

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

Option : Génie Chimique

Titre :

Caractérisations des dépôts Ni-TiO₂ élaborés par la voie électrochimique

Présenté par :

BOUSSAGGAMA SALIM

Devant le jury composé de :

Président : M^{eme} Ismail Dalila

Examineur : M^{eme} Dhiafi Malika

Encadreur : M^r Laiadhi Djemoui

Promotion Juin 2015



DÉDICACES

Je tiens à dédier ce modeste travail:

Mes chers parents ;

A ma famille ;

A mes enseignants ;

A mes amis ;

A tout qui connu Boussaggama Salim .

REMERCIEMENTS

AVANT TOUT, JE REMERCIE **ALLAH** LE TOUT PUISSANT DE M'AVOIR ACCORDÉ LA VOLONTÉ ET LE COURAGE POUR RÉALISER MON MÉMOIRE.

D'ABORD, JE TIENS À OFFRIR MES REMERCIEMENTS À MON PÈRE QUE LA MISÉRICORDE DE DIEU POUR LUI ET MA TRÈS CHÈRE MÈRE POUR SON SOUTIEN ET SON ÉDUCATION QUI M'ONT PERMIS D'ATTEINDRE À CE NIVEAU D'ENSEIGNEMENT.

JE TIENS À REMERCIER MON ENCADREUR **DR. LAIADHI DJEMOUI** D'AVOIR ACCEPTÉ DE DIRIGER CE TRAVAIL ET D'AVOIR MIS À MA DISPOSITION TOUS LES MOYENS QUI M'ONT PERMIS DE MENER À TERME CETTE ÉTUDE ET AUSSI POUR SES PRÉCIEUX CONSEILS ET SES ENCOURAGEMENTS.

MES REMERCIEMENTS VONT ÉGALEMENT AUX **M^{EME} ISMAIL DALILA**, ET **M^{EME} DHIAFI MALIKA** POUR S'ÊTRE INTÉRESSÉ À CE TRAVAIL ET D'AVOIR BIEN VOULU M'HONORER DE LEUR PRÉSENCE DANS CE JURY.

AINSI, LA GRAND MERCI À MR **BOUAKKAZ MOHAMED** POUR AVOIR D'ABORD PROPOSÉ CE THÈME, POUR LE SUIVI CONTINUE TOUT LE LONG DE LA RÉALISATION DE CE MÉMOIRE, ET QUI N'A PAS CESSÉ DE ME DONNER SES CONSEILS ET REMARQUES

JE TIENS À REMERCIER VIVEMENT TOUTES LES PERSONNES QUI NOUS ONT AIDÉ À ÉLABORER ET RÉALISER CE MÉMOIRE ET SPÉCIFIQUEMENT **M^{EME} HARZALA WAHIBA, GHETTAFE TEMMEME ELHACHMI, ELKHANSA, AMER MEKKAOUI, MM BESSAIS LAKHDAR** ET AINSI À TOUS CEUX QUI NOUS ONT AIDÉ, DE PRÈS OU DE LOIN, À ACCOMPLIR CE MODESTE TRAVAIL.

MES REMERCIEMENTS VONT AUSSI À TOUS LES ENSEIGNANTS DU DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE QUI ONT ATTRIBUÉ À MA FORMATION.

ENFIN JE TIENS À EXPRIMER MES RECONNAISSANCE À TOUS MES AMIS ET COLLÈGUES, POUR LE SOUTIEN MORAL ET MATÉRIEL

SOMMAIRE

Dédicace.....	I
Remerciement.....	II
Sommaire.....	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	V
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Corrosion et Moyens de Protection.

I.1 Introduction	2
I.2 Définition	2
I.3 Origine et types de corrosion	3
I.3.1 Corrosion électrochimique	3
I.3.1.1 Bases électrochimiques de la corrosion des métaux	4
I.3.1.2 Mécanisme de la corrosion électrochimique	5
I.3.1.3 Double couche	6
I.3.2 Types de corrosion électrochimique	7
I.3.2.1 La corrosion uniforme	7
I.3.2.2 La corrosion galvanique	8
I.3.2.3 La corrosion par piqûre	9
I.3.2.4 La corrosion caverneuse	9
I.3.2.5 La corrosion sélective	10
I.3.2.6 Corrosion sous contrainte	10
I. 3.3 Potentiel d'électrode.....	11
I.3.3.1 Potentiel d'équilibre	11
I.3.3.2 Potentiel de corrosion.....	12
I.3.3 .3Mesure du potentiel d'électrode.....	12
I.4. Vitesse de corrosion	13
I.4.1 Méthodes d'étude de la corrosion générale.....	14
I.4.1.1 Mesures gravimétriques.....	14
I.5.Moyens de protection contre la corrosion.....	15
I .5.1 Protection électrochimique.....	15
I.5.1.1. Protection cathodique.....	15

I.5.1.2. Protection anodique.....	15
I.5.2.Ajout d'inhibiteurs de corrosion.....	15
I.5.3. Protection par isolation ou par recouvrement matériau.....	16
I.5.3.1. Conversion de la surface.....	16
I.5.3.2 Protection par revêtements.....	17
I.5.3.2.1Classification des revêtements métalliques.....	17
I.5.3.2.2. Technique d'élaboration des revêtements métalliques.....	18

Chapitre II : traitement de surface et dépôts électrolytiques

II.1.Préparation de surface.....	19
II.1.1.Introduction.....	19
II.1.2. Dégraissage.....	19
II.1.2.1.Dégraissage chimique.....	19
II.1.2.2. Dégraissage électrolytique.....	20
II.1.2.3. Paramètres de dégraissage électrolytique.....	20
II.1.2.3.1. Agitation.....	20
II.1.2.3.2. Temps de traitement.....	21
II.1.2.3.3. Concentration du dégraissant.....	21
II.1.2.3.4. Températures de traitement.....	21
II.1.2.4. Dégraissage U. V- Ozone.....	21
II.1.3.Réactions aux électrodes.....	21
II.1.3.1. Rappels élémentaires d'électrochimies.....	21
II.1.3.1.1. Réactions cathodiques.....	22
II.1.3.1.2. Réactions anodiques.....	22
II.1.4.Décapage.....	22
II.1.4.1. Décapage mécanique.....	22
II.1.4.2. Décapage chimique.....	23
II.1.4.3. Décapage électrochimique.....	23
II.1.5.Polissage.....	23
II.1.5.1. Le polissage mécanique.....	23
II.1.5.2. Le polissage chimique.....	23
II.1.5.3. Le polissage électrochimique.....	23
II.1.6. Dégazage.....	24
II.1.7. Lavage, rinçage, séchage.....	24

II.2 Dépôts électrolytiques.....	24
II.2.1 Introduction.....	24
II.2.2 Electrodeposition de nickel pur	25
II.2. 2.1 Caractéristiques du nickel.....	25
II.2.2.2 Caractéristiques physico chimique du nickel.....	26
II.2.3. Electrolytes de nickel.....	26
II.2.3.1 Electrolyte au sulfate de nickel.....	27
II.2.4 Réactions aux électrodes lors du nickela.....	27
II.2.5 solide Additif nanoparticule	28
II.2.5.1 Caractéristiques physico chimique du Dioxyde de Titane	28
II.2.6. facteurs d'un dépôt électrolytique.....	28
II.2.6.1. Température	28
II.2.6.2. Agitation de l'électrolyse.....	29
II.2.6.3. pH du bain.....	29
II.2.6.4. La densité de courant.....	29
II.2.6.5. Conductibilité de l'électrolyte.....	29
II.2.6.6. Nature de l'électrolyte.....	29
II.2.6.7. Concentration de l'électrolyte.....	29
II.2.6.8. Métal de base.....	30

CHAPITRE III :matériaux et procédures expérimentale

III.1. Protocole d'élaboration des dépôts	31
III.1.1. Choix des matériaux et préparation des substrats	31
III 1.1.1. Substrat utilisé	31
III 1.1.1.1. Domaines d'application.....	32
III 1.1.1.2. Caractéristique mécanique	32
III.1.2. Préparation de la surface du substrat.....	32
III.1.2.1. Polissage mécanique.....	32
III.1.2.2. Dégraissage électrolytique.....	33
III.1.2.3. Décapage chimique.....	33
III.1.2.4. Rinçage.....	34
III.2. Bain électrolytique.....	34
III.2.1 Préparation des bains	34

III.3. Dispositif expérimental :	34
III.3.1. Réalisation des dépôts et conditions opératoires :	34
III.4. méthodes d'investigation et de caractérisation des dépôts :	36
III.4.1. Mesure de l'épaisseur :	36
III.4.2. Analyse par Microscopie optique (MO) :	36
III.4.3. Teste de corrosion, méthode de la masse perdue:	37
IV.4.3.1. Calcul du taux de corrosion.....	37
III.4.4. La diffraction rayon X DRX :	38

Chapitre IV: résultats et discussion

VI.1. Mesure de l'épaisseur des dépôts :	39
IV.2 Essais de corrosion, méthode de la masse perdue :	39
IV .3 . Microscopie optique :	41
IV.4. Analyse par Diffraction rayons X :	43
Conclusion générale :	45
Références bibliographiques.....	VI
Résumé.....	VII

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Fig. (I.1) : Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution

Fig. (I.2) : La double couche. Interface métal-solution

Fig. (I.3) : Corrosion uniforme

Fig. (I.4) : Exemple de Corrosion galvanique.

Fig. (I.5) : Corrosion par piqure

Fig. (I.6) : Corrosion caverneuse

Fig. (I.7) : corrosion sélective

Fig. (I.8) : Corrosion sous contrainte

Chapitre II :

Fig. (II.1) : Différents types des revêtements.

Chapitre III :

Fig.(III.1) : Forme du substrat

Fig. (III.2) : Photo de polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.

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

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

Fig. (III.5) : Schéma de montage d'électrodéposition

Fig.(III.6) : Microscope Optique

Fig. (III.7) : Système de diffraction par rayon X.

Chapitre IV:

Fig. (IV.1): Evolution de la vitesse de corrosion en(mm/an) des dépôts

Fig. (IV.2):photos microscopie optique de dépôts BO

Fig. (IV.3):photos microscopie optique de dépôts B1

Fig. (IV.4):photos microscopie optique de dépôt CO

Fig. (IV.5):photos microscopie optique de dépôt C1

Fig.(IV6): Spectres de diffraction DRX des dépôts de Nickel avec et en absence de TiO₂ obtenus à différentes densités de courant

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I :

Tableau(I.1) :Série des potentiel d'équilibre par rapport à l'électrode normale à hydrogène

Chapitre II :

Tableau (II.1): Les différents propriétés de nickel

Tableau (II.2) : Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes au sulfate de nickel

Tableau (II.3) : Caractéristiques physico-chimique de Dioxyde de Titane

Chapitre III :

Tableau (III.1) : composition chimique du substrat

Tableau (III.2) :caractéristiques mécaniques du substrat

Tableau (III.3) :Bain "B0" Nickel pur

Tableau (III.4):Bain "B1" Nickel + 10 g/l (TiO₂)

Tableau (III.5) :Bain "C0": Nickel pur

Tableau (III.6) :Bain "C1": Nickel+ 10g/l (TiO₂)

Tableau (III.7) :les conditions d'électrodéposition

Chapitre IV:

Tableau(IV.1) : Epaisseurs des dépôts

Tableau(IV.2) : Taux de corrosion des dépôts dans une solution NaCl 3,5%

Tableau (IV.3) : Paramètres caractéristiques aux spectre DRX des différents dépôts

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Connu depuis des siècles (fabrication d'armes et de monnaie) le nickel n'a pourtant été isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Axel Frédéric Cronstedt. Il se trouve présent dans le manteau et noyau terrestre (sous forme essentiellement de sulfures, oxydes ou silicate) ou allié au fer dans certaines météorites. Les gisements (exploités) les plus importants se situent au Canada (région de Sudbury), en Nouvelle Calédonie et Australie.

La consommation de nickel électrolytique est largement supérieure à la consommation des autres métaux classiquement utilisés industriellement pour les autres types de revêtements électrolytiques tels que le cuivre, le chrome, le zinc...etc. [35].

Dans un contexte économique tendu, en matière de protection des surfaces, on demande de plus en plus souvent aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes (frottement, abrasion, corrosion, chocs...). La tendance est donc, soit d'utiliser des solutions faisant intervenir plusieurs technologies de traitements de surface, soit de recourir à des dépôts composites (ou alliages).

Les traitements de surface composites conduisent à des revêtements multifonctionnels permettant d'associer des propriétés de surface parfois antagonistes.

Les dépôts nickel / particules solides sont largement utilisés dans l'industrie comme revêtements anti-usure ou comme dépôt résistant à l'oxydation et aux hautes températures.

Notre travail porte sur l'élaboration et l'étude des dépôts par voie électrochimique à base de Nickel et de particules solides en TiO_2 , sur un substrat en acier à usage courant type A60-2.

Afin de mener à bien ce travail, nous avons réparti le plan comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude des notions de base de la corrosion et les moyens de protection.
- Le traitement de surface et les dépôts électrolytiques sont présentés dans le deuxième chapitre.
- Et en troisième chapitres, nous avons exposé les grandes lignes des procédures expérimentales et des matériaux utilisés dans l'élaboration des dépôts, ainsi que les méthodes d'investigation.
- Les résultats obtenus ainsi que leur interprétation sont exposés au quatrième chapitre. Enfin une conclusion générale parachève cette étude.

Chapitre I

Corrosion et Moyens de Protection

I.1 Introduction

Corrosion, du latin corroder, signifier ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve.

Observé depuis toujours, ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830. Les progrès de la technique, qui ont amené l'utilisation sans cesse croissante des matériaux, ont entraîné aussi une augmentation grandissante des pertes par corrosion et ont conduit à en chercher les causes et à en trouver les solutions.

Il existe des exemples de corrosion bénéfique, comme celle des matériaux biodégradables utilisés dans la fabrication des emballages. La corrosion sert alors à l'environnement lorsque ces emballages sont laissés dans la nature par insouciance.

On peut considérer la corrosion comme le retour à la forme naturelle d'oxydes, de sulfures ou de carbonates des différents métaux.

La corrosion ne s'étudie pas isolément, car elle fait intervenir plusieurs principes rattachés à la chimie, à l'électrochimie, à la métallurgie, à la physique et à la thermodynamique, chacune de ces sciences apporte une définition à un aspect de la corrosion, une explication à ce phénomène, mais aucune ne circonscrit entièrement la corrosion. En effet, ces disciplines ne décrivent qu'une facette de ce phénomène. Elles sont donc toutes nécessaires pour comprendre totalement celui-ci. Ainsi la corrosion est l'affaire de chacune, quelle que soit sa formation [1].

I.2 Définition

La corrosion est le phénomène d'interaction entre un métal ou alliage métallique et son environnement et qui entraîne une détérioration des propriétés utiles du métal permettant ainsi un retour à la situation stable de sulfures, d'oxydes, de carbonates etc., qui était la sienne avant les opérations d'élaboration et d'extraction [2]. Les composés non métalliques ne sont pas inclus dans la présente définition, les plastiques peuvent être gonflés ou craqués, le bois peut se fondre ou s'ouvrir, le granit peut s'éroder et le ciment portland peut se lessiver mais le terme corrosion est ici limité à l'attaque chimique des métaux [3].

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

– La corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées.

La réaction qui se produit est de la 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.

Elle diffère de la corrosion sèche par le fait que le milieu corrosif participe au déplacement d'ions de la solution vers le métal. Les principaux oxydants 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.3 Origine et types de corrosion

La tendance d'une réaction à se produire, impliquant la réaction d'un métal avec son milieu est mesurée par l'énergie libre de Gibbs ΔG° . Plus la valeur de ΔG° est négative, plus la tendance de la réaction à se produire est grande.

Il faut souligner que la tendance à la corrosion n'est pas une mesure de la vitesse de réaction.

Un grand ΔG° négatif peut être ou non accompagné d'une grande vitesse de corrosion.

Mais quand ΔG° est positif, il peut être établi avec certitude que la réaction ne se produira pas du tout dans les conditions particulières décrites. Si ΔG° est négatif, la vitesse de réaction peut être rapide ou lente, suivant différents facteurs [4].

On distingue plusieurs types de corrosion dont la plus courante et la plus générale est la corrosion électrochimique, ou aqueuse ou humide, elle a lieu en atmosphère humide ou en présence d'un électrolyte.

I.3.1 Corrosion électrochimique

On appelle une réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charge à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte. Une réaction électrochimique peut englober une ou plusieurs réactions d'électrode.

D'après cette définition, toutes les réactions de corrosion qui provoquent une oxydation du métal sont des réactions électrochimiques [5].

I.3.1.1 Bases électrochimiques de la corrosion des métaux

La corrosion des métaux est une réaction de nature électrochimique entre un métal (ouillage) et une phase aqueuse. Elle se déroule suivant un processus électrochimique complexe lié à la structure atomique de la matière. Celle-ci est constituée de particules élémentaires porteuses de charge électrique, les ions et les électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

Dans le métal, il y a des atomes dont l'environnement électronique est constitué entre autres d'électrons libres capables de se déplacer à l'intérieur de celui-ci.

Dans la phase aqueuse, qui est une solution, on trouve :

- Des ions positifs (les cations) et des ions négatifs (les anions),
- Des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés.

A l'interface métal eau, il y a transfert de charges électriques entraînant des réactions électrochimiques (figure I.1).

- l'atome du métal s'oxyde sous forme d'ions M^{n+} libérés dans la phase aqueuse, créant ainsi à l'interface du métal un flux d'électrons dans le sens solution métal. Le courant d'oxydation anodique qui en résulte, i_a , est orienté dans le sens :

Métal \longrightarrow solution.

- L'ion ou la molécule de la phase aqueuse vient d'être réduit, c'est -à-dire capter des électrons du métal pour se transformer en une autre espèce chimique, crée ainsi un flux d'électrons à l'intérieur du métal dans le sens : métal solution et donc un courant cathodique (IK) dans le sens :

Solution \longrightarrow métal.

Les électrons qui interagissent à l'interface métal – solution ne pénètrent pas dans la solution.

Les électrons qui interagissent à l'interface métal – solution ne pénètrent pas dans la Solution.

– Un circuit électrique extérieur : fil électrique reliant anode et cathode. Il y a une double conduction : électronique et ionique, il y a transfert d'électrons de l'anode à la cathode à l'origine d'un courant électrique qui, par définition, circule en sens inverse, et il y a absence d'accumulation de charges grâce à la simulation des semi-réactions [5].

I.3.1.3 Double couche

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface métal-solution constituée de ce que l'on appelle la double couche et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10nm.

La double couche est constituée de trois zones (figure I.2)

- La zone compacte de Stern, d'épaisseur de quelque dixièmes de nanomètres, dans laquelle on trouve des molécules d'eau et des espèces dites spécifiquement adsorbées, principalement des anions plutôt de petit diamètre comme les chlorures;
- la zone de Helmholtz, dans laquelle on trouve des ions solvates (c'est –à-dire entourés de molécules d'eau) ;
- la zone diffuse de Guy-Chapman, dont l'épaisseur dépend de la force ionique de la solution.

Pour que les réactions électrochimiques aient lieu, il faut que les ions à réduire puissent arriver jusqu'à la surface du métal. Plusieurs phénomènes tendent à freiner les mouvements des ions dans la solution, par exemple une résistance à la diffusion de l'oxygène, ou à ralentir l'oxydation sur l'anode (ou la réduction sur la cathode) parce que leur surface a évolué pour de multiples raisons, par exemple le dépôt des produits de corrosion ou d'un inhibiteur.

Ce phénomène de ralentissement des réactions électrochimiques, appelé la polarisation, signifie qu'il n'y plus de réversibilité (au sens thermodynamique du terme) et que la corrosion tend à se ralentir. La polarisation est anodique quand elle freine les phénomènes sur l'anode, donc l'oxydation, et cathodique si elle freine les réactions cathodiques.

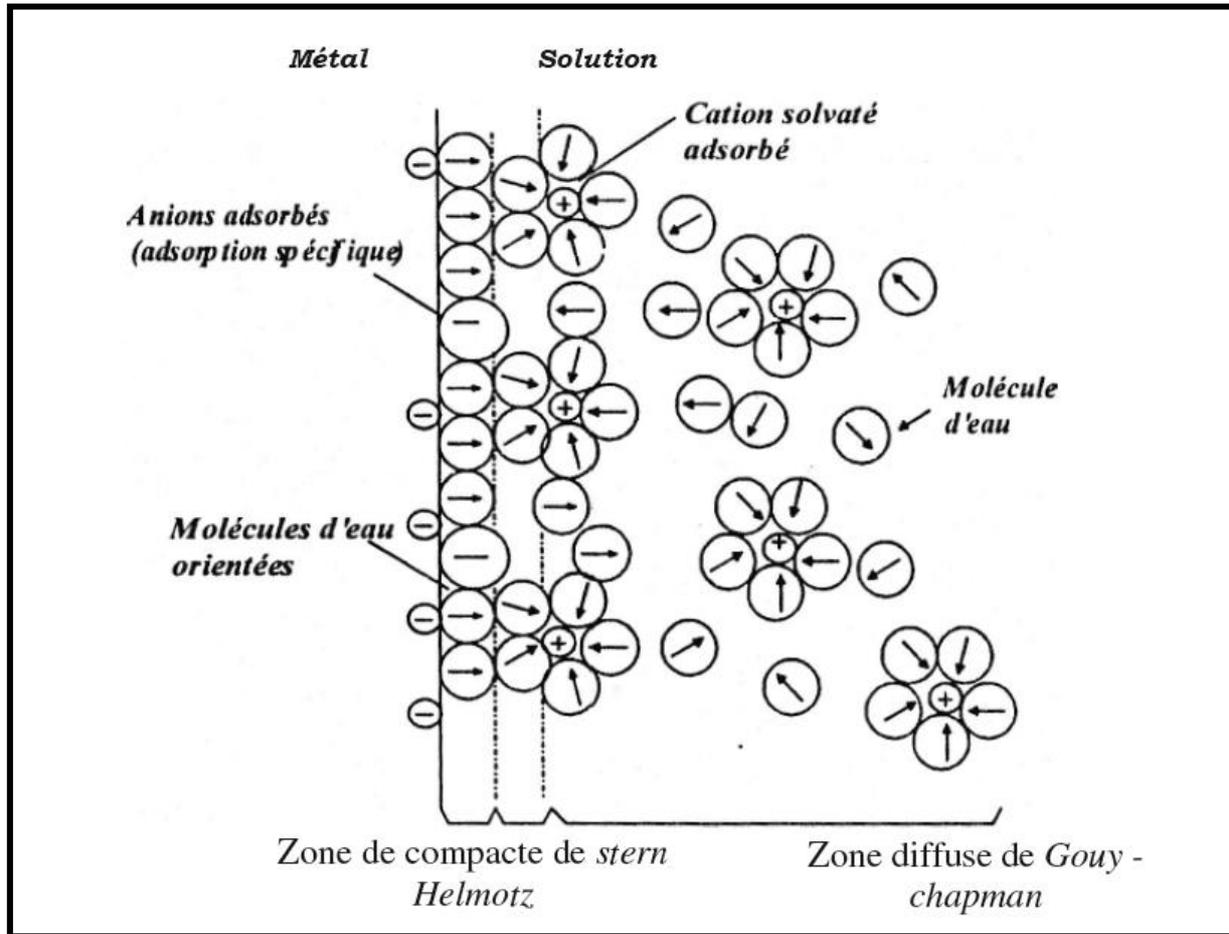


Fig. I.2 : La double couche. Interface métal-solution [7].

I.3.2 Types de corrosion électrochimique

I.3.2.1 La corrosion uniforme

C'est une forme de corrosion dans la répartition est sur l'ensemble de la partie nue, et l'on parle alors de surface active ou de métal actif sur laquelle la perte de métal est à peu près uniformes sur toute la face exposée au milieu.

Elle se produit souvent sur une surface protégée par une couche superficielle d'oxydes (film passif), négligeable mais non nulle. [8]

La corrosion uniforme est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur. (Figure I.3).



Fig. I.3 : Corrosion uniforme.

I.3.2.2 La corrosion galvanique

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente exposés au même milieu conducteur appelé électrolyte. Cette situation est appelée couplage galvanique. La corrosion galvanique fonctionne comme une pile qui est constituée de deux électrodes plongeant dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide.

Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons. Cas d'une pile constituée du couple zinc-cuivre [8].

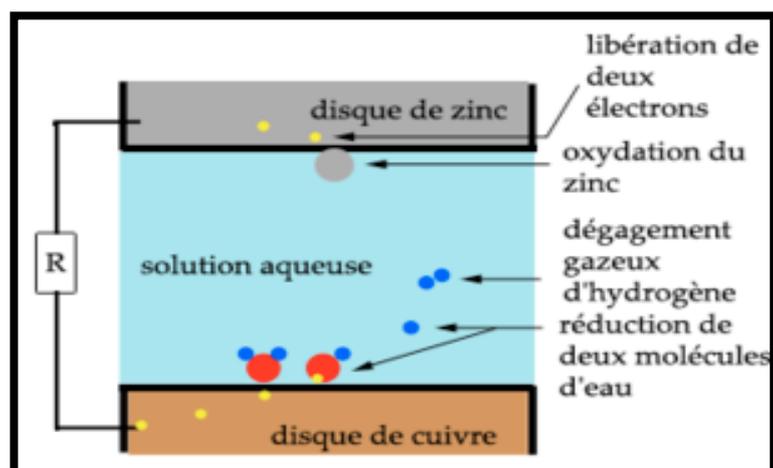


Fig. I.4 : Exemple de Corrosion galvanique.

I.3.2.3 Corrosion par piqûre

C'est une catégorie dangereuse et difficile à détecter. Elle s'initie généralement par piqûres superficielles, qui se propagent à l'intérieure de la masse où la dissolution devient très rapide, se que fragilise le matériau. Les revêtements cathodiques sont siège de se type de corrosion.



Fig. I.5 : Corrosion par piqure

I.3.2.4 La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est un type de corrosion qui se produit dans des interstices entre matériaux de même nature, de diverses dépôts, 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 piqûre, cependant la cinétique et la morphologie de l'attaque s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt et non pas en profondeur comme corrosion pour les piqûres [8].



Fig. I.6 : Corrosion caverneuse

I.3.2.5 La corrosion sélective

Avec certains alliages exposés à des ambiances agressives, un des constituants peut subir une attaque préférentielle. L'attaque peut être localisée et conduite à des perforations, ou répartie uniformément et aboutit à une chute des caractéristiques mécaniques. Dans le second cas les dégradations peuvent échapper à l'observation visuelle, la pièce conservant sa forme et son état de surface initial.

Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés :

- déliquescence des laitons, corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre). le laiton prend la teinte rouge du cuivre.
- Graphitisation des fontes : corrosion du fer, le graphite n'étant pas attaqué. Avec les fontes à graphite lamellaire, l'attaque progresse en profondeur sans dégradation visible à l'œil nu [8].



Fig. I.7 : corrosion sélective

I.3.2.6 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 et 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 intergranulaires ou transgranulaires, simples ou branchées suivant l'environnement et la structure du 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.

On peut citer aussi : la corrosion par érosion, corrosion par fatigue, la corrosion par frottement, la corrosion bactérienne... [8]

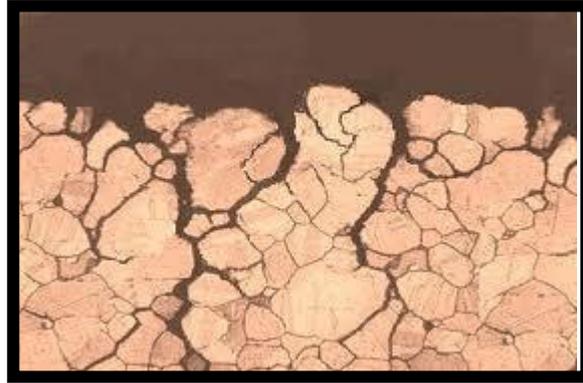


Fig. I.8: Corrosion sous contrainte

I-3-3 Potentiel d'électrode :

I-3-3-1 Potentiel d'équilibre :

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal. Nous pouvons le calculer par la formule de Nernst :



Donc :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{nF}} \mathbf{Ln} [\mathbf{M}^{n+}] \quad (\mathbf{I-3})$$

Dans cette formule

E₀ : (V) désigne le potentiel normal d'électrode,

R : la constante des gaz parfaits,

n : le nombre d'électrons,

F : la constante de faraday égale à 96500 Cb/mol) et

T : la température absolue.

Dans l'exemple de la dissolution du Fer :



Le potentiel d'équilibre est donné par la relation :

$$\mathbf{E}_{\text{eq}} = -0.44 + 0.059 \mathbf{Ln} [\mathbf{Fe}^{+2}] \quad (\mathbf{I-5})$$

I-3-3-2- Potentiel de corrosion :

Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions opératoires, en particulier de la nature, de la concentration et de la température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal. La réaction à l'électrode n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps. Le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion qui dépend de la nature du réactif et de la sienne.

I-3-3-3-Mesure du potentiel d'électrode :

Pour des raisons de commodité on définit le potentiel des systèmes métal-solution par rapport à l'hydrogène (E.N.H). Dans les expériences d'électrochimie, les potentiels d'électrodes sont mesurés par rapport au potentiel d'autres électrodes dites de références, tel que l'électrode au calomel ($E^\circ = +0.243 \text{ V/ E.N.H}$).

Dans le tableau I.1 sont indiqués les potentiels normaux des piles couples métalliques les plus utilisées . Cette classification permet de connaître la tendance d'un métal à passer en solution. Cette tendance est d'autant plus grande que le potentiel de dissolution est plus négatif.

Tableau I.1 :Série des potentiel d'équilibre par rapport à l'électrode normale à hydrogène

	Métal	Réaction	Potentiel (V)	
↑ Inertie croissante (cathodique)	(Extrémité noble)			
	Or	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3 e^-$	+1,420	
	Platine	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2 e^-$	+1,190	
	Argent	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 1 e^-$	+0,800	
	Fer	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1 e^-$	+ 0,771	
	Cuivre	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + 1 e^-$	+0,522	
	Cuivre	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$	+0,345	
	Hydrogène	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 1 e^-$	0,000	
	Plomb	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 e^-$	- 0,126	
	Etain	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2 e^-$	- 0,136	
	Nickel	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 e^-$	- 0,250	
	Cobalt	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 e^-$	- 0,277	
	Cadmium	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2 e^-$	- 0,402	
	Fer	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$	- 0,440	
	Chrome	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 e^-$	- 0,744	
	Réactivité croissante (anodique) ↓	Zinc	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$	- 0,762
		Manganèse	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 e^-$	- 1,050
Aluminium		$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2 e^-$	- 1,670	
Béryllium		$\text{Be} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2 e^-$	- 1,700	
Magnésium		$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 e^-$	- 2,340	
Sodium		$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + 2 e^-$	- 2,712	
Potassium		$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + 1 e^-$	- 2,924	
(Extrémité active)				

I.4. Vitesse de corrosion :

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

$$V_c = \frac{KM}{\rho S t} \quad (I.6)$$

Avec :

M : la perte de masse (mg)

K : une constante. (87,6)

ρ : la masse volumique (g /cm³) .

S : la surface (cm²) .

t : le temps (h) .

La vitesse s'exprime en millimètres par an (mm/an),

Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0.50 mm/an est acceptable.

Lorsqu'un courant électrique est associé à des réactions électrochimiques de corrosion, la vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de cet 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 , en mol /dm², se calcule au moyen de l'équation suivante :

$$V_c = \frac{j}{nF} \quad (I.7)$$

Où

n : le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal

F : la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

J :densité de courant électrique

I.4.1 Méthode d'étude de la corrosion générale

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, la vitesse de corrosion générale peut s'exprimer en terme d'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps. Plusieurs techniques expérimentales permettent d'accéder à ce paramètre : les mesures gravimétriques, les mesures de résistance de polarisation, et la méthode d'impédance électrochimique.

I.4.1.1 Mesures gravimétriques

Ce type de mesure simple consiste à suivre au cours du temps la variation de masse d'échantillons exposés au milieu considéré. En général, cette variation de masse est mesurée sur chaque échantillon après desquamation des oxydes adhérents ce qui, chaque examen étant destructif, nécessite un grand nombre d'échantillons. On trace ainsi la courbe "variation de masse - temps" que l'on convertit en épaisseur corrodée en fonction du temps. Les valeurs obtenues sont globales et cette méthode ne donne pas la vitesse de corrosion instantanée.

I.5.Moyens de protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion doit être envisagée depuis la phase de planification jusqu'à la réalisation des projets. Elle peut revêtir l'une des deux formes suivantes [11] :

Prévention par une forme adaptée des pièces ;

Prévention par choix judicieux des matériaux ;

Prévention par action sur le milieu.

Dans le cas où les mesures préventives ne sont pas suffisantes pour maximiser la durée de vie des matériaux, des mesures protectrices doivent être mises en place, elles peuvent être classées en trois catégories électrochimiques, inhibitrices et d'isolation ou de recouvrement du matériau.

I.5.1 Protection électrochimique :

Elle fait de deux manières, protection cathodique ou protection anodique

I.5.1.1. Protection cathodique

Le principe de la protection cathodique consiste en l'apport des électrons nécessaires à la structure métallique à protéger, pour supprimer ou réduire sa dissolution [10]. Cet apport se fait par deux méthodes, soit par un courant imposé à partir d'une source extérieure de courant continu, soit par couplage galvanique (anode sacrificielle) avec un métal moins noble qui se corrode à la place de la structure à protéger. Dans les deux cas, le potentiel du métal à préserver est déplacé vers les valeurs négatives, ce qui permet de diminuer ou d'éviter les réactions anodiques de dissolution.

I.5.1.2. Protection anodique

Ce type de protection est réservé aux matériaux possédant un domaine de passivation anodique sur leurs courbes intensité-potentiel. Le principe consiste à maintenir le métal dans ce domaine anodique par application d'un potentiel correspondant. Dans ce cas, le courant de corrosion est fortement réduit [10]. Il est généralement assuré par une source extérieure de courant

I.5.2.Ajout d'inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui ajouté par petites quantités, diminue de façon significative la vitesse de corrosion [12]. Il existe trois types d'inhibiteurs suivant leurs modes d'action sur les réactions électrochimiques: les inhibiteurs anodiques qui agissent sur les réactions anodiques, les inhibiteurs cathodiques agissent sur les réactions cathodiques et enfin les inhibiteurs mixtes qui modifient les vitesses des deux réactions partielles ; anodique et cathodique [9]. Les inhibiteurs sont surtout caractérisés par leurs

souples d'utilisation (avant ou en cours de fonctionnement) et par leurs pouvoirs d'action élevée. Ils s'adsorbent et forment un film mince, ou un film de précipitation massif ou un film passif sur le métal.

I.5.3. Protection par isolation ou par recouvrement du matériau :

Elle se pratique soit par conversion de la surface, soit par application d'un revêtement extérieur.

I.5.3.1. Conversion de la surface

Les différentes couches de conversion sont suivant le procédé de fabrication la passivation, l'anodisation, la phosphatation et la chromatisions [9].

a) La passivation : après traitement de l'acier dans une solution d'acide nitrique concertée, les propriétés de la surface sont modifiées de telle façon qu'elle ne réagit plus avec des solutions moins concentrés c'est la phénomène de passivation [13].

Autrement dit, la passivation est la formation d'un film d'oxyde métallique en surface qui constitue un écran séparant le métal de son milieu.

b) L'anodisation : procédé pratique surtout sur l'aluminium, le titane et leurs alliages, il consiste à renforcer la couche d'oxyde naturelle déjà existante, par une oxydation anodique [9]. Il se forme à la surface du substrat une couche d'oxyde épaisse et parfaitement adhérente par le passage d'un courant électrique entre la structure à protéger qui est placée en anode et une cathode qui est généralement en nickel ou en plomb. La solution d'électrolyse est une solution d'acide sulfurique, chronique ou oxalique [14].

c) La phosphatation : elle concerne principalement l'acier, le zinc, l'aluminium, le cadmium et leurs alliages [14]. Ce procédé consiste en l'immersion du métal à protéger dans une solution aqueuse d'acide d'un phosphate primaire, le produit de l'attaque corrosive sur le métal précipite à la surface de ce dernier en formant une couche de phosphate. L'épaisseur de la couche formée est suivant les cas, mince lors de son utilisation comme couche d'accrochage pour les peintures, et épaisse lors de son utilisation comme couche protectrice contre la corrosion [9]. Ce type de traitement est aussi appliqué pour éviter le grippage et l'usure des pièces mécaniques qui subissent des frottements [15].

d) La chromatisions : s'applique principalement au zinc et à l'aluminium. Le procédé consiste en l'immersion du métal à protéger dans une solution acide de chromate ou de bichromate, une couche d'oxyde de chromate se forme à la surface. Ce traitement est complémentaire à la phosphatation ou à l'anodisation pour renforcer leurs effets [9].

I.5.3.2 Protection par revêtements

L'un des procédés les plus anciens pour la protection et le prolongement de la durée de vie d'un métal est l'élaboration de revêtements protecteurs, qui peuvent être métalliques ou ne pas tenir compte. Les premiers sont de deux types : organiques, engendrant les revêtements en bitume, polymériques, les peintures et les vernis, et non organiques tel que l'émail, le ciment et les céramiques réfractaires. Les dépôts métalliques sont aussi divers que variés allant du simple étamage jusqu'aux les dépôts des métaux précieux d'argent ou de d'or.

Le choix du métal à déposer, la technique d'élaboration et les paramètres opératoires caractéristiques des surfaces pour accroître leur résistance vis-à-vis de la corrosion et de l'usure, ainsi que leur comportement aux frottements. Des revêtements sont aussi élaborés dans le but d'obtenir un meilleur aspect extérieur.

I.5.3.2.1 Classification des revêtements métalliques

Selon leurs comportements à la corrosion par rapport au substrat, il existe deux types de revêtements métalliques ; anodique et cathodique. Un revêtement est dit cathodique lorsque le substrat est moins noble, dans le cas contraire, il est dit anodique [9].

Un revêtement cathodique ne prévient la corrosion que s'il ne contient pas de défauts de surface. Dans le cas contraire, il y a formation de pile galvanique avec combinaison d'une grande surface cathodique et une surface anodique beaucoup plus petite (surface défectueuses ou mise à nu), ce qui provoque une attaque locale au niveau des défauts. La vitesse de corrosion par piqûre dans ce cas serait beaucoup plus élevée que si le substrat n'était pas revêtu [12]. Pour cela, il faut que la couche de revêtement soit uniforme est exemple de tout défaut de surface. Dans certains cas, les pores des revêtements cathodique sont remplis avec de la laque organique, ou bien avec un second métal diffusé à haute température [16].

Un revêtement anodique est un revêtement sacrificiel, préférentiellement attaqué lors de la corrosion d'une structure ; la porosité de la surface dans ce cas n'est pas importante. Cependant plus le revêtement est épais, plus la durée de la protection est longue [16]. Le choix d'un métal à déposer dont la vitesse de corrosion est assez faible dans le cas des revêtements anodiques est un critère important.

I.5.3.2.2. Technique d'élaboration des revêtements métalliques

Les techniques les plus usuelle dans l'élaboration des revêtements métalliques se résument dans ce qui :

a- Dépôt au pistolet : les dépôts au pistolet se font sur différents substrats métalliques. Le principe de ces dépôts est la projection à grande vitesse du métal protecteur après son passage à travers une source de chaleur qui le transforme d'une forme solide poudreuse ou en fils en une forme fondue. les dépôts obtenus ont un aspect granuleux et poreux mais ne sont ni du point de vue dimension du substrat ni du point de vue épaisseur [16].

b- Dépôt par immersion : les métaux à déposer sont caractérisés par une faible température de fusion, ce sont principalement le zinc, l'aluminium, l'étain, le plomb et leurs alliages. le substrat est plongé dans un bain du métal ou de sels métalliques fondus. ce procédé simple, donne des couches de bonne adhérence et de faible porosité [17]. La structure du dépôt est assez complexe vu les phénomènes de diffusion entre le substrat et le revêtement [18].

c- Dépôt chimique en phase vapeur : dans ce procédé, un mélange de gaz contenant un composé volatil du métal à déposer et un réducteur sont introduits dans une enceinte réactionnelle où le composé volatil se réduit à la surface de substrat [18]. Cette technique permet la déposition des matériaux réfractaires, des carbures, des borures, des siliciures, des nitrures et des oxydes avec des épaisseurs importantes [18].

d- Dépôt physique en phase vapeur : les dépôts physiques en phase vapeur constituent un ensemble de procédés qui conduisent à la formation de dépôt à de très faibles pressions en trois étapes : la vaporisation du métal à déposer, le transport sous forme vaporisée jusqu'à la surface à revêtir et enfin la condensation et la croissance du dépôt [18].

e- L'électrodéposition : ce procédé consiste en l'immersion de la structure à protéger dans une solution contenant le métal à déposer et de faire passer un courant entre cette structure et une autre électrode [10]. Le substrat conducteur d'électricité ou rendu superficiellement conducteur, est branché comme cathode dans la cellule d'électrolyse.

f- Dépôt chimique : l'élaboration des revêtements par technique chimique, est un procédé de plus attractif dans l'industrie, il a lieu, sans apport extérieur de courant, dans une solution aqueuse contenant le sel du métal à déposer groupe du tableau périodique. Dans le cas des dépôts chimiques, les revêtements obtenus sont uniformes quelle que soit la complexité du substrat et de bonne reproductibilité, de plus ils peuvent être réalisés sur des surfaces isolantes après activation [19].

La limite de ces dépôts réside dans le nombre restreint des métaux à déposer et dans la faible vitesse de réduction par rapport aux dépôts électrolytiques.

Chapitre II

**Traitement de surface et Dépôts
électrolytiques**

II.1. PREPARATION DE SURFACE

II.1.1.Introduction

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 nous 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 exécuter.

II.1.2. Dégraissage

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

II.1.2.1.Dégraissage chimique

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

Après un dégraissage, il faut éliminer 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.1.2.2. Dégraissage électrolytique

La différence principale avec le dégraissage chimique réside dans le fait que la solution aqueuse de dégraissage est utilisée comme électrolyte dans une cellule où les pièces à dégraisser sont placées soit en position d'anode, soit en position de cathode. Au niveau de ces électrodes, il se produit un dégagement gazeux, oxygène à l'anode, hydrogène à la cathode. Ces 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, redéposition d'impuretés à partir de bain pollué).

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

II.1.2.3. Paramètres de dégraissage électrolytique

II.1.2.3.1. Agitation :

Les forces mécaniques sont très importantes dans le dégraissage où elles interviennent à tous les stades pour mettre le métal continuellement en contact avec de la solution fraîche, arracher les salissures, enfin les maintenir dispersées. Elles sont donc été l'objet d'études approfondies qui ont permis à Bacon et Smith d'aboutir à la relation suivante

$$S = k(CFT)^n \quad \text{II.1}$$

Avec :

S : efficacité du dégraissage (pourcentage de souillure éliminée) .

K : constante.

C : concentration du détergent.

F : force mécanique

T : temps:

n : exposant compris entre 0 et 1.

L'efficacité du dégraissage **S** est une fonction croissante de **F**. Pratiquement, l'agitation permet de différencier très nettement les différents modes d'application du dégraissant : immersion, aspersion, lance haute pression [20].

II.1.2.3.2. Temps de traitement :

Dans la pratique, celui-ci est souvent imposé par la cadence de l'installation déjà existences. Il est de quelques secondes à quelques minutes en aspersion et de quelques dizaines de minutes en immersion.

II.1.2.3.3. Concentration du dégraissant :

Elle dépend essentiellement du type de traitement est de l'ordre de 5 à 10 g/ l pour l'aspersion, il faut monter de 20 à 100g/l pour l'immersion, de manière à compenser le manque d'effet mécanique.

II.1.2.3.4. Températures de traitement :

Une température élevée est encore actuellement un atout appréciable de la détergence ; si l'abaissement de tension interfaciale qu'elle procure est négligeable devant le pouvoir des tensions actives, elle accélère les réactions de saponification et surtout elle ramollit les huiles épaisses et visqueuses ainsi que les cires et les graisses qui, sans cet effet, seraient très difficiles à retirer de la surface.

II.1.2.4. 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.1.3. Réactions aux électrodes**II.1.3.1. Rappels élémentaires d'électrochimies**

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

$$I = \frac{X.S.E}{L} \quad \text{II.2}$$

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.

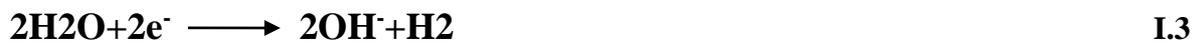
La conductivité de la solution dépend de l'aptitude des ions de migrer. Cette dernière varie avec plusieurs paramètres et plus particulièrement de la concentration saline et de la température.

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

II.1.3.1.1. 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 Na^+ , l'électrolyte de la solution de soude se traduit par la réduction de l'eau



II.1.3.1.2. 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 :



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.1.4. Décapage

II.1.4.1. Décapage mécanique

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

II.1.4.2. Décapage chimique

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

II.1.4.3. Décapage électrochimique

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

II.1.5. Polissage

II.1.5.1. Le polissage mécanique

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

II.1.5.2. Le polissage chimique

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

II.1.5.3. Le polissage électrochimique

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

Il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique, « perturbent » la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales. Une restauration physico-chimique, par un traitement thermique, est parfois nécessaire pour diminuer par exemple le niveau de contraintes en surface. Dans

le cas du polissage électrochimique et surtout chimique, un post-traitement de dégazage thermique est souvent recommandé [23].

II.1.6. Dégazage

Tout traitement en bain alcalin et surtout acide est susceptible d'entraîner l'adsorption d'atomes d'hydrogène sur la surface et leur absorption, puis leur diffusion rapide (sous forme protonique) dans la structure, pouvant conduire alors à divers modes de fragilisation par l'hydrogène, dont la sévérité dépend de la « susceptibilité » du matériau traité et des conditions de chargement. Un dégazage par étuvage, de préférence sous vide, immédiatement après le traitement, permet d'éviter cette détérioration d'ordre mécanique. Cette opération est nécessaire aussi, lors de la réalisation d'un dépôt sous vide, mais cette fois avant traitement, pour supprimer tout risque de dégazage non contrôlé : la désorption trop brutale des divers gaz adsorbés sur la surface pouvant entraîner le décollement du revêtement [23].

I.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 successives d'immersion dans des bains différents. Entre chaque étape, le lavage et le(s) rinçage(s) devront être effectués avec soin afin d'éviter le transport de matière entre chaque bain, les quantités de sels ou molécules organiques piégées par capillarité pouvant nuire à la durabilité du bain suivant et ainsi à la qualité du traitement.

Par ailleurs, de nombreux traitements nécessitent un support « sec ». Il s'agit là d'une notion toute relative, lorsqu'on sait que les dernières molécules d'eau adsorbées sur une surface sont difficiles à éliminer, même à des températures bien supérieures à 100°C.

Un séchage à l'air pulsé, sec et chaud (entre 110 et 150°C), pendant 5 minutes est souvent recommandé. Des précautions doivent être prises dans le cas d'air comprimé, car le compresseur peut entraîner une contamination de l'air par de très fines gouttelettes d'huile [23].

II.2 dépôts électrolytiques

II.2.1 Introduction

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 de la galvanotechnique. 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

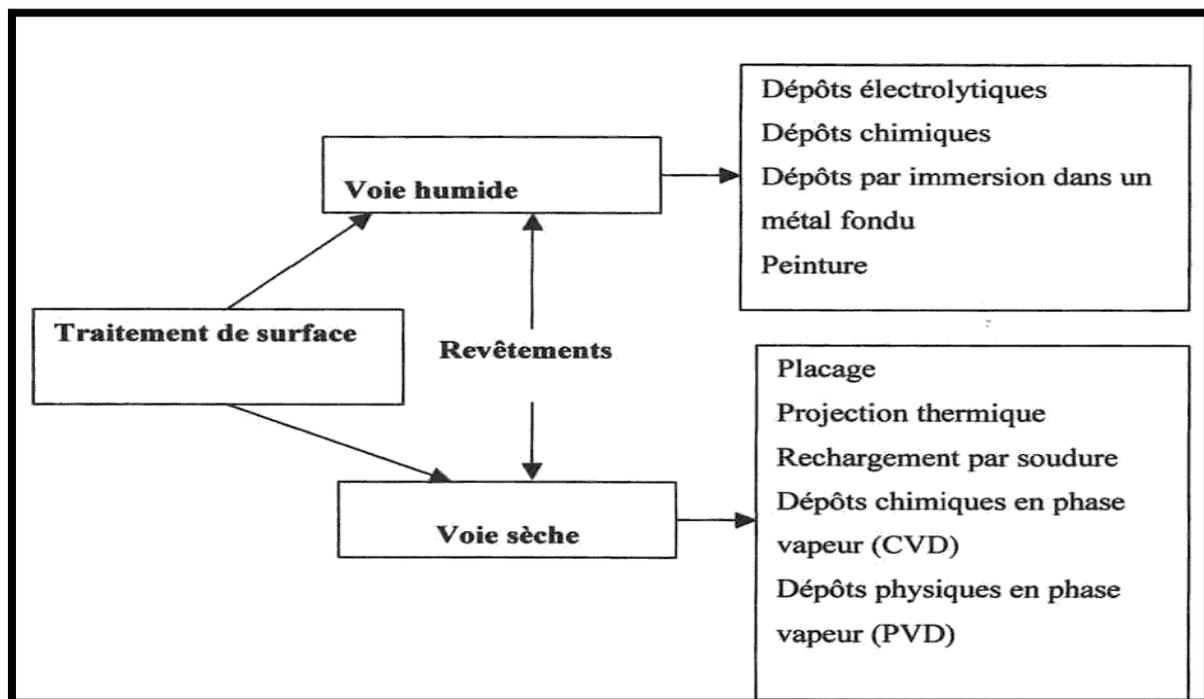


Fig. (II.1) Différents types de revêtements.

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 Electrodeposition de Nickel pur

II.2. 2.1 Caractéristiques du nickel

Le nickelage 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.

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

II.2.2.2 Caractéristiques physio chimique du nickel

Le nickel est un métal blanc reflet jaunâtres, assez ductile et tenace, il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux comme :le fer, le cuivre ,le chrome, le cobalt,...etc. . Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation + 2. Il peut se présenter au degré + 3 et très exceptionnellement au degré + 4.Au degré d'oxydation +2, Le nickel donne de manière générale de composés verts, le degré d'hydratation différent (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau).

Symbole	Ni
Masse volumique	8,9 g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Température de fusion	1 455°C
Coefficient de dilatation	13,6 10 ⁻⁶ (°C) ⁻¹ à 20 °C
Conductivité thermique	74 à 95 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Résistivité électrique	6,85 μΩ · cm (de 6,8 à 11,5 pour les dépôts électrolytiques)
Résistance à la rupture R _m	> 350 MPa
Limite d'élasticité R _e	150 MPa
Cristallisation	cubique faces centrées (a ₀ = 0,3524 nm)
Température de Curie	359 °C
Aimantation à saturation	0,61 T (Fer : 2,16 T)
Isotopes stables	58Ni : 68,3 % 60Ni : 26,1 % 62Ni : 3,6 % 64Ni : 0,9 %

Tableau(II.1): Les différents propriétés de nickel [29].

Le métal, après d'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillé et par l'eau de mer.

Le potentiel standard de couple Ni/Ni⁺²correspondant a la réaction est égal a -0,250 mV/ENH.



II.2.3. Electrolytes de nickel

Les revêtements métalliques constituent l'un des moyens de la protection anti corrosion. Plusieurs possibilités sont offertes pour les réaliser, parmi lesquelles la voie électrochimique

à partir d'une phase aqueuse, sous ses deux variantes essentielles l'électrolyte pour élaborer les revêtements électrolytiques, 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

II.2.3.1 Electrolyte au sulfate de nickel

Cette électrolyte a servi et sert encore de base à la plupart des bains industriels modernes semi brillants et brillants, il s'appelle bain de Watts et couvre une gamme de concentration variant selon le Tableau (II.2)

Tableau (II.2) : Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes au sulfate de nickel

Constituants	Gamme de teneur	Teneur moyenne
Sulfate de Nickel NiSO ₄ .6H ₂ O.....(g/l)	150 à 400	260
Chlorure de Nickel NiCl ₂ .6H ₂ O.....(g/l) Ou équivalent en Na Cl	20 à 80 10 à 40	40 30
Acide borique H ₃ BO ₃ (g/l)	15 à 60	40
. pH.....	3 à 5	4
. Température..... (°C)	35 à 65	50
. Densité de courant(A/dm ²)	2 à 10	4

La source principale d'ions Ni⁺² est constituée par le sulfate de nickel. Un accroissement de la teneur en Ni²⁺ permet de plus hautes densités de courant et une meilleure conductivité de l'électrolyte, alors que sa diminution provoque une chute de rendement cathodique.

II.2.4 Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni⁺⁺ puisque entièrement dissociés.

Anode et cathode sont alors le siège de réactions de la dissolution et de formation d'un dépôt de nickel :



II.2.5 Additif nanoparticule solide

II.2.5.1 Caractéristiques physico chimique du dioxyde de Titane TiO₂

Les principales caractéristiques physico-chimique du dioxyde de Titane sont présentées au tableau suivant :

Tableau (II.3) : Caractéristiques physico-chimique de Dioxyde de Titane

Nombre atomique	22
Masse atomique	79,866 g/mol
Point de fusion	1 843 °C
Point d'ébullition	2 972 °C
Densité (g/cm ³) à 20 °C	4,506

L'utilisation du Titane comme additif, sous sa forme oxyde est largement développée, pour une gamme sans cesse croissante d'usages rendus possibles par

- Sa résistance à de température élevée ;
- Ses propriétés magnétiques ;
- Antibactérien ;
- Son exceptionnelle incompressibilité ;
- Son faible coefficient de dilatation thermique ;
- Sa stabilité chimique, qui limite les risques de migration dans l'environnement ;
- Sa résistance à la corrosion ;
- Son aptitude à la liaison avec d'autres métaux et sa capacité à recevoir des traitements de durcissement ;
- Son coefficient élevé à transmission thermique et de conductivité électrique.

II.6. FACTEURS D'UN DEPOT ELECTROLYTIQUE

II.6.1. Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes

métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [24].

II.6.2. Agitation de l'électrolyse

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [25].

II.6.3. pH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [26,27].

II.6.4. 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 [28].

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

II.6.5. Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [29].

II.6.6. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [30].

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.6.7. Concentration de l'électrolyte

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

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent[29].

II.6.8. Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie[29].

CHAPITRE III

**Matériaux et Procédures
expérimentale**

INTRODUCTION

Le recours aux dépôts électrolytique, a fait ces preuves pour améliorer les caractéristiques physiques et mécaniques d'un matériau.

Dans notre travail, et dans le but d'obtenir des revêtements en matrice de Nickel sur un substrat en acier type A60-2 (E335), par voie électrochimique en présence et en absence de particules solides en TiO_2 à pH et à température fixes.

III.1. PROTOCOLE D'ELABORATION DES DEPOTS :

III.1.1. Choix des matériaux et préparation des substrats :

L'objectif visé par la présente étude se résume dans l'élaboration des revêtements d'un matériau composite Ni- TiO_2 sur des substrats en acier par l'emploi de technique électrolytique.

Avant l'opération de nickelage, les échantillons sont soigneusement préparés pour permettre un bon recouvrement et une meilleure adhérence du revêtement.

III 1.1.1. Substrat utilisé :

Comme substrat, nous avons utilisé de l'acier type A60 de forme rectangulaire, de dimension 17x4x4mm, acier à usage courant en mécanique générale. Non traité, il offre une bonne résistance mécanique

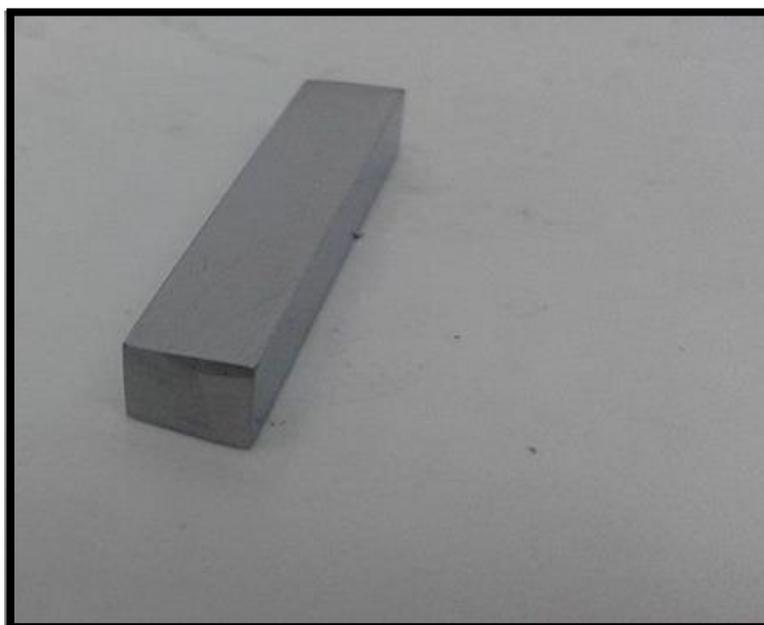


Fig.(III .1) : Forme du substrat

III 1.1.1.1. Domaines d'application

Pièces soumises à de fortes pressions de surface, vis sans fin, pignons, clavettes, axes, bagues.....etc.

Sa composition chimique est représentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.1 composition chimique du substrat

Nuance d'acier		P Phosphore	S Soufre	N Azote	Mn manganèse	Fe fer
AFNOR	NF EN 1027- 1	max	Max	max		
A60-2	E335 1.0060	0.055%	0.055%	0.014%	Non communiqué	Le reste

III 1.1.1.2. Caractéristique mécanique :

Les caractéristiques mécaniques sont indiquées dans le tableau ci- dessous :

Tableau III.2 caractéristiques mécaniques du substrat

Résistance à la traction R_m (N/mm ²)	Limite d'écoulement R_e (N/mm ²)	Allongement à la rupture (%)
590/770	305/335	6/16

III.1.2. Préparation de la surface du substrat:

La préparation des surfaces des pièces à revêtir est une étape primordiale qui améliore la qualité du revêtement (adhérence, recouvrement et uniformité).

III.1.2.1. Polissage mécanique:

Le polissage mécanique des substrats a été réalisé par un papier abrasif. Une polisseuse rotative, munie d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée (P120, P300, P800, P1000).

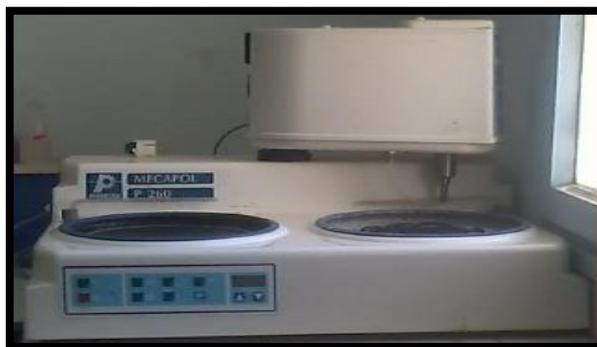


Fig. (III.2) : Photo de polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.

III.1.2.2. Dégraissage électrolytique:

Un circuit de tension statique a été monté les opérations de dégraissage.

L'électrode à nettoyer (la plaquette d'acier) est prise comme cathode dans l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate sodium (Na_2CO_3), qui joue le rôle de tensioactif, qui abaisse la tension interfaciale de la pièce, assure son mouillage et facilite le découlement des salissures.

- Hydroxyde de sodium [NaOH] 30g/l
- Carbonate de sodium [Na_2CO_3] 10g/l

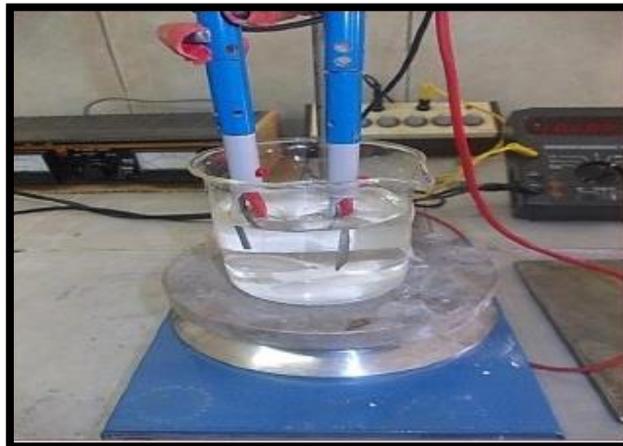


Fig. (III.3) : Schéma de montage de dégraissage électrolytique

III.1.2.3. Décapage chimique:

Le décapage chimique des substrats a été réalisé dans l'acide chlorhydrique à 10% (en volume).

Les plaquettes d'acier ont été totalement immergées dans la solution d'acide pendant 3 minutes, le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon.



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

III.1.2.4. Rinçage:

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

III.2. Bain électrolytique:

Le bain d'électrodéposition 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.

- Sulfate de Nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), BIOCHEM ;
- Chlorure de Nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), BIOCHEM ;
- Acide Borique (H_3BO_3), BIOCHEM ;
- Citrate Tri sodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), BDH PROLAB ;
- Chlorure de Sodium (NaCl), BIOCHEM ;
- Chlorure d'Ammoniaque (NH_4Cl), BIOCHEM ;
- Oxyde de Titane (TiO_2), BIOCHEM CHIMOPHARMA

III.2.1 préparation des bains :

Les bains de Nickel on été préparé, et laissés en agitation continue pendant 48heures selon les gammes suivantes:

Tableau III.3: Bain "B0" Nickel pur

Composition	Concentration (g/l)
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	170
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
H_3BO_3	30
NaCl	6
NH_4Cl	15

Tableau III.4: Bain "B1" Nickel + 10 g/l (TiO_2)

Composition	Concentration (g/l)
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	170
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
H_3BO_3	30
NaCl	6
NH_4Cl	15

Tableau III.5: Bain "C0": Nickel pur

Composition	Concentration (g/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	170
NiCl ₂ .6H ₂ O	40
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	30
NaCl	6
NH ₄ Cl	15

Tableau III.6 : Bain "C1": Nickel+ 10g/l (TiO₂)

Composition	Concentration (g/l)
NiSO ₄ .6H ₂ O	170
NiCl ₂ .6H ₂ O	40
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	30
NaCl	6
NH ₄ Cl	15

III.3.Dispositif expérimental :

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, fig. (III.4).

Une cellule d'électrolyse (bêcher), d'environ 300 ml de volume qui contient trois électrodes, reliées à une source de courant (générateur de courant continu). Le substrat est pris comme cathode, alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques de nickel à 99,7% de géométrie rectangulaire.

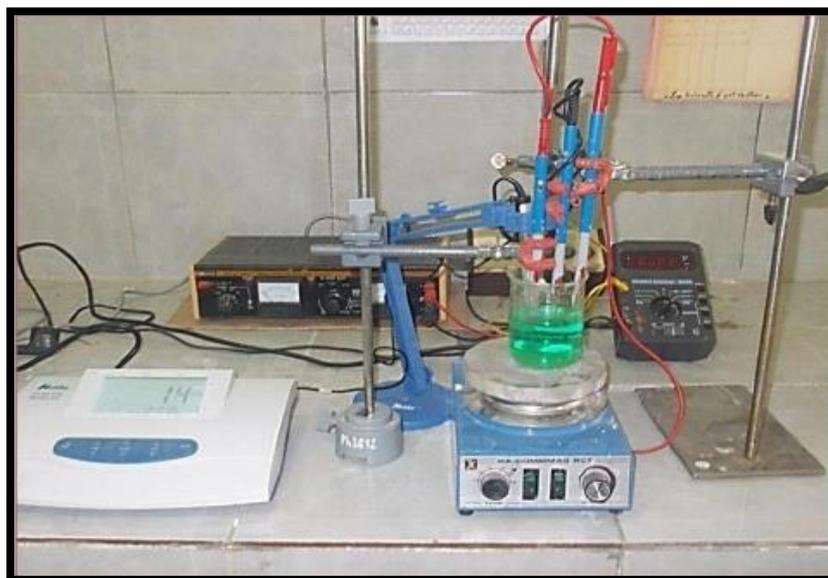
Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre et électrode et un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique continue.

III. 3.1. Réalisation des dépôts et conditions opératoires :

Tous les dépôts ont été élaborés pendant 30 minutes à température $T = 50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ à $\text{pH} = 4$, et vitesse d'agitation fixe, le tableau ci-dessous englobe tous les dépôts ainsi que les densités de courant d'électrodéposition :

Tableau III.7 : Nomenclature des dépôts

Dépôt	Densité de courant (A/dm ²)
B01	2,5
B02	4
B11	2,5
B12	4
B13	6
C01	2,5
C02	4
C11	2,5
C12	4
C13	6

**Fig. (III.5) : Schéma de montage d'électrodéposition**

III.4. METHODES D'INVESTIGATION ET DE CARACTERISATION DES DEPOTS:

Une fois les dépôts ont été réalisés, on passe à la caractérisation de la qualité des revêtements obtenus, ces investigations sont basées sur :

- le calcul d'épaisseur ;
- la morphologie par microscopie optique ;
- la diffraction rayon X ;
- Résistance à la corrosion par la méthode de la masse perdue

III.4.1. Mesure de l'épaisseur :

La mesure de l'épaisseur des dépôts a été effectuée par la méthode pondérale selon l'équation suivante :

$$E = \Delta m / Sp \quad \text{III.1}$$

D'où :

E : épaisseur du dépôt (cm)

P : masse volumique de dépôt (dépôt = 8,9 g/cm³)

S : la surface du substrat(cm).

m dépôt : $\Delta m = m_f - m_i$ (g)

m_f : la masse de l'échantillon après revêtement (g).

m_i : la masse de l'échantillon avant revêtement (g).

III.4.2. Analyse par Microscopie optique (MO) :

L'utilisation du microscope optique nous a permis d'observer la microstructure des dépôts élaborés à différentes densités de courants, cela peut nous donner une idée sur la qualité du revêtement Ni pur et Ni-TiO₂.

Les observations microscopique sont effectuées au niveau du laboratoire de physique UMKB, sur un microscope optique de marque UNITRON, contenant 4 objectifs (M5, M10, M20 et M40) et équipé d'un appareil photo numérique de marque Nikon.



Fig.(III6) : Microscope Optique

III.4.3. Teste de corrosion, méthode de la masse perdue:

Cette méthode de caractérisation consiste à plonger dans chaque béccher contenant une solution de chlorure de sodium à 3.5 ‰, un dépôt de pendant une durée de 21 jours, à la température ambiante. La partie nue de chaque échantillon est enrobée d'une couche de vernis pour ne pas être attaquée par le milieu agressif.

Les éprouvettes ont été pesées avant immersion, Après cette période d'immersion, les éprouvettes ont été retirées chaque semaine, nettoyées à l'aide d'une brosse en nylon, pour enlever les produits de corrosion, finalement, les échantillons ont été rincés dans de l'eau distillée, séchées et ensuite pesées, afin de déterminer la masse perdue et la vitesse de corrosion pour chaque revêtement.

IV.4.3.1. Calcul du taux de corrosion

Une différence de masse entre la première pesée (avant test) et la deuxième pesée (après test) engendre un taux de corrosion donné par la formule suivante :

$$\mathbf{Taux}_{\text{corr}} = \frac{\Delta m \cdot 10}{\rho S} \times \frac{365}{t} \quad \mathbf{III.2}$$

ρ : masse volumique de dépôt (8,9 g/cm³)

S : la surface du substrat(cm²).

$m_{\text{dépôt}}$: $\Delta m = m_f - m_i$ (g)

m_f : la masse de l'échantillon après revêtement. (g)

m_i : la masse de l'échantillon avant revêtement. (g)

t : temps d'immersion, [jour]

S_{imm} : surface immergée [cm²].

III.4.4. La diffraction rayon X DRX :

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

Dans notre cas, nos spectres de DRX ont été obtenus par un appareil de marque BRUKER (D8 advance) au niveau du laboratoire de Chimie industrielle UMKB



Fig(III.7): Système de diffraction par rayon X.

Chapitre IV

Résultats et Discussion

IV.1. Mesure de l'épaisseur des dépôts :

La mesure de l'épaisseur des dépôts a été effectuée par la méthode pondérale selon l'équation suivante :

$$E = \Delta m / S\rho \quad \text{IV.1}$$

D'où :

e : épaisseur du dépôt(cm)

ρ : masse volumique de dépôt (d dépôt = 8,9 g/cm³)

S : la surface du substrat. (cm)

m dépôt : $\Delta m = m_f - m_i$

m_f : la masse de l'échantillon après revêtement(g).

m_i : la masse de l'échantillon avant revêtement(g).

Les résultats obtenus en utilisant les citrates sont résumés au tableau IV.1 ci-dessous :

Tableau(IV.1) Epaisseurs des dépôts

Dépôt	Densité de courants (A/dm ²)	m _i (g)	m _f (g)	Δm (g)	S (cm ²)	e(μm)
C01	2.5	7,4760	7,5560	0,0800	4,95	18,1
C02	4	9,3452	9,4400	0,0940	4,77	22,3
C03	6	5,6994	5,7794	0,0970	4,72	23,0
C11	2.5	4,6685	4,7259	0,0574	4,20	15,3
C12	4	6,7868	6,8668	0,0800	4,68	19,2
C13	6	9,0251	9,1282	0,1031	4,74	24,4

Les valeurs des épaisseurs calculées divulguent une croissance de l'épaisseur avec la densité de courant imposée.

Les résultats obtenus montrent une nette concordance avec la littérature , avec une épaisseur entre 20 et 25 μm pour un rendement de 95% [31]

IV.2 Essais de corrosion, méthode de la masse perdue :

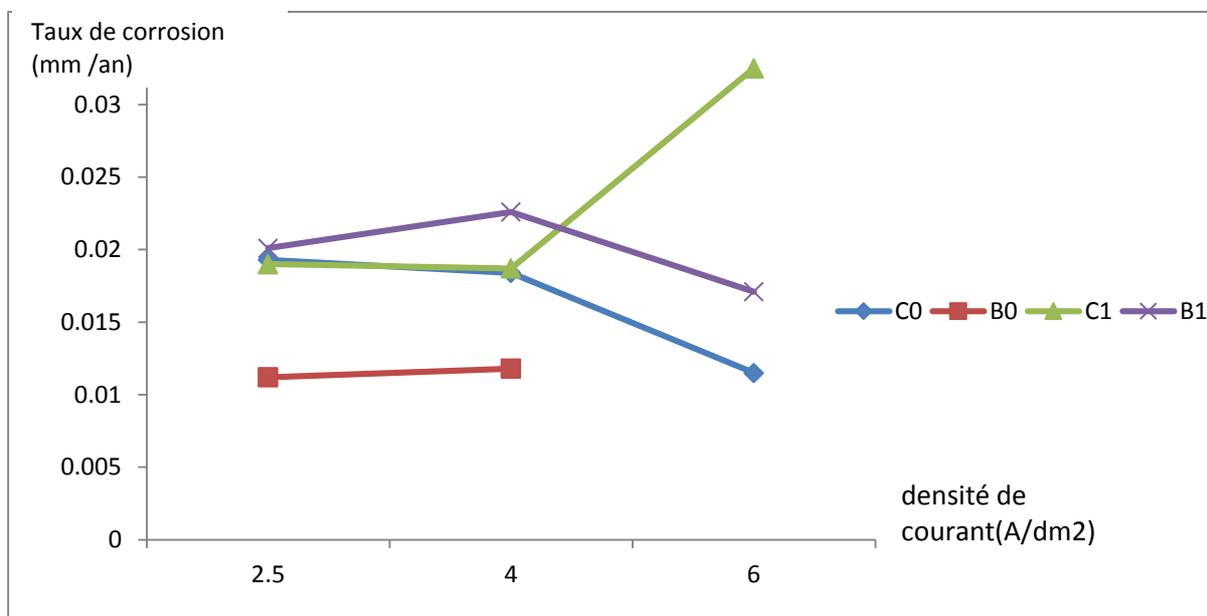
On observe que la surface des échantillons immergés dans la solution de NaCl, subissent une attaque de corrosion par piqure, aux niveaux des micropores due aux éventuels imperfectionnements lors de la formation des dépôts, généralement rencontré dans les revêtements cathodique (dépôt de métal noble sur un métal moins noble).

En utilisant la formule III.4, les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau IV.2

Tableau(IV.2) : Taux de corrosion des dépôts dans une solution NaCl 3,5%

Dépôt	mi(g)	mf(g)	$\Delta m(g)$	S(cm ²)	Taux de corrosion(mm /an)
B01	4,7140	4,7115	0,0025	4,35	0,0112
BO2	5,5141	5,5113	0,0027	4,44	0,0118
B11	6,8800	6,8753	0,0047	4,56	0,0201
B12	7,2723	7,2658	0,0065	4,77	0,0266
B13	9,1904	9,1862	0,0042	4,77	0,0171
C01	7,5560	7,5511	0,0049	4,95	0,0193
C02	9,4400	9,4355	0,0045	4,77	0,0184
C03	5,7794	5,7766	0,0028	4,72	0,0115
C11	4,7259	4,7218	0,0041	4,20	0,0190
C12	6,8668	6,8623	0,0045	4,68	0,0187
C13	9,1282	9,1203	0,0079	4,74	0,0325

La représentation graphique des taux de corrosion, révèle des valeurs minimales pour les dépôts C0 et B0, ce qui montre que la qualité des dépôts pour les deux types de bains est meilleure à une densité de courant égale à 6A/dm².

**fig(IV.1):** Evolution de la vitesse de corrosion en (mm/an) des dépôts

Par contre, on remarque que les dépôts obtenus à partir des bains de Nickel pur ont un caractère plus résistant à la corrosion que les autres dépôts, cela peut être expliqué par la bonne croissance de formation de la matrice de Nickel dans de telles conditions opératoires. Des valeurs de taux de corrosion ont été trouvés trop élevés, pour le dépôt C1 à une densité de courant de $6A/dm^2$, cela est due probablement à une croissance irrégulière des cristaux, d'où la formation des dislocations dans la matrice métallique.

IV.3. Microscopie optique :

L'étude de la texture des dépôts est basée sur la microscopie optique, tous les micrographes sont illustrés dans les figures de **a** à **k**.

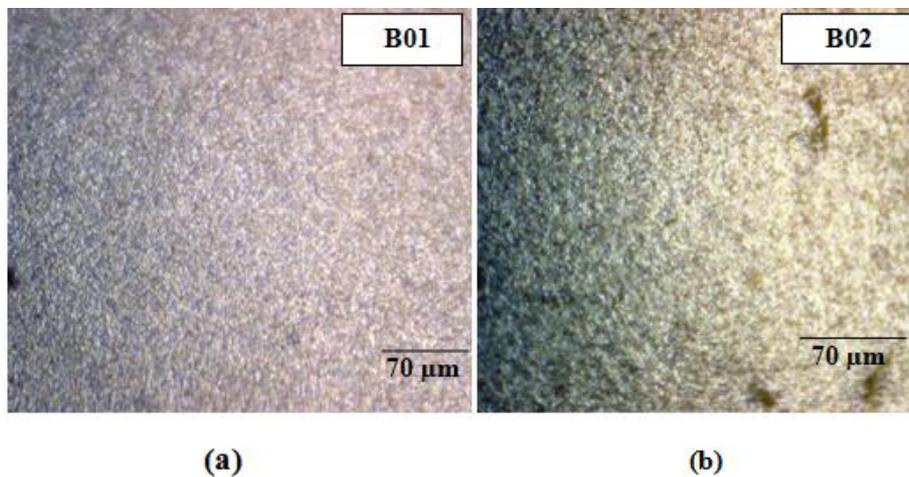


Fig .(IV.2):photos microscopie optique de dépôts BO

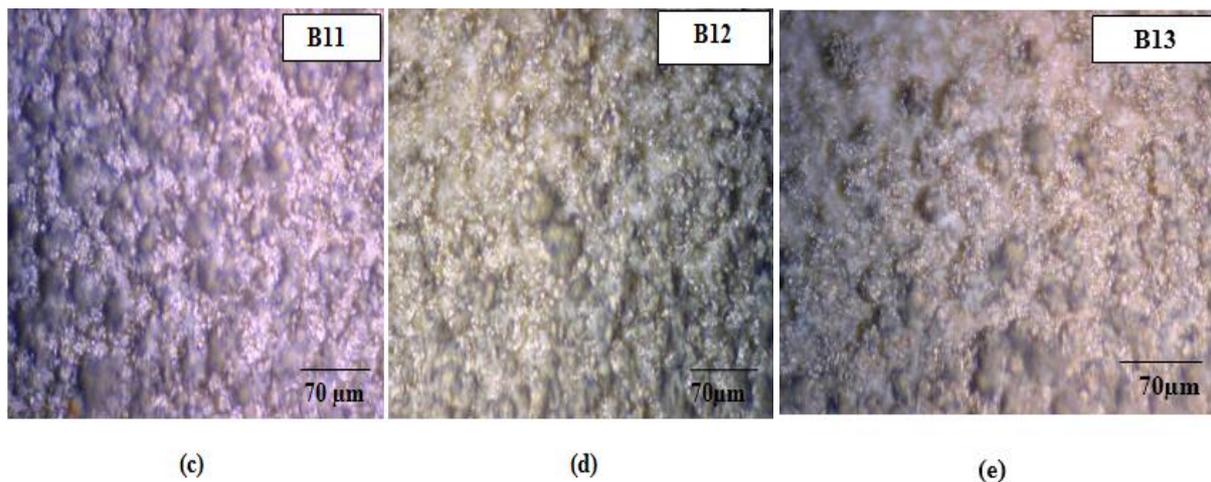


Fig .(IV.3):photos microscopie optique de dépôts B1

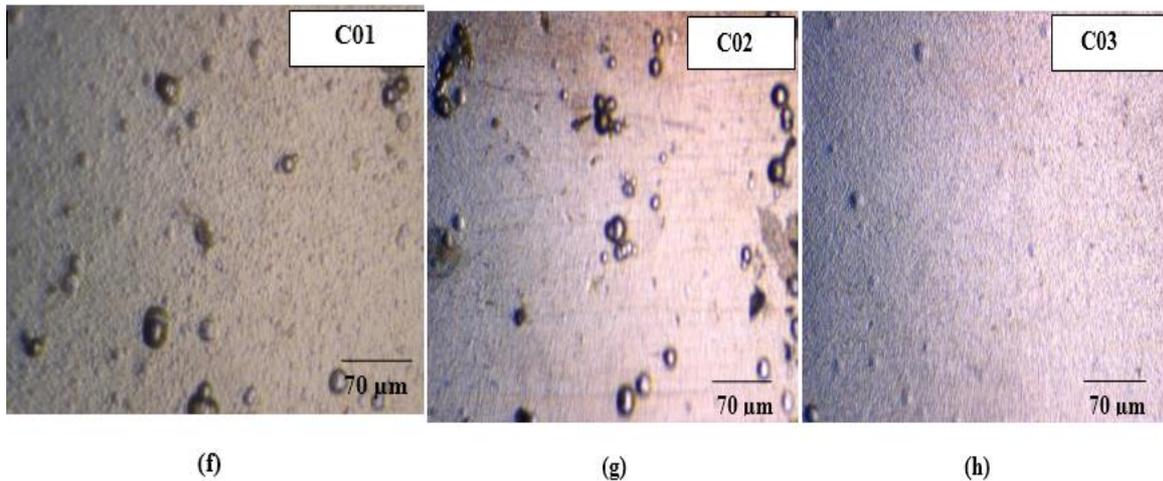


Fig. (IV.4): photos microscopie optique de dépôt CO

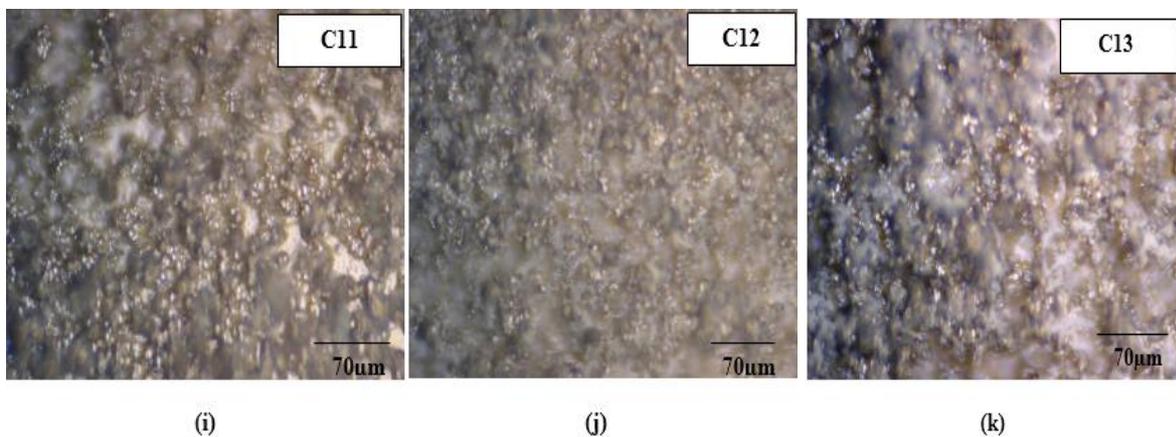


Fig. (IV.5): photos microscopie optique de dépôt C1

Les micrographes obtenus des différents dépôts mettent en évidence une nette relation entre la densité de courant de déposition et la structure obtenue, cela est remarquablement illustré pour les dépôts de Nickel pur B0 et C0 obtenus avec les différentes densités de courant d'où on remarque une surface lisse et compacte avec une distribution régulière et très fine des grains de nickel, ce qui confirme une bonne adhérence du Nickel sur l'acier.

Pour les dépôts obtenus avec l'addition de l'oxyde de Titane TiO_2 , on remarque un changement considérable de la texture et de la taille des grains qui devient grossière hémisphérique et sous forme d'agglomération.

On constate aussi que l'effet de l'augmentation de la densité de courant fait améliorer la distribution et l'incorporation de l'oxyde de Titane sur toute la surface, photos (e, k) quoique, l'effet du dégagement de l'hydrogène sur la cathode est considérablement présent sous forme de pores de couleur noire, surtout pour les dépôts C0 à $j = 2,5$ et $4A/dm^2$ photos (f, g)

IV.4. Analyse par Diffraction rayons X :

Tous les spectres de DRX montrent des pics caractéristiques au Nickel pour tous les dépôts obtenus à différentes densités de courant, avec un pic intense et une orientation préférable pour les plans (111), (200) ainsi qu'au (220) respectivement à $2\theta=44,60^\circ$, $51,91^\circ$ et $76,80^\circ$ [32].

Ceci suppose que la densité atomique du plan (111) est plus importante que celle du plan (200) pour une structure de type CFC (cubique à face centrée), ainsi une énergie de surface plus faible pour le plan (111) que pour le plan (200).[33]

On comparant les spectres DRX du substrat (acier), avec les autres spectres, on peut distinguer la disparition des pics pour les plans Fe (200) et (211), ce qui confirme le recouvrement de la surface du substrat par celle de Nickel ainsi par la disposition des nano particule de TiO_2 .

Tableau (IV.3) : Paramètres caractéristiques aux spectre DRX des différents dépôts

Dépôt	Attribution du pic	hkl	2θ ($^\circ$)
BO1	Ni	111	44,60
	Ni	200	51,91
	Ni	220	76,80
CO1	Ni	111	44,60
	Ni	200	51,91
	Ni	220	76,70
B12	TiO_2	101	25,3
	Ni	111	44,60
	Ni	200	51,91
	Ni	220	76,37
	TiO_2	112	76,30
B13	TiO_2	101	25,3
	Ni	111	44,50
	Ni	200	51,91
	Ni	220	76,37
	TiO_2	112	76,30
C12	TiO_2	101	25,3
	Ni	111	44,52
	Ni	200	51,91
	Ni	220	76,30
	TiO_2	112	76,30
C13	TiO_2	101	25,3
	Ni	111	44,50
	Ni	200	52,23
	Ni	220	76,80
	TiO_2	112	76,36
Substrat (Acier A60)	Fe	110	44,68
	Fe	200	65,02
	Fe	211	82,35

A noter aussi, que des spectres à faible intensité, nettement claire pour les dépôts C1 à $2\theta = 25,3^\circ$ et qui peuvent être attribué au plan (101) de l'oxyde de titane en accord avec la littérature [34], mais qui restent confondus à cause de l'intensité relativement importante des pics de diffraction du Nickel omni présents. L'incorporation des particules de TiO_2 est aussi distinguée par un pic significatif au plan (112) à $2\theta = 76,3^\circ$.

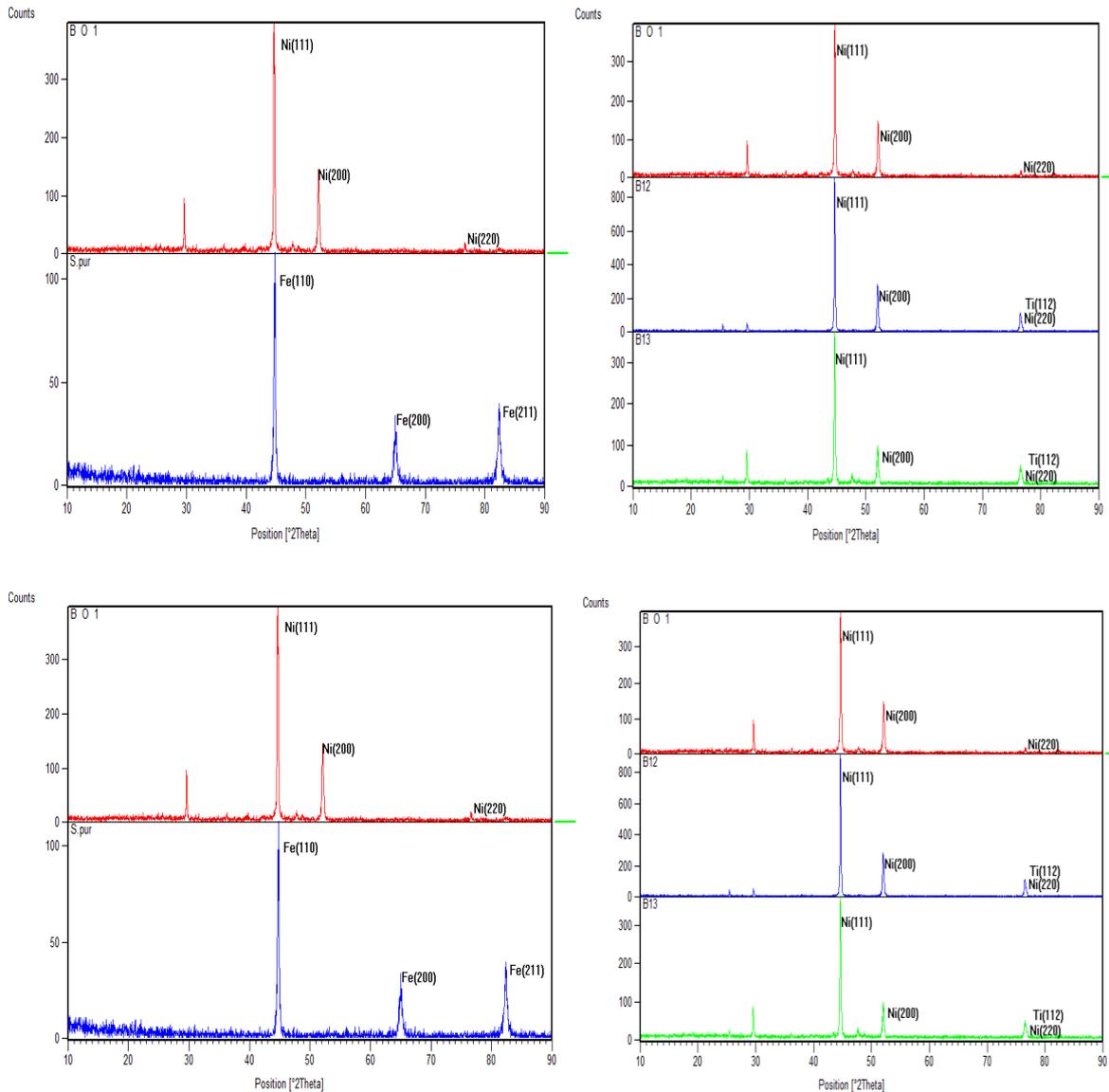


Fig.(IV.6) : Spectres de diffraction DRX des dépôts de Nickel avec et en absence de TiO_2 obtenus à différentes densités de courant

CONCLUSION GENERALE

L'intérêt des dépôts renforcés élaborés par voie électrochimique ne cessent de se développer, mettant l'enjeu économique en priorité.

L'élaboration des dépôts en matrice de Nickel sur un substrat en acier était le but de notre travail, ainsi, essayé de mettre en valeur l'utilisation des citrates tri sodique en tant que tampon pour des fins purement environnementale.

Afin d'exploiter et de bien cerner les paramètres expérimentales, en occurrence la densité de courant de déposition, plusieurs gammes de dépôts ont été réalisés à base de Nickel et des nano particules en dispersion en oxyde de titane en agitation continu sur des substrats en acier, à différentes densités de courant 2,5, 4 et 6A/dm², les résultats d'investigation et d'analyse nous ont permis ce qui suit :

- Sur le plan structural les micrographes ont révélé relation entre la densité de courant et la texture des dépôts, d'où une l'augmentation de la densité de courant permette une bonne incorporation du TiO₂ dans les pores du revêtement
- La texture des dépôts en Nickel pur, est fine et compact avec une distribution régulière sans un effet significatif de la densité de courant appliquée.
- Ajout des particules solide en dispersion a fait changer brusquement la surface, avec des tailles grossière et hémisphérique des grains de Nickel, sous forme d'agglomérations.
- Cependant, le calcul des épaisseurs des dépôts, mis en évidence une étroite relation entre la croissance des grains et la densité de courant, avec un ordre de grandeur d'épaisseur entre 20 et 25 µm, en concordance avec la littérature.
- L'étude de la corrosion des dépôts dans une solution à 3,5% de NaCl, révèlent un caractère résistant pour les revêtements en Nickel pur, ce qui montre que la qualité des dépôts pour les deux types de bains est meilleure à une densité de courant égale à 6A/dm².
- Les diffractogrammes par la disparition des pics caractéristique à l'acier et l'apparition des pics caractéristiques, dont le plus intense est à une orientation préférable pour le plans (111) à $2\theta=44,60^\circ$, confirmant le recouvrement de la surface du substrat en Nickel sous une structure cristallographique du type cubique à face centrée (cfc).

- Les spectres des nanocomposites Ni-TiO₂ confirment aussi la présence des particules solides en TiO₂ incorporé dans la matrice du Nickel, des pics à faible intensité, attribués au plan (101) à $2\theta = 25,3^\circ$ et au plan (112) à $2\theta = 76,3^\circ$, mais qui restent confondus à cause de l'intensité relativement importante des pics de diffraction du Nickel omniprésents.

Dans l'objectif de compléter ce travail, il serait bien d'envisager plusieurs points tels que :

- Approfondir les méthodes d'investigation, permettant l'étude de la résistance à la corrosion des nanocomposites en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Utilisation de la Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX afin de déterminer réellement tous les phases et les proportions de tous les composants du revêtement et aller au delà du nanomètre.
- Elargir les conditions de travail, en faisant varier d'autres paramètres qui peuvent influencer la qualité des dépôts par exemple, la concentration des nanoparticules, le pH ...etc. .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, MASSON, 1994.
- [2] D. Brasher et al, British Corrosion Journal, 3, N° 5, 1968.
- [3] H. Uhlig and R. Reye, Corrosion and Corrosion Control, third edition, 1984
- [4] H. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, 1970.
- [5] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, DUNOD, 1999.
- [6] J.L. Crolet, Présentation des Phénomènes de Corrosion et des Différents Moyens de Lutte Disponibles, Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 34, 1979, p.929-946.
- [7] I. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Coinbrade, Métallurgie : du Minerai au Matériau, MASSON, Paris, 1998.
- [8] D. William, Jr. Callister, Science et Génie des Matériaux, Modulo Editeur, 2001, pp 505-520.
- [9] D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux traité de matériaux », Ed Press Polytechnique et universitaire Romandes, Paris, 1993 p 488-499.
- [10] G. Fontana, Corrosion Engineering McGraw-Hill 3ed Edition, USA, 1985 p305-306.
- [11] Dieter Landolt, « traité des matériaux : corrosion et chimie de surfaces des métaux »
- [12] H. Uhlig. Corrosion et protection Ed Dunod, Paris, 1990, p213, Ed CETIM p II 295-322
- [13] R. Evans, An introduction to Metallic corrosion Edward Arnold 3rd Edition, London, 1981. p 174-176
- [14] J.C. Catone Couche de conversion et films anodiques les revêtements Protecteurs dans l'Industrie CAST INSA Lyon, 1977, p IV 13-35
- [15] P. Deruel la corrosion manuel des traitements de surfaces Ed CETIM p II 295-322
- [16] H. Uhlig. corrosion et protection Ed Dunod, Paris, 1990, p 20-206
- [17] L. Lacourcelle Rapport Co-traitant en traitements de surface. Information à l'usage du donneur d'ordre CETIM p 13-35, 1994
- [18] A. Merati Thèse de Doctorat, I.N.S.A Lyon, 1994 p 12-41
- [19] M. Naimi Thèse de Magister, EMP, Juillet 2000
- [20] G. Garnier, Dégraissage chimique, technique de l'ingénieur, 4-1989, pp. M 1451.

- [21] J.J Dupart, Dégraissage électrolytique, techniques de l'ingénieur, 4-1989, pp. M 1454.
- [22] 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.
- [23] A. B. Vannes et C. Langlade-bomba, Peut-on choisir un traitement superficiel à partir de considérations tribologiques, p.147-166.
- [24] S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, Paris, 1963.
- [25] L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction »,
- [26] D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [27] P. Piessen, Chromatisation, techniques de l'ingénieur 4-1989, pp M1555.
- [28] R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [29] Y. Bade, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000.
- [30] L. Andropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965
- [31] George A. Di bari, Modern Electroplating, Fifth Edition Edited by Mordechai Schlesinger and Milan Paunovic Copyright _ 2010 John Wiley & Sons, Inc.
- [32] LI Chao-qun and Al. : "Nickel electrodeposition from novel citrate bath", Trans. Non ferrous Met. SOC. China 17 (2007) 1300-1 306.
- [33] Tushar Borkar, Sandip.P.Harimkar: "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite" coatings Surface & Coatings Technology 205 (2011) 4124 -4134
- [34] S.A.Lajevardi, T.Shahrabi,: effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of NiTiO nanocomposite coatings, Applied Surface Science 256 (2010) 6775-6781
- [35] P.Benaben, F.Durut, Nickelage électrolytique, Techniques de l'ingénieur M1610

سلوك تآكل أغطية النيكل الموضوعة كهروكيميائيا

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحديد مميزات أغطية مركبة من نيكل-أكسيد التيتان (TiO_2) في إطار تحسين مقاومتها ضد التآكل. هذه التغطية وضعت كهروكيميائيا انطلاقا من حمام كلوريد النيكل فوق قطعة فولاذية معالجة مسبقا. دراسة خصائص هذه الأغطية تمت باختبارات التآكل في محلول (3.5% NaCl) و ذلك بتقنية الكتلة الضائعة و الاستقطاب الساكن. هذه الاختبارات بينت أن الأغطية المدعمة بحبيبات أكسيد التيتان الصلبة تكسب مقاومة جيدة ضد التآكل و ذلك حسب الكمية المضافة.

الكلمات الدالة: تآكل، نيكل-أكسيد التيتان، كهروكيميائية، الكتلة الضائعة، الاستقطاب الساكن.

Corrosion behavior of nickel coatings deposited by electrodeposition

Abstract

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

The characterisation has been carried out by corrosion tests in a 3,5 % NaCl solution. The techniques used are the weight loss and polarisation. The results have revealed a higher corrosion resistance of the composite deposit with increasing concentration of TiO_2 particles included.

Key words: Corrosion, Nickel-Titanium Oxide, electrodeposition, weight loss, polarisation.

Comportement à la corrosion des revêtements de nickel déposés par voie électrochimique

Résumé

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

La caractérisation est faite par des tests de corrosion dans une solution de 3,5% NaCl. Les techniques utilisées sont celles de la masse perdue et de la polarisation. Les résultats obtenus ont révélé une résistance à la corrosion élevée des revêtements composites avec l'augmentation des concentrations des particules de TiO_2 incluses.

Mots-clés : Corrosion, Nickel-Oxyde titane, électrodéposition, masse perdue, polarisation.