6.1. Choix du bain	49
III.7. Bain de zinc pur.....	49
III.8. Electrodeposition du zinc.....	51
III.9. Codé position de Zn-Co	52
III.10. Contrôle des revêtements	52
III.10.1. Mesure de microdureté.....	52
III.10.2. Diffraction par le rayon X.....	53
III.10.3. Microscopie optique (MO).....	54
III.10.4. Etude de la corrosion.....	55
III.10.4.1. Essai de corrosion.....	55

III.10.4.1.a. Méthode de la masse perdue.....	55
III.10.4.1.b.Méthode de polarisation potentiodynamique.....	55

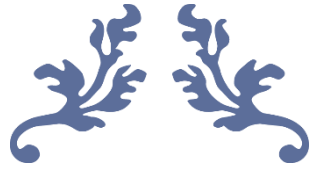
CHAPITER IV : Résultats et discussions

VI.1.L'adhérence.....	57
VI.2.Résultats d'électrodéposition.....	57
VI.2.Résultat de la codeposition.....	58
IV.3 Caractérisation de la surface.....	59
IV.3.1 Diagramme de Rayon X	59
VI.3.Test de corrosion.....	62
VI.3.1.Méthode de la masse perdue.....	62
a /Milieu NaCl	62
B/ Méthode de la polarisation potentiodynamique.....	63
B /Milieu NaCl.....	63
VI.4. Morphologie des couches électrodéposées.....	65
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>66</i>

Annex

Référence bibliographie

Résumé



LISTE DES FIGURES

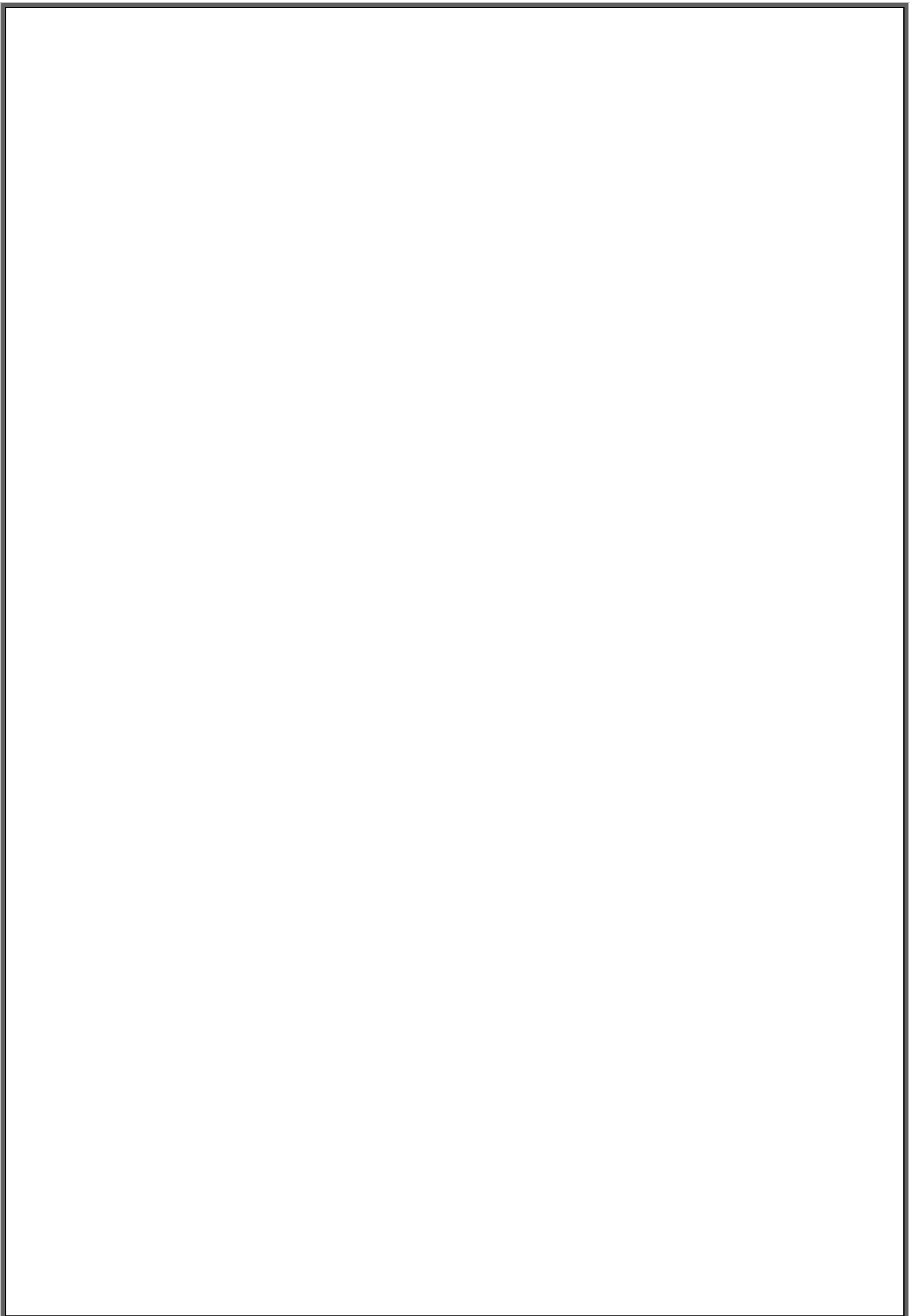


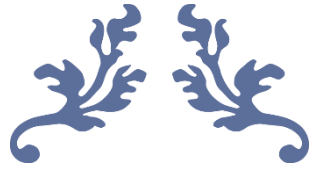
Tableaux des figures

Chapitre	La liste des figures	Page
Chapitre I	Fig (I.1) : Corrosion de fer en milieux aqueux.	03
	Fig(I.2) : Base d'une cellule électrochimique.	04
	Fig (I.3) : Corrosion uniform.	05
	Fig (I.4) : Corrosion galvanique.	06
	Fig (I.5) : Corrosion par piquûre d'un alliage d'aluminium.	07
	Fig (I.6) : Corrosion par crevasses.	08
	Fig(I.7) : Corrosion sélective.	08
	Fig (I.8) : Corrosion sous contrainte.	09
	Fig (I.9) : Montage à trois électrodes pour le tracé des courbes de polarisation.	13
	Fig (I.10) : Revêtement anodique (cas du zinc sur acier).	18
	Fig (I.11) : Revêtement cathodique (cas Cr sur acier).	18
	Fig (I.12) : Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique.	19
Chapitre II	Fig (II.1) : Représentation schématique d'une surface métallique industrielle.	21
	Fig (II.2) : Schéma de cuivre avant le traitement.	22
	Fig (II.3) : Différents types des revêtements.	28
	Fig (II.4) : Schéma d'une cellule électrochimique.	29
	Fig (II.5) : Schéma zingage électrolytique.	30

	Fig (II.6) : métal de zinc.	30
	Fig (II.7) : Le procédé de dépôt électrolytique (cas de Zinc).	33
	Fig (II.8) : Potentiel standard de réaction d'électrode par rapport à l'électrode normale à hydrogène.	35
Chapitre III	Fig (II.9) : courbe de polarisation.	36
	Fig (II.10) : Interphase métal-solution.	37
	Fig (II.11) : Procédé de codéposition électrolytique (Zn - Co).	44
	Fig (III.1) : schéma de papier abrasif.	
	Fig (III.2) : Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.	48
	Fig (III.3) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.	48
	Fig (III.4) : Schéma de montage de décapage chimique.	49
	Fig (III.5) : Schéma de montage de bain zinc pur.	50
	Fig (III.6) : Schéma de montage d'électrodéposition.	51
	Fig(III.7) : montage de bain de zinc-cobalt.	52
	Fig (III.8) : microduremètre de type AFFRI.	53
Fig(III.9) : Diffraction par le rayon X .	54	
Fig(III.10) : Schéma de montage de microscope optique.	55	
Fig(III.11) : Schéma montage de voltalab .	56	

	Fig(III.12) : courbe de droite de Tafel.	
	Fig(VI.1) : la forme de dépôt composite de zinc pur sur. le cuivre	58 f
Chapitre IV	Fig(VI.2) : la forme de dépôt composite zinc-cobalt sur le cuivre	59
	Fig (IV.3) : Diafractogramme de rayon X d'un dépôt composite Zinc pure	60
	Fig (IV.4) : Diafractogramme de rayon X des dépôts composites	62
	Fig (IV.5) : Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Zn-Co en fonction	63
	Fig (IV.6) : Courbes de polarisation potentiodynamique de substrat du cuivre	64
	Fig (VI.7): Courbe de polarisation des revêtements de Zn-Co :(a) zinc pur, (b) 2 (A/dm ²), (c) 6(A/dm ²), d) 8 (A/dm ²), (e) 10 (A/dm ²).	65
	Fig (IV.8) : La morphologie d'un métal de cuivre	66
	Fig (IV.9) : La morphologie d'un dépôt électrolytique zinc-cobalt J=6	66
	Fig (IV.10) : La morphologie d'un dépôt électrolytique zinc pure J=8	67



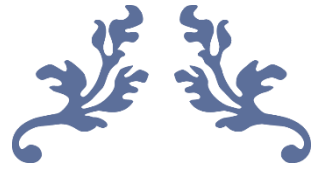


LISTE DES TABLEAUX



Liste des tableaux

Chapitre	La liste des tableaux	Page
Chapitre I	Tableau(I.1) : Classement des métaux sur la base des potentiels standards.	09
	Tableau(I.2) : Types de revêtements.	13
Chapitre II	Tableau(II.1) : constantes physiques de zinc	30
	Tableau (II.2) : les valeurs usuelles à respecter à température ambiante.	33
	Tableau (II.3) : Le contrôle s'effectue par le suivi rigoureux du zinc et de la soude.	33
	Tableau (II.4) : Composition usuelle d'un bain au chlorure.	34
Chapitre III	Tableau (III.1) : propriétés des produits utilisés.	46
	Tableau (III.2) : Composition du bain de Zinc pur.	50
	Tableau(III.3) : récapitule la composition et les concentrations utilisées.	51
Chapitre IV	Tableau (IV.I) : valeurs des différents paramètres après déposition du zinc pur.	57
	Tableau (IV.2) : valeurs des différents paramètres après déposition du zinc-cobalt.	58
	Tableau (IV. 3) : taux de corrosion du dépôt électrolytique par la méthode.	63
	Tableau(IV.4) : Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Zn-Co en fonction de la densité du courant appliquée.	64



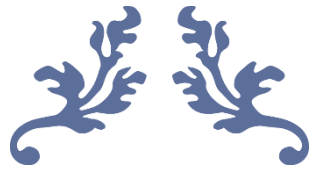
Nomenclateurs



NOMENCLATEURS

SYMBOLE	DEFINITION	L'UNITE
I	intensité du courant	(A)
E	différence de potentiel entre deux électrodes	(V)
L	longueur de la cellule d'électrolyse	(cm)
S	surface des électrodes	(cm ²)
X	Conductivité de la solution	($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
E ₀	le potentiel standard du métal considéré	(V)
R	la constante des gaz parfaits.	(8, 314 J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
T	la température	(K)
F	constante de Faraday	(96500C.mol ⁻¹)
N	nombre des électrons mis en jeu.	(eV)
a _{ox}	activité de l'espèce oxydant.	-
a _{red}	activité de l'espèce réactant.	-
J	densité de courant	(A/dm ²)
P	masse volumique	(g/cm ³)
S	surface du substrat	(cm ²)
M	masse molaire.	(g/mol)
N	valence du métal.	-
T	temps d'électrolyse.	(s)
E	épaisseur du revêtement	(cm)

Δm	Perte de masse	(g)
V_C	vitesse de corrosion	(mm/an)
I_{corr}	densité de courant de corrosion	(A/cm ²)
$h_{dépôt}$	hauteur de dépôt	(cm)
T_{corr}	taux de corrosion	(mg / cm ² .j)



INTRODUCTION GENERALE



INTRODUCTION GENERALE

La corrosion est un fléau industriel qui jusqu' à nos jours pose de graves problèmes qui ne sont pas complètement résolus, et cause beaucoup de pertes.

La cuivre est l'un des matériaux les plus caractéristiques mécaniques et physicochimiques, mais qui malheureusement vu réactivité avec le milieu extérieur se détériore rapidement par attaque corrosive du milieu s'il n'est pas protégé. Son utilisation est surtout dictée par des raisons économiques.

Les méthodes utilisées pour la protection de cuivre ou l'acier contre la corrosion, il existe des méthodes électrochimiques telles que la protection cathodique ou anodique dans certains cas et les méthodes de protection par de revêtements. Ces derniers peuvent être organiques comme le revêtement de peintures et de résines, ou minérales comme les revêtements métalliques. Il existe plusieurs procédés d'application du revêtement métallique, le procédé électrochimique en engendre deux types, à savoir les dépôts chimiques et les dépôts par électrolyte. Le revêtement composites électrodéposés connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières qui leur conférées par l'incorporation de particules solides. Les dépôts zinc-cobalt sont utilisés par différents constructeurs comme revêtement anti-usure ou comme dépôt résistant à l'oxydation à hautes températures. Les particules solides les plus utilisées sont : des oxydes, des carbures et des polymères référence. Les revêtements électrodéposés de zinc-cobalt ont de par leur faible cout et la relative simplicité du procédé, de multiples applications industrielles.

Notre étude consiste à Effet de densité du courant sur l'éctrodeposition d'un dépôt Composite Zin-Cobalt sur des substrats de cuivre. La caractérisation des dépôts obtenus a été étudiée : diffraction rayon X, la morphologie par microscope optique, la tenue à la corrosion (technique de la masse perdue), microdureté.

Ce travail est subdivisé en quatre chapitres : le premier chapitre discute les notions de base de la corrosion et les moyens de protection, les traitements de surface et dépôts électrolytiques sont résumés dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente les différentes méthodes et matériaux utilisées dans ce travail. Les résultats obtenus ainsi que leur interprétation sont exposés au quatrième chapitre. Les points importants et les perspectives de cette étude sont soulignés en conclusion.



CHAPITER I
Corrosion et moyens de protection



La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés. Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne.

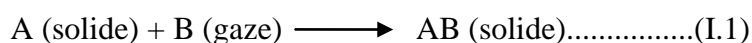
L'étude de la corrosion se situe à de divers domaines : électrochimique, physique du solide, métallurgie, chimie,.....autre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important.

I.1.Définition

La corrosion est définie comme étant l'attaque des matériaux par des moyens non mécaniques, elle se définit aussi comme étant la dégradation du matériau ou de ses propriétés par interaction chimique avec son environnement. Une autre définition considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux à leurs états de minerais. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux, elle est dite humide, lorsqu'elle ait lieu dans les électrolytes liquides [1,2].

D'une façon générale, la corrosion peut être de deux types : corrosion sèche et corrosion électrochimique.

- La corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz a des températures élevées.La réaction qui se produit de forme :



La corrosion électrochimique est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte Elle a lieu dans des solutions aqueuses ou dans des sels fondus Ces derniers sont susceptibles de conduire le courant par déplacement d'ions, les courants ioniques mis en jeu donnent au phénomène de la corrosion un aspect particulier .C'est ce qu'on appelle corrosion électrochimique.

Elles différé de la corrosion sèche par le fait que le milieu corrosif participe au déplacement d'ions de la solution vers le métal Les principaux oxydant sont :

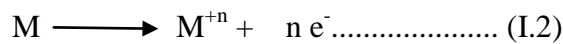
- Les protons solvates,
- L'oxygène dissous,

- On trouve aussi les cations métalliques (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+}), les anions (NO_2^- , NO_3^- , CrO_4 , MnO_4^-) et les gaz dissous (O_3 , Cl_2 , SO_3)[2].

I.2.Mécanismes de corrosion

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 Electrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- *Réaction anodique de dissolution du métal (M)*



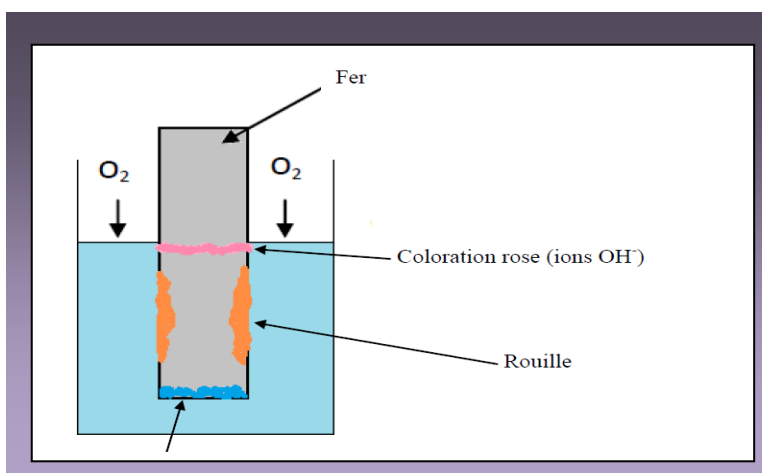
- *Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O)*



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [3].

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.

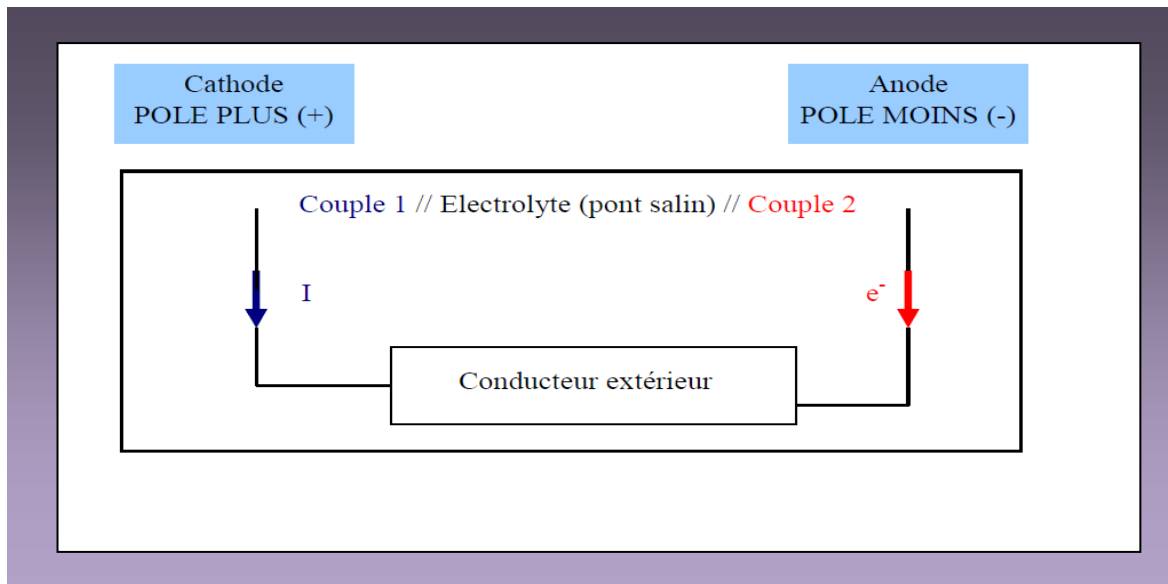


Fig(I.1) : Corrosion de fer en milieux aqueux.

I.2.1.Base d'une cellule électrochimique

La cellule de corrosion se compose de quatre composants: l'anode, la cathode, l'électrolyte et la liaison électrique (fig I.2) [4].

- anode : est la partie de l'électrode dans laquelle l'oxydation a lieu et à partir de laquelle les électrons sont générés (perte d'électrons).
- cathode : est la partie de l'électrode qui ne se corrode pas, les électrons qui arrivent de l'anode sont déchargés dans la cathode (gain d'électrons).
- l'électrolyte : c'est le milieu aqueux (conducteur ionique).
- la liaison électrique : l'anode et la cathode doivent être connectées électriquement pour permettre au courant électrique de passer dans la cellule de corrosion. On note que dans le cas où l'anode et la cathode font partie du même métal, la liaison physique n'est pas nécessaire.



Fig(I.2) : Base d'une cellule électrochimique [4].

I.3.Type de corrosion électrochimique [5]

I.3.1. la corrosion uniforme

C'est une forme de corrosion dans la perte de métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu. Elle peut se produire sur une surface "nue" et l'on parle alors de surface active ou de métal active. la dégradation peut alors être rapide. Elle se produit souvent sur une surface protégée par une couche superficielle d'oxydes (film passif). La vitesse de dégradation du matériau est alors faible voire négligeable mais non nulle.

La corrosion uniforme est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques Fig (I .3).



Fig(I.3):Corrosion Uniform.

I.4.2.La corrosion galvanique

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente exposés au même milieu conducteur appelé électrolytique.Cette situation est appelée “coupage galvanique”, la corrosion galvanique fonctionne comme une pile qui constitue de deux électrodes plongent dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide.

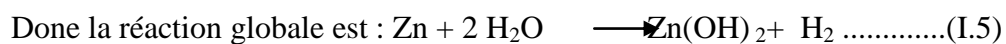
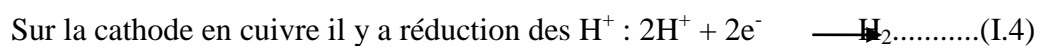
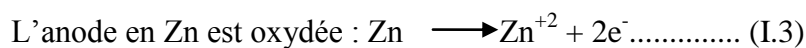
Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit par un électrique qui assure la circulation des électrons.

Par exemple :

L'électrolyte —> H₂SO₄.

Anode —> Zn.

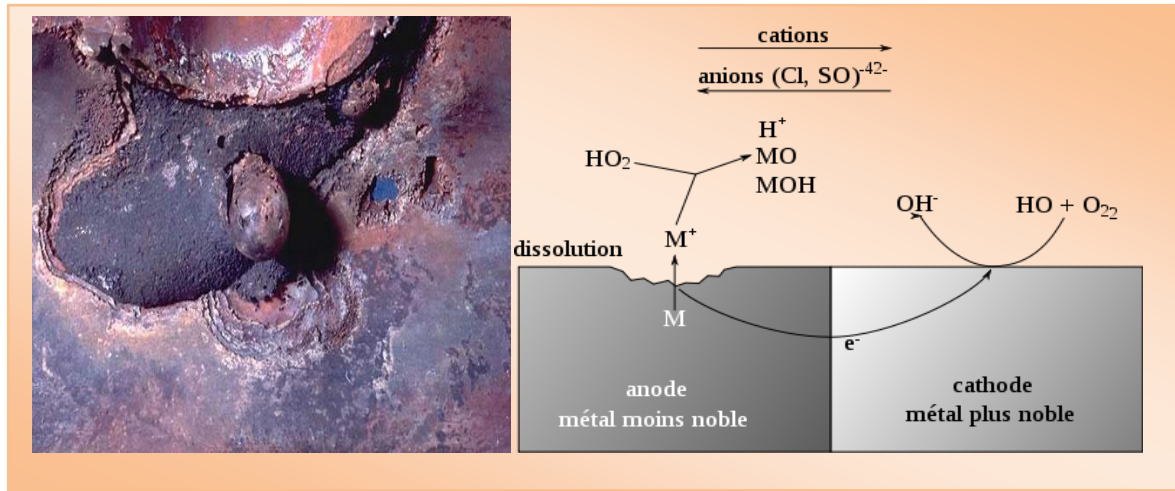
Cathode —> Cu.



Cette pile produise de l'électricité en consommant du zinc (moins nobles) par rapport au cuivre (plus noble).

Les conditions de cette corrosion :

- Métaux de nature différente (potentiel différent).
- Presence d'un électrolyte.
- Continuité électrique entre les deux métaux.

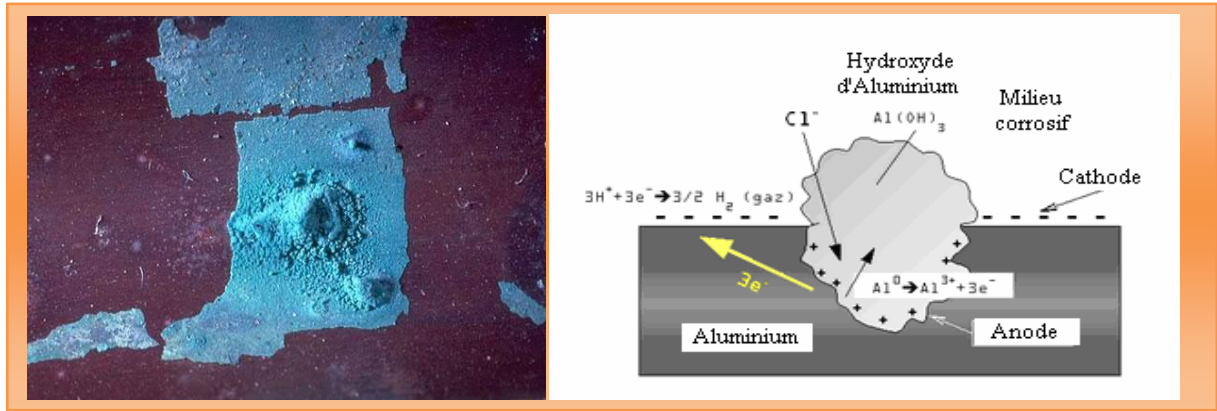


Fig(I.4) : Corrosion galvanique.

I.3.3. La corrosion par piqure

La piquuration est une autre forme de corrosion très localisée, qui se manifeste par de petites piqûres ou de petites cavités sur le métal. Elle s'amorce habituellement sur la partie forme de corrosion est extrêmement insidieuse puisqu'elle peut passer inaperçue et ne causer qu'une très faible perte de matériaux avant que ne survienne la défaillance. La figure donne un exemple de piquuration.

Le mécanisme de la piquuration est probablement le même que celui de la corrosion cavernueuse ; car l'oxydation se produit dans la cavité elle-même et est assortie d'une réduction complémentaire à la surface. On suppose que la gravité favorise la croissance de piqure devient de plus en plus concentrée et dense à mesure que la piqure s'étend. Celle-ci s'amorce souvent sur un défaut de surface localisé tel qu'une rayure ou une légère variation de composition. De fait ; on a constaté que les échantillons a surface polie résistaient mieux à la piquuration. Les aciers inoxydables sont quelque peu sujet sa cette forme de corrosion ; mais l'ajout d'environ 2% de molybdène en accroît beaucoup la résistance.

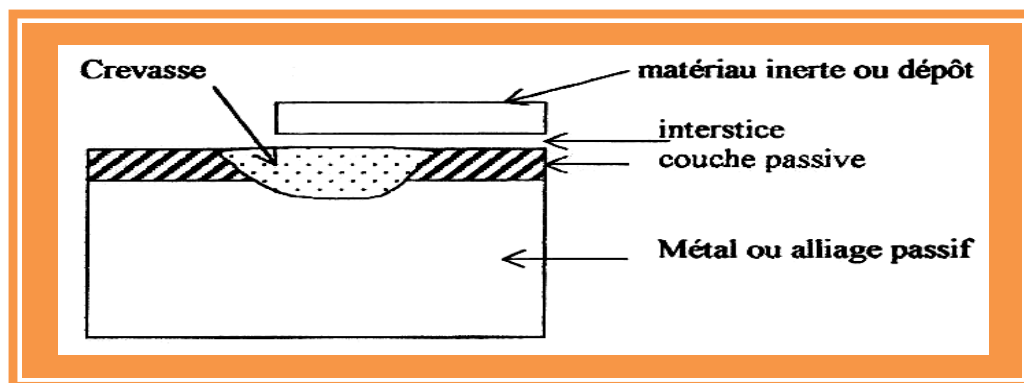


Fig(I.5) : Corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium [4].

I.3.4. La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est un type de corrosion qui se produit dans des interstices entre matériaux de même nature "Dépôt divers" des zones de recoin ou des matériaux métalliques se trouve localement en contact avec un milieu corrosif confiné.

Le processus de développement de la corrosion caverneuse n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqure, cependant la cinétique et la morphologie de l'attaque s'étend en largeur a la surface de l'interstice ou sous le dépôt et non pas en profondeur comme corrosion pour les piqures.

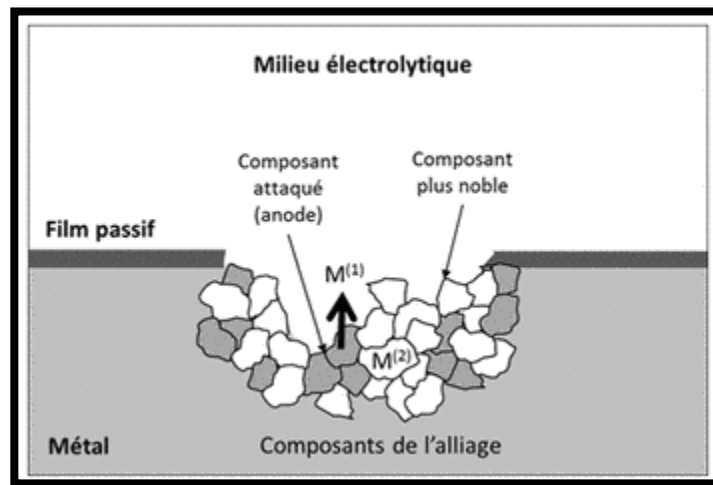


Fig(I.6) : Corrosion par crevasses.

I.3.5. Corrosion sélective

C'est un type de corrosion dangereux parce qu'insoupçonnable, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement.

Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance.



Fig(I.7) : Corrosion sélective.

I.4.6. La corrosion sous contrainte

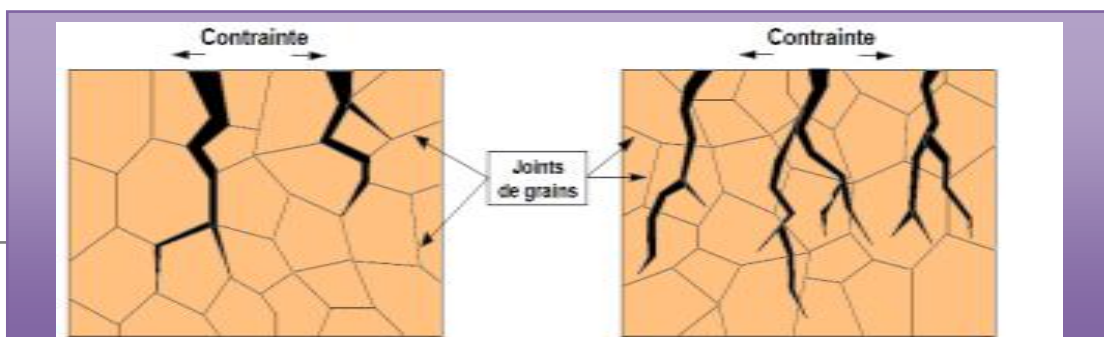
C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

La corrosion sous contrainte est caractérisée par un temps d'incubation. Plus la contrainte est élevée, plus le temps d'incubation est court. Les fissures s'amorcent ensuite et se propagent alors d'une façon relativement rapide.

Les fissures sont initiées par des défauts de surface, elles peuvent être intergranulaire ou transgranulaire, simple ou branche suivant l'environnement et la structure de métal.leur

Propagation est perpendiculaire à la direction de la contrainte.la corrosion sous contrainte est influencée par certains facteurs métallurgiques [2].

- Composition du métal.
- Orientation des grains.
- Composition et répartition des précipités.
- Dislocations, traitement thermique.



Fig(I.8) : Corrosion sous contrainte.

1.5. Potentiel de corrosion

Le classement des métaux sur la base de potentiels standards est connu sous le potentiel standard d'oxydoréduction (redox) ou Force électromotrice (EMF). Potentiel standard est le potentiel d'un métal en contact avec ses propres ions à une concentration égale à l'unité de l'activité. Dans cette série, le potentiel est présenté comme une réaction de réduction. (La même série peut être développée sur la base de la réaction d'oxydation, dans ce cas, les valeurs seront les mêmes mais les «signes» seront inversés). La série du potentiel standard de métaux est donnée dans le tableau suivant [4,6].

Tableau(I.1) : Classement des métaux sur la base de potentiels standards [7,6].

Réaction de l'électrode	Potentiel standard (en volts) à 25 °C
$\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Co}$	- 0,277
$\text{T}^{1+} + \text{e}^- = \text{T}$	- 0,336
$\text{In}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{In}$	- 0,342
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cd}$	- 0,403
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Ga}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Ga}$	- 0,53
$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cr}$	- 0,91
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}$	- 0,763



I.6.Vitesse de corrosion [5]

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

$$V_c = \frac{KM}{St\rho} \dots\dots\dots(I.6)$$

Où M est la perte de masse après le temps d'exposée de l'échantillon, et K est une constante. La vitesse s'exprime en millimètre par (mm/an), M en milligrammes en grammes par centimètre cube, S en centimètre carrés en heurs, et K=87,6. Dans la plupart des applications, Une vitesse de corrosion inférieure à environ 0,50mm/an est acceptable.

Des lors qu'un courant électrique est associé à des réactions électrochimiques de corrosion, la vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de ce courant ou, plus précisément, de la densité de courant électrique (J), c'est-à-dire, le courant par unité de surface corrodée. la vitesse de corrosion V_c , ici en mol /dm².S, se calcule au moyen de l'équation suivante :

$$V_c = \frac{J}{nF} \dots\dots\dots(I.7)$$

Où n est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal et F est la constante de Faraday (96500C.mol).

I.6.Essais de corrosion

Comme tout autre essai, les essais de corrosion sont d'une importance vitale aux yeux des spécialistes dans le demain .D'une façon générale, ils permettent d'évaluer différents métaux et alliages vis à vis de la corrosion pour différents milieux considérés.

Il existe plusieurs types d'essais de corrosion allant d'une observation visuelle simple à l'utilisation de la microscopie électronique, mais une chose importante à retenir c'est qu'il n'existe pas essai unique pour évaluer un alliage ou un milieu donné. Le plus souvent, on doit recourir au moins à deux essais différents. Dans ce présent travail, deux techniques ont été utilisées à savoir la méthode électrochimique et la méthode dite « de masse perdue ».

I.6.1. 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 [8].

I.6.1.1. Théorie de la masse perdue

La formule suivante exprime le taux de corrosion [8] :

$$\text{Taux} = \frac{\Delta m}{S.t} .365 \dots \dots \dots (I.8)$$

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 [8] :

$$I_{\text{corr}} = nF . \frac{\Delta m}{M.t} \dots \dots \dots (I .9)$$

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 (s).

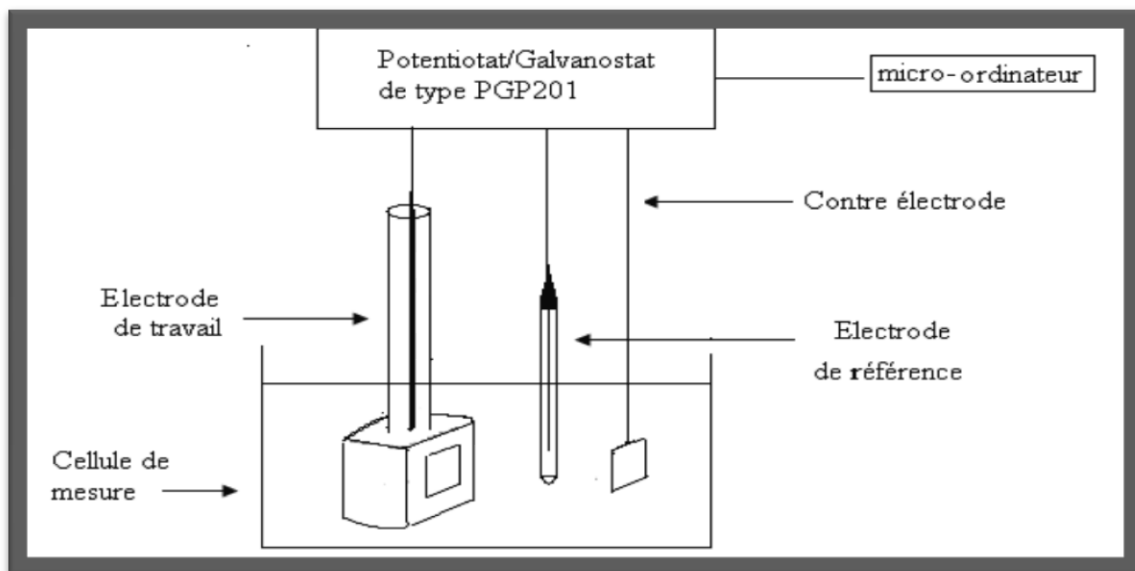
I.6.2. Méthode potentiodynamique

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[8].

La densité de courant i est égale au courant mesuré I , divisé par la surface A de l'électrode de travail : $i=I/A$ (I .10)



Fig(I.9) : Montage à trois électrodes pour le tracé des courbes de polarisation.

I.7. Moyens de protection

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par [9]:

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

I.7.1.Traitement de surface

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

I.7.1.1. Protection électrochimique (active)

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

-la protection cathodique consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité.

-la protection anodique est réservée aux métaux passivables que l'on porte alors dans leur domaine de passivité. [4,9]

I.7.1.2. La passivité

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

I.7.1.3. Protection cathodique

Des lors que le revêtement ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion car il est au contact d'eau et des produits potentiellement corrosifs. Le principe de la protection cathodique est de porter le métal à un potentiel inférieur afin de réduire significativement la vitesse de la réaction anodique [8,9]. Deux techniques sont employées pour fournir ces courants de protection cathodique. La protection cathodique par anode sacrificielle consiste à placer la structure à protéger en contact électrique avec une masse métal – liquide, moins noble que l'acier et de créer ainsi un couplage galvanique favorable à la dissolution de celle-ci au profit de la structure à protéger.

La protection cathodique par courant imposé ce faite, grâce à une électrode auxiliaire, le générateur amène le potentiel électrochimique du métal en zone d'immunité électrochimique et pallie les défaillances locales du revêtement. Cette baisse de potentiel est obtenue par passage de courant d'une électrode auxiliaire : l'anode, vers la structure à protéger la cathode [8].

I.7.1.4. Protection anodique

Le métal pourra être protégé contre la corrosion par élévation de son potentiel dans le domaine de passivation, (réalisable par intervention d'une action oxydante ou par intervention d'un courant électrique imposé)

I.7.2. Protection par inhibiteurs de corrosion

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

I.7.2.1. Classement des inhibiteurs

Les inhibiteurs sont classés selon leur réaction partielle en [10]:

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

a. Les inhibiteurs anodiques ou passivant

Les inhibiteurs sont des composés chimiques qui, par réaction avec les ions du métal subissant la corrosion ou bien par réaction avec ces ions et d'autres ions contenus dans l'eau (Ca^{+2} en particulier), sont capable de former un dépôt passif protecteur sur les surfaces d'anode des systèmes de corrosion (inhibiteurs passivant). Leur utilisation nécessite de l'oxygène. Ils comportent des agents tels que : les chromates les nitrites, ou d'autres sels Comme: les hydroxydes, les silicates, les borates, les phosphates, les carbonates et les benzoates [10].

b. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques sont des isolants électriques peu conducteurs qui s'opposent au passage des électrons et donc à la poursuite de la corrosion. Ils forment un film protecteur sur les surfaces cathodiques par la création d'un composé insoluble dans la zone de pH élevé bloquant ainsi la réaction électrochimique liée à la présence d'oxygène. Il faut, cependant remarquer que ce type d'inhibiteur ne stoppe jamais totalement la corrosion, les inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces et non dangereux que les inhibiteurs anodiques[10].

c.Les inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques où ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [10].

I.7.2.2.Domaine d’application

Souvent, on classe les inhibiteurs selon leur domaine d’application. En milieux aqueux, les inhibiteurs en milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l’acier lors du décapage. Dans l’industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieu neutre servent surtout à protéger des circuits d’eau de refroidissement. Les inhibiteurs pour une phase gazeuse sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage, (instruments de précision, composants électroniques, machines,.....)[10].

1.7.3. Protection par revêtements (passive)

La structure à protéger est isolée de l’agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (voir le tableau I.2) [11].

Tableau(I.2): Types de revêtements.

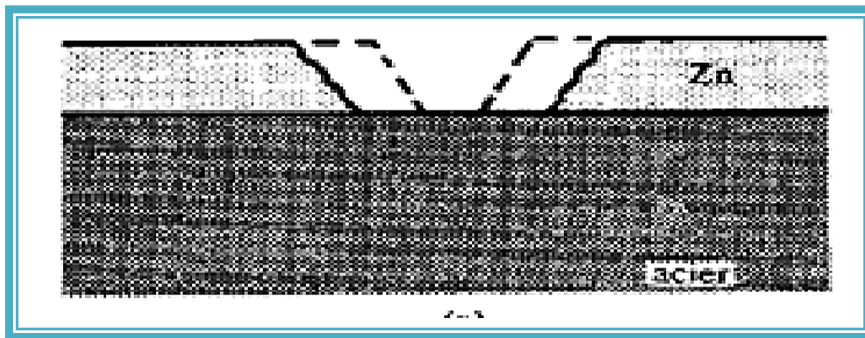
Revêtements métalliques	Revêtements non métalliques	
	Organiques	Inorganiques
- Chrome	- Peintures	- Couches de conversion
- Aluminium	- Vernis	- Couches étrangères au substrat
- Plomb	- Laques	
- Etain	- Résine	
- Cadmium	- Graisses	
- Cuivre	- Cires	
- Nickel		
- Argent		
- Or		

I.7.3.1. Les revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l’acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d’autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c’est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D’une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques [9,14].

I.7.3.1.1. Les revêtements anodiques (ou les sacrificielles)

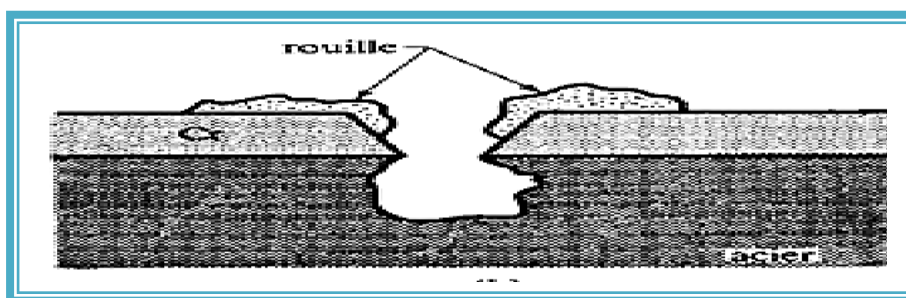
Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .



Fig(I.10): Revêtement anodique (cas du zinc sur acier).

I.7.3.1.2. Les revêtements cathodiques (ou les nobles)

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique «sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.



Fig(I.11) : Revêtement cathodique (cas Cr sur acier).

I.7.3.1.3. Techniques de revêtement métallique

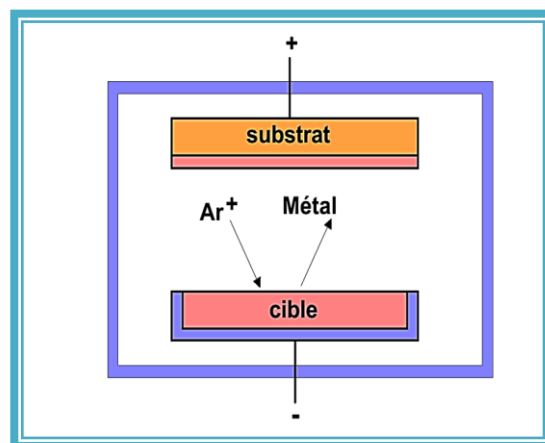
Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe nous décrirons brièvement les méthodes les plus couramment employées [12.14].

A. Revêtement métallique par voie sèche

A.1. Les dépôts en phase vapeur

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

Le principe de ce mode de dépôt : dans une enceinte à vide, contenant une faible pression d'un gaz (argon), on applique une tension de l'ordre de 2000 V entre la cible (cathode) et le substrat à revêtir (anode). Il en résulte un plasma et le champ électrique accélère les ions Ar⁺ du plasma vers la cible qu'ils vont heurter. Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat.



Fig(I.12) : Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique.

Dans les procédés CVD, on utilise un mélange de gaz contenant un composé volatil du matériau à déposer et un réducteur comme par exemple l'hydrogène ou le méthane.

Quand on introduit ce mélange dans l'enceinte de réaction, le composé volatil se réduit à la surface du substrat pour former le dépôt. Ce type de réaction s'effectue en général à température élevée qui favorise la diffusion du dépôt. Par exemple, on réalise un dépôt de carbure de titane des températures comprises entre 800 et 1100°C selon la réaction [12.14].



A.2.Les dépôts par projection à chaud

La matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, est fondue au chalumeau ou à l'arc et projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet. Les épaisseurs déposées vont de quelques dizaines de micromètres à quelque millimètre avec une porosité résiduelle de 1 à 10% [12.14].

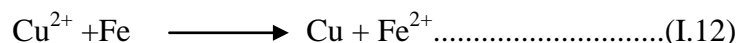
B.revetèremt métallique par voie humide

B.1.Les dépôts électrolytiques

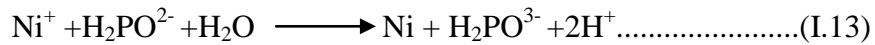
Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution. C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de 1 µm.s⁻¹ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à 1 ms⁻¹. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance De l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches [12].

B.2.Les dépôts chimiques (ou auto catalytiques)

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



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



Dans le cas d'une argenture, on utilise comme agent réducteur le glucose ou le formol. L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères [13].

B.3. Les dépôts par immersion

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tel que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise lacération d'une zone d'inter diffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence [1,13].

I.7.3.2.Revêtement non métallique

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

C.1. Peinture : il est nécessaire d'appliquer successivement deux types de peinture :

C.1.1 Peintures primaires

Elles sont le plus souvent à base de minium Pb_3O_4 , l'huile de lin servant de liant. Ce procédé est utilisé depuis très longtemps mais on connaît encore assez mal de mode d'action du minium. On emploie également les peintures Glycérophtaliques au chromate de zinc. Elles assurent une très bonne protection d'une part à cause de leur adhérence et de leur imperméabilité, d'autre part grâce à l'action électrochimique du zinc qui exerce une protection cathodique.

C.1.2. Peintures de finition

La peinture de finition sert à protéger la peinture primaire, destinée plus particulièrement à éviter la corrosion, et à donner aux structures métalliques un aspect agréable [13,12].

- Une première méthode de protection très souvent utilisée consiste à construire l'installation en alliage à bas pris et à les recouvrir d'un revêtement mince qui les isole du réactif corrosif.
- La seconde méthode consiste à modifier le processus électrochimique de corrosion en portant le métal à protéger à un pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nulle. C'est la protection électrochimique [1].



CHAPITER II

Traitement de surface et dépôt électrolytique



Généralement, il est nécessaire avant de traiter ou d'observer une « surface » de préparer celle-ci. La nature de la préparation dépend de l'objet à atteindre.

Il faut cependant distinguer deux cas : le premier cas est la préparation de la surface dans le but de l'obtenir le plus « propre » possible afin d'analyser ses propriétés intrinsèques (cristallographie de surface, état électronique de surface...). Il est alors nécessaire d'éliminer toutes les impuretés et polluants qui pourront fausser les mesures ultérieures.

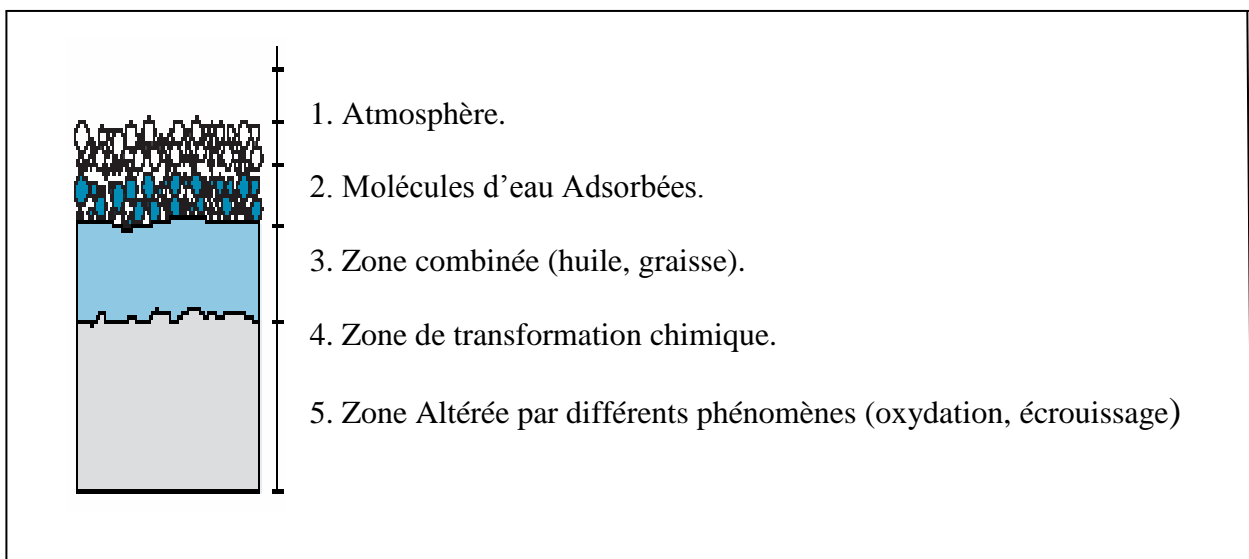
Le second cas consiste à préparer la surface dans le but de la recouvrir ultérieurement. L'idéal d'une bonne préparation est alors de permettre un contact aussi intime que possible entre la surface à recouvrir et le revêtement à exécuter.

II.1. Traitement de surface

II.1.2. Contamination superficielle

Lors de divers procédés de fabrication (élaboration et transformation du substrat, stockage et manutention, déformation à froid ou à chaud (emboutissage, repoussage, étirage, matriçage, filage), traitements thermiques notamment le recuit et la soudure, l'usinage jusqu'à la finition). Les matériaux métalliques sont sujets à une modification en profondeur ou superficielle de leur microstructure entraînant une transformation physico-chimique de l'interface métallique [13,15].

Une surface industrielle est donc de nature complexe et sera constituée de plusieurs couches superposées résultant d'interactions entre le métal et son environnement, comme l'illustre la figure (II.1)



Fig(II.1) : Représentation schématique d'une surface métallique industrielle [15].



Fig(II.2) : Schéma de cuivre avant le traitement.

II.1.2.2. Le but des traitements de surface

Le but des traitements de surface est fort variable: ils peuvent tendre à améliorer les propriétés optiques (ou l'aspect esthétique), la résistance à la corrosion sèche ou humide la tenue de surface soudée «les conductivités, les propriétés mécaniques, la résistance au frottement et à l'usure » [16].

II.1.2.3. Application principales des traitements de surfaces

De nos jours les applications de traitement de surface sont nombreuses et diverses, on peut citer à titre d'exemple:

- la protection vis-à-vis des agents oxydants, agressifs (rouille, air marin, vapeur acide,..).
- l'amélioration de l'aspect décoratif (couleur, brillance, homogénéité,..).
- l'amélioration d'une propriété du matériau soumis à des contraintes (tenue à Haute température, barrière thermique, dureté, faible coefficient de frottement,..).
- la création de nouvelles propriétés (conductivité de plastiques, isolation électrique de métaux conducteurs.....)[17].

II.1.3. Principales opérations de préparation de surface

Les principales techniques de mise en œuvre pour la préparation d'une surface peuvent être classées en deux catégories [18]:

- les techniques de nettoyage et de mise à vif de la surface : le décapage et le dégraissage.
- les techniques qui consistent à améliorer l'aspect de la surface :le polissage et les traitements thermiques de restauration.

II.1.4. Nettoyage et mis à vif de la surface

II.1.4.1. Décapage

II.1.4.1.1. Décapage mécanique

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Les vocables spécifiques de décalaminage, dérochage, dé passivation, désoxydation, dérouillage, avivage, activation, sont souvent utilisés en pratique industrielle. Le décapage mécanique, réalisé par brossage, grattage, sablage, grenailage, microbillage... ; Ces opérations peuvent s'opérer à sec comme la grenaille ou par voie humide comme le 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 [19].

II.1.4.1.2. Décapage chimique

Le but de cette opération, comme la précédente, est d'éliminer les produits de surface indésirables (en particulier les oxydes). Dans le cas des aciers ordinaires, aciers inoxydables, cuivre et alliages cuivreux, nickel, titane et leurs alliages. On utilise généralement une solution aqueuse acide (mélange d'acide sulfurique, chlorhydrique ...) pour enlever les couches organiques, les huiles ou les anciennes couches de peinture, il n'est guère possible d'utiliser des solutions acides, il est préférable d'utiliser alors, soit des solutions aqueuses alcalines, soit des solvants organiques. Parfois, le décapage chimique est effectué par voie électrolytique [19].

II.1.4.1.3. Décapage ionique

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

II.1.4.1.4. 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 de conditions de décapage et un gain de productivité [19].

II.1.4.2. Dégraissage

Cette technique est évidemment utilisée pour éliminer les corps gras, graisses animales et végétales saponifiables ou huile minérale non gras qui souillent la surface. très et « trop »

souvent, c'est la seule méthode de traitement de la surface avant tout revêtement. Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique.

II.1.4.2.1. Choix du dégraissage

Choisir un dégraissage, pour une application donnée, nécessite de réaliser un état des lieux détaillés prenant en compte [20]:

- nature des matériaux à dégraisser et les critères de propreté de la surface.
- nature des polluants de surface à traiter.
- les contraintes dans les domaines de la protection des travailleurs et L'environnement.
- les options technologiques proposées par les différents fournisseurs de produits et de matériels.

En somme, il n'existe pas une seule forme de dégraissage mais un ensemble de Techniques, chacune d'entre elles possédant sa spécificité. Savoir apprécier la nature exacte de l'interface métallique et par voie de conséquence connaître l'histoire amont du matériau d'une part, et les conditions aval des traitements superficiels d'autre part, constituera un atout important pour le choix du dégraissage. Le dégraissage peut être soit chimique, soit électrolytique.

II.1.4.2.1.1. 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 pré dégraissage de la surface par solubilisation des matières grasses, plus spécialement les huiles minérales non saponifiables. D'autre part, des solutions alcalines de pH 7 à 14 (soude, carbonate de soude ...) qui enlèvent la salissure (graisses animales saponifiables) suivant un processus plus complexe. Le choix du dégraissant dépend essentiellement de la nature de la salissure et du matériau. Après un dégraissage, il faut éliminer tous les produits et ceux formés lors des réactions. Cette étape est très importante, car il n'est pas toujours facile d'éliminer ces produits comme par exemple les composés colloïdaux hydrophiles. Aussi, les conséquences d'un mauvais dégraissage peuvent être plus catastrophiques que celles de la pollution initiale.

II.1.4.2.1.2. Dégraissage électrolytique

La différence principale avec le dégraissage chimique réside dans le fait que la solution aqueuse de dégraissage est utilisée comme électrolyte dans une cellule où les pièces à dégraisser sont placées soit en position d’anode, soit en position de cathode.

Au niveau de ces électrodes, il se produit un dégagement gazeux, oxygène à l’anode, hydrogène à la cathode. ces dégagement, générateurs d’une agitation locale, associés aux propriétés dégraissantes du bain, assure un excellent nettoyage de la surface et des microfissures sous-jacentes.

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

II.1.4.2.1.3. Dégraissage mécanique

Il utilise du dioxyde de carbone congelé ou la projection de billes de glace sur la surface à dégraisser.

II.1.4.2.1.4. Dégraissage U. V- Ozone

Il est aussi possible de supprimer certains contaminants organiques par l’action combinée du rayonnement ultraviolet et de l’ozone. Cette action combinée permet la rupture des liaisons organiques et contribue à leur oxydation sous forme d’eau et de dioxyde de carbone. Ces produits formés sont plus facilement éliminés par la suite.

II.1.5. Réactions aux électrodes

II.1.5.1. Rappels élémentaires d’électrochimies [21]

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

$$I = \frac{X.S.E}{L} \dots\dots\dots(II.1)$$

Où : I : intensité du courant en (A).

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

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

S : surface des électrodes (cm²).

X: Conductivité de la solution (Ω. cm)⁻¹.

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

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

II.1.5.1.1. Réactions cathodiques

Les cations attirés au pôle négatif (cathode) provoquent le dégagement d'hydrogène et quelque fois le dépôt des métaux dissous présent au sein de l'électrolyte [21].

Dégagement d'hydrogène : en présence des cations Zn^{2+} , l'électrolyte de la solution de soude se traduit par la réduction de l'eau.



II.1.5.1.2. Réactions anodiques

Les anions migrent vers le pôle positif et se déchargent. Parmi les principales espèces réactives, seules les hydroxydes donnent naissance au dégagement d'oxygène selon la réaction suivante [21].



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

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

II.1.6. Amélioration de l'aspect de la surface [19,22]

II.1.6.1. Polissage mécanique

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

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

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

II.1.6.2. Le polissage électrolytique

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

II.1.6.3. Le polissage chimique

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

II.1.7. Lavage, rinçage, séchage

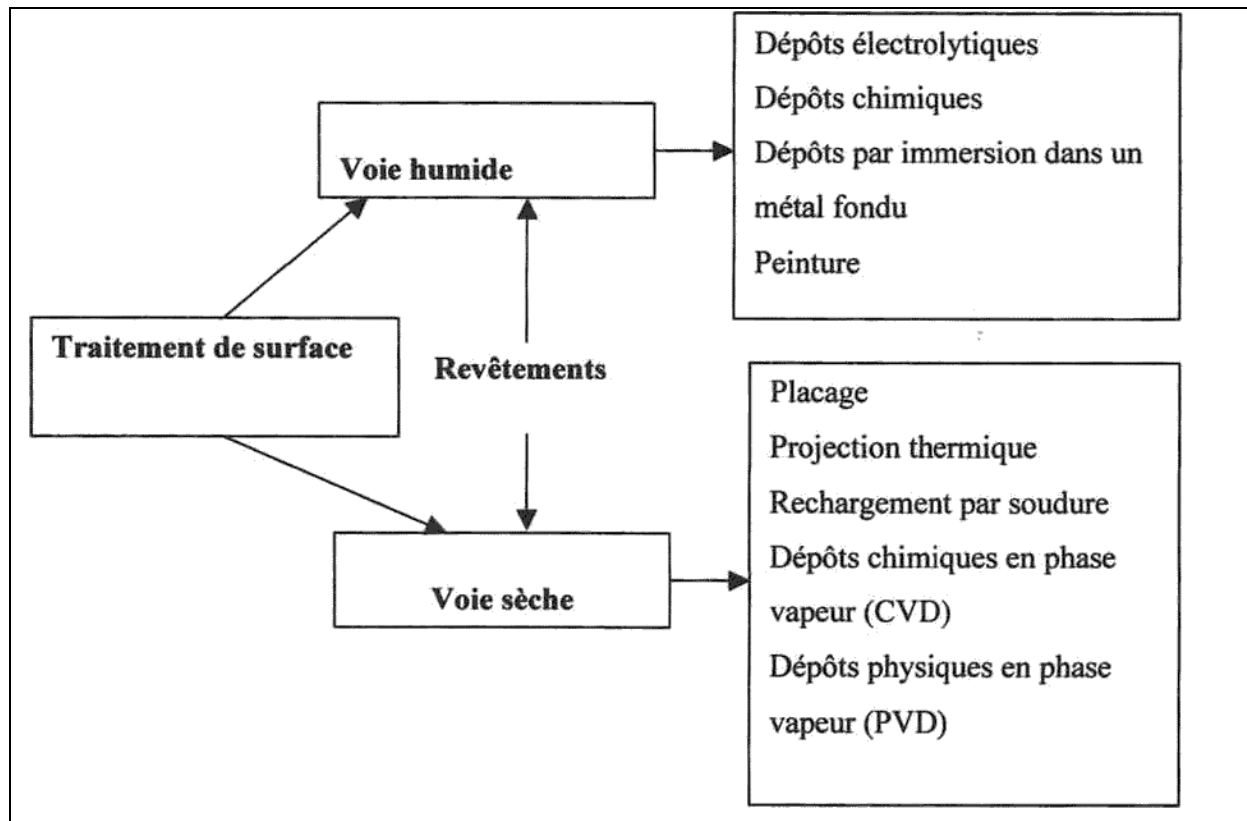
Les opérations de lavage et de rinçage permettent d'éliminer les contaminations peu adhérentes. Elles sont particulièrement nécessaires dans le cas des dépôts et des traitements par voie humide, ces derniers comportant généralement plusieurs étapes d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le lavage et le rinçage devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain, les quantités de produits ou molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et ainsi à la qualité du traitement [22].

II.2. dépôts électrolytiques

Les techniques qui consistent à obtenir par voie électrolytique, sur une surface conductrice, un ou plusieurs revêtements métalliques, composés d'un ou plusieurs métaux, relèvent du galvanotecnique. Ces opérations ont pour but de conférer au métal certaines propriétés de surfaces telles que : la résistance à la corrosion, l'aspect (mat, semi-brillant, brillant, satiné...), les propriétés optiques, la soudabilité, la conductibilité, la résistance de contact, la dureté, la ductilité, la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement, la rugosité, la tenue au vide et la non-toxicité.

Le dépôt électrolytique s'élabore lorsque la pièce, en contact avec un électrolyte approprié, est suffisamment polarisée négativement et dont l'anode polarisée positivement étant soluble ou insoluble.

Pour protéger un métal envers l'oxydation ou la corrosion, il existe plusieurs méthodes [23].



Fig(II.3) : Différents types des revêtements.

On utilise la technique d'électrodéposition puisqu'elle est moins coûteuse et peut être appliquée à la fabrication des substrats de géométrie complexe

II.2.2. Cinétique d'électrodéposition

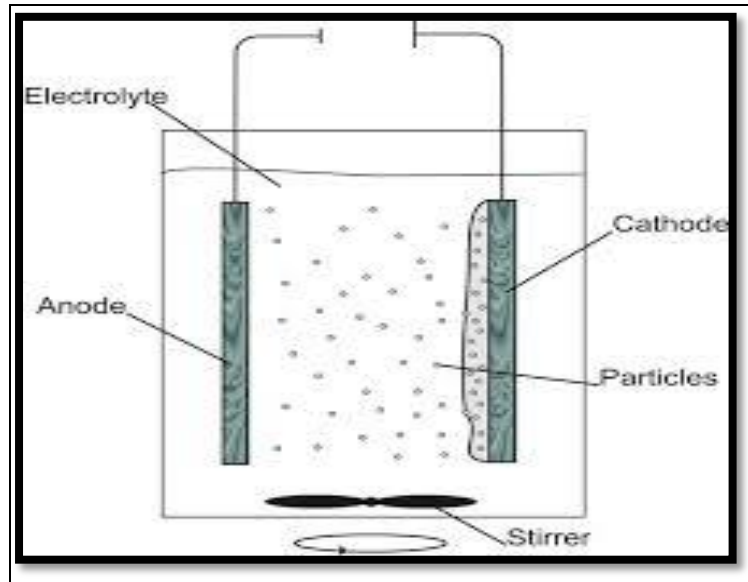
L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface métallique. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple : l'électrode à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse pour jouer le rôle d'une cathode sur laquelle viennent de déposer des ions métalliques fig(II.4).

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. [24]

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface [25,26] dont :

- La résistance à la corrosion ;
- L'aspect (mat, semi-brillant, brillant.....) ;
- Les propriétés optiques ;

- La soudabilité ; conductibilité, résistance de contact ;
- La dureté ;
- La ductilité ;
- La résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement.



Fig(II.4) : Schéma d'une cellule électrolytique.

II.2.3. Electrodeposition de zinc pur

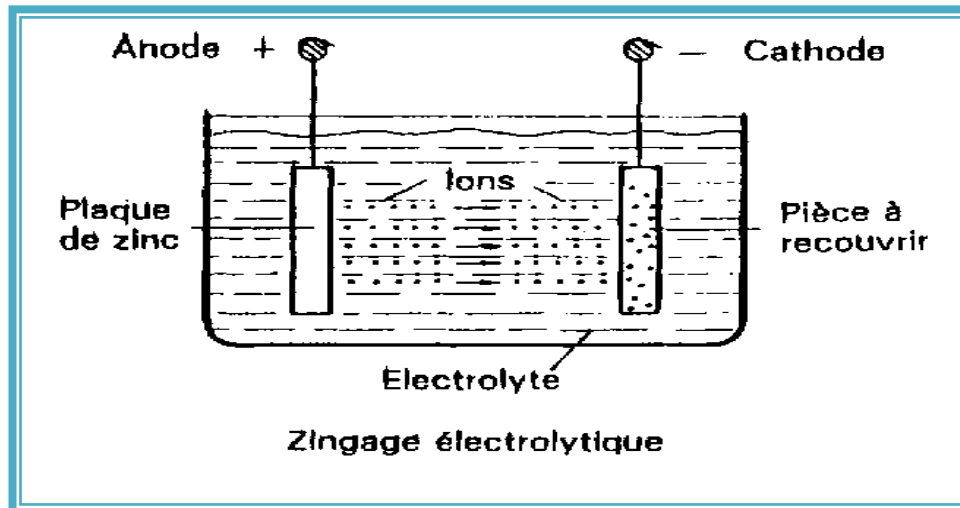
II.2.3.1. Caractéristique de zinc

Le zingage électrolytique occupe une position dominante dans le domaine de la galvanoplastie par le tonnage de métal électro-déposé. Constitue le procédé de revêtement électronique le plus répandu tant par les quantités utilisées que par le grand nombre d'applications liées à sa relative facilité de dépôt à des épaisseurs très variables, à ses propriétés mécaniques et à la variété des substrats ainsi couverts [27]. Le zingage électrolytique est effectué principalement sur des pièces en acier. Il s'emploie plus rarement sur le cuivre et les alliages du cuivre ou sur l'aluminium et les alliages d'aluminium.

En fait, la possibilité d'obtenir un dépôt métallique de zinc à partir d'une solution aqueuse d'un sel de zinc n'est pas évidente. En effet le potentiel usuel la réaction :



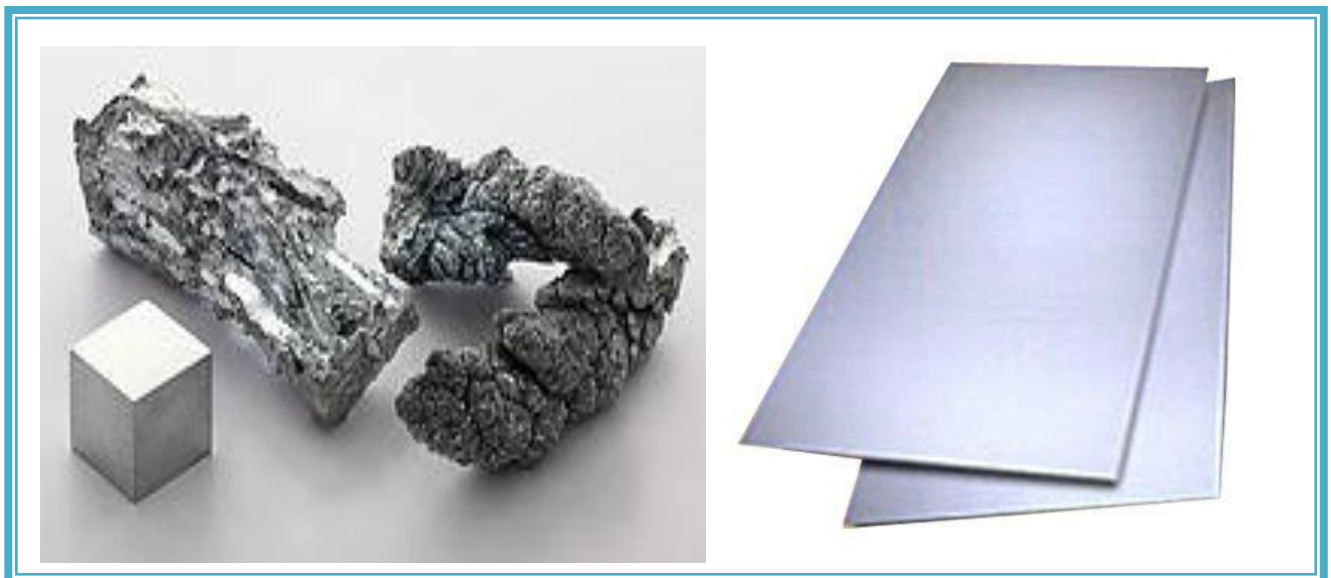
Se produit est de -0.76 V.



Fig(II.5) : Schéma zingage électrolytique.

II.2. 3.2. Caractéristiques physico-chimique du zinc

Le zinc est un métal de couleur bleu-gris, moyennement réactif, Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux : fer, cuivre, cobalt, nickel,.....etc..., mais par la voie électrolytique, le nombre de métaux et d'alliage et leurs application sont considérablement plus restreints : cobalt, fer, étain, manganèse et nickel. [28]



Fig(II.6) : mentale de zinc.

Le zinc est une ressource non renouvelable Les principales constantes utiles sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau (II-1) : constantes physiques de zinc

Symbole	Zn	-
Masse atomique	65.40	(u)
Potentiel standard	-0.76	V
Isotopes stables	6	-
Masse volumique	7,134 (25 °C)	(g/cm ³)
Température de fusion	419.5	(°C)
Température d'ébullition	907	(°C)
Coefficient de dilatation	39. 10 ⁻⁶	(°C)
Conductivité thermique	110.9	(w .m ⁻¹ .K ⁻¹)
Capacité thermique massique. Entre 20 et.100C ⁰	397.6	(J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹)
Conductivité électrique	16,6×10 ⁶	S.m ⁻¹
Énergie de fusion	7,322	kJ.mol ⁻¹
Structure cristalline	Hexagonal compact	-
État(s) d'oxydation	2	-
Rayon atomique (calc)	135	pm (142 pm)
Dureté	2,5	-
Tension superficielle (zinc liquide)	7.58	(mN/cm)
Conductivité thermique	113	W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Le zinc est un métal dont utilisation est largement répandue dans le domaine de traitements de surface. Les raisons principales de son utilisation en tant que revêtement sur le cuivre ou l'acier sont :

- la bonne résistance à la corrosion atmosphérique qui résulte de la formation superficielle d'une pellicule insoluble de produits provenant des réactions du zinc avec les éléments environnants tels qu'eau, oxygène, dioxyde de carbone, chlorures : hydrocarbonate de zinc, chlorure basique de zinc, etc. :

- la protection cathodique qu'il assure à l'acier dans le cas de présence ou d'apparition de discontinuités dans le revêtement.

- l'aspect décoratif et attrayant que donne aux pièces le zingage électrolytique brillant.

II.2.3.3. Caractéristique électrochimique

Au point de vue électrochimique, le zinc est réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et du magnésium. Par rapport au fer ($E_{Fe}^0 = - 0,44 \text{ V}$), il présente un potentiel normal inférieur de 0,32 V

($E_{Zn}^0 = - 0,76 \text{ V}$) par rapport à l'électrode normale à hydrogène), d'où ses emplois pour la protection des métaux ferreux contre la corrosion [28.27].

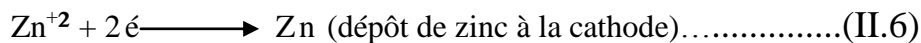
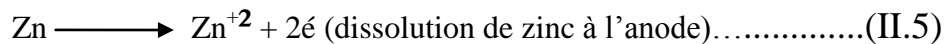
II.2.3.4. Electrolytes de zinc

Les revêtements métalliques constituent l'un des moyens de la protection anti corrosion. Plusieurs possibilités sont offertes pour les réaliser, parmi les quelles la voie électrochimique à partir d'une phase aqueuse, sous ses deux variantes essentielles l'électrolyte pour élaborer les revêtements électrolytiques, le dépôt chimique. Dans les deux cas, on cherche à provoquer une réaction de réduction.

Le procédé de dépôt électrolytique, le caractère et les propriétés du dépôt dépendent en grande partie de la nature d'anion du sel utilisé comme électrolyte. Ces effets sont liés au changement de l'activité du cation du métal déposé (le pôle négatif) de la formation des complexes entre le cation et l'anion utilisés. Les bains d'électrodéposition utilisés par la préparation des compositions anioniques avec une concentration optimale de la composition du bain seront utilisés pour réussir la déposition de la poudre du zinc à partir de bain de cobalt [27.29].

II.2.3.5. Réactions aux électrodes lors du Zinc

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Zn^{+2} puisque entièrement dissociés. Anode et cathode sont alors le siège de réactions de la dissolution et de formation d'un dépôt de cobalt:

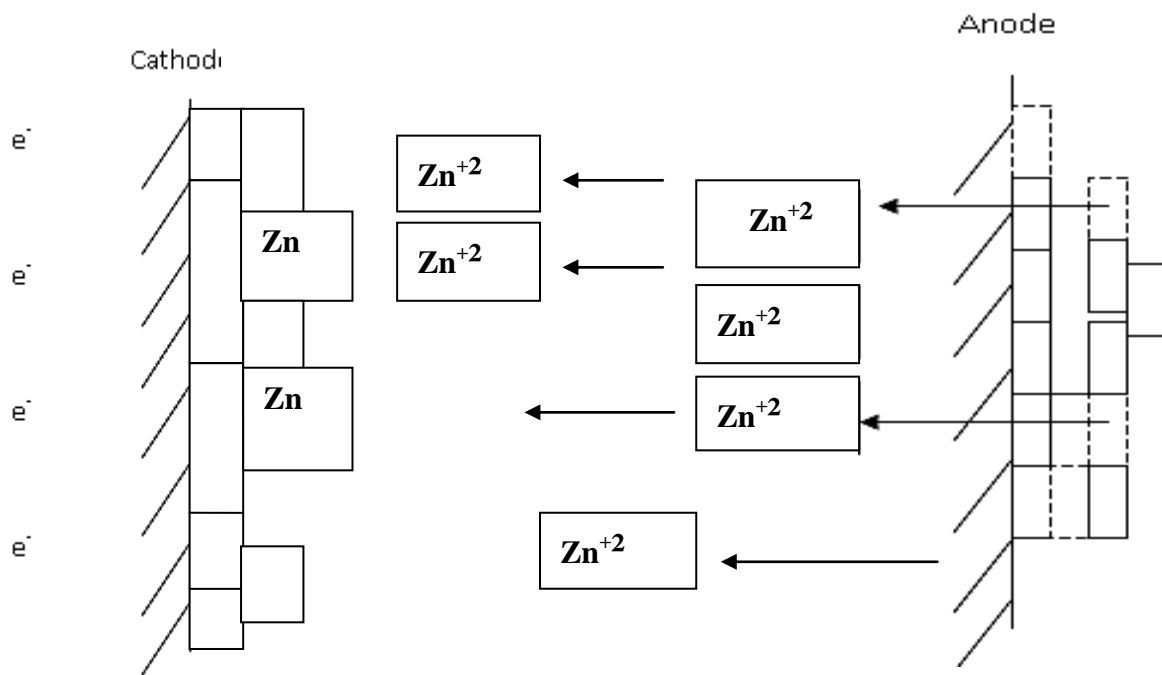
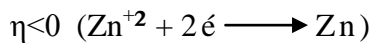
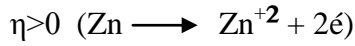


• **Réaction électrochimique**

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

consiste à appliquer une nouvelle tension E au couple Zn^{+}/Zn . On définit la différence $E-E_{eq}$ comme étant la surtension d'électrode, cette grandeur s'exprime en volts et notée $\eta = E-E_{eq}$. 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 [28].



Fig(II.7) : Le procédé de dépôt électrolytique (cas de Zinc pur).

II.2.4. Bains de zingage brillant [27]

Les électrolytes de zingage se répartissent en deux types : alcalins ou acides.

II.2.4.1. Bains alcalins

Cyanurés : ils contiennent du zinc, du cyanure de sodium et de l'hydroxyde de sodium (soude). Le zinc est soluble sous forme de $Na_2Zn(CN)_4$ mais aussi sous forme zincate $Na_2Zn(OH)_4$. L'entretien consiste au contrôle régulier de la teneur en Zn, en NaOH et en NaCN. Le ratio NaCN/Zn peut varier de 2 à 3 en fonction de la température du bain.

Tableau (II-2) : les valeurs usuelles à respecter à température ambiante :

Composition des électrolytes			
	Zinc	Hydroxyde de sodium	Cyanure de sodium
faible cyanure	6-10 g/l	75-90 g/l	10-20 g/l
moyen cyanure	15-20 g/l	75-90 g/l	25-45 g/l
haut cyanure	25-35 g/l	75-90 g/l	80-100 g/l

Les brillanters disponibles dans le commerce utilisent des affineurs de grain aminés et du nicotinate de benzyle. À cause des risques importants d'hygiène et sécurité que font courir les bains cyanurés, ces électrolytes sont remplacés par les bains alcalins sans cyanure.

-Alcalins sans cyanure : ils sont constitués de zinc et de soude. Les affineurs de grain sont les mêmes que ceux des procédés cyanurés mais ils contiennent aussi des ammoniums quaternaires capables de réduire les différences d'épaisseur entre les zones de densités de courant différentes. Le contrôle s'effectue par le suivi rigoureux du zinc et de la soude selon le tableau (II-3) ci-dessous. Une forte teneur en zinc privilégie le rendement faradique mais diminue le pouvoir.

Tableau (II-3) : Le contrôle s'effectue par le suivi rigoureux du zinc et de la soude de pénétration des dépôts aux faibles densités de courant.

Composition des électrolytes		
	Zinc	Soude
meilleure distribution métallique	6-14 g/l	120 g/l
meilleure productivité	14-25 g/l	120 g/l

II.2.4.2. Bains acides

A-Bains à très haute vitesse : ils sont réservés au traitement en continu de fil, de feuillard ou de tube. Le substrat défile à très haute vitesse jusqu'à 200 m/min et impose des temps de zingage particulièrement courts. Les bains sont composés de sulfate ou de chlorure de zinc jusqu'aux limites de solubilité. Une addition d'acide borique pour les faibles concentrations permet de limiter la brûlure aux fortes densités de courant et joue un effet tampon sur le pH. Ils contiennent peu d'affineurs de grains dont le saccharinée de sodium.

B-Bains traditionnels au chlorure : ce sont les plus répandus. D’abord lancés avec des bases ammonium, ces procédés ont évolué avec des bases potassium en Occident principalement à cause de la contamination des eaux usées. Ils contiennent du chlorure de zinc, du chlorure d’ammonium ou de potassium et de l’acide borique pour les bains potassiques. La teneur en zinc dépend du degré de productivité recherchée en traitement en vrac ou à l’attache. Elle varie en général de 20 g/L à 50 g/L. Le pH est de 4,8.

Tableau (II.4) : Composition usuelle d’un bain au chlorure.

Paramètres	Teneur en gramme/litre
Zinc	40 g/l
Chlorure total	125 g/l
Chlorure de zinc anhydre	80 g/l
Chlorure de potassium	180 g/l
Acide borique	25 g/l

Les affineurs de grain sont des cétones ou des aldéhydes peu solubles. Il faut les solubiliser dans des solvants alcooliques ou mieux avec des tensio-actifs hydrophobes. Ces molécules sont Co-déposées avec le zinc et génèrent une brillance très élevée mais gênent la passivation et réduisent le pouvoir protecteur du zinc.

II.5. Relation de Nernst [30]

L’échelle des potentiels représentés sur la fig. (II.8) reporte les potentiels d’équilibre les conditions standard (1atm, 25 °C, activité 1M).mais en réalité, dans une expérience d’électrodéposition, les conditions de travail sont différentes des conditions standard.

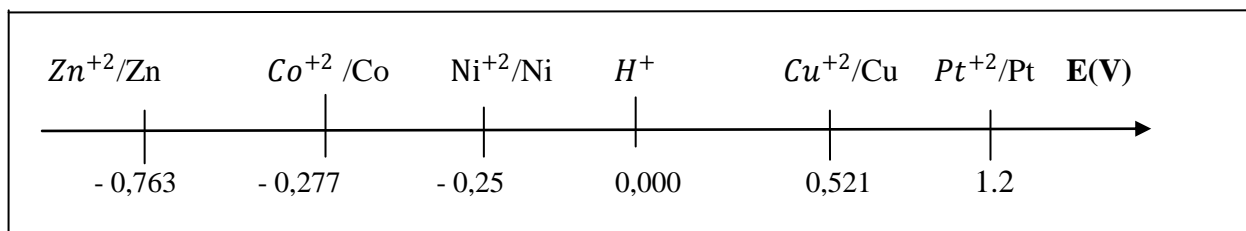


Fig (II.8) : Potentiel standard de réaction d’électrode par rapport à l’électrode normale à hydrogène.

On définit alors un autre potentiel à l'aide de l'équation de Nernst et s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle permet de relier la potentielle thermodynamique (ou d'équilibre) E d'un couple redox en solution à son potentiel standard E_0 en fonction des concentrations de ses espèces en solution et de leur température :

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \frac{[a_{Ox}]}{[a_{Red}]} \dots \dots \dots (II.8)$$

Dans laquelle:

E_0 : le potentiel standard du métal considéré (donné par les tables).

R: la constante des gaz parfaits. ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

T: la température (K).

F: constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

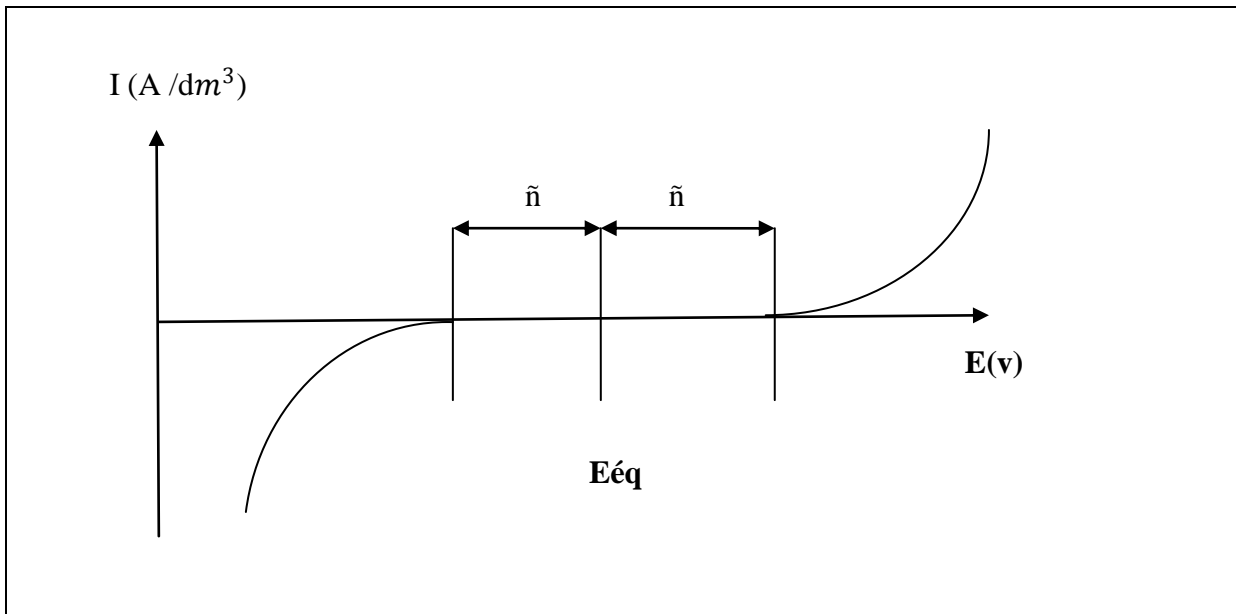
n: nombre des électrons mis en jeu.

a_{ox} : activité de l'espèce oxydant.

a_{red} : activité de l'espèce réactant.

Lorsqu'on applique à une électrode un potentiel inférieur à son potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction de réduction et la polarisation est dite cathodique. Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction d'oxydation et la Polarisation est anodique. La courbe donnant le courant (I) en fonction du potentiel (E) est Appelée courbe de polarisation fig(II.9).

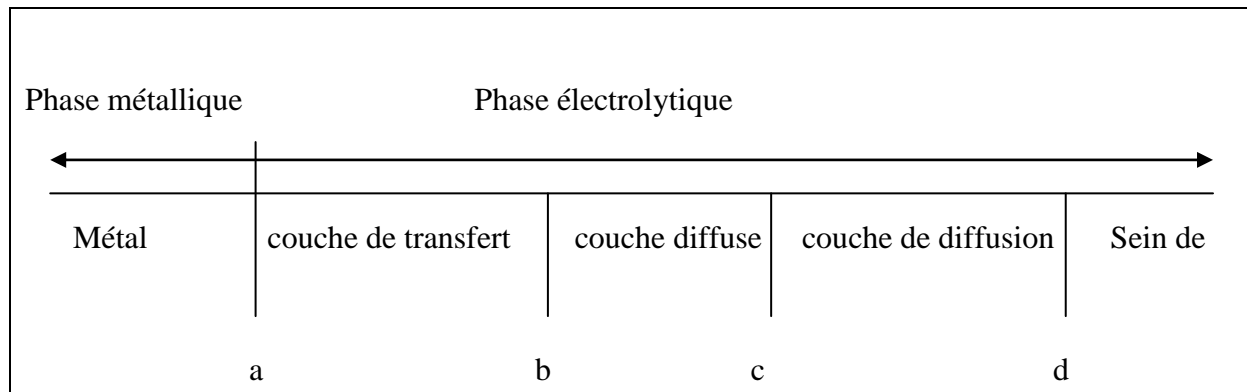
Le supplément de tension \tilde{n} s'appelle surtension [30].



Fig(II.9) : courbe de polarisation.

II.2.6.Mécanismes réactionnels de formation des dépôts composites [32]

La région interface métal – solution peut se représenter selon la figure suivant :



Fig(II.10): Interphase metal-solution.

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

La zone (ab) : couche de transfert, couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent dans la réaction d'électrodes;

La zone (bc) : couche diffuse (portion de solution électrolytique);

La zone (cd) : couche diffusion; portion de solution électrolytique dans laquelle les gradients de potentiels électrique et chimique étant légèrement plus faibles que dans la couche diffuse (bc), et la densité de charge étant en tout point pratiquement négligeable ou nulle .Alors la codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation des particules solides dans le dépôt cathodique .Ces particules solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par voie mécanique .Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporée dans le dépôt métallique obtenu à la cathode.

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue [31]:

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

II.2.6.1.Le transport de masse

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

II.2.6.1.1. Migration ionique

C'est le déplacement des particules chargées sous l'influence d'une différence de potentiel, appliquée entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique [31].

II.2.6.1.2. Convection

La convection peut être forcée, par agitation, ou naturelle en raison des différences de densités et de température qui engendrent le mouvement de l'électrolyte le long de l'électrode. L'agitation de la solution peut être réalisée soit par l'électrode elle-même : cas d'une électrode à disque tournant ou par un barreau magnétique. [31].

II.2.6.1.3. Diffusion

La diffusion est due aux modifications de concentrations au niveau de l'électrode en raison de passage du courant. Lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, la substance électro active est consommée au fur et à mesure, il en résulte une limitation de l'intensité [31].

II.2.6.2. Transfert de charges et intégration au réseau cristallin

II.2.6.2.1. Anciennes théories

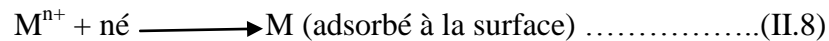
L'ion se décharge sur une imperfection du métal, la réunion d'un certain nombre de ces ions forme un germe de cristallisation sans une structure et à partir de ces germes, élaboration de l'édifice cristallin [32]. La formation cristalline d'un dépôt cathodique est le résultat de deux phénomènes:

- formation de germes de cristallisation.
- grossissement cristallin de ces germes.

II.2.6.2.2. Théories actuelles

Les théories actuelles sur la formation des dépôts confirment le processus dit de réutilisation. 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'anion diffuse vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer ; l'imperfection peut être une dislocation du métal ou une maille incomplète du cristal. L'anion migre pour chercher sa position la plus stable.

En résumé, les anciennes théories admettent que le transfert de charges et la cristallisation s'accomplissent simultanément : l'ion se décharge sur une imperfection du métal. Les théories actuelles admettent deux réactions séparées : transfert et cristallisation, l'ion se décharge en n'importe quel point d'une surface et diffuse vers un point privilégié pour s'intégrer au réseau cristallin [32].

II.2.7. Caractéristiques de métal déposé électriquement

Le phénomène d'électrocristallisation n'est pas encore bien compris : de nombreuses recherches sont en cours sur ce sujet, en particulier pour expliquer la facies du métal en cours de croissance. Cependant, il est certain que le dépôt électrolytique se fait à partir de germes naissant sur certains points de la cathode.

Assez souvent, ces germes sont peu nombreux et vont se développer perpendiculairement à la surface de la cathode, car les filets de courant se dirigent de préférence vers eux car la distance anode-cathode est plus courte. Comme l'anode et la cathode sont toujours proches à quelque centimètre pour la résistance du bain, le plus souvent ils se détachent assez facilement de la cathode.

Dans la plupart des cas, un dépôt compact micro-cristallin est désiré. Il faut que les germes se multiplient à la surface de la cathode, en évitant le développement préférentiel de quelques dendrites. C'est une question de composition de l'électrolyte (nature et concentration des sels, pH,.....) de température, de densité de courant, d'agitation du bain.

C'est là, la deuxième raison qui nécessite l'ajustement et le maintien du bain à une composition bien déterminée. Les perturbations de composition et hétérogénéité du bain proviennent :

- ❖ De l'augmentation de la concentration en impuretés dans le cas d'électrolyse à anode soluble.
- ❖ De l'abaissement de la concentration en ions utiles dans le cas d'électrolyse d'une solution et évolution du pH quand il y a formation d'hydrogène .
- ❖ De l'hétérogénéité due à l'appauvrissement cathodique et anodique, à l'apport d'eau par les ions hydratés tant à l'anode qu'à la cathode.
- ❖ De la disparition de certains adjuvants du fait de leur électrolyse (sels d'ammonium par exemple) [33].

II.2.8. Propriétés et structure de dépôts

Ces caractéristiques dépendent de très nombreux paramètres [33], composition d'électrolyte présence d'additifs spécifique ou d'impuretés, conditions d'électrolyte (agitation, et parfois post traitement : Thermiques, usinages, autres dépôt.). La qualité et la stabilité d'un bain de dépôt chimique ne peuvent être obtenues que par un ajustage précis d'un certain nombre de paramètres.

II.2.9. Facteurs d'un dépôt électrolytique

II.2.9.1. La température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [26].

II.2.9.2. L'agitation de l'électrolyse [31]

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 la

concentration afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En Autre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion.

II.2.9.3. Le pH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de zingage et 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 [4 .31].

II.2.9.4 .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 [33]. 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.

C'est le nombre d'ampères qui traverse l'unité de surface active de l'anode. C'est donc l'intensité de courant par unité de surface [13]:

$$J = \frac{I}{S} \dots \dots \dots (II. 9)$$

Avec : J: densité de courant (A/dm²).

I: intensité de courant (A) .

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

II.2.9.5. Volume d'électrolyte nécessaire(Concentration)

En général, une augmentation de la concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure

stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Cependant, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [13.17].

II.2.9.6. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [32]. 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.

II.2.9.7. 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 [13.17]

II.2.9.8. Métal de base

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

II.2.10. Méthode coulométrique (dissolution anodique)

II.2.10.1. Loi de Faraday

Cette méthode consiste en une dissolution [13] 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 :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \dots \dots \dots (II. 10)$$

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

ρ : masse volumique (g/cm^3),

s : surface du substrat (cm^2),

M : masse molaire (g/mol).

F : constante de Faraday

n: valence du métal,

I: courant d'électrolyse(A).

t: temps d'électrolyse(s),

e : épaisseur du revêtement (cm), Alors, l'épaisseur (e) du dépôt donnée par la formule suivante [13] :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{S} \cdot t \dots\dots\dots (II. 11)$$

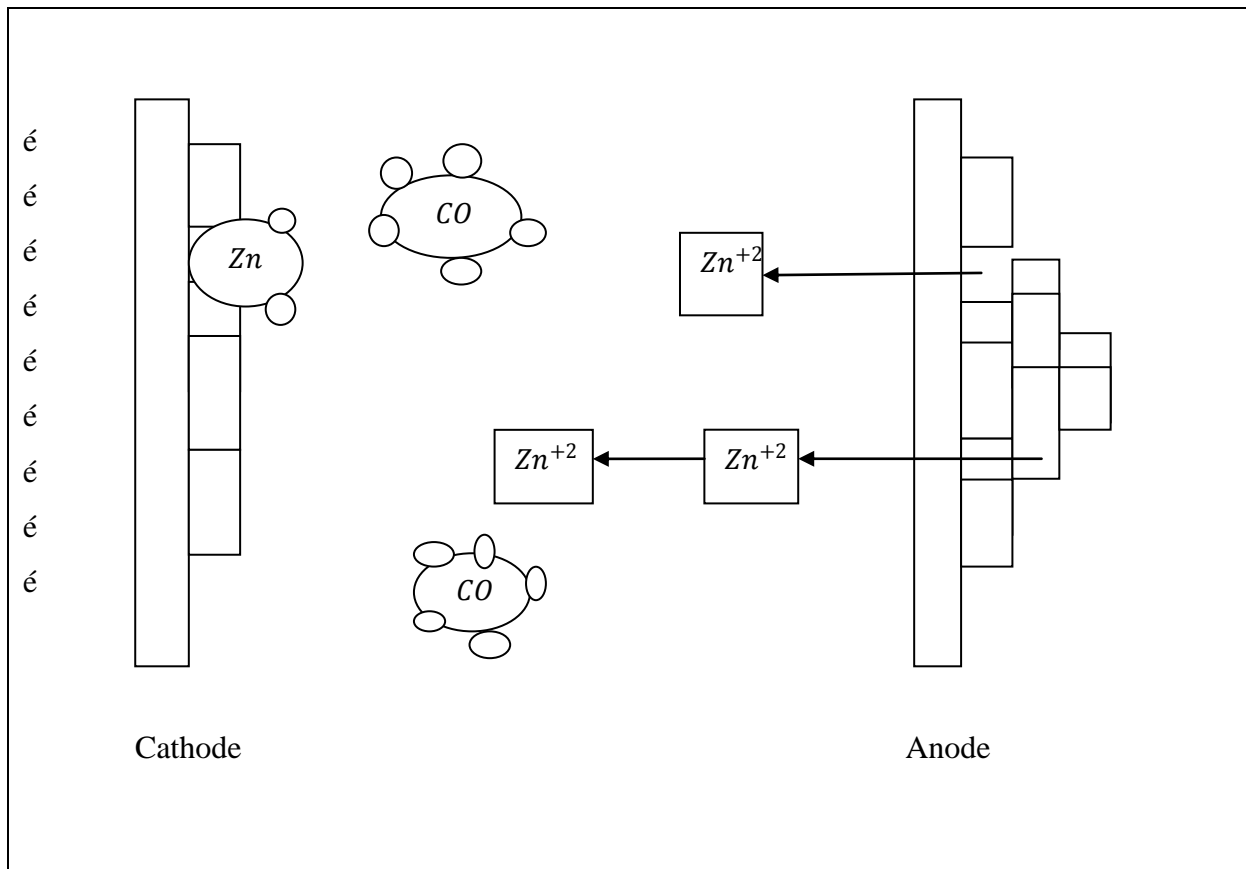
M, n, ρ sont des paramètres qui dépendent du matériau.

II.2.10.2 .Théories de codéposition

Avant d'entamer l'historique de la codéposition électrolytique de particules, il paraît indispensable de définir cette codéposition le plus précisément possible. Le terme codéposition est en fait un terme général propre à la galvanisation mais au quel on donne dans la littérature différents sens. Il s'emploie par exemple lors de la déposition électrolytique d'alliages. Au départ, de bains contenant des sels de métaux différents, un alliage est obtenu lorsque la réduction simultanée (codéposition) de différents ions Métalliques se fait [34,35]. L'incorporation d'ions complexés présents dans les bains est également rapportée dans la littérature sous la dénomination codéposition. Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) des particules solides qui sont maintenues en Suspension dans le bain électrolytique. Le degré de cette incorporation est entre autres fonction de l'intensité de courant, de la Concentration en particules dans le bain et du transport de masse le long de la cathode. Une telle codéposition est par exemple la codéposition de complexes de cobalt dans des dépôts électrolytiques de zinc. Ceci a permis le développement de dépôts qui possèdent une excellente résistance à l'usure.

La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de particules solides dans le dépôt cathodique. A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine et la silice, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium et ainsi que des polymères. Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode suite à la réduction des ions

métalliques présents dans le bain d'électrolyse. Le mécanisme du dépôt composite est représenté d'une façon schématisée dans la (fig. II.11)



Fig(II.11) : Procédé de codéposition électrolytique (Zn - Co).

II.2.11. Application de dépôts composite dans l'industrie

La galvanoplastie apporte des changements chimiques, physiques et modifie les propriétés mécaniques de la pièce.

II.11.1. Changement chimique pour améliorer la résistance à la corrosion :

Zingage, industrie automobile, bâtiment, aéronautique, constructions mécaniques, visserie-boulonnerie ;

1. Nickelage électrolytique
2. Cuivrage, avant chromage
3. Cadmiage
4. Chromage

5. Dorure galvanique, connectique en électronique
6. Galvanisation

II.11.2. Changement physique dans l'apparence extérieure :

1. Dorure galvanique, dans la bijouterie,
2. Chromage, toutes industries

II.11.3. Changement des propriétés mécaniques dans la résistance des matériaux par amélioration de la dureté de surface des matériaux utilisés dans l'industrie.

1. utilisé comme revêtement anti-usure dans l'industrie automobile et aéronautique (tige d'amortisseur, etc.)

II.11.4. Nettoyage par électrolyse :

1. Décapage électrolytique
- Dans la littérature, on utilise des poudres de combinaison très résistantes qui améliorent la résistance à l'usure des dépôts métalliques. La combinaison Zn-Co offre des avantages particuliers par rapport aux autres combinaisons, car un tel revêtement de dispersion est réalisé à faible prix de revient et la capacité de produire un dépôt d'une taille de grain très petite par électrodéposition [21]. Aussi, elle permet l'obtention d'une amélioration importante des propriétés mécaniques du revêtement de zinc car le cobalt difficilement et il est protégé par une couche mince et il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée, l'eau de ville et même l'eau de mer.



CHAPITER III
Matériaux et Méthodes expérimentales



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

III.1. Les produits chimiques

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

Tableau (III.1): propriétés des produits utilisés :

Produits	Formules	Masses moléculaires (g/mol)	Purité(%)
Sulfate de zinc hydraté	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287,06	98
Sulfate de cobalt hydraté	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	281,09	99,5
Sulfate d'ammonium	$(NH_4)_2SO_4$	132,14	98
Acide borique	H_3BO_3	51,81	99,5
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105,99	99,5
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	98
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	100
Acétone	C_3H_6O	58,08	99,78

III.2. Matériels utilisés

Générateur de courants continu.....Model 1601.

Multimètre.....PM2517 E.

pH-mètre.....METROHM.632.

Agitateur mécanique avec leur barreau aimantéIKA-COMBIMAG.RCT.

Balance électronique.....Sartorius1219MP.

Microscope optique équipé d'un appareil photo numérique et d'un logiciel de mesure.

Microdurté.....Shimadzu.

Diffraction des rayons Xseimens D5000 cathode.

III.3. Matériaux

III.3.1. Substrat utilisé

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

III.3.2. plaques de zinc

Nous avons utilisé deux plaques de Zinc sous forme rectangulaire, 99,9% environ de pureté. Les plaques de Zinc sont utilisées comme des anodes pour l'enrichissement le bain par les ions de Zn^{2+} .

III.4. Procédures expérimentales

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

III.5. Mode opératoire

III.5.1. Préparation des électrodes

a- Polissage mécanique

Le polissage mécanique des substrats est réalisé par un papier abrasif. Une polisseuse rotative, munie d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée.



fig(III.1) : schéma de papier abrasif.

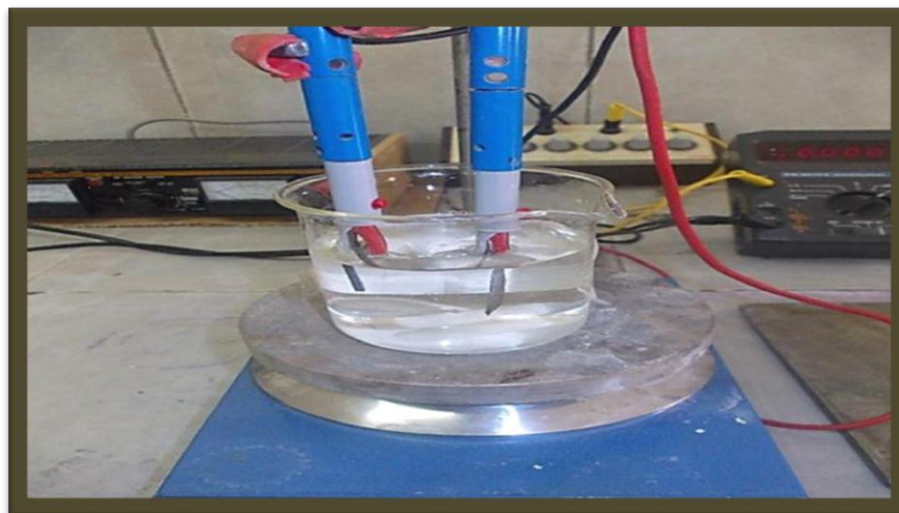


Fig(III.2) : Schéma de polisseuse utilisé dans le polissage mécanique.

b- Dégraissage électrolytiques

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

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

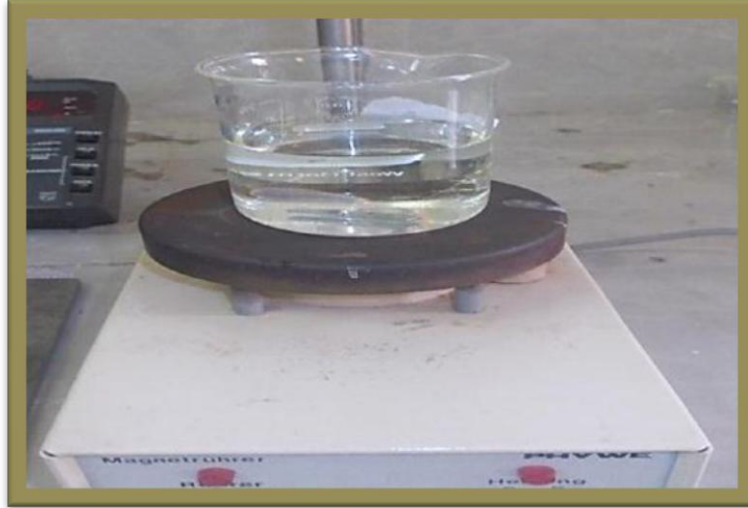


Fig(III.3) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique.

c- Décapage chimique

Cette opération a été réalisée dans l'acide chlorhydrique (10% en volume) bouillant.

Les échantillons ont été totalement immergés dans la solution acide pendant 2min.



Fig(III.4) : Schéma de montage de décapage chimique.

d- Rinçage

Après la réalisation de décapage chimique sur des échantillons, on les a rincé immédiatement dans l'eau distillée, l'acétone puis dans la solution de notre bain.

III.6. Bain électrolytique

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

III.6.1.Choix du bain

Le choix du bain a été dicté par le fait qu'il répond aux critères suivant :

- Coût faible.
- Bon rendement.

III.7.Bain de zinc pur

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

Tableau (III.2) : Composition du bain de Zinc pur.

Composition	Concentration (g/l)	Concentration (mol/l)
Zn SO₄+ 7H₂O	175	35
(NH₄)₂SO₄	22	4.4
H₃BO₃	45	9

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

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

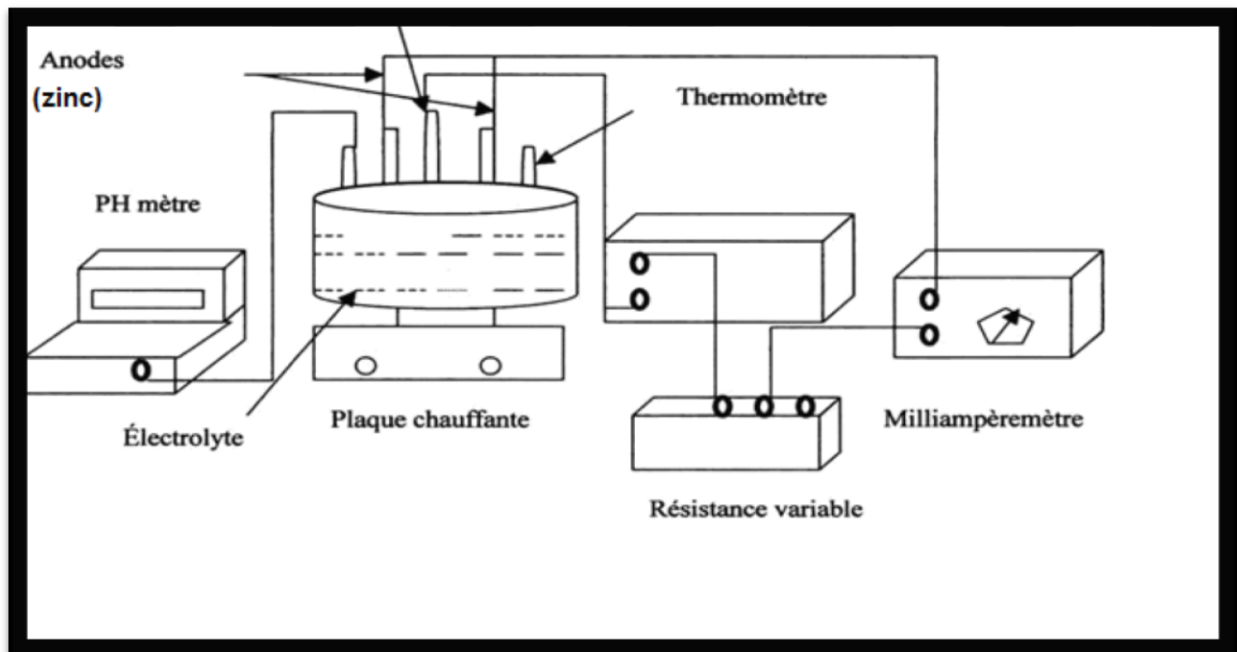
- Il agit comme tampon dans les électrolytes de zingage.
 - Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
 - Il évite la précipitation d'hydroxyde de Zinc [$Zn(OH)_2$]. Son effet est maximal autour de pH 3.5 ± 1 .
 - Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.
3. sulfate d'ammonium évite la précipitation d'hydroxyde de zinc et améliorer la conductivité du bain [25].
4. On ajoute un NaOH et HCL pour régulant le pH de bain.

**Fig(III.5) :** Schéma de montage de bain zinc pur.

III.8. Electrodeposition du zinc

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, fig. (III.5). Le sheet de cuivre (substrat) est prise comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de nickel de géométrie rectangulaire.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre à un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodeposition. L'électrodeposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre variable, un pH qui égale environ 3.5 et une température d'environ de 30 °C.



Fig(III.6) : Schéma de montage d'électrodeposition.

III.9. Codéposition de Zn-Co

Ce travail a été réalisé qui sont les suivantes : on va étudiée l'effet de la densité de courant de l'ordre 2, 6,8 et 10 A/dm². Un pH qui égale à 3.5, une température de 30°C et t=30min.

Tableau (III.3) : la composition du bain Zinc-Cobalt

Composition	Concentration (g/l)	Concentration (mol/l)
Zn SO ₄ + 7H ₂ O	175	35
(NH ₄) ₂ SO ₄	22	4.4
H ₃ BO ₃	45	9
COSO ₄ + 7H ₂ O	126	22



Fig(III.7) : montage de bain de zinc-cobalt.

III.10. Contrôle des revêtements

III.10.1. Mesure de microdureté

Les propriétés mécaniques telles que la dureté, la fragilité, la ductilité, la résistance à l'usure et les tensions internes constituent des caractéristiques très importantes pour la qualité d'un dépôt électrolytique.

L'emploi d'un certain revêtement, dans une application particulière, dépend de sa résistance aux actions extérieures dont ses qualités mécaniques. Celles-ci varient fortement avec les conditions d'électrolyse, la composition de la solution, la présence ou l'absence des Substances tension actives, la granulométrie des particules électrodéposés, etc...

En outre, des études ont montré que les propriétés mécaniques d'un métal électrodéposés se diffèrent essentiellement des propriétés du métal déposé par un autre procédé.

La méthode utilisée est celle de VICKERS qui est l'une des plus précises méthodes pour la détermination de la microdureté des couches minces. L'empreinte laissée dans la surface à essayer par une pyramide en diamant à base carrée, permet d'accéder à l'indice de microdureté de VICKERS (Hv).



Fig (III.8) : microduremètre de type AFFRI.

La valeur de la microdureté d'un revêtement est obtenue en prenant la moyenne de cinq mesures au minimum.

III.10.2. Diffraction par la rayon X

La diffractométrie par rayon X est une méthode d'analyse qui ne peut être appliquée que sur de la matière cristalline (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) et non sur de la matière amorphe (liquides, polymères, verres). Les

diffractogrammes obtenus par rayons X nous permettent de reconnaître les plans réticulaires et par conséquent la structure du revêtement ainsi que le réseau cristallin des grains du revêtement.

En effet, les rayons X permettent même de reconnaître des matériaux qui ont la même composition chimique brute, mais qui sont de forme de cristallisation différente.



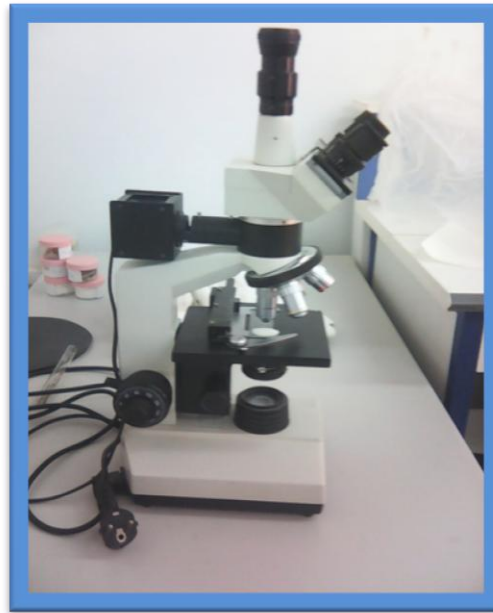
Fig(III.9) : Diffraction par la rayon X .

III.10.3. Microscopie optique (MO)

Les sections polies de matériau sont observées à l'aide d'un microscope optique, équipé du contraste de Normaski, les images sont acquises numériquement. Son intérêt est double, suivant l'agrandissement de l'optique choisi (de 100 à 2000 fois) : d'une part ,l'agencement des renfort et les défauts structuraux (fissures) sont observés d'un faible et moyen grandissement ,d'autre part ,la morphologie et la texture des renforts et des précipités et secondes phases de la matrice sont révélées d'un fort agrandissement .

Les zones potentielles d'études de l'évolution de la corrosion en surface du matériau sont d'abord choisies au microscope optique. Une observation plus fine au microscope

électronique à balayage permet de sélectionner finalement les surfaces à étudier d'après divers paramètres micro structuraux.



Fig(III.10) : Schéma de montage de microscope optique.

III.10.4. Etude de la corrosion

III.10.4.1. Essai de corrosion

Afin de confirmer notre étude, les tests de corrosion ont été effectués en utilisant à la fois, la perte de poids de Zn-Co dépôts composites et des procédés de polarisation potentiodynamique.

III.10.4.1.a. Méthode de la masse perdue

Le comportement à la corrosion des revêtements électrodéposés a été étudiée en mesurant la perte de poids de Zinc-Cobalt échantillon d'alliage immergées dans une solution à 0,6 M de NaCl pendant 15 jours. La zone immergée est de $1,15 \text{ cm}^2$.

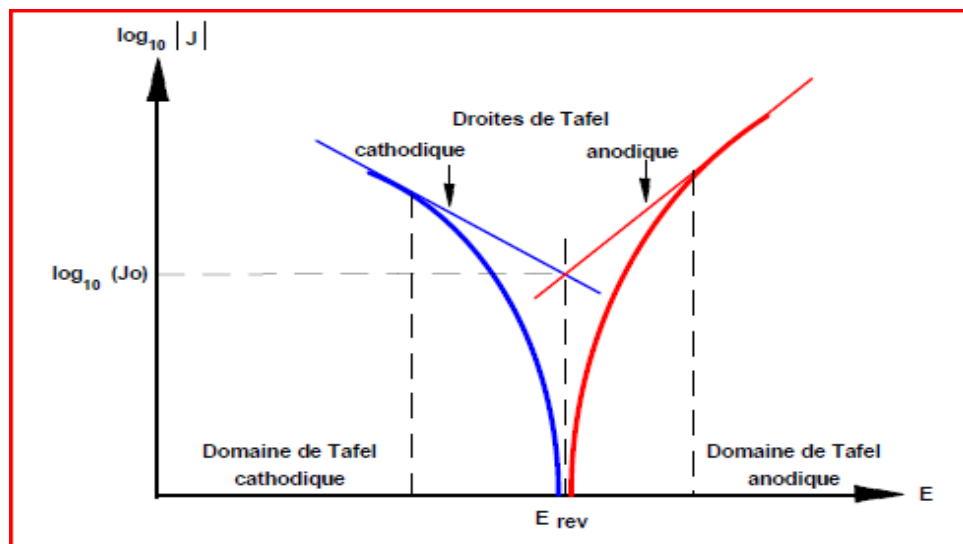
III.10.4.1.b. Méthode de polarisation potentiodynamique

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été réalisées en utilisant une cellule à trois électrodes standard avec les échantillons revêtus (1.15 cm^2) comme une électrode de travail, Pt comme électrode auxiliaire et l'électrode au calomel saturé comme électrode de référence, tous immergés dans 0,6 M de NaCl électrolyte. Cette cellule a été relié à VoltaLab 20 (PGP201) dispositif de travail à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV} / \text{s}$ et dans

le domaine de potentiel de -700 à -100 mV. Vitesse de corrosion (mm / an), potentiel de corrosion E_{corr} (mV), et les pentes de Tafel (mV / s) ont été calculées en utilisant Tafel extrapolation technique fournie par Voltalab logiciel Master 4.



Fig(III.11) : Schéma de montage VoltaLab 20 (PGP201)



Fig(III.12) : courbe de droites de tafel



CHAPTER IV
Résultats et Discussions



Plusieurs auteurs pensent que la variation des paramètres d'électrolyse (densité de courant, pH du bain, granulométrie des particules, la concentration en particules et la température) peut améliorer la qualité. Dans la mémé voie et dans le but de réduire le prix de revient qui tend à occuper la seconde place après la qualité du dépôt, nous avons essayé de trouver les conditions optimales qui satisfont à cet objectif.

VI.1 L'adhérence

La mesure de la qualité l'adhérence des couches électrodéposés a été effectuée par la méthode du choc thermique (chauffage du dépôt jusqu'à 250 °C pendant 1 heure, puis trempé rapide dans l'eau à température ambiante a été effectuée). Ces tests de choc thermique pour différentes couches nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bon adhérence.

VI.2.Résultats d'électrodéposition

Tous les dépôts sont effectués aux conditions opératoires : T= 30 C°, pH= 3.5, t= 30 min
 J= 2, 6, 8,10 A/dm²

Mode d'agitation : magnétique.

Dans le tableau suivant en résumé l'éctrodéposition de zinc pur de notre a bain a donné les résultats dans les conditions opératoires.

Tableau (IV.I): valeurs des différents paramètres après déposition du zinc pur.

<i>paramètres</i> <i>Echantillon</i>	<i>Densité</i> <i>De courant J</i> <i>(A/dm²)</i>	<i>m₀(g)</i>	<i>m_{exp} (g)</i>	<i>Δm_{exp} (g)</i>	<i>h_{dépot}</i> <i>(cm)</i>	<i>S (dm²)</i>
1	2	1.345	1.371	0.026	2	0.0115
2	6	1.299	1.311	0.012	2	0.0115
3	8	1.153	1.301	0.148	2	0.0115
4	10	1.391	1.562	0.171	2	0.0115

Avec : m₀ : masse de substrat avant la déposition (g).

m_{exp} : masse de substrat après la déposition (g).

Δm_{exp} : masse de dépôt (g).

$h_{dépôt}$: hauteur de dépôt (cm).

S : surface de dépôt (dm^2).

J : densité de courant (A/dm^2).

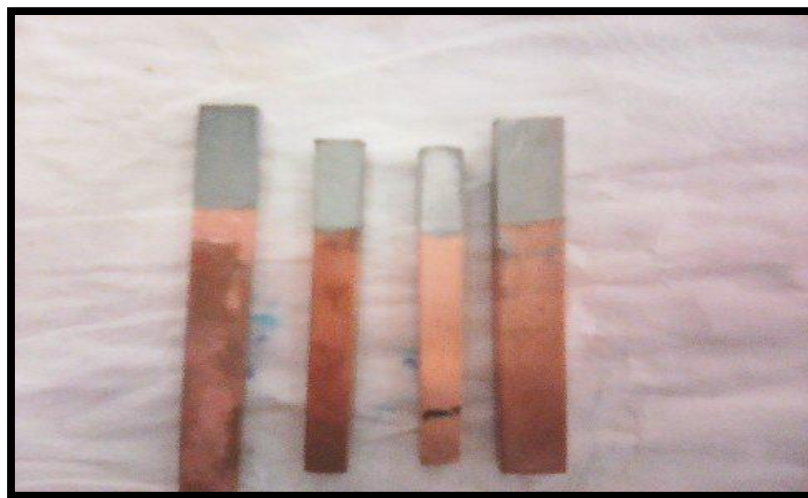


Fig (IV.1) : la forme de dépôt composite de zinc pur.

VI.2.Résultat de la codeposition

La codéposition du revêtement électrodéposition Zn-Co obtenus par changement le différent de densité de courant a donné les résultats suivants :

Tableau (IV.2) : valeurs des différents paramètres après déposition du zinc-cobalt.

paramètres Echantillon	Densité De courant J (A/dm^2)	m_0 (g)	m_{exp} (g)	Δm_{exp} (g)	h dépôt (cm)	S (dm^2)
1	2	1.162	1.184	0.022	2	0.015
2	6	1.163	1.343	0.18	2	0.015
3	8	1.394	1.447	0.053	2	0.015
4	10	1.196	1.345	0.149	2	0.015

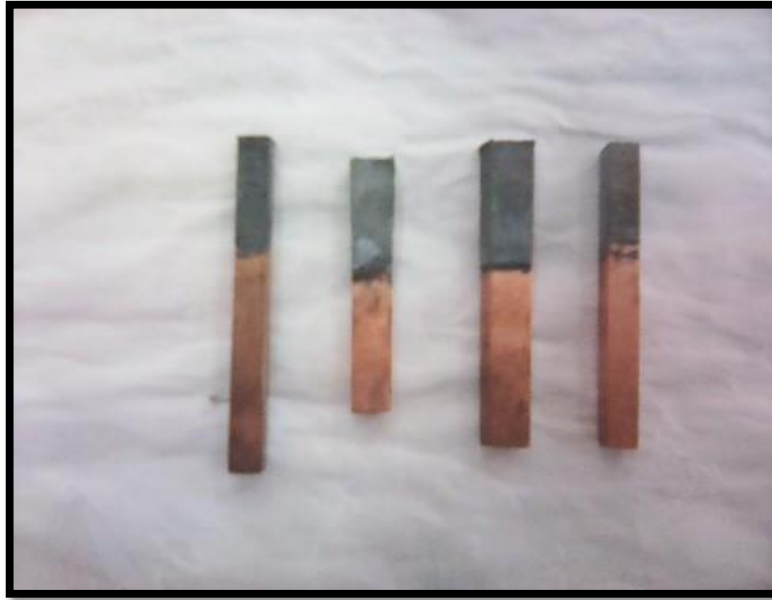


Fig (VI.2) : la forme de dépôt composite zinc-cobalt.

a. Intensité qui applique sur le générateur de courant

$$J = I/S = (A/dm^2) \quad \longleftrightarrow \quad I = J \times S$$

b. la surface immersion

$$S = S_1 + S_2 = \pi dh + \pi d^2/4 \text{ avec } h = 2\text{cm} = 0.2 \text{ dm et } d = 2 \text{ mm} = 0.02 \text{ dm}$$

Donc

$$I = 0.0115 \times 2 = 0.023$$

$$I = 0.0115 \times 6 = 0.069$$

$$I = 0.0115 \times 8 = 0.092$$

$$I = 0.0115 \times 10 = 0.115$$

IV.3 Caractérisation de la surface

IV.3.1 Diagramme de Rayon X

Les diffractogrammes de chaque densité du courant de dépôt sont comme suite :

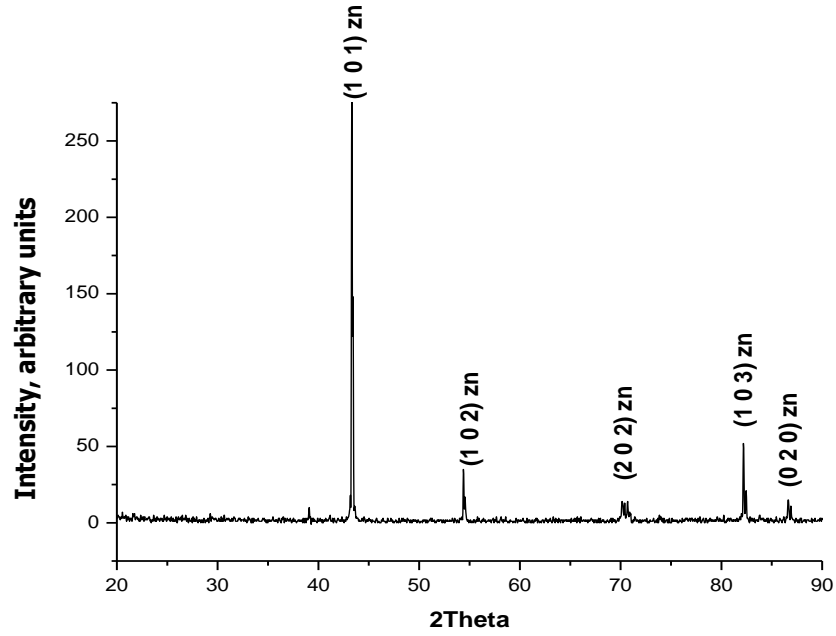
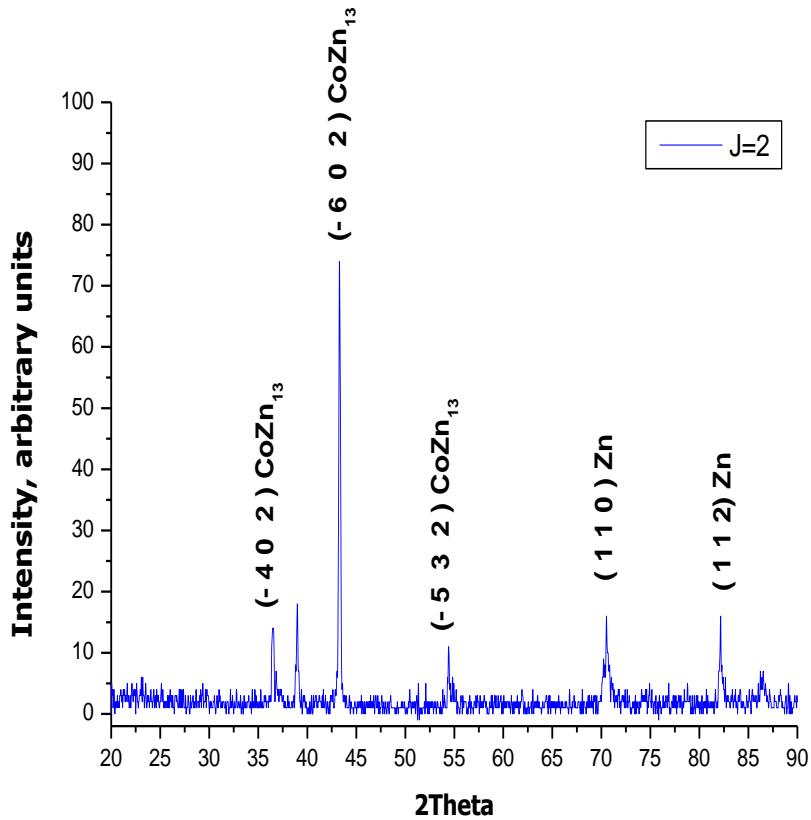
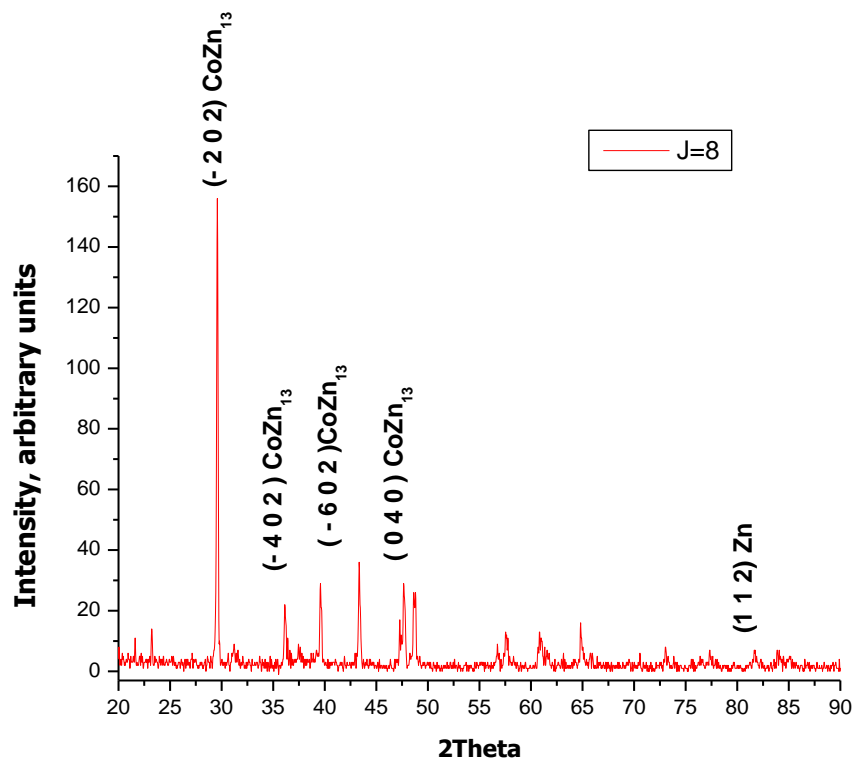
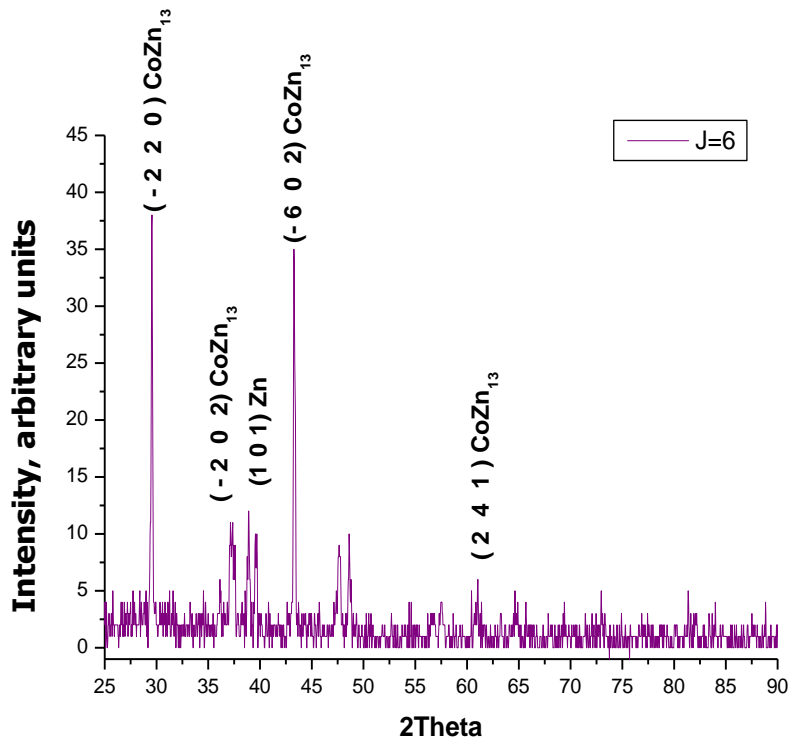


Fig (IV.3) : Diaffractogramme de rayon X d'un dépôt composite Zinc pure.





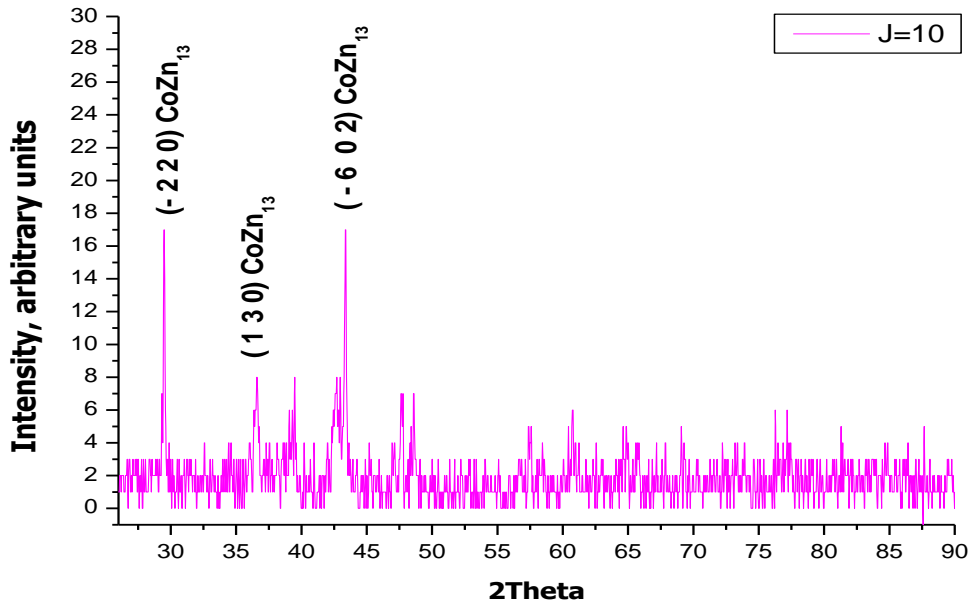


Fig (IV.4) : Diafractogramme de rayon X des dépôts composites Zn-Co en fonction de la densité du courant appliquée 2 A/dm², 6 A/dm², 8 A/dm², 10 A/dm².

Le Diafractogramme de diffraction des rayons X des dépôts électrolytique Zn-Co électrodéposés en fonction de la densité du courant a montré que le pic lié à la phase monoclinic CoZn₁₃ apparaît à 2theta = 30-36°, 39-43° et 49-55° (fig. IV.2) avec l'intensité la plus élevée (fig IV.2) et qui possède l'orientation préféré en appliquant une densité du courant de 8 A/dm². En outre, la phase Zn apparaît à 2theta = 60-85° avec une intensité importante utilisant 8 A/dm² et leurs intensité augmente avec l'augmentation de la densité du courant, ce résultat nous amène à conclure que l'augmentation de la densité du courant influe sur l'intensité du pic CoZn₁₃. Mais comme on le voit présence de pics Zn ou Co purs.

VI.3. Test de corrosion

VI.3.1. Méthode de la masse perdue

a /Milieu NaCl

Le taux de corrosion calculé à partir de la formule

$$T_{\text{CORR}} = 365 \cdot \Delta m / S \cdot t \dots\dots\dots(\text{IV.1})$$

T_{corr} : taux de corrosion en (mg / cm².j).

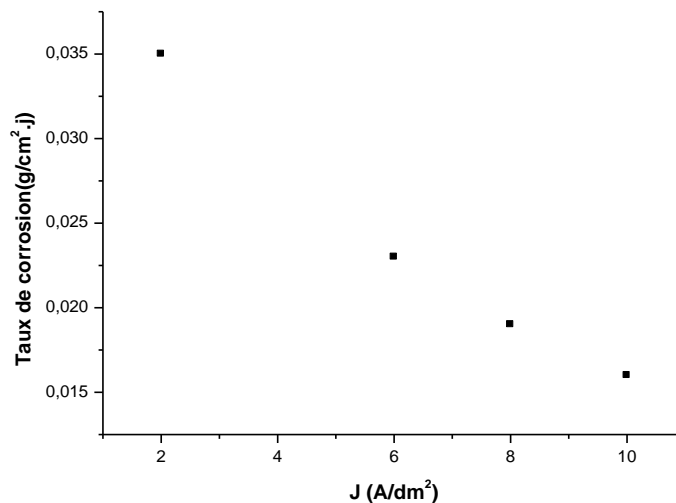
Δm_{exp} : différence de masse en (g).

S : surface soumise au test en (cm²).

t : temps de l'expérience en (an).

Tableau (IV. 3) taux de corrosion des dépôts électrolytiques par la méthode de la masse perdue.

Densité du courant (A/dm ²)	h (cm)	m ₀ (g)	m _{exp} (g)	Δm_{exp}	S(cm ²)	Taux de corrosion (mg ,cm ² .j ¹)
Zinc pur	2	1.3348	1.3338	0.001	1.15	0.021
2	2	1.2097	1.2080	0.0017	1.15	0.035
6	2	1.3471	1.3460	0.0011	1.15	0.023
8	2	1.1802	1.1793	0.0009	1.15	0.019
10	2	1.1274	1.1266	0.0008	1.15	0.016



Fig(IV.5) : Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Zn-Co en fonction de la densité du courant appliquée.

VI.3.2.Méthode de la polarisation potentiodynamique

B /Milieu NaCl

Tableau(IV.4) : Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Zn-Co en fonction de la densité du courant appliquée.

Densité de courant (A/dm ²)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²) .10 ⁶	β cathodique (mV)	B anodique (mV)	R _p (ohm/cm ²)
2	-939	42,24	282	-108,04	1,28
6	-909	39,15	252,2	-318,9	2,95
8	-823	13 ,57	181, 3	-373,8	4 ,64
10	-863	32 ,20	116 ,7	-338,8	3 ,01
ZINC PURE	-1037	44,79	301,9	-71,00	1,05
Cuivre Pure	-275	0.0056	-246.4	58.7	343

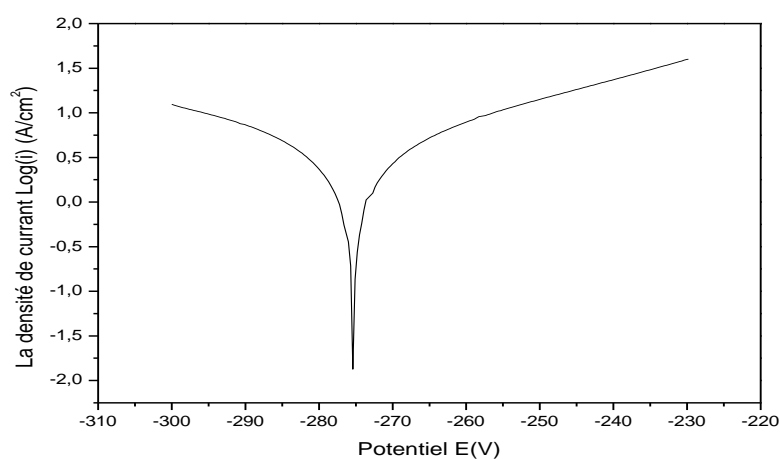


Fig (IV.6) : Courbes de polarisation potentiodynamique de substrat du cuivre (99,9%) dans le milieu 0,6 M NaCl.

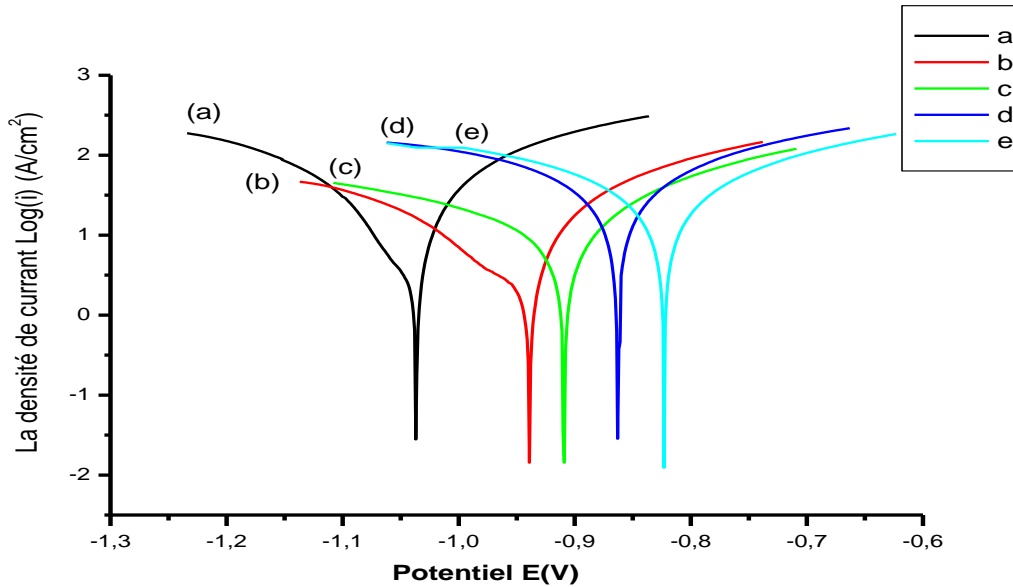


Fig.(VI.7): Courbe de polarisation des revêtements de Zn-Co :(a) zinc pur, (b) 2 (A/dm²), (c) 6(A/dm²), d) 8 (A/dm²), (e) 10 (A/dm²).

A partir des figures (IV.5-6) et (IV.7) on remarque :

- le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de densité du courant à partir aussi de $J= 2$ jusqu'à $J=10$ (A/dm²)
 - une diminution (I_{corr}) avec l'augmentation de la densité du courant J (A /dm²) . Donc la vitesse de corrosion diminue.
- Les valeurs (E_{corr}) est moins négatif chaque fois on augmente la densité de courant. Soit diminution de la réaction anodique.
- L'augmentation (R_p) avec l'augmentation de la densité du courant qui est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion

D'après les résultats obtenus par les deux techniques à savoir la masse perdue et celle de la polarisation potentiodynamique, les plus faibles valeurs de taux de corrosion est obtenu densité de courant de 8 A/dm² ($E_{corr} = -823$ mV et $I_{corr} = 32,20 \mu A/cm^2$). Ce résultat montre que les deux techniques utilisées sont fiable.

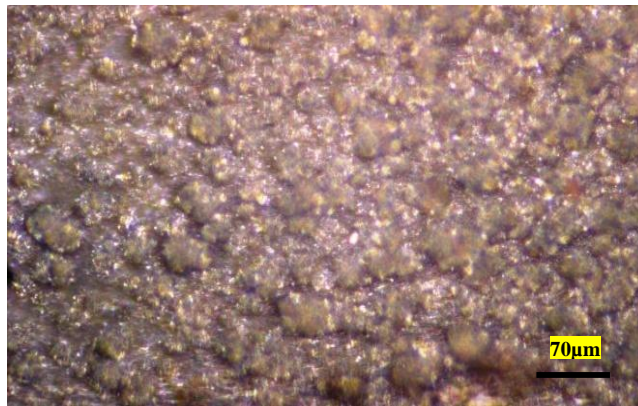
VI.4. Morphologie des couches électrodéposées

L'examen de la morphologie des dépôts composites Zn-Co électro déposées a été

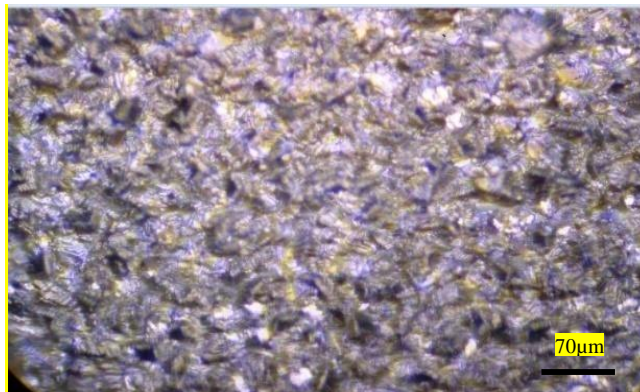
Réalisé à l'aide d'un microscope optique. L'observation d'échantillon a donné le résultat suivant:



Fig(IV.8) : La morphologie d'un métal de cuivre.



Fig(IV.9) : La morphologie d'un dépôt électrolytique zinc-cobalt J=6.



Fig(IV.10) : La morphologie d'un dépôt électrolytique zinc pure J=8.

La figure montre que la structure métallique de type homogène est compacte dans la morphologie d'un dépôt électrolytique de zinc pur par contre la structure de l'incorporation des particules solides (Co) dans la matrice métallique.



CONCLUSION GENERALE



CONCLUSION GENERALE

L'électrodéposition des matériaux composites (Zn-Co) dépend d'un grand nombre de paramètres tel que le pH du bain, la densité du courant, la température, le temps,.... etc.

La solution est soumise à l'agitation pendant 24 heures pour assurer une bonne dispersion des particules.

L'optimisation des conditions d'élaboration nous a conduits à réaliser les dépôts à différentes densités de courant de l'ordre de $J = 2 ; 6 ; 8$, et 10 A/dm^2 , une durée de 30 min, un pH varie entre 3.5 à une température allant de $30 \pm 1 \text{ C}^\circ$.

Les revêtements de Zinc d'une part et les couches composites (Zn-Co) d'autre part, sont obtenus par voie électrolytique sur des substrats de cuivre doux préalablement traités à partir du bain.

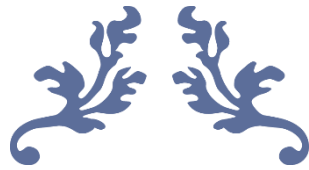
On peut constater que le test du choc thermique nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

Le DRX précédé montre que : la structure de différent dépôt est bien cristalline et monoclinic .La cristallisation est parfaite et les pics sont bien résolus (8 A/dm^2)

On remarque que l'orientation préférentielle du pic zinc (112) est obtenue pour la valeur de densité du courant (8 A/dm^2).

Les essais de corrosion réalisés par la technique de la masse perdue ont montré que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de densité du courant à partir aussi de $J = 2$ jusqu'à $J = 10 \text{ (A/dm}^2)$, un autre test de corrosion accélérée dans le même milieu agressif montre que, la vitesse de corrosion de l'électrode de cuivre (substrat) est diminuée par rapport à celle des dépôts de zinc électrodéposés. L'incorporation des particules solides (Co) dans la matrice métallique encore la vitesse de corrosion et améliore le dépôt vis-à-vis de la tenue à la corrosion ce qui est en accord avec la littérature et les revêtements préparés résistent donc mieux à la corrosion. Ces résultats montrent la fiabilité des deux méthodes de test de corrosion.

La morphologie des dépôts du zinc, examinée par MO possède une structure métallique homogène et compact de plus pour la revêtement codéposés et électrodéposé.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Bernard, Amichel, Philibert, J. Talbot, **Métallurgie générale**, 2^{ème}, Edition, Masson , Paris, 1991
- [2] D. Brasher et al, British, **corrosion journal**, 3, N^o, 5, 1968.
- [3] 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.
- [4] D. Landolt, **Corrosion et Chimie de Surface des Métaux**, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [5] D. William, Jr. Callister, **science et génie des matériaux**, Modulo Editeur, 2001, pp505-520.
- [6] H. H. Uhlig, R. W. Revie, **Corrosion and Corrosion Control**, 3rd edition, John Wiley, New York, pp 441 1985.
- [7] Dieter Landolt, **Corrosion and Surface Chemistry of Metals** , 1st edition, , pp1 2007.
- [8] L.L. Shrier, **electrochemical principles of corrosion**, department of industry Britain, 1982.
- [9] H. Uhlig, **Corrosion et Protection**, DUNOD, Paris (France 1970).
- [10] C. Fiaud, **Inhibiteurs de Corrosion**, M160, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [11] J. Catonné, L. Lacourcelle, **les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe - Applications – Choix**, CAST LYON, 1977.
- [12] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, **Métallurgie générale**, 3^{ème} Edition, Masson, Paris, 1969.
- [13] W. Herzallah, «**Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposités en Présence d'Inhibiteurs Organiques** », mémoire de magister, Université Mohamed Khider de Biskra, 2006.

- [14] L.Ghilani ,**tenue a la corrosion d'un dépôt De chrome électrolytique sur Un substrat en acier xc45**, mémoire de magister, Université de Batna, 2008,
- [15] M. Wery, **dégraissage, m1450**, technique de l'ingénieur, 2000.
- [16] Benelouezzane. Abderrahmane ,**étude du comportement en micro percussion d'un revêtement en acier inoxydable élaboré par projection thermique**,Thèse école nationale polytechnique Alger. (2005).
- [17] Y. Bade, **Revêtements métalliques par voie électrolytique** ,technique de l'ingénieur, traité matériaux métallique. (1989).
- [18] S. Audisio, **préparation d'une surface, généralités, traitement de surface et protection Contre la corrosion**, Ecole d'été ,Aussois,1987.
- [19] Y. Cetre, v. Brege, p. Eichner et m. Senac, traitements **et revêtements de surface dans l'industrie chimique** : présentation d'un guide de choix, p.717-725.
- [20] A. Pollack, **nettoyage et dégraissage des métaux**, des forges édition ,1964.
- [21] J.j dupât, **dégraissage électrolytique**, techniques de l'ingénieur, 4-1989, pp. M 1454
- [22] R. Tournier, **polissage mécanique**, m1495, technique de l'ingénieur, 2000.
- [23] G.charlot ,**cours de chimie analytique générale**, Masson paris, 1971, pp15.
- [24] Nfa91-111.11.76, **revêtement métalliques**,mesure de l'épaisseur par la méthode coulométrique par dissolution anodique, spécification générales.
- [25] R. Roberle, m. Rscanlon, r.ccamarata and p.csearson, **processing and hardness of electro-depositedni/al2o3 nanocomposition**, appl.phy1.66 (1), 2 January 1995.
- [26] S. Glastone. **Electrochimie des solution** .Félix alcan .paris .1963.
- [28] Paule dreulle, **zinc**. M458.technique de l'ingénieur .1983
- [27] Philippe piessen **zingage** m1600 technique de l'ingénieur 1980
- [29] J. M west, **electrodéposition and corrosion processes**, van Nostrand Reinhold, london pl23. 1970.

- [30] J. Roos, J. Cellis, M. Dabonté, **electrodeposition of metals and alloys**, materials science and technology, vol 15 pp, 481-537.
- [31] L. Lacourcelle, **revêtements métalliques par voie électrolytique**, m1591, technique de L'ingénieur, 2000.
- [32] L. Andropov, **électrochimie théorique**, Moscou, 1965.
- [33] R. H. Rousselot, **réparation du potentiel et du courant dans les électrolytes**, dunod, 1959.
- [34] J. P. Cellis, J. Fransear, J. R. Roos, **la synthèse et le comportement tribologique de revêtements électrolytiques de nickel-composite contenant de l'huile**, matériaux et techniques, vo.1-2, pp5-8,1995.
- [35] J.P Cellis, J. R., **les perspectives d'avenir des dépôts composites**, oberflache surface 24, heft 10, pp352-357 ,1993



ANNEXES



Name and formula Cobalt Zinc CoZn₁₃

Reference code: 00-029-0523

PDF index name: Cobalt Zinc

Empirical formula: CoZn₁₃

Chemical formula: CoZn₁₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic

Space group: C2/m

Space group number: 12

a (?): 13,3060

b (?): 7,5350

c (?): 4,9920

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 126,8000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 7,53

Volume of cell (10⁶ pm³): 400,77

Z: 2,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic

Quality: Calculated (C)

Comments

References

Primary reference: Smith, D. et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, *ICDD Grant-in-Aid*(1976),

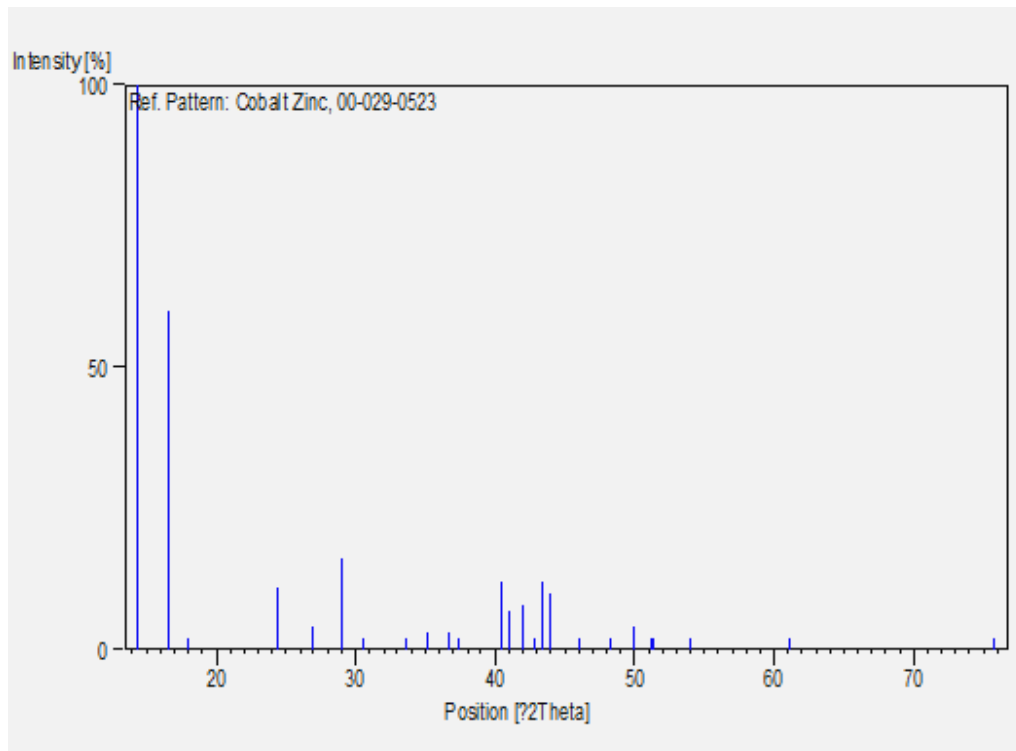
Unit cell: Brown, P., *Acta Crystallogr*(1962), 608, 15, .

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I	[%]
100,0	14,386	6,15200	0	1	1-	1	
60,0	16,629	5,32700	0	0	2	2	
2,0	18,071	4,90500	1	0	2-	3	
11,0	24,374	3,64900	1	1	3-	4	
4,0	26,873	3,31500	1	0	4-	5	
16,0	29,005	3,07600	0	2	2-	6	
2,0	30,570	2,92200	1	1	1	7	
2,0	33,614	2,66400	0	0	4	8	

3,0	35,193	2,54800	1	0	2	9
3,0	36,604	2,45300	2	0	4-	10
3,0	36,728	2,44500	0	3	1	11
2,0	37,377	2,40400	2	0	2-	12
12,0	40,491	2,22600	1	3	1-	13
7,0	41,011	2,19900	2	1	5-	14
8,0	41,948	2,15200	1	3	3-	15
2,0	42,824	2,11000	1	2	2	16
12,0	43,341	2,08600	2	0	6-	17
10,0	44,029	2,05500	2	2	4-	18
2,0	46,070	1,96860	1	3	1	19
2,0	48,275	1,88370	0	4	0	20
4,0	49,970	1,82370	1	3	5-	21
2,0	51,226	1,78190	1	1	7-	22
2,0	51,322	1,77880	1	0	4	23
2,0	54,036	1,69570	2	3	5-	24
2,0	61,139	1,51460	1	4	2	25
2,0	75,671	1,25580	0	6	0	26

Stick Pattern



Name and formula Zinc

Reference code: 00-001-1238

PDF index name: Zinc

Empirical formula: Zn

Chemical formula: Zn

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63/mmc

Space group number: 194

A : 2,6591

B : 2,6591

C : 4,9353

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Measured density (g/cm³): 7,10

Volume of cell (10⁶ pm³) : 30,22

Z: 2,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD

Subfiles: Inorganic

Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by NBS card .

Color: White

Melting point: 420

References

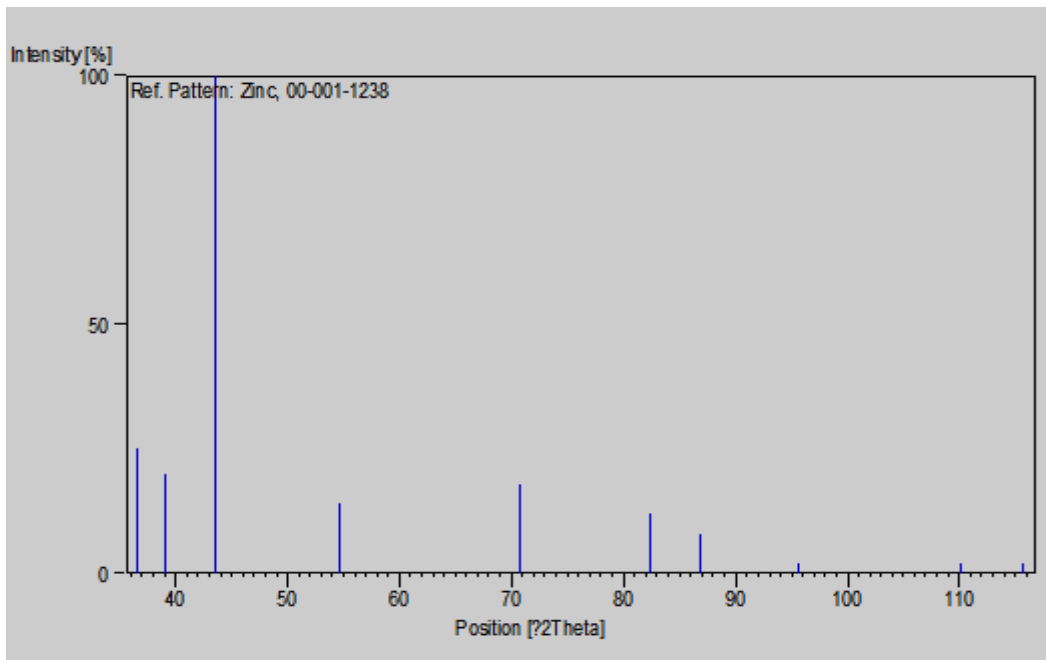
Primary reference: Hanawalt et al ,*Anal. Chem*(1938) ,475 ,**10** ,.

Unit cell: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed .*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I	[%]
25,0		36,496	2,46000		2 0 0	1	
20,0		39,135	2,30000		0 0 1	2	
100,0		43,473	2,08000		1 0 1	3	
14,0		54,582	1,68000		2 0 1	4	
18,0		70,785	1,33000		0 1 1	5	
12,0		82,352	1,17000		2 1 1	6	
8,0		86,907	1,12000		1 0 2	7	
2,0		95,578	1,04000		2 0 2	8	
2,0		110,063	0,94000		3 0 2	9	
2,0		115,662	0,91000		5 0 1	10	

Stick Pattern



ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تأثير كثافة التيار الكهربائي علي كل من مميزات مركب زنك- كوبالت وذلك بتقنية التغليف الكهروكيميائي هذا التغليف تم انطلاقا من حمام سولفات كوبالت فوق قطعة نحاسية معالجة مسبقا .

من اجل دراسة خصائص هذه الأغطية قمنا بالاختبارات التالية: نوعية التلاصق – التآكل في مياه البحر بطرقتين الكتلة الضائعة والاستقطاب المتحرك ومورفولوجي الودائع مع خصائص DRX . هذه الاختبارات بينت لنا أن الأغطية تكتسب نوعية جيدة من التلاصق – مقاومة جيدة ضد التآكل-.

كلمات مفاتيح: توضع كهروكيميائي ,التآكل ,الاستقطاب , DRX .

Résumé

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de la densité de courant sur les caractéristiques des dépôts composites électrodéposés de Zn/ Co sur des substrats de cuivre préalablement traités. des tests de caractérisation successifs ont été effectués à savoir : la qualité d'adhérence, la tenue à la corrosion par la méthode de masse perdue ainsi que la polarisation potentiodynamique, la morphologie des dépôts sont homogènes et compacts, DRX.

Cette étude nous a permet de conclure que les dépôts composites élaborés ont une bonne adhérence, bonne dureté (morphologie) et qui résistent mieux à la corrosion dans les milieux agressifs (NaCl 0,6 M).

Mots clés : Electrodeposition; corrosion, polarisation, DRX.