



République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Kheider –Biskra

جامعة محمد خيضر بسكرة

Faculté des Sciences et de la Technologie

كلية العلوم و التكنولوجيا

Département : Chimie Industrielle

قسم: الكيمياء الصناعية

Ref :...../2015.

المرجع:...../2015.

Thèse présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

Doctorat en Chimie Industrielle

Option: Génie des Procédés et Environnements

**Elaboration et Caractérisation des Revêtements de
Nickel et de ses Composites Ni/Mo Elaborés par voie
Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de
Corrosion**

Présentée par:

Elhachmi GUETTAF TEMAM

Soutenue publiquement le:25/10/2015

Devant le jury compose de:

Pr.Abdelouahed CHALA	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr.Hachemi BEN TEMAM	M.C.A	Rapporteur	Université de Biskra
Pr.Mourad BRIOUA	Professeur	Examinateur	Université de Batna
Pr.Boubaker BEN HAOUA	Professeur	Examinateur	Université d'El-oued
Dr.Saad RAHMANE	M.C.A	Examinateur	Université de Biskra
Dr.Chahinez SIAD	M.C.A	Examinateur	Université de Biskra

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé au sein de laboratoire de Physique des couches minces et applications à Université de Biskra.

Mes remerciements vont tout d'abord à Dieu le Tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour terminer ce travail.

En premier, je voudrais remercier ma famille pour tout le soutien apporté pendant ces années et jusqu'ici. En second, je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse.

*Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **Ben Temam Hachemi**, Maître de conférence à l'université de Biskra, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour la qualité de son encadrement, pour m'avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il m'a apportés, son soutien constant et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ces mois. Grâce à vous j'ai beaucoup appris.*

*Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur **Chala Abdelouahed**, Professeur à l'université de Biskra, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je l'en remercie très sincèrement.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **BRIOUA Mourad**, Professeur à l'université de Batna, membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Ben Haoua Boubaker**, Professeur à l'université d'El-oued, pour sa réception dans son laboratoire et aussi d'avoir accepté d'être examinateur de mon travail.*

*Je tiens tout particulièrement à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Saad RAHMANE**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour son aide incessante et d'avoir accepté d'être examinateur de mon manuscrit.*

*Mes plus vifs remerciements vont à Madame **Siad Chahinez**, Maître de conférence à l'université de Biskra, d'avoir accepté d'être examinateur de mon manuscrit.*

Je remercie sincèrement tous mes collègues du Laboratoire de Physique des couches minces et applications et je remercie évidemment toutes mes amies surtout: Oussama, Nabil, Jaafar, Ramzi, Younes, Mourad, Hamza, Seddik, qui m'ont encouragé à poursuivre mes études. Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Fig.I.1</i>	Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide : (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.	6
<i>Fig.I.2</i>	La distribution des charges et la variation du potentiel à l'intérieur de la double couche électrique.	8
<i>Fig.I.3</i>	Structure de la double couche en absence de polarisation électrochimique.	9
<i>Fig.I.4</i>	Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).	11
<i>Fig.I.5</i>	Courbe $\log I = f(E)$ et droites de Tafel.	13
<i>Fig.I.6</i>	Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).	13
<i>Fig.I.7</i>	Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.	25
<i>Fig.I.8</i>	Influence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte sur des courbes de polarisation simplifiées et sur le potentiel de corrosion.	27
<i>Fig.I.9</i>	Principe de la protection cathodique.	29
<i>Fig.I.10</i>	Principe de la protection anodique d'un métal passivable.	30
<i>Fig.I.11</i>	Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode.	32
<i>Fig.I.12</i>	Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	33
<i>Fig.I.13</i>	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	34
<i>Fig.I.14</i>	Représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist).	35
<i>Fig.I.15</i>	Représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Diagramme de Bode) correspondant à une interface électrode/solution.	35

Fig.I.16	Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).	36
Fig.I.17	Graphe de Nyquist d'un circuit (RC) parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion).	37
Fig.I.18	Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode/électrolyte.	38
Fig.I.19	Diagramme de Bode calculé pour les données de la figure I.18.	39
Fig.I.20	Circuit équivalent de Randles.	40
Fig.II.1	Présentation d'un Nettoyage de surfaces lors le dégraissage électrolytique.	45
Fig.II.2	Variation de l'énergie libre de formation des oxydes de nickel et de molybdène en fonction de La température.	55
Fig.II.3	Etapas élémentaires lors de la croissance électrochimique.	58
Fig.II.4	Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 °C.	62
Fig.II.5	Diagramme de Pourbaix pour le système Nickel/Eau à 25°C.	69
Fig.III.1	Dispositif d'électrodéposition.	77
Fig.III.2	Vue schématique de la Microscopie Electronique à Balayage.	78
Fig.III.3	Microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV.	79
Fig.III.4	Principe d'une diffraction à deux cercles.	81
Fig.III.5	(a) Indenteur type Vickers et empreinte type laissée par l'indenteur, (b) Dispositif d'essai de microdureté. 1) Ecran de visualisation de l'empreinte, 2) Indenteur, 3) Platine porte-échantillon.	82
Fig.III.6	Montage électrochimique : Potentiostat/Galvanostat « Voltalab » piloté par logiciel PGZ301 et cellule thermostatée double enveloppe.	84
Fig.III.7	Principe de la spectroscopie d'infrarouge (FTIR).	86

Fig.III.8	L'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre FT-IR.	87
Fig.IV.1	MEB observation des dépôts Ni-Mo en fonction de la densité appliquée (a) 10 A/dm ² , (b) 15 A/dm ² , (c) 20 A/dm ² , (d) 25 A/dm ² , (e) 30 A/dm ² .	90
Fig.IV.2	EDS analyses des dépôts Ni-Mo en fonction de la densité appliquée (a) 10 A/dm ² , (b) 15 A/dm ² , (c) 20 A/dm ² , (d) 25 A/dm ² , (e) 30 A/dm ² .	91
Fig.IV.3	Influence de la densité du courant appliqué sur la composition des dépôts Ni-Mo.	92
Fig.IV.4	Diffractogramme de rayon X des dépôts composite Ni pure + additif.	92
Fig.IV.5	Diffractogramme de rayon X des dépôts composites Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée.	93
Fig.IV.6	Diffractogramme de rayon X des dépôts composites (Ni-Mo + additif) en fonction de la densité du courant appliquée.	94
Fig.IV.7	La taille des grains des dépôts composites : (a) Ni pur, (b) Ni/Mo.	94
Fig.IV.8	Le taux de corrosion des dépôts électrolytiques Ni-Mo + additif en fonction de la densité du courant.	96
Fig.IV.9	Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni+gomme dans le milieu : (a) 0,1 M HCl, (b) 0,1 M HCl+gomme arabique.	91
Fig.IV.10	Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni+gomme dans le milieu : (a) 0,6 M NaCl, (b) 0,6 M NaCl+gomme arabique.	92
Fig.IV.11	Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu : (a) 0,1 M HCl, (b) 0,1 M HCl+gomme arabique.	93
Fig.IV.12	Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu : (a) 0,6 M NaCl, (b) 0,6 M NaCl+gomme arabique.	94
Fig.IV.13	Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Mo+gomme en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu : (a) 0,1 M HCl, (b) 0,1 M HCl+gomme arabique.	96

Fig.IV.14	Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Mo+gomme en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu : (a) 0,6 M NaCl, (b) 0,6 M NaCl+gomme arabique.	97
Fig.IV.15	Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni+gomme.	99
Fig.IV.16	Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni+gomme.	99
Fig.IV.17	Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl, (b) 0.6M NaCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni+gomme.	100
Fig.IV.18	Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl, (b) 0.6M NaCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni+gomme.	100
Fig.IV.19	Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni/Mo.	101
Fig.IV.20	Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni/Mo.	102
Fig.IV.21	Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl, (b) 0.6M NaCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni/Mo.	103
Fig.IV.22	Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl, (b) 0.6M NaCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni/Mo.	103
Fig.IV.23	Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni/Mo+gomme.	105
Fig.IV.24	Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni/Mo+gomme.	105
Fig.IV.25	Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl, (b) 0.6M NaCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni/Mo+gomme.	107

<i>Fig.IV.26</i>	Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl, (b) 0.6M NaCl+gomme arabique, et correspondants aux électrodes Ni/Mo.	<i>107</i>
<i>Fig.IV.27</i>	Circuit électrique équivalent de l'interface alliage Ni-Mo/milieu agressif.	<i>109</i>
<i>Fig.IV.28</i>	Spectre IR de la gomme arabique.	<i>110</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Tableau.I.1</i>	Compositions chimiques des groupements fonctionnels d'inhibiteurs organiques.	26
<i>Tableau.II.1</i>	Compositions types de solutions de décapage pour le cuivre.	48
<i>Tableau.III.1</i>	Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires.	75
<i>Tableau.III.2</i>	Compositions chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention un dépôt de nickel pur.	76
<i>Tableau.III.3</i>	Compositions chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention un dépôt composite de nickel/molybdène.	76
<i>Tableau.IV.1</i>	Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Ni/Mo par la méthode de la masse perdue.	90
<i>Tableau.IV.2</i>	Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Ni/Mo+ gomme par la méthode de la masse perdue.	89
<i>Tableau.IV.3</i>	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni+ gomme dans le milieu 0,1 M HCl.	91
<i>Tableau.IV.4</i>	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni+ gomme dans le milieu 0,1 M HCl+gomme arabique.	91
<i>Tableau.IV.5</i>	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni+ gomme dans le milieu 0,6 M NaCl.	92
<i>Tableau.IV.6</i>	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni+ gomme dans le milieu 0,6 M NaCl+gomme arabique.	92
<i>Tableau.IV.7</i>	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,1 M HCl.	93
<i>Tableau.IV.8</i>	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,1 M HCl+gomme arabique.	94
<i>Tableau.IV.9</i>	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,6 M NaCl.	95

Tableau.IV.10	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,6 M NaCl+gomme arabique.	95
Tableau.IV.11	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo+gomme en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,1 M HCl.	96
Tableau.IV.12	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo+gomme en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,1 M HCl+gomme arabique.	96
Tableau.IV.13	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo+gomme en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,6 M NaCl.	97
Tableau.IV.14	Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo+gomme en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,6 M NaCl+gomme arabique.	97
Tableau.IV.15	Résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni+ gomme dans le milieu 0,1 M HCl.	99
Tableau.IV.16	L'efficacité inhibitrice et résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni+ gomme dans le milieu 0,1 M HCl+gomme arabique.	100
Tableau.IV.17	Résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni+ gomme dans le milieu 0,6 M NaCl.	101
Tableau.IV.18	L'efficacité inhibitrice et résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni+ gomme dans le milieu 0,6 M NaCl+gomme arabique.	101
Tableau.IV.19	Résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo dans le milieu 0,1 M HCl.	102
Tableau.IV.20	L'efficacité inhibitrice et résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo dans le milieu 0,1 M HCl+gomme arabique.	102
Tableau.IV.21	Résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo dans le milieu 0,6 M NaCl.	104
Tableau.IV.22	L'efficacité inhibitrice et résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo dans le milieu 0,6 M NaCl+gomme arabique.	104

Tableau.IV.23	Résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo+gomme dans le milieu 0,1 M HCl.	106
Tableau.IV.24	L'efficacité inhibitrice et résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo+ gomme dans le milieu 0,1 M HCl+gomme arabique.	106
Tableau.IV.25	Résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo dans le milieu 0,6 M NaCl.	107
Tableau.IV.26	L'efficacité inhibitrice et résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo dans le milieu 0,6 M NaCl+gomme arabique.	108
Tableau.IV.27	Bandes caractéristiques infrarouge de la gomme arabique.	110

SOMMAIRE

SOMMAIRE

<i>Introduction generale</i>	1
<i>Chapitre I</i>	4
<i>Généralité sur la corrosion</i>	
I.1. Introduction	4
I.1.1. Corrosion, vue d'ensemble des phénomènes	4
I.2. Définition	4
I.3. Nature électrochimique de la corrosion	5
I.3.1. Interface Métal-Electrolyte	6
I.3.2. Double couche à l'électrode / interfaces électrolytiques	6
I.3.2.1. Double couche électrique – Potentiel ψ	7
I.3.2.2. Structure de la double couche électrochimique C_{dc}	7
I.3.2.2.A. Modèle de Helmholtz	8
I.3.2.2.B. Modèle de Gouy-Chapman	8
I.3.2.2.C. Modèle de Stern	9
I.4. Cinétique électrochimique	9
I.4.1. Polarisation de transfert de charges (ou d'activation)	9
I.4.1.1. Droites de Tafel	10
I.4.1.2. Potentiel de corrosion	12
I.4.1.3. Résistance de polarisation	14
I.4.2. Polarisation de diffusion	14
I.5 DIFFERENTS TYPES DE CORROSION	15
I.5.1. Corrosion chimique	15
I.5.2. Corrosion électrochimique	16
I.5.3. Corrosion Bactérienne (biocorrosion)	16
I.6. MORPHOLOGIE DE CORROSION	16
I.6.1. Corrosion uniforme	16
I.6.2. Corrosion localisée	17
I.6.2.1. Corrosion par piqure	17
I.6.2.3. Corrosion intergranulaire	17
I.6.3. Corrosion par crevasse	17
I.6.4. Corrosion galvanique	18
I.6.5. Corrosion et dissolution selective	18
I.6.6. Corrosion par frottement	18
I.6.7. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion	18
I.6.8. Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau	18
I.6.9. Paramètres influant sur la corrosion par les eaux contenant des chlorures	19
I.7. EMPLOI DE REVETMENTS, INHIBITEURS DE CORROSION, OU PROTECTION ELECTROCHIMIQUE	19
I.7.1. Protection par revêtements	19
I.7.1.1. Revêtements organiques	20
I.7.1.2. Chemisage composite	20
I.7.1.3. revêtement inorganique	20
I.7.1.4. Les revêtements anodiques	21

I.7.1.5.	Les revêtements cathodiques	21
I.7.1.6.	Techniques de revêtement métallique	21
I.7.1.6.A.	Les dépôts électrolytiques	21
I.7.1.6.B.	Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques)	22
I.7.1.6.C.	Les dépôts en phase vapeur	22
I.7.1.6.D.	Les dépôts par immersion	23
I.7.2.	Traitements de surface	23
I.7.2.1.	Anodisation	23
I.7.2.2.	Phosphatation	23
I.7.3.	Protection par inhibiteurs de corrosion	24
I.7.3.1.	Classification des inhibiteurs	24
I.7.3.1.A.	Les inhibiteurs anodiques ou passivants	25
I.7.3.1.B.	Les inhibiteurs cathodiques	25
I.7.3.1.C.	Les inhibiteurs mixtes	25
I.7.3.2.	Domaines d'emploi des inhibiteurs	28
I.7.4.	Protection électrochimique	29
I.7.4.1.	Protection cathodique	29
I.7.4.1.A.	Potentiel de protection	29
I.7.4.1.B.	Courant de protection	30
I.7.4.1.C.	Protection anodique	31
I.8.	CONTROLE & SUIVI DE LA CORROSION	31
I.8.1.	Techniques électrochimiques	32
I.8.1.1.	Techniques stationnaires	32
I.8.1.1.A.	Mesure du potentiel de corrosion	32
I.8.1.1.B.	Tracé des courbes de polarisation	33
I.8.1.1.C.	Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Geary)	33
I.8.2.	Technique transitoire (ou non-stationnaire) : impédances électrochimiques	35
I.8.2.1.	Définition et principe	35
I.1.2.2.	Circuit électrique équivalent	38
I.8.2.	Technique de la masse perdue	43

Chapitre II 44

Préparation de surface & procédé d'électrodéposition

II.1.	Introduction	44
II.2.	Traitement de surface	44
II.2.1.	Définition	44
II.2.2.	Polissage	44
II.2.2.1.	Polissage mécanique	45
II.2.2.2.	Polissage électrolytique et chimique	45
II.2.3.	Nettoyage des surfaces	46
II.2.3.1.	dégraissage	46
A/	dégraissage électrolytique	46
B/	Dégraissage chimique	47
II.2.3.2.	Décapage, décalaminage et élimination de dépôt	48
A/	Décapage des Métaux cuivreux	50
II.3.	Rappel sur l'oxydation des alliages Nickel-Molybdène	51
II.3.1.	Oxydation du nickel	51

II.3.2.	Oxydation du molybdène	52
II.3.3.	Oxydation de l'alliage Nickel/Molybdène	53
II.3.3.1.	Etude thermodynamique de l'oxydation de l'alliage Nickel molybdène	54
A/	Affinité des métaux pour l'oxygène	55
A.1/	Réactions directes solide-gaz	55
A.2/	Réactions solide-solide	57
II.4.	Rappels théoriques sur l'électrodéposition	58
II.4.1.	Définition	58
II.4.1.	Principe d'électrodéposition	58
II.4.3.	Mécanisme d'électrodéposition	58
II.4.3.1.	Le transfert de masse	59
II.4.3.2.	Le transfert de charge	59
II.4.3.3.	L'électrocristallisation	59
II.4.4.	Principe d'électrodéposition et loi de Faraday	61
II.4.5.	Avantages de l'électrodéposition	62
II.4.6.	Electrodéposition de Nickel	62
II.4.6.1.	Mécanisme d'électrodéposition du nickel	63
II.4.6.2.	Rétrospective sur les solutions d'électrodéposition de Nickel	65
II.5.	La Co-déposition	67
II.5.1.	Principe de la Co-déposition	67
II.5.2.	Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition	68
II.5.2.1.	Nature du métal à déposer	68
II.5.2.2.	Nature du substrat	68
II.5.2.3.	Composition d'électrolyte	68
II.5.2.4.	pH de la solution	70
II.5.2.5.	Température	73
II.5.2.6.	Agitation	73
II.5.2.7.	Densité de courant	73
II.5.2.8.	Additifs organiques	74
II.5.3.	Co-déposition de Molybdène avec le Nickel	74
II.6.	Conclusion	75

Chapitre III 77

Méthodes et techniques expérimentales d'analyses

III.1.	Introduction	77
III.2.	Produits chimique	77
III.3.	Matériels utilisés	77
III.4.	Matériaux	78
III.4.1.	Substrats utilisés	78
III.4.2.	Anodes utilisés	78
III.5.	Méthodes d'élaboration et les conditions expérimentales	78
III.5.1.	préparation des échantillons	78
III.5.1.1.	Polissage des échantillons	78
III.5.1.2.	Dégraissage électrolytique	79
III.5.1.3.	Décapage chimique	79
III.5.1.3.	Rinçage	79
III.5.2	Bain d'électrodéposition	79
III.6.	Les techniques de caractérisation	81
III.6.1.	Techniques d'analyse de surface	81

III.6.1.1.	Microscopie électronique à balayage	81
III.3.1.2.	Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry)	82
III.6.1.3.	Diffractions des rayons X	83
III.6.2.	Caractérisation mécanique	84
III.6.2.1.	La dureté	84
III.6.3.	Etude de la corrosion	87
III.6.3.1.	Méthode de la masse perdue	87
III.6.3.2.	Méthode de la polarisation potentiodynamique	87
III.6.3.2.	Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique	88
III.6.4.	Caractérisation de la gomme arabique par Spectroscopie Infrarouge (IR)	88
III.7.	Conclusion	91
Chapitre IV		92
Resultats & Discussions		
IV.1.	Mécanisme réactionnel	93
IV.2.	L'adhérence	94
IV.3.	Caractérisation des dépôts	94
IV.3.1.	Influence de la densité de courant sur la morphologie des dépôts Ni-Mo	94
IV.3.2.	Analyse par EDS	95
IV.3.3.	Analyses par diffraction des rayons X	96
IV.3.4.	La taille des grains	98
IV.4.	Mesure de la microdureté	99
IV.5.	Etude de la corrosion des dépôts nickel pur et ces alliages Ni/Mo	101
IV.5.1.	Méthode de la masse perdue	101
IV.5.2.	Méthode électrochimique	103
IV.5.2.1.	Polarisation potentiodynamique	103
IV.5.2.2.	Méthode de la Spectroscopie d'impédance électrochimique	111
IV.6.	Analyse structurale de la gomme arabique par la technique d'IR	122
IV.7.	Conclusion	123
Conclusion générale		124
Références bibliographiques		127

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction générale

De nombreux secteurs d'activité sont de plus en plus demandeurs de matériaux présentant des propriétés ou des combinaisons de propriétés spécifiques. La science et le génie des matériaux ont ainsi connu au cours de ces dernières années un essor important pour répondre à ces exigences. Une des solutions les plus remarquables proposées est la fabrication de matériaux revêtus de films minces. Les propriétés d'un film déposé, par exemple sur une pièce métallique, peuvent être très différentes de celles du substrat pour répondre aux spécificités d'usage du couple revêtement - substrat. En conjuguant les propriétés volumiques du matériau de base, le substrat, et les propriétés de surface conférées par le revêtement, des solutions sont apportées à des problèmes aussi variés que l'augmentation de la durée de vie des outils de coupe, l'amélioration de la résistance à l'usure ou à la corrosion en milieux agressifs ou à haute température ou l'amélioration du comportement au frottement, tout en maintenant les propriétés de base requises de la pièce massive.

La surface est le siège des interactions entre un solide et son environnement et des réactions qui en résultent. Le traitement de surface ne se limite pas à la protection contre l'usure ou la corrosion, mais s'élargit à bien d'autres domaines, tels que l'élaboration de surfaces luminescentes, bactéricides, anti-adhésions, autonettoyantes, de hautes performances thermiques ou mécaniques, etc.

L'application d'un revêtement de nature, de composition et de microstructure particulières sur une pièce de forme et de nature qui lui sont propres, avec un cahier des charges qui tient compte des contraintes thermiques, d'épaisseur et d'adhérence nécessite de disposer d'une large palette de techniques de dépôt pour satisfaire les nombreuses particularités, propres à chaque application. Ainsi, les techniques de dépôt de matériaux en couches minces, par voie chimique, physique ou électrochimique sont de plus en plus développées et variées.

L'électrodéposition se réfère à un processus de croissance du film qui consiste en la formation d'un revêtement métallique sur un matériau de base se produisant à travers la réduction électrochimique des ions métalliques à partir d'un électrolyte. La technologie correspondante est souvent connue sous le nom galvanoplastie. Outre la production de revêtements métalliques, la réduction électrochimique de métal est également utilisée pour l'extraction de métaux à partir de leurs minerais (électrometallurgie) ou pour la reproduction des moules pour former des objets directement dans leur forme finale (électroformage). Dans la plupart des cas, le dépôt métallique ainsi obtenu est cristallin; ce processus peut donc aussi

être appelé électrocristallisation; ce terme a été introduit par le chimiste russe V. Kistiakowsky au début du XXe siècle [1].

L'électrolyte est un conducteur ionique, où les espèces chimiques contenant le métal d'intérêt sont dissoutes dans un solvant approprié ou portée à l'état liquide pour former un sel fondu. Le solvant est le plus souvent de l'eau, mais récemment, divers composés organiques et d'autres liquides ioniques sont utilisés pour des procédés de dépôt électrolytique sélectionnés. [1].

Les dépôts composites de Ni sont obtenus par la technique de co-déposition électrolytique. Ces revêtements présentent alors une dureté considérable par rapport au nickel pur et possèdent une couche forte qui donne plusieurs propriétés physiques (optique, thermique, électrique) pour le métal ainsi revêtu [2].

Les alliages de molybdène peuvent être produits par électrodéposition. Théoriquement électrolytique de ces alliages est un exemple du mécanisme de co-déposition induite qui a été proposée par Brenner [3]. L'électrodéposition de molybdène pur à partir de solutions aqueuses est insuccès [4,5], en raison de la forte surtension de molybdène ou de la faible surtension d'hydrogène sur Mo. Mo peut être co-déposé avec un métal de groupe ferreux, formant un alliage. La co-déposition induite de molybdène avec le nickel, le fer, le chrome ou le cobalt a été étudiée dans la littérature [6].

La formation de dépôts Ni-Mo par électrodéposition est un processus induit. Cela signifie que les ions nickel sont nécessaires pour la réduction des espèces molybdate, qui est incomplète en solution aqueuse. L'interaction entre le Ni (II) et le molybdate n'est pas entièrement comprise. L'influence des conditions d'électrodéposition de la composition d'alliage a été étudié et certains mécanismes ont été proposés pour les systèmes Ni / Mo [7].

Dans ce travail, nous sommes fixés deux objectifs principaux :

Le premier est d'étudier l'effet de la densité du courant appliquée sur les différentes caractéristiques des dépôts Nickel/Molybdène, parmi eux : l'adhérence, la morphologie, la composition chimique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, etc.

Le second objectif consiste à étudier l'effet de la gomme arabique (tensio-actif) sur les propriétés structurales chimiques et électrochimiques des alliages Ni/Mo. Ce produit est utilisé comme à la fois : un additif organique aux bains électrolytiques et un inhibiteur de corrosion dans différents milieux agressifs:

- Un milieu basique que l'on peut assimiler à l'eau de mer, NaCl 0.6 M,
- Un milieu acide, HCl 0.1M.

En outre, ces revêtements élaborés Ni/Mo peuvent être utilisés pour empêcher la pollution de l'environnement à partir de leurs utilisations dans la fabrication des conteneurs de déchets nucléaires, des échangeurs de chaleur, des récipients sous pression non cuits, des réacteurs de sel fondu et dans le domaine de la médecine nucléaire.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres, en plus d'une conclusion générale, une liste de références bibliographiques:

Dans le chapitre I, sont présentées les notions de base sur la corrosion des métaux et alliages en milieux aqueux: un rappel théorique sur la corrosion électrochimique, les différents types de la corrosion, le contrôle et suivi de la corrosion, ainsi que les moyens de protection contre la corrosion.

Le deuxième chapitre est également divisé en trois parties : dans la première, on a décrit les principales étapes de la préparation d'une surface, en particulier le nettoyage et la préparation des métaux cuivreux. La seconde est relative à une étude bibliographique de l'oxydation des alliages nickel/molybdène et les mécanismes réactionnelles intervenants lors des conditions de l'oxydation de cet alliage. La troisième est réservée à une étude sur l'électrodéposition des métaux et leur principe général.

Les différentes techniques expérimentales utilisées pour mener à bien cette étude sont présentées dans le chapitre III : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, microdureté, spectroscopie d'impédance électrochimique, etc...).

Le quatrième et dernier chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus accompagnés de leurs interprétations.

Le manuscrit sera complété par une discussion générale ponctuée des conclusions visant à mieux cerner les potentialités et les perspectives du procédé d'électrodéposition pour l'élaboration de revêtements Ni/Mo.

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉ SUR LA
CORROSION

I.1. Introduction

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

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

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si l'on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique [8].

I.2. Définition

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Un autre phénomène dégrade le matériau : l'usure, perte progressive de matière de la surface d'un solide, due au frottement ou à l'impact, un phénomène principalement mécanique où, cependant, les interactions chimiques entre le matériau et l'environnement jouent parfois un rôle important en accélérant ou en ralentissant la dégradation. L'étude de la corrosion et protection des métaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées [8,9].

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple, l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique. Le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet, par dissolution (corrosion) du métal, d'obtenir une surface lisse et brillante [10, 11].

I.3. Nature électrochimique de la corrosion

Le processus de corrosion est le résultat des réactions intervenant entre un métal et son environnement. En milieux aqueux, les phénomènes de corrosion des métaux et alliages sont principalement de nature électrochimique : un échange de charges électriques libres (électrons) a lieu à l'interface métal/électrolyte Figure.I.1. Cet échange implique obligatoirement l'action simultanée de deux réactions élémentaires : réaction anodique (oxydation) et réaction cathodique (réduction). Les deux réactions élémentaires se passent en même temps et avec la même vitesse. Ainsi les principes d'électroneutralité et de conservation de la matière sont respectés [12]. En électrochimie, on appelle habituellement :

- Réaction anodique, toute réaction qui entraîne la libération d'électrons; en terme chimique, il s'agit d'une oxydation.
- Réaction cathodique, toute réaction qui entraîne la capture d'électrons; en terme chimique, c'est une réduction.

Comme la corrosion d'une phase métallique nécessite le passage en solution de tous les constituants du métal, ions et électrons, elle fait donc intervenir au minimum deux réactions distinctes : une réaction anodique et une réaction cathodique [13].

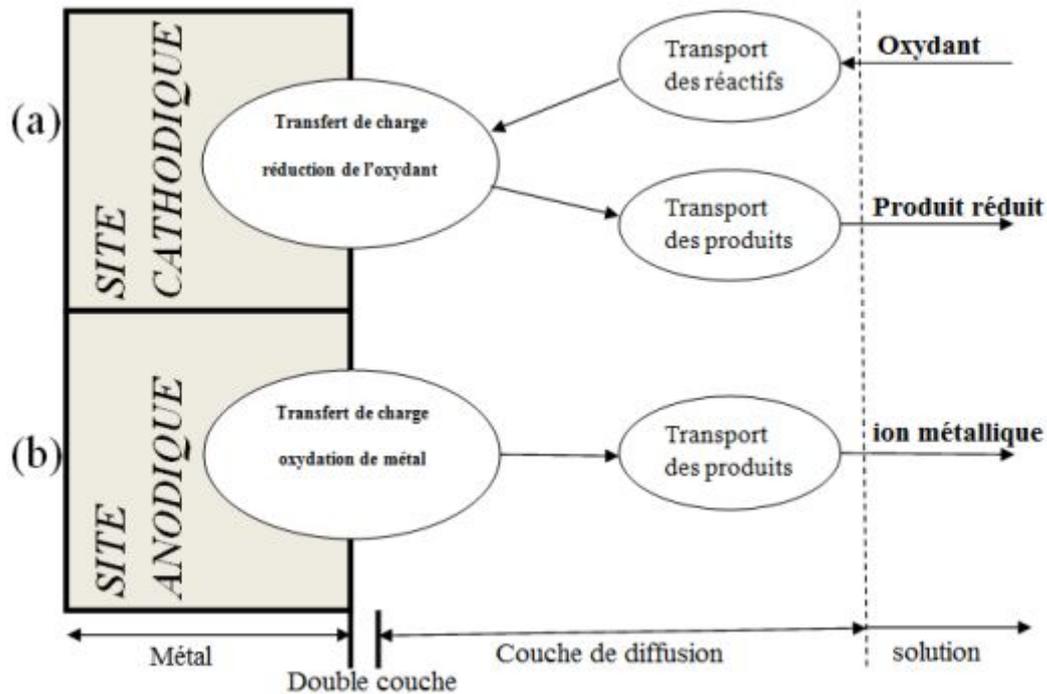


Figure.I.1: Étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide : (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique [9].

I.3.1. Interface Métal-Electrolyte

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, une séparation des charges électriques est immédiatement développée. Les électrons ne peuvent s'éloigner à plus de deux nanomètres du métal sous l'attraction de charges positives de l'électrolyte. La distribution de charges à l'interface dépend de nombreux facteurs : propriétés électroniques du métal, adsorption des molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions par exemple, les chlorures de l'eau qui, malgré les charges négatives, peuvent venir s'adsorber sur un métal chargé négativement. La zone d'interface métal/électrolyte contenant une séparation des charges électriques est appelée double couche électrique ou couche d'Helmholtz.

I.3.2. Double couche à l'électrode / interfaces électrolytiques

Lorsqu'un métal est partiellement immergé dans un électrolyte, un potentiel est mis en place entre les deux phases, à savoir, à l'interface électrode / électrolyte. Les phases

peuvent être solides (métaux ou alliages, les semi-conducteurs, isolants), liquides (liquides ioniques, les sels fondus, des solutions neutres) ou de gaz (polaires ou non polaires). La terminologie plus commune en électrochimie est qu'une double couche est mise en place à l'interface. Il ya plusieurs raisons pour une différence de potentiel étant mis en place à travers l'interface de deux phases, la plus commune étant le transfert de charge produisant à travers l'interface. Les caractéristiques électriques et de composition traitent des densités de charge en excès présents sur chaque phase et l'une structurale avec la distribution des constituants (ions, électrons, des dipôles et des molécules neutres) dans les deux phases, y compris la région interfaciale. [9].

I.3.2.1. Double couche électrique – Potentiel ψ

A l'interface (frontière) d'une électrode métallique et d'un électrolyte, se développe une différence de potentiel. En effet, de part et d'autre de l'interface, il apparaît deux couches de charges opposées à une certaine distance l'une de l'autre. Ces deux couches, qui peuvent être assimilées aux armatures d'un condensateur chargé, forment ensemble la double couche électrique. L'épaisseur de la couche de la solution contenant les ions dont la charge est opposée à celle de l'électrode, diminue lorsque la force ionique de la solution augmente.

Selon la polarité de l'électrode, les anions ou les cations de la solution peuvent s'approcher de la surface de l'électrode jusqu'à une distance minimale qui est environ égale au rayon de l'ion hydraté, c'est-à-dire, quelques Å.

La différence entre le potentiel à la distance minimale d'approche des anions ou des cations et du potentiel au sein de la solution est appelé potentiel ψ , Figure.I.2.

I.3.2.2. Structure de la double couche électrochimique C_{dc}

L'interface électrode/électrolyte ou double couche électrochimique présente en réalité une structure très complexe. Cette structure a été étudiée dans le cas des interfaces électrode/électrolyte liquide, lorsque n'est appliquée aucune polarisation électrochimique, par Helmholtz (1853, 1879), Gouy (1910), Chapman (1913) et Stern (1924). Des études expérimentales ont eu lieu, ainsi que des études de modélisation basée sur la Mécanique

statistique et la dynamique moléculaire. Il est établi qu'en réalité, elle est composée de plusieurs couches (Fig. I.3) [9].

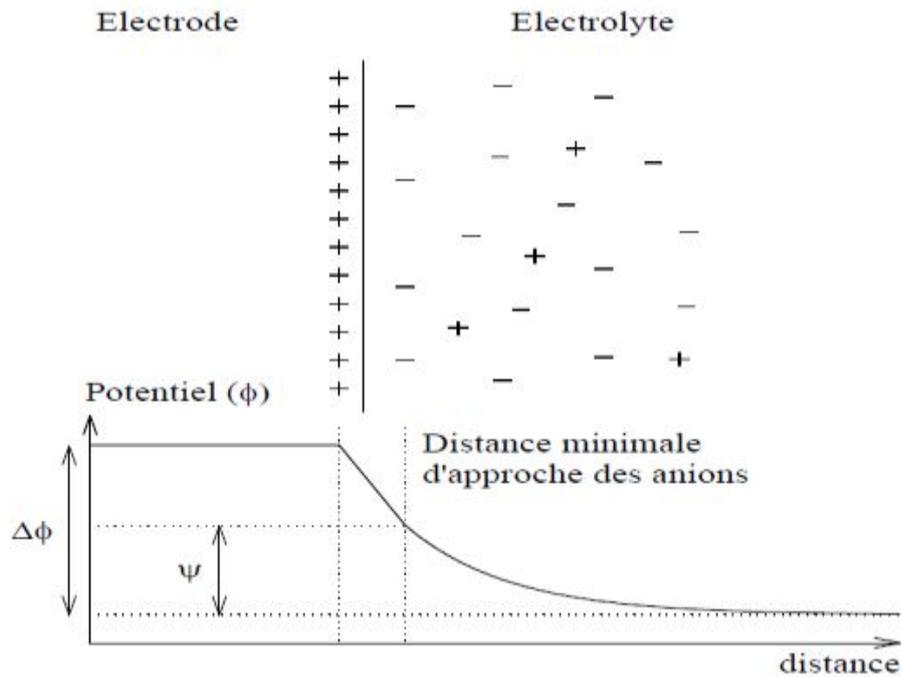


Figure. I.2: La distribution des charges et la variation du potentiel à l'intérieur de la double couche électrique.

I.3.2.2.A. Modèle de Helmholtz

Helmholtz suppose que les charges positives et négatives constituant la double couche sont situées dans deux plans séparés par une distance d'environ 2 à 3 Å, qui correspond à la distance minimale séparant les ions hydratés de la surface de l'électrode.

I.3.2.2.B. Modèle de Gouy-Chapman

Même si la charge de l'électrode est confinée à sa surface, il n'en est pas nécessairement de même pour la solution. En particulier, pour de faibles concentrations d'électrolyte, la phase aqueuse possède une densité de charge relativement faible. L'épaisseur de la solution dans laquelle s'accumule l'excès de charge nécessaire peut être assez importante (100 à 1000 Å). Ce modèle comporte donc une couche diffuse de charges en solution.

I.3.2.2.C. Modèle de Stern

Le modèle de Stern est une combinaison des modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman. La différence de potentiel (figure. I.3) entre le métal et la solution comprend deux termes :

- le premier dû à une couche compacte, couche de Helmholtz, d'épaisseur LH égale au rayon des ions hydratés et dans laquelle la variation de potentiel est linéaire.
- le second dû à la couche diffuse dans laquelle la variation de potentiel est exponentielle.

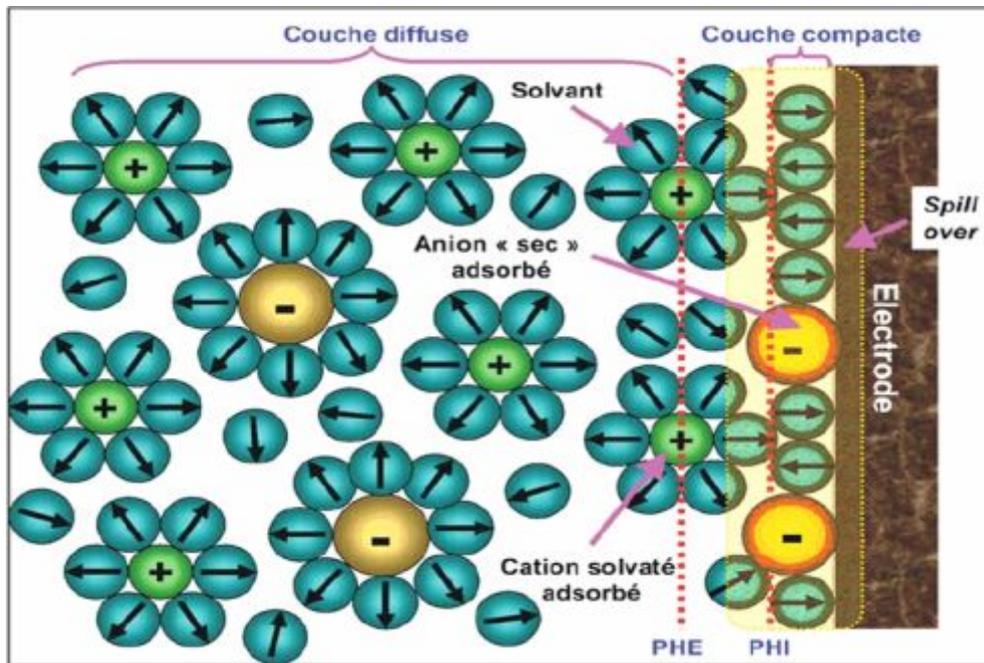


Figure.I.3: Structure de la double couche en absence de polarisation électrochimique [9].

I.4. Cinétique électrochimique

I.4.1. Polarisation de transfert de charges (ou d'activation)

Pour les réactions électrochimiques, qui mettent en jeu et sont limitées par un transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte, l'équation de Butler-Volmer, exprime une relation entre le potentiel interfacial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction

électrochimique interfaciale de la forme : $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$, l'équation de Butler-Volmer permettant de relier le courant interfacial débité par le couple redox en fonction du potentiel électrochimique, s'écrit de la manière suivante:

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

I : Courant global de la réaction,

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

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

α : Facteur de symétrie,

n : nombre d'électrons échangés,

F : Constante de Faraday,

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

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

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

E : Potentiel,

R : Constante des gaz parfaits,

T : Température.

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

$$I_0 = nFK_{\text{Red}}C_{\text{Red}}\exp\left\{\frac{\alpha nF}{RT} E_{\text{rev}}\right\} = nFK_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}\exp\left\{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{\text{rev}}\right\} \quad (\text{I.2})$$

$$I = I_0 \left[\exp\left\{\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right\} - \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right\} \right] \quad (\text{I.3})$$

I.4.1.1. Droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (I.3) devient rapidement négligeable. Ceci est illustré à la

figure I.4 où l'on a représenté l'évolution des densités de courant I , I_a et I_c en fonction du potentiel E .

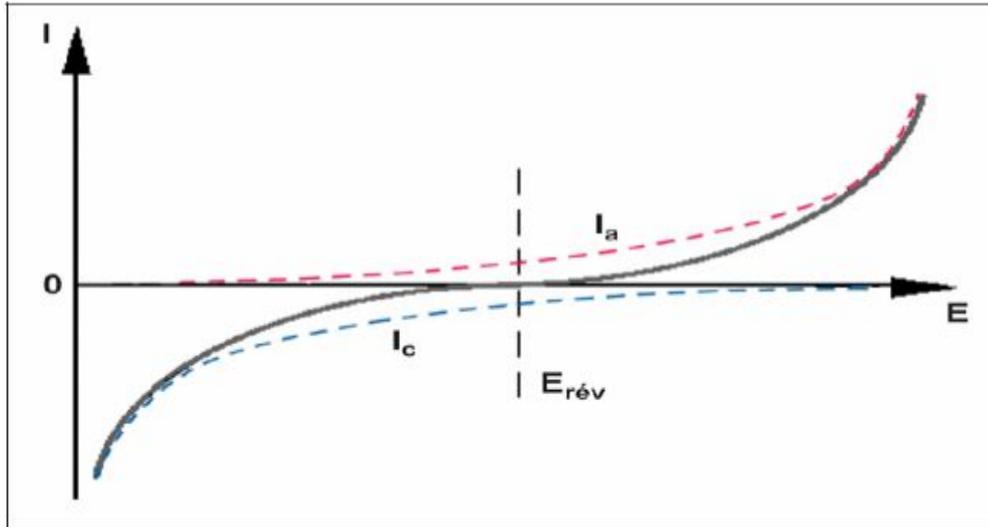


Figure.I.4: Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

Pour une surtension η_a anodique, on aura :

$$I = I_0 \exp \left\{ \frac{\alpha n F}{RT} \eta_a \right\} \quad (I.4)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$I = I_0 \exp \left\{ - \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta_c \right\} \quad (I.5)$$

Dans les relations (I.4) et (I.5) on peut définir les **coefficients de Tafel** anodique et cathodique par respectivement:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) n F} \quad (I.6)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \left\{ \frac{I_a}{I_0} \right\} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \left\{ \frac{I_c}{I_0} \right\} \quad (I.7)$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log i_a = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log i_0 \quad (\text{I.8})$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log i_c = -\frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \log i_0 \quad (\text{I.9})$$

Les relations (I.8) et (I.9) sont les **droites de Tafel** anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (I.3). La représentation $\log i_0$ en fonction du E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c . L'intersection des droites de Tafel (I.8) et (I.9) qui correspond à $|i_a| = |i_c| = |i_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles (au potentiel réversible) permet, en effet, sur une représentation du type de celle de la figure I.5, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre.

I.4.1.2. Potentiel de corrosion

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) et l'autre la réduction de l'oxydant présent dans la solution comme illustré à la figure I.6.

Au lieu des expressions "courant d'échange à l'équilibre i_0 " et "du potentiel réversible d'électrode E_{rev} ", on utilisera dans ce cas "**densité de courant de corrosion i_{corr}** " et "**potentiel de corrosion E_{corr}** " qui sera tel, qu'en l'absence de courant extérieur, on aura égalité des valeurs absolues des densités de courants anodique de dissolution et cathodique de réduction. La courbe obtenue porte le nom de **courbe de polarisation**. Cette courbe (en traits pleins sur la figure I.6) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. L'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel E_{corr} , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant.

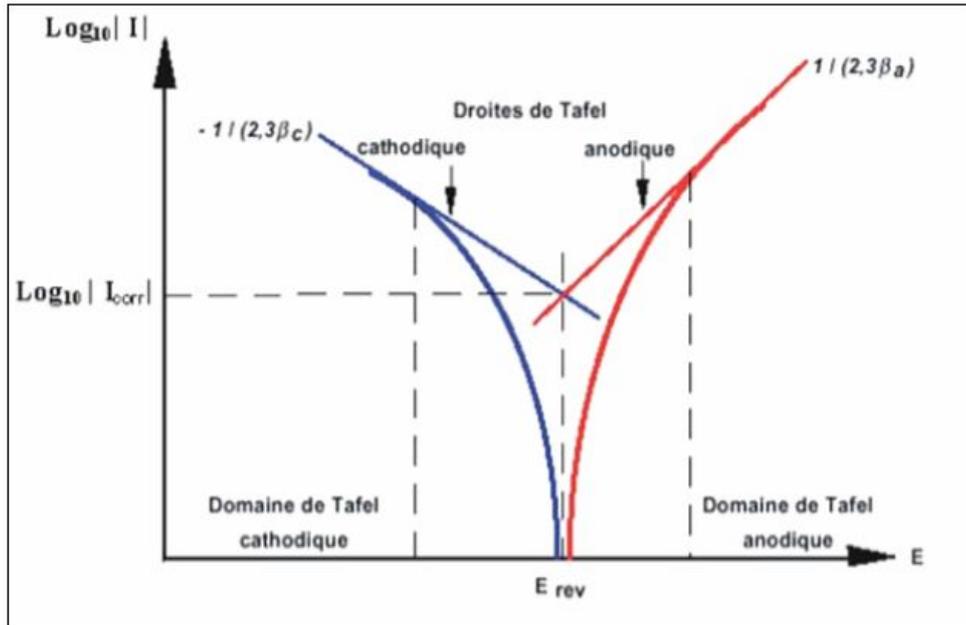


Figure.I.5: Courbe $\log |I| = f(E)$ et droites de Tafel.

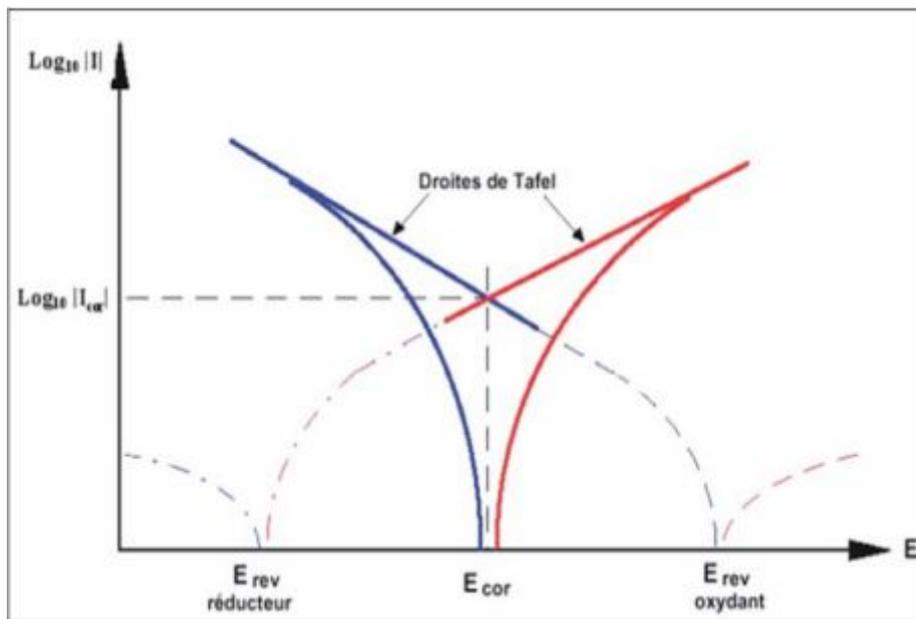


Figure.I.6: Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log).

$$I = I_{\text{Corr}} \left[\exp \left\{ \frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{\text{Corr}}) \right\} - \exp \left\{ -\frac{(1-\alpha) n F}{RT} (E - E_{\text{Corr}}) \right\} \right] \quad (\text{I.10})$$

La résistance de polarisation, R_p s'exprime par :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_{E_{Corr}} \quad (I.11)$$

$$I_{Corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{Corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (I.12)$$

$\frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_{E_{Corr}}$ représente la pente de la courbe $I=f(E)$ au potentiel de corrosion.

La représentation de la figure I.6 et la relation (I.12) sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion.

I.4.1.3. Résistance de polarisation

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation de Butler Volmer par leurs développements limités au premier ordre. On obtient alors [15-18]:

$$I = I_0 \left[\left\{ 1 + \frac{anF}{RT} \eta \right\} - \left\{ 1 - \frac{(1-a)nF}{RT} \eta \right\} \right] \quad (I.13)$$

$$I = I_0 nF \eta \quad (I.14)$$

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

$$R_p = \frac{RT}{I_0 nF} \quad (I.15)$$

I.4.2. Polarisation de diffusion

Les relations que nous avons déterminées jusqu'ici, et décrites par la courbe de polarisation de la figure I.6, supposent implicitement que le phénomène limitant les vitesses de réaction est le processus de transfert de charges. Toutefois, il n'en est pas toujours ainsi et certaines réactions peuvent, par exemple, être limitées par un phénomène de diffusion régissant le transport de matière au voisinage de l'électrode.

Le flux de diffusion de l'espèce i s'exprime alors par la loi de Fick [19] :

$$\varphi_i = -D_i \text{grad} C_i \quad (\text{I.16})$$

$$\text{Soit avec : } I = \pm n F D_i (C_0 - C_e) / \delta \quad (\text{I.17})$$

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

$$I_{\text{lim}} = \pm n F D_i \frac{C_0}{\delta} \quad (\text{I.18})$$

C'est le cas, par exemple lorsque le phénomène limitant est le transport de l'oxygène dissous à la surface de l'électrode. Lorsqu'au contraire la concentration en espèces à la surface atteint la saturation, on obtient alors comme valeur limite la densité de courant d'échange :

$$I_{\text{lim}} = \pm n F D_i \frac{C_0 - C_{\text{sat}}}{\delta} \quad (\text{I.19})$$

Cette situation correspond à une réaction limitée par le transport des produits de corrosion. Dans les deux cas, cette limitation se traduit sur la courbe de polarisation par une valeur de courant indépendante du potentiel. Cette partie de la courbe est appelée **palier de diffusion** [9, 19].

I.5. DIFFERENTS TYPES DE CORROSION

I.5.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux (c'est le cas de l'oxygène qui a été le plus étudié), apparaît un

phénomène de la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [20].

I.5.2. Corrosion électrochimique

C'est la corrosion où les zones qui constituent les anodes sont attaquées, lorsqu'il existe un courant électrique circule entre anodes et cathodes [20]. Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique. Les métaux ne sont en générale pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique.

I.5.3. Corrosion Bactérienne (biocorrosion)

Elle peut être définie comme le secteur de la corrosion dans lequel les processus sont accélérés par des micro-organismes sans modification du phénomène électrochimique de base. La plupart des cas de biocorrosion se produisent sous les biofilms et peuvent prendre diverses formes en termes de matériaux et de micro-organismes impliqués [19].

I.6. MORPHOLOGIE DE CORROSION

I.6.1. Corrosion uniforme

Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée, appelée aussi corrosion généralisée. Elle survient dans le cas d'un environnement homogène (la température, de pression ou de concentration sont les mêmes valeurs sur le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement) [21].

I.6.2. Corrosion localisée

Ce terme implique que des parties spécifiques d'une surface exposée se corrodent dans un électrolyte approprié. Cette forme de corrosion est plus difficile à contrôler que la corrosion généralisée [22].

I.6.2.1. Corrosion par piqure

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion [21].

I.6.2.3. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il y a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques [21].

I.6.3. Corrosion par crevasse

Appelée aussi corrosion cavernueuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène [21]. La corrosion cavernueuse la plus typique se produit sur les matériaux qui sont passifs préalablement, ou des matériaux qui peuvent facilement être passivés (acier inoxydable, aluminium, alliages d'acier non allié ou faiblement allié dans des milieux plus ou moins alcalins, etc.), lorsque ces matériaux sont exposés à des espèces agressives (par exemple chlorures) qui peuvent conduire à une rupture locale de la couche d'oxyde de surface [18].

I.6.4. Corrosion galvanique

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique [18].

I.6.5. Corrosion et dissolution sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [21].

I.6.6. Corrosion par frottement

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

I.6.7. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion

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

I.6.8. Corrosion engendrée par les chlorures présents dans l'eau

La présence dans l'eau de sels dissous constitués de chlorures comme NaCl, MgCl, CaCl₂ peut conduire pour les métaux aux phénomènes de corrosion localisée sous forme de piqures, crevasses, fissuration sous contrainte par attaque de leur film passif. Ce phénomène de corrosion peut également se rencontrer à l'extérieur des équipements et pipelines en aciers inoxydables calorifugés : la pénétration d'eau chargée en chlorure à l'interface acier inoxydable-calorifuge peut conduire à des percements [19].

I.6.9. Paramètres influant sur la corrosion par les eaux contenant des chlorures

Les principaux paramètres qui affectent ces corrosions localisées des aciers inoxydables sont [19]:

- La concentration en ion chlorure, l'acidité et la température de l'eau ;
- Les conditions hydrodynamiques de faible vitesse de circulation sont aggravantes car elles favorisent la fixation des ions chlorures sur la couche passive. à l'opposé, de fortes vitesses sont bénéfiques ;
- La présence de l'oxygène dissous dans l'eau favorise ces corrosions localisées ;

La composition métallurgique est un paramètre permettant d'améliorer la résistance des aciers inoxydables car la teneur élevée en chrome, molybdène et azote, en renforçant la couche de passivation et améliore la résistance à la corrosion par piqure et crevasses.

I.7. EMPLOI DE REVETMENTS, INHIBITEURS DE CORROSION, OU**PROTECTION ELECTROCHIMIQUE**

Lorsque le contrôle et la maîtrise des paramètres opératoires ou bien la conception des équipements ne suffisent pas à prévenir efficacement la corrosion, d'autres modes de protection sont envisagés, comme l'emploi de revêtements, l'utilisation d'inhibiteurs ou l'application d'une protection électrochimique. Ces modes de protection peuvent être utilisés seuls ou en combinaison. Le choix d'une solution de protection anticorrosion peut être une méthode de protection avant la mise en service (par l'application d'un revêtement ou application d'une protection cathodique) ou en service (par application d'une protection cathodique ou par injection d'inhibiteurs), en fonction des conditions et des coûts d'exploitation. Les revêtements peuvent également contribuer à d'autres fonctions comme, la résistance à l'érosion ou à l'abrasion, ou même à l'isolation thermique.

I.7.1. Protection par revêtements

Un revêtement joue un rôle de barrière physique qui isole le métal du milieu corrosif et prévient, en théorie, le passage des agents promoteurs de la corrosion (eau, ions, agents chimiques...). Le choix des matériaux constitutifs des revêtements et la qualité de l'application jouent un rôle essentiel dans la réussite de ce type de protection.

Au-delà des formulations de revêtements et peintures traditionnelles, mettant en jeu les mécanismes de protection anticorrosion précités, des travaux récents ont fait émerger la classe des revêtements intelligents [23].

I.7.1.1. Revêtements organiques

Les revêtements organiques sont des matériaux composites constitués d'une matrice organique (polymère) chargée en pigments et de charges. Appliqués sur un substrat métallique, ils adhèrent en principe au substrat du fait de phénomènes chimiques et mécaniques. Plusieurs revêtements peuvent être appliqués les uns au-dessus des autres pour remplir les différentes fonctions souhaitées. Par exemple, un système de revêtement tricouche pour la protection externe des canalisations enterrées émergées est constitué d'un primaire très adhérent mis au contact de l'acier, d'un produit résistant mécaniquement en couche extérieure et d'un produit adhésif intermédiaire pour solidariser la couche externe et primaire d'adhérence.

I.7.1.2. Chemisage composite

Constitué d'une résine, de charge et de matériaux de renforts, un chemisage composite est un revêtement appliqué en forte épaisseur (1 mm au minimum) pour la protection interne de citerne contre la corrosion ou la contamination. Ce mode de protection s'apparente aux revêtements organiques puisqu'il s'agit d'empêcher le contact entre un milieu corrosif et une structure métallique [19].

I.7.1.3. revêtement inorganique

Les revêtements métalliques, constitués par une couche d'un métal résistant à la corrosion dans le milieu considéré, apportent souvent une fonction mécanique supplémentaire, de type antiabrasion ou antifrottement. Ils sont dit cathodique ou anodique de fait de leur mécanisme de protection qui dépend de la position du métal de protection dans l'échelle des potentiels de dissolution. Les revêtements métalliques peuvent être élaborés à l'aide de procédés appartenant aux grandes familles suivantes : la projection thermique, les procédés physiques ou chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse, la déposition chimique, l'immersion dans du métal liquide et l'électrodéposition [19].

I.7.1.4. Les revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm [23].

I.7.1.5. Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [16].

I.7.1.6. Techniques de revêtement métallique

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Les méthodes les plus couramment employées sont :

I.7.1.6.A. Les dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution [2].

C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à $1 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches [19].

I.7.1.6.B. Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. Dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$. Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur. L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères [19].

I.7.1.6.C. Les dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique PVD (Physical Vapour Deposit), soit par voie chimique CVD (Chemical Vapour Deposit). Parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente ($3 \text{ à } 30 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement [19].

I.7.1.6.D. Les dépôts par immersion

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique

permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tel que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'interdiffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence [19].

I.7.2. Traitements de surface

Les traitements de surface permettent d'obtenir une couche de conversion par réaction du métal avec un tel milieu choisi. Cette modification chimique de la surface permet un accroissement de la résistance à la corrosion.

I.7.2.1. Anodisation

L'anodisation vise à renforcer le film d'oxyde naturel du métal par une oxydation anodique. L'anodisation permet également de renforcer les films passifs des métaux bénéficiant de cette protection naturelle (aciers inoxydables, titane, tantale, zirconium). Pour les aciers inoxydables, il s'agit de traitement également appelé de passivation qui consiste à les plonger dans une solution d'acide nitrique.

I.7.2.2. Phosphatation

La phosphatation s'applique aux aciers au carbone et faiblement alliés qui sont immergés dans une solution d'acide phosphorique provoquant la corrosion du fer et la précipitation à la surface de phosphate de fer. Ce type de protection est utilisé, par exemple, pour protéger des équipements en acier au carbone lors des opérations de transport. Les phosphates de fer formés se décomposent au-delà de 120 °C, cette protection n'est efficace que jusqu'à cette température.

I.7.3. Protection par inhibiteurs de corrosion

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine.

Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [24]. La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu. La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être: une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage). Le degré ou l'efficacité d'inhibition caractérisent le ralentissement de la corrosion dû à la présence de l'inhibiteur. Il dépend de la concentration de l'inhibiteur et généralement exprimé par :

$$E_{\%} = 100 \times \frac{v-v_i}{v} \quad (I.20)$$

Où :

$E_{\%}$: l'efficacité de l'inhibiteur en pourcentage ;

v : la vitesse de corrosion en l'absence d'inhibiteur ;

v_i : la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur ;

I.7.3.1. Classification des inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, selon la nature électrochimique du processus, ces substances se distinguent:

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

I.7.3.1.A. Les inhibiteurs anodiques ou passivants

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y

a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée [24].

I.7.3.1.B. Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins [24].

I.7.3.1.C. Les inhibiteurs mixtes

L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres. Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme orthophosphate ou silicate. Des exemples de tels inhibiteurs sont: le mélange nitrate + benzoate, qui est l'inhibiteur le plus répandu et efficace pour les radiateurs de l'automobile et un autre exemple est un orthophosphate + chromate, qui est très efficace même en eau salée. Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates + chromate [24].

De nombreuses formulations composent les inhibiteurs organiques: molécules aromatiques, macromolécules à chaînes linéaires ou branchées, etc. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe, constituée principalement d'atomes de carbone et

d'hydrogène et une partie polaire hydrophile constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels tels que les amines (-NH₂), les mercaptans (-SH), les hydroxyles (-OH), le carboxyle (-COOH), les phosphates (-PO₃) ou leurs dérivés (voire tableau I.1). L'inhibiteur est lié à la surface par son groupement fonctionnel hydrophile alors que sa partie polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active, comme indiqué sur la figure I.7.

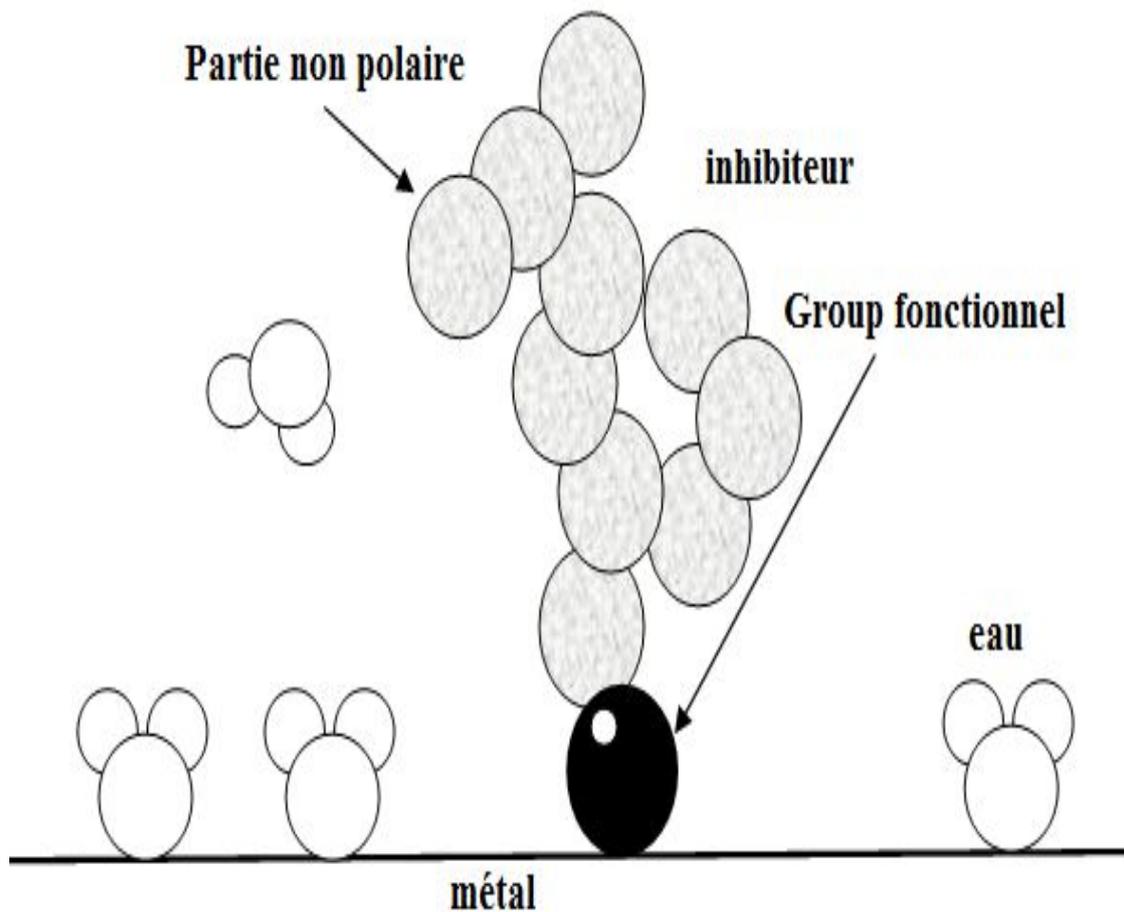


Figure.I.7: Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux [19].

Tableau.I.1 Compositions chimiques des groupements fonctionnels d'inhibiteurs organiques [19].

Structure	Nom
– OH	Hydroxy
– C C–	-yne
–C–O–C–	Epoxy
–COOH	Carboxy
–C–N–C–	Amine
–NH ₂	Amino
–NH	Imino
–NO ₂	Nitro
–N=N–N–	Triazole
–CONH ₂	Amide
–SH	Thiol
–S–	Sulfure
–S=O	Sulfoxyde
–C=S	Thio
–P=O	Phosphonium
–P–	Phospho
–As–	Arsano
–Se–	Seleno

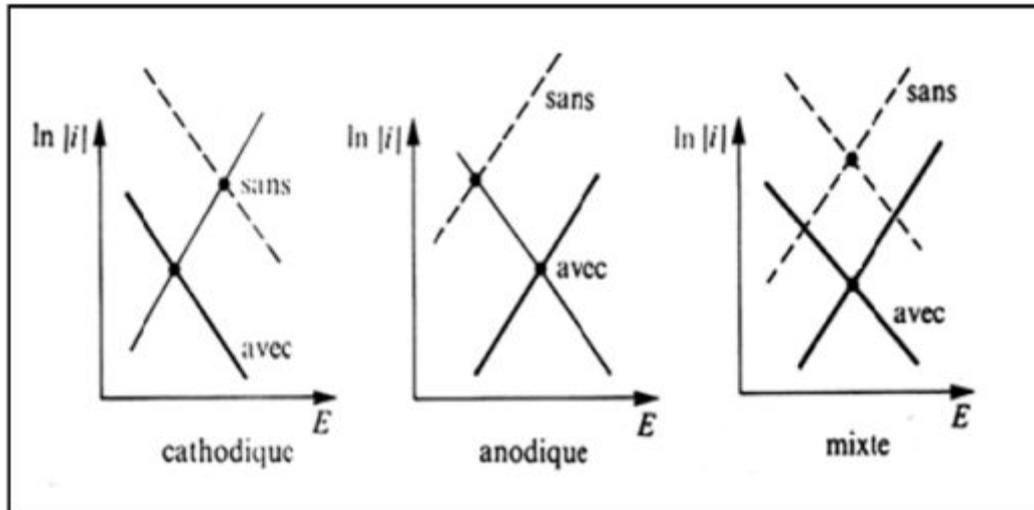


Figure.I.8: Influence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte sur des courbes de polarisation simplifiées et sur le potentiel de corrosion [19].

I.7.3.2. Domaines d'emploi des inhibiteurs

Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène. Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection.

En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0,1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. On peut également, suivant les matériaux, utiliser un inhibiteur passivant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivants.

Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation

d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux. De même, dans le cas des mélanges antigel (eau + glycol), le glycol est oxydé par les nitrites et les chromates et conduit à la formation d'acides organiques corrosifs. On utilisera dans ce cas un mélange de borax (pH alcalin) et de mercaptobenzothiazol pour les composants en alliage cuivreux [24].

I.7.4. Protection électrochimique

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devienne très faible, voire nulle. On distingue la protection cathodique qui consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal, et dont le principe est connu depuis longtemps puisque les premières observations de ce phénomène sont dues à Sir H. Davy qui remarqua en 1824 que lorsque deux métaux différents (Cu et Zn) plongés dans un milieu corrosif sont reliés électriquement, la vitesse de corrosion de l'un augmente alors que celle de l'autre diminue. Peu après, H. Becquerel préconisa l'utilisation de lames de zinc pour la protection des conduites en fonte. La protection anodique, d'origine plus récente, repose sur l'aptitude à la passivation du matériau dans le milieu considéré [24].

I.7.4.1. Protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable [8]. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier.

Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

I.7.4.1.A. Potentiel de protection

Si le potentiel d'un métal est égal ou inférieur au potentiel de protection E_{prot} , la vitesse de corrosion ne peut dépasser une certaine valeur que l'on suppose négligeable. On peut donc protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que :

$$E \leq E_{\text{prot}}$$

Donc on définit le potentiel de protection par :

$$E_{prot} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln 10^{-6} \tag{I.21}$$

La figure I.9. Indique dans quel domaine de potentiel d'un métal actif bénéficie d'une protection cathodique.

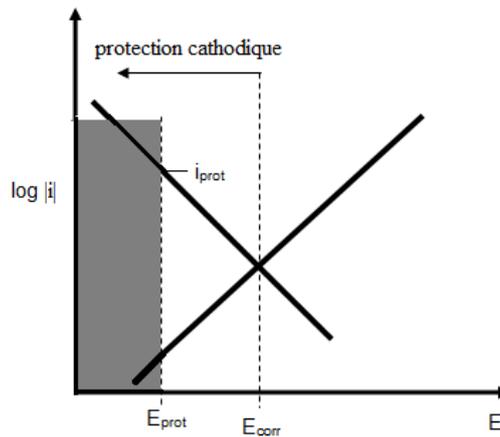


Figure.I.9: Principe de la protection cathodique [8].

I.7.4.1.B. Courant de protection

Le courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection correspond au courant de protection I_{prot} . Sa valeur dépend de la surface à protéger S et de la densité de courant de protection j_{prot} :

$$I_{prot} = j_{prot} \cdot S \tag{I.22}$$

La densité de courant partiel anodique étant négligeable au potentiel de protection, i_{prot} équivaut donc à la densité de courant partiel cathodique i_c au potentiel $E = E_{prot}$.

$$i_{prot} = i_c = -i_{corr} \exp\left(-\frac{E_{prot} - E_{corr}}{\beta_c}\right) \tag{I.23}$$

I.7.4.1.C. Protection anodique

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_p$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif (fig. I.10). la densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif i_{pp} qui est normalement très faible [8]. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant, même en absence de revêtement organique.

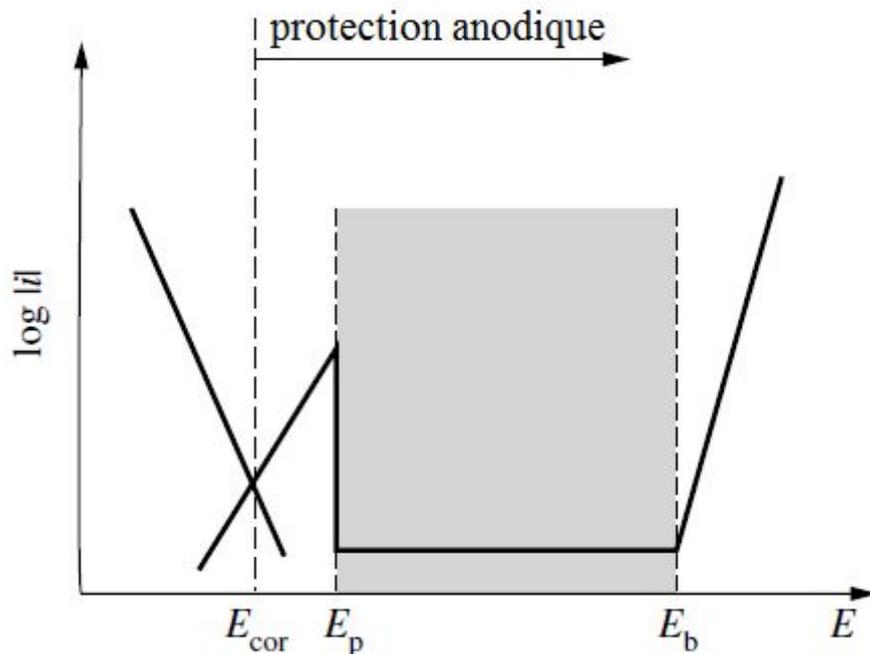


Figure.I.10: Principe de la protection anodique d'un métal passivable [8].

I.8. CONTROLE & SUIVI DE LA CORROSION

Dans l'industrie, l'utilisation d'outils de contrôle de la corrosion et application de stratégies d'inspection s'avèrent nécessaire pour assurer l'intégrité et la fiabilité des équipements. Pour éviter des défaillances catastrophiques, optimiser les activités

d'inspection et limiter les coûts de réparation, des efforts importants ont toujours été consentis pour développer des outils de suivi de la corrosion [19].

Comme elle est en interaction totale avec les conditions de process, l'évaluation de la corrosion est à considérer comme une donnée d'entrée de la gestion globale des équipements industriels et des installations. Ainsi, la surveillance en ligne de la corrosion, c'est-à-dire l'enregistrement permanent et en temps réel, évite, en premier lieu, l'arrêt inopiné des installations et, en seconde lieu, peut permettre de fusionner ou corréler les données recueillies avec les variables de process permettent de prendre des décisions dans des délais plus courts cette évolution des exigences concernant les mesures de la corrosion peut être satisfaite dans une large mesure grâce aux progrès intervenus dans l'automatisation et les technologies informatiques, mais aussi grâce aux améliorations des outils de surveillance de la corrosion eux-mêmes.

La première partie sera consacrée aux techniques électrochimique qui mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires qui permettent d'accéder aux courbes potentiel-temps, potentiodynamique, de polarisation cyclique, etc. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la cinétique du système étudié. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires ou non-stationnaires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) fait partie [9, 19].

Dans une seconde partie, la méthode de la masse perdue sera étudiée. Cette méthode basée sur la technique de calcul analytique de la vitesse de corrosion, et permet de suivre la perte de masse pour la corrosion uniforme.

I.8.1. Techniques électrochimiques

I.8.1.1. Techniques stationnaires

I.8.1.1.A. Mesure du potentiel de corrosion

Dans un environnement donné, la mesure la plus simple consiste à enregistrer le potentiel de corrosion, c'est-à-dire la différence de potentiel entre le matériau et une électrode de référence. Cette mesure du potentiel de corrosion permet de quantifier le

risque d'attaque corrosive car il permet de situer la structure concernée par rapport à des domaines d'activité ou d'immunité électrochimique. Il existe des systèmes d'électrodes intégrés permettant de suivre le potentiel d'une structure vis-à-vis d'une électrode de référence, en même temps que le pH du milieu. La limitation de ces systèmes provient de leur résistance aux conditions d'environnement auxquelles ils se trouvent exposés.

I.8.1.1.B. Tracé des courbes de polarisation

Contrairement à la simple mesure du potentiel, les études de polarisation permettent de caractériser un couple matériau-milieu en balayant le domaine courant-potential (I-E). Il en existe différentes versions suivant la manière dont on impose ou dont on fait varier ces deux paramètres :

- potentiostatique : potentiel maintenu constant, évolution du courant de corrosion ;
- galvanostatique : courant imposé, enregistrement du potentiel ;
- potentiodynamique ou galvanodynamique : tracé de la courbe $I=f(E)$.

En faisant varier l'un ou l'autre paramètre et en enregistrant l'autre, ce balayage en courant ou en potentiel peut être effectué à vitesse constante ou par paliers. Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure.I.11), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur [25].

I.8.1.1.C. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Geary)

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire, la mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ($\Delta E \sim 10$ mV) au voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant (ΔI) correspondant traversant le circuit extérieur. La pente de la droite $\Delta I = f(\Delta E)$ obtenue permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de *Stern et Geary* [26], qui découle elle-même de l'équation de *Butler-Volmer*, selon la relation :

$$R_p = \left\{ \frac{\Delta E}{\Delta I} \right\}_{E_{Corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{I_{Corr}} \quad (I.24)$$

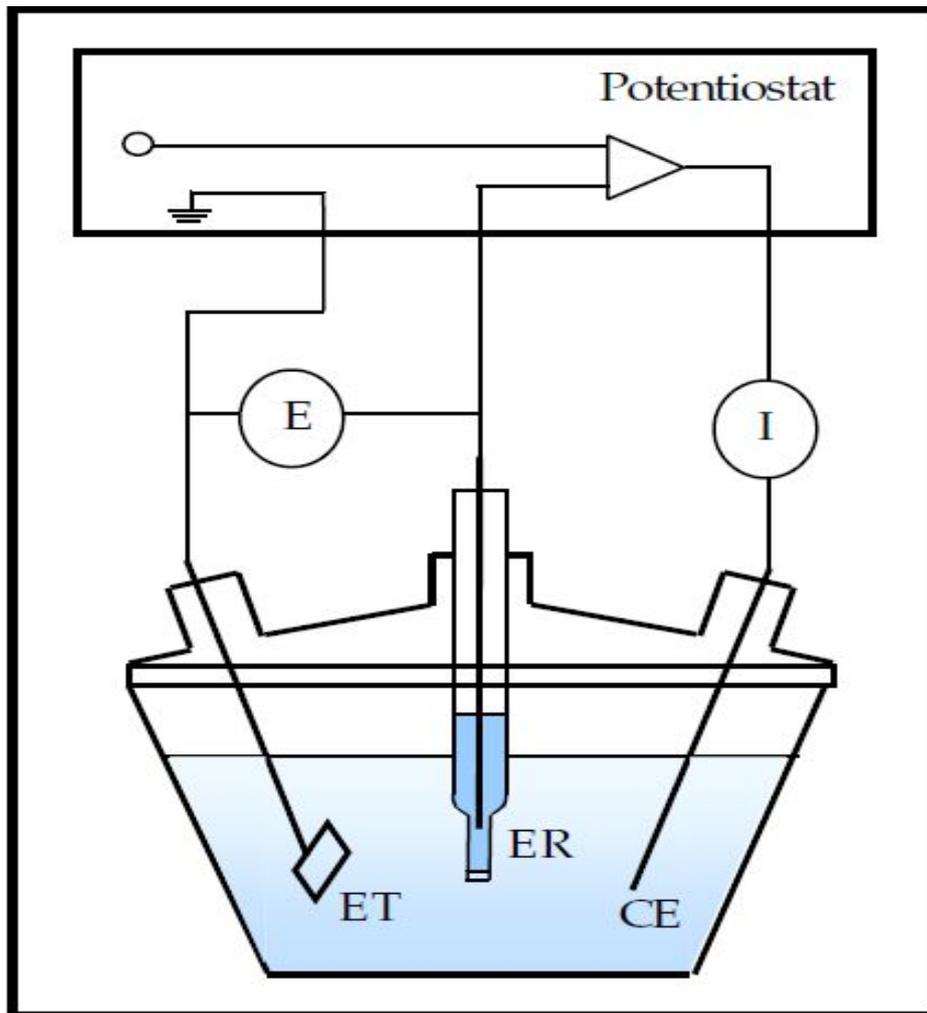


Figure.I.11: Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode

Toutes les techniques stationnaires précédemment citées restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée.

I.8.2. Technique transitoire (ou non-stationnaire) : impédances électrochimiques

I.8.2.1. Définition et principe

La technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est également appelée (mesure d'impédance en courant alternatif). Elle est principalement utilisée en laboratoire en raison des conditions d'acquisition parfois très longues, et surtout parce que l'interprétation des enregistrements nécessite une certaine expertise qui n'est pas toujours transposable sur des sites industriels [19]. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est, entre autre, une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion [27]. Cette technique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté $Z(2\pi f)$, qui dépend de la pulsation $2\pi f$ (figure.I.12).

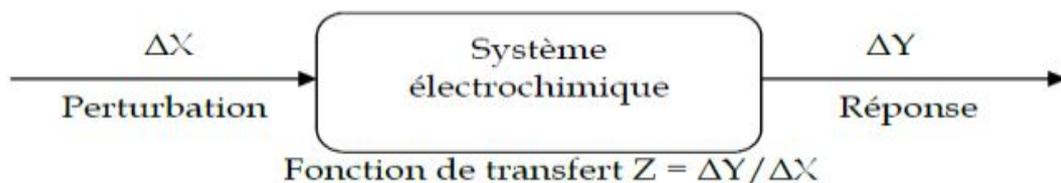


Figure.I.12: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal (figure.I.13).

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel E en fonction de la fréquence f [8]:

$$\Delta E = |\Delta E| \sin \omega t; \omega \text{ étans la pulsation } (\omega = 2\pi f) \tag{I.25}$$

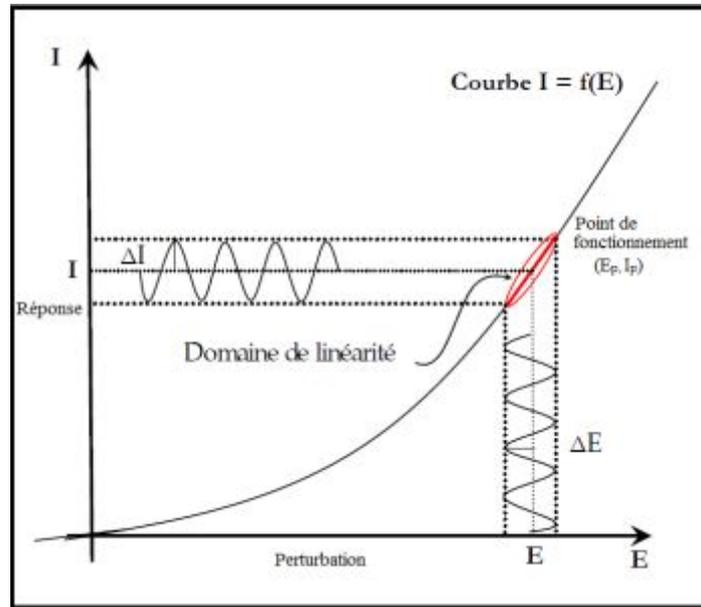


Figure.I.13: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [9].

Ici, ΔE désigne l'amplitude de la perturbation et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude (~10 mV) permet de rester sur un domaine pseudo-linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI, superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel [9].

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \tag{I.26}$$

L'impédance Z(ω) du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp\{j(\omega t - \varphi)\}} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| \cos \varphi + j|Z| \sin \varphi \tag{I.27}$$

Ainsi que, $Z(\omega)$ est peut être représenté dans le plan complexe par sa partie réelle et sa partie imaginaire dans le diagramme de Nyquist (Fig. I.14), ou par son module Z et sa phase en fonction de la fréquence dans le diagramme de Bode (Fig. I.15).

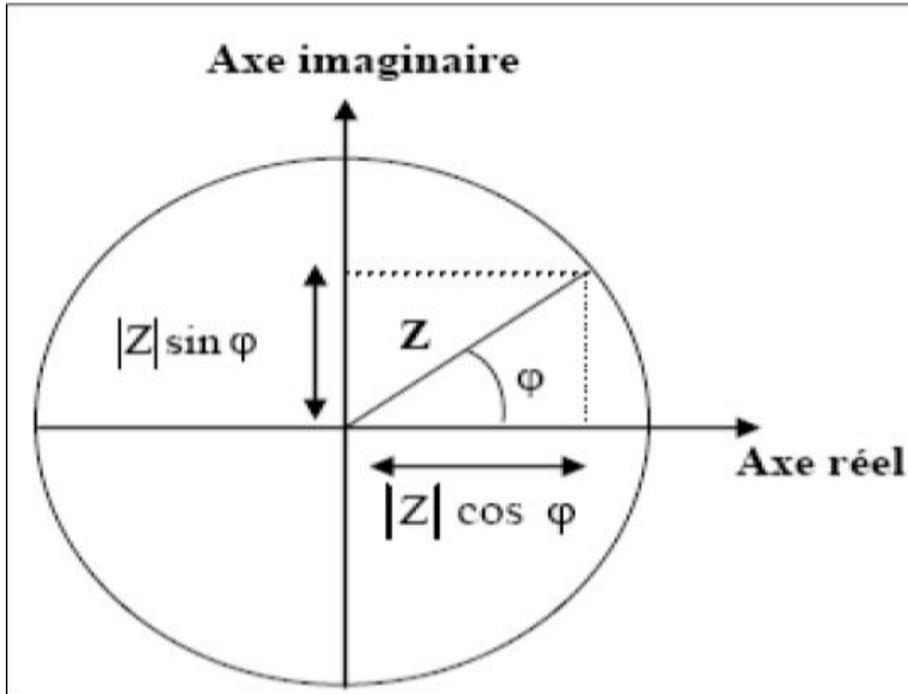


Figure.I.14: Représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist) [8].

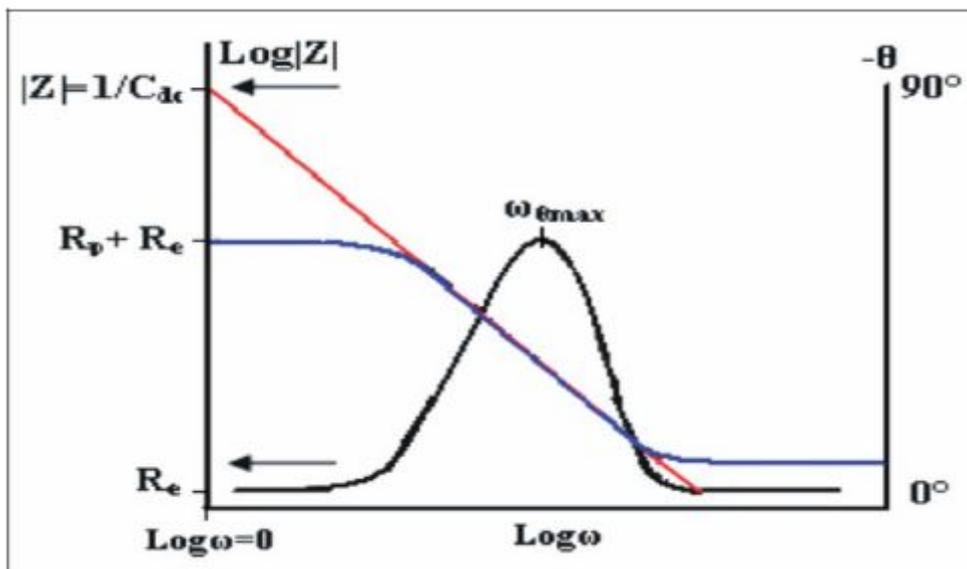


Figure.I.15: Représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Diagramme de Bode) correspondant à une interface électrode/solution [9].

I.1.2.2. Circuit électrique équivalent

L'interprétation théorique des mesures d'impédance électrochimique doit s'appuyer sur des modèles réactionnels. En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C, cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmutz, Gouy-Chapman et Stern [8]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure.I.16, appelé circuit de Randles généralisé.

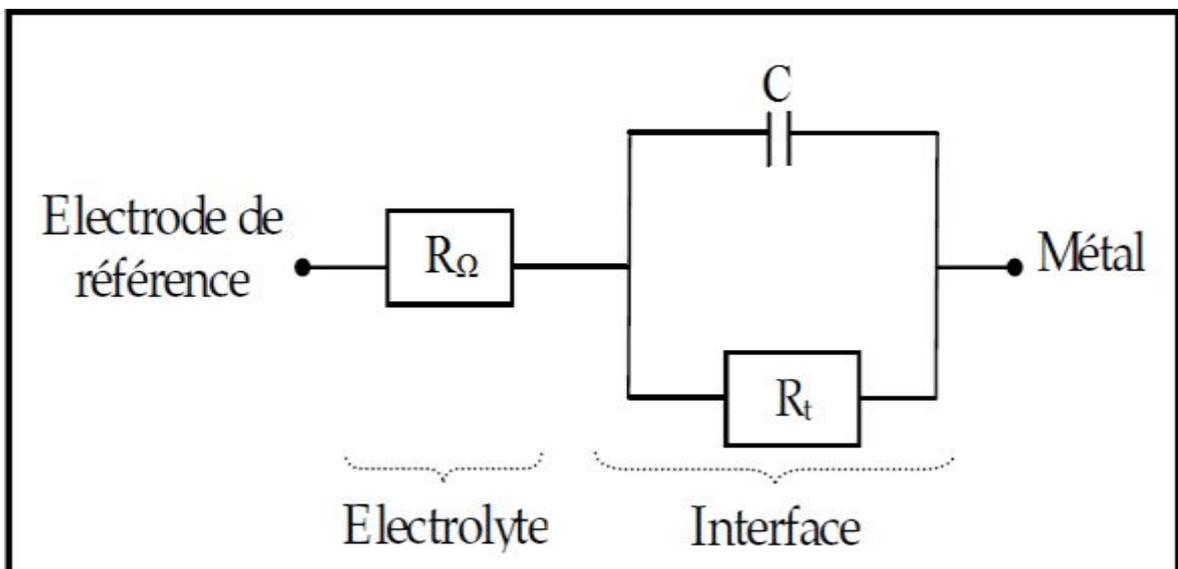


Figure.I.16: Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion) [8].

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution (R_t), ainsi que la résistance de l'électrolyte (R_Ω) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C et R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges

électriques à l'interface, ce courant existe même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la figure.I.17.

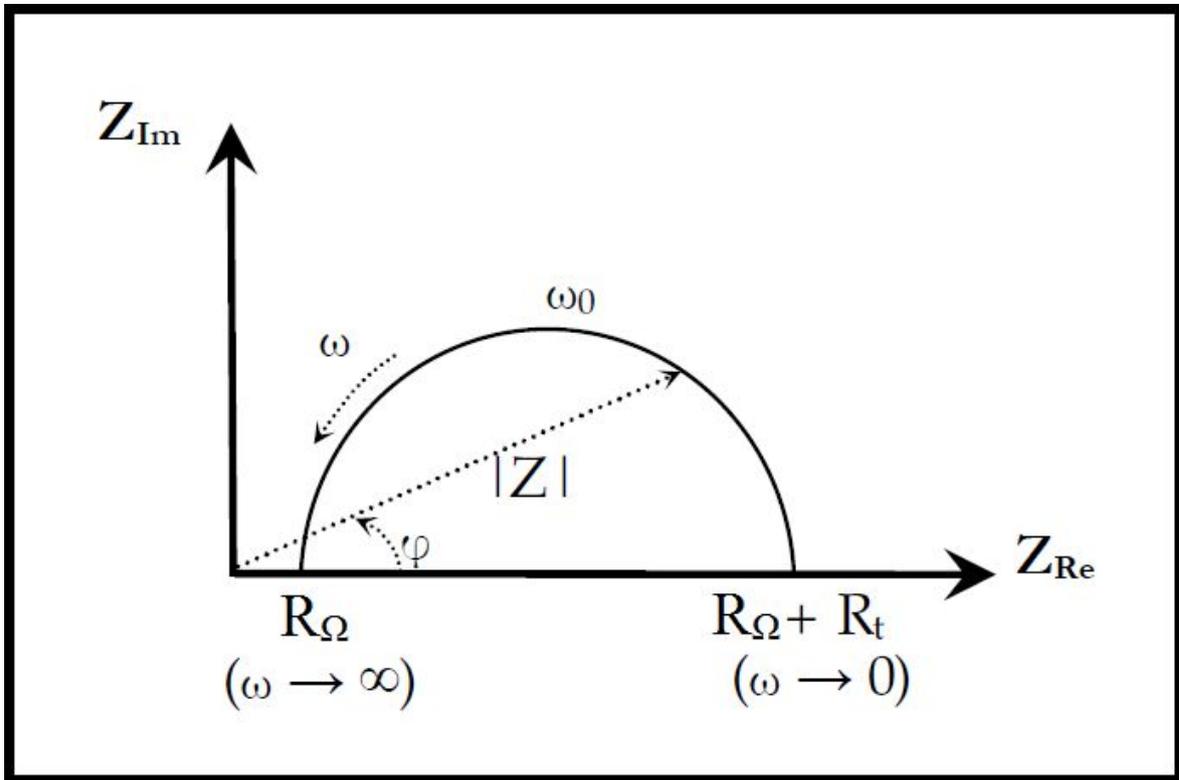


Figure.I.17: Graphe de Nyquist d'un circuit (RC) parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion).

La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

Pour les valeurs $\omega = 0$ et $\omega = \infty$, la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de R_t et de R_Ω . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation [28]:

$$C = \frac{1}{\omega_0 R_t} \tag{I.28}$$

avec:

$\omega_0 = 2\pi f_0$; f_0 étant la fréquence pour laquelle $-Z_{im}$ atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

Sous certaines conditions, le circuit équivalent, composé d'une capacité C et d'une résistance R_t branchées en parallèle, décrit le comportement électrique de l'interface électrode/solution. Lorsqu'un courant passe, la résistance ohmique R_Ω doit être ajoutée en série. Cette résistance représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre l'électrode de référence et de travail. Les équations (I.32) et (I.33) décrivent l'impédance du circuit équivalent, présenté dans la figure.I.18.

$$Z = R_\Omega + \frac{Z_c R_t}{Z_c + R_t} \quad (I.29)$$

Avec:

Z_c : l'impédance de la double couche.

R_t : résistance de transfert de charges.

$$Z_c = -\frac{j}{\omega C} \quad (I.30)$$

$$Z = R_\Omega - \frac{R_t(j/\omega C)}{R_t - j/\omega C} \quad (I.31)$$

On sépare les différentes contributions dans cette équation par le regroupement des termes réels et imaginaires, en multipliant le second terme par le conjugué complexe du dénominateur $R_t + j/\omega C$, on aura donc:

$$Z_{Re} = R_\Omega + \frac{R_t/\omega^2 C^2}{R_t^2 + 1/\omega^2 C^2} \quad (I.32)$$

$$Z_{Im} = -\frac{R_t^2/\omega C}{R_t^2 + 1/\omega^2 C^2} \quad (I.33)$$

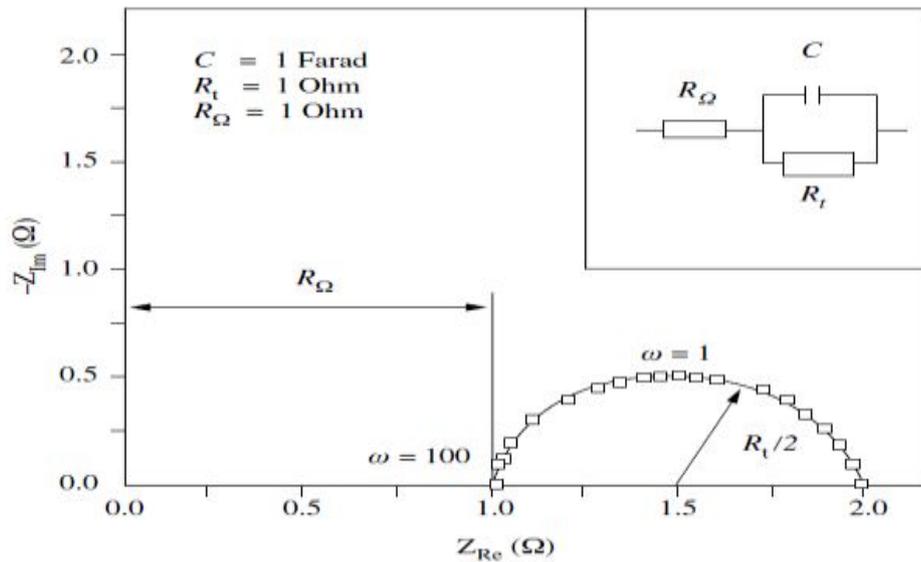


Figure.I.18: Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent simple de l'interface électrode/électrolyte [8].

La représentation par le diagramme de bode est parfois préférable, indiquant le module $|Z|$ et l'angle de déphasage ϕ en fonction du logarithme de la pulsation ω . La figure.I.19 montre le diagramme de bode du circuit présenté dans la figure.I.18 pour les mêmes conditions.

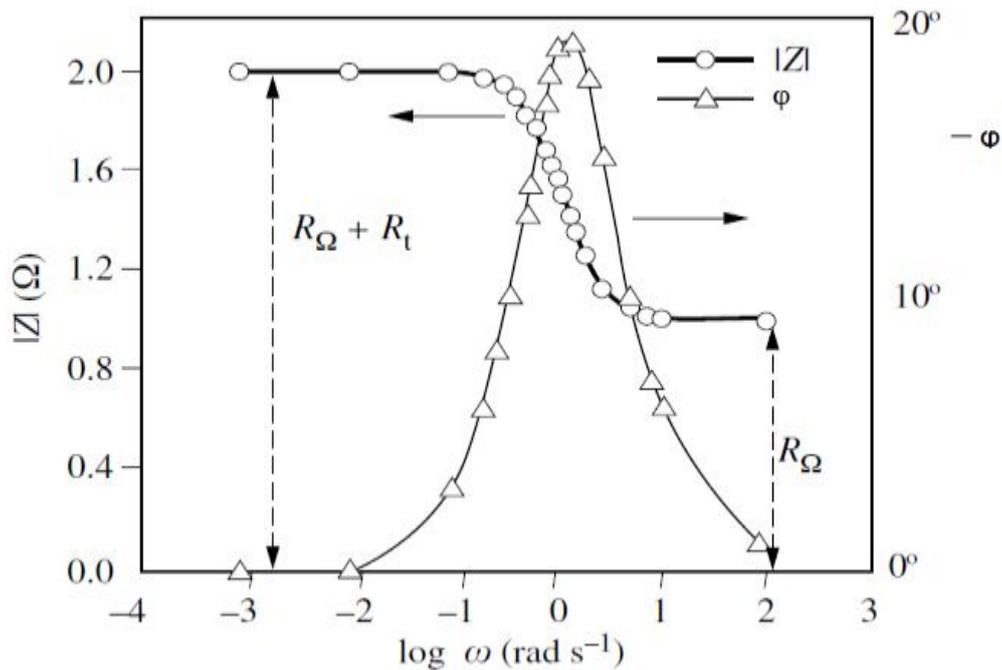


Figure.I.19: Diagramme de Bode calculé pour les données de la figure I.18 [8].

La figure I.100 représente un circuit équivalent qui ne tient compte, ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. La figure I.20 présente un circuit équivalent plus réaliste. Il comporte toujours la résistance ohmique R_{Ω} et la capacité de la double couche C . Par contre, la résistance de transfert est remplacée par l'impédance faradique Z_f composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel.

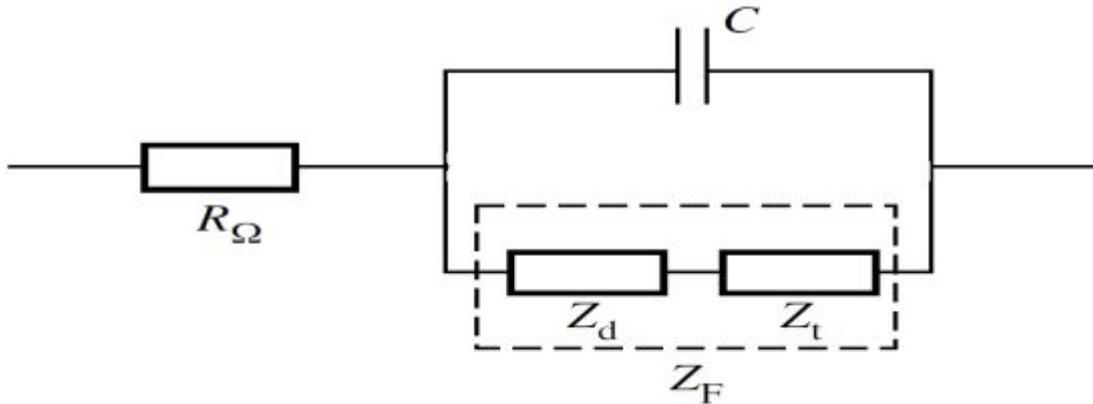


Figure.I.20: Circuit équivalent de Randles.

Lorsque des phénomènes de transport interviennent, on sépare l'impédance faradique en deux termes:

$$Z_f = Z_t + Z_d \quad (\text{I.34})$$

Z_t : l'impédance cinétique, représente l'impédance faradique en l'absence de surtension de concentration.

Z_d : l'impédance de diffusion, désigne la contribution de la surtension de concentration à l'impédance faradique et dépend des phénomènes de transport dans la solution.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète du pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent en particulier être distinguées du mécanisme de transfert de charges intervenant à l'interface substrat/ électrolyte, et quantifiées en fonction de différents paramètres imposés au système [29].

I.8.2. Technique de la masse perdue

Cette technique basée sur les tests d'immersion dans la solution de mer (3.5% NaCl), qui sont utilisés dans le but de récolter des données sur la corrosion uniforme des métaux utilisés dans l'industrie sous les mêmes conditions. Il existe de plusieurs type de tests le plus simple d'entre ils est l'immersion constante et prolongée l'échantillon dans un milieu corrosif. Les dégâts occasionnés lors de la corrosion peuvent être dus à la concentration, température et la durée d'immersion ainsi qu'à d'autres facteurs tels que la température et le pH de l'environnement agressif.

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

$$T = \frac{365 \cdot \Delta m}{S \cdot t} \quad (I.35)$$

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

S : Surface soumise au test en (cm²) ;

t : Temps d'immersion en (jours) ;

Δm : différence de masse en (g) : $\Delta m = m_i - m_f$;

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

CHAPITRE II

PREPARATION DE
SURFACE et PORCEDE
D'ELECTRODEPOSITION

II.1 Introduction

Les traitements de surface ont pour effet de modifier l'apparence d'une surface (décoration, amélioration de l'aspect), ses propriétés physiques ou/et chimique, afin d'apporter : une tenue à la corrosion, à l'usure, une amélioration du frottement, une résistance à l'oxydation à chaud, favoriser la soudabilité, la conductibilité électrique, modifier les propriétés optiques, assurer un effet de barrière thermique ou d'isolation aux rayonnements ou encore de préparer et favoriser l'application d'un autre traitement de surface.

Nous rassemblons dans ce chapitre une recherche bibliographique sur le terme « traitement de surface », des résultats bibliographiques concernant l'oxydation du nickel, du molybdène et de l'alliage nickel-molybdène. Une généralité sur le procédé d'électrodéposition, leur mécanisme et les paramètres qui contrôlent sont aussi présentés dans ce chapitre.

II.2. Traitement de surface

II.2.1. Définition

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

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

- Protection contre la corrosion ;
- Décoration (coloration, dépôt brillant, etc.) ;
- Techniques (phosphatation) ;
- Mécaniques (chromage dur, nickelage chimique).

II.2.2. Polissage

Dans la chaîne des opérations de préparation de surface, le polissage est essentiellement une opération de finition, qui a pour but de [31, 32]:

- diminuer la rugosité,

➤ diminuer la topologie de surface en éliminant les défauts superficiels mis en évidence par l'opération de décapage tels :

- les microfissures ;
- les porosités ;
- les inclusions.

II.2.2.1. Polissage mécanique

Le polissage mécanique produit une surface moulée amorphe sous l'influence d'une pression et de températures locales élevées. Chaque substrat est traité à la bande abrasive bien spécifique, puis poli à l'aide d'une pâte à l'émeri appliquée sur des disques de tissu, qui permet de retirer les traces légères et d'obtenir une finition de polissage de qualité élevée. Ces activités sont effectuées moins couramment car les techniques de production modernes permettent de produire des composants usinés de meilleure qualité que par le passé, ou d'utiliser des matériaux de substitution, tels que les matières plastiques, qui peuvent être moulées avec précision. Pour la manipulation de grandes quantités de pièces de fabrication, le travail à la bande abrasive et le polissage sont habituellement automatisés [31].

II.2.2.2. Polissage électrolytique et chimique

Outre les procédés mécaniques, des traitements électrolytiques et chimiques sont utilisés pour obtenir des surfaces lisses et brillantes. Bien que leur fonction dans le secteur soit similaire, le principe de mise en œuvre du polissage est très différent. Alors que le polissage mécanique produit une surface amorphe moulée sous l'influence d'une pression et de températures locales élevées, le polissage chimique et le polissage électrolytique sont des traitements de dissolution sélective dans lesquels les points élevés de surface rugueuse sont dissous plus vite que les dépressions. Les avantages essentiels de ces procédés sont les suivants [32]:

➤ leur conduite étant similaire à celle des procédés par anodisation et par dépôt électrolytique, ils peuvent être utilisés ensemble sur une même chaîne de production, réduisant considérablement la taille de l'installation et simplifiant les contrôles, tout en remplaçant souvent le processus complet de polissage mécanique ;

- ils sont adaptés au traitement en vrac et les coûts de la main d'œuvre sont sensiblement inférieurs, en particulier pour les composants qui ne sont pas adaptés aux machines de polissage automatique ;
- la surface est nettoyée et offre, par la suite, une meilleure adhérence au dépôt, ainsi qu'une résistance élevée à la corrosion ;
- leur pouvoir de réflexion et leur couleur sont souvent d'une qualité supérieure et ils n'ont pas tendance à ternir.

II.2.3. Nettoyage des surfaces

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

II.2.3.1. Dégraissage

Le dégraissage se pratique tant dans l'industrie de transformation des métaux (après usinage ou déformation à froid ou à chaud, avant et après traitements thermiques, avant soudage ou brasage-diffusion ...) que dans un atelier de traitements de surface proprement dit (avant galvanisation, dépôts métalliques, émaillage, conversions chimiques ou électrolytiques). D'autres applications plus marginales telles que le nettoyage avant réparation ou assemblage de pièces électroniques ou électrotechniques peuvent également nécessiter cette étape [33].

A/ Dégraissage électrolytique

Il s'agit d'un procédé de nettoyage de précision. Les couches de salissures ne doivent pas être trop épaisses car elles empêcheraient le flux de courant nécessaire au nettoyage. Ce procédé est surtout utilisé après un nettoyage grossier aux solvants ou en bain alcalin, comme dernière étape du nettoyage avant la galvanisation. Lors du nettoyage, la pièce joue le rôle soit d'anode, soit de cathode. Elle est placée, avec une électrode de polarité opposée, dans un bac contenant un électrolyte. L'application d'un courant continu provoque la formation d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode (figure II.1). Le gaz forme de petites bulles directement à la surface du métal, sous la couche de salissures. Ces bulles montent vers la surface, ce qui a pour effet de détacher de la surface des pièces les salissures qui sont ensuite dissoutes ou émulsifiées dans la solution de dégraissage. Toutes les pièces constituées de matériaux

conducteurs peuvent être nettoyées par électrolyse. La polarité doit être définie en fonction du matériau. Le cycle de nettoyage dure généralement moins de 2 minutes [33].

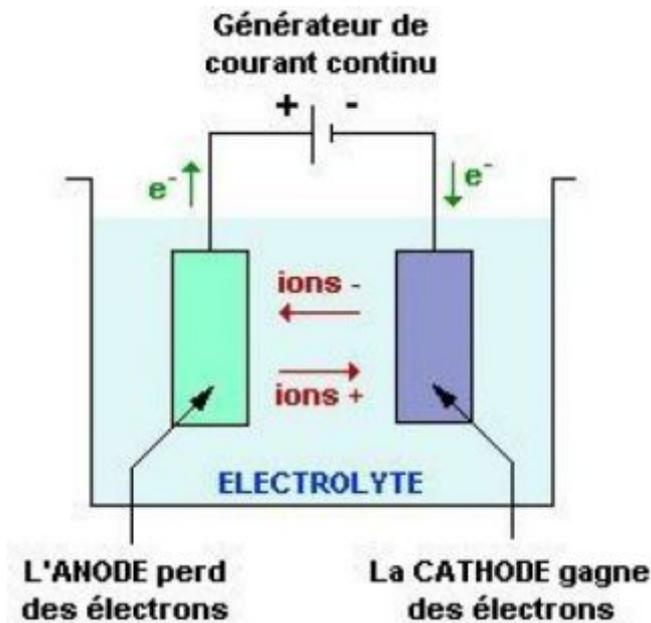


Fig.II.1. Présentation d'un Nettoyage de surfaces lors le dégraissage électrolytique.

B/ Dégraissage chimique

Le bain de dégraissage a pour but d'éliminer les huiles et les graisses. Ces huiles et graisses peuvent avoir des origines très différentes les unes des autres :

- Huiles de coupe et d'usinage ;
- Huiles minérales provenant de pertes des circuits hydrauliques des machines outils - Huiles et graisse de protections pour éviter la corrosion. Ces bains sont des bains alcalins composés de sels contenant des phosphates, de la soude ou de la potasse, parfois des carbonates et des silicates, des tensioactifs. De temps à autre on rencontre des produits complexant (EDTA), des gluconates etc.

Généralement le dégraissage est effectué en température, entre 40 et 70 °C en fonction des substrats, des pièces et de l'état de salissure. Le déplacement du film gras de la pièce vers le bain est appelé émulsification. Les produits responsables de ce type de nettoyage sont les tensioactifs. Il existe quatre catégories de tensioactifs [34]:

- Les tensioactifs anioniques ;

- Les tensioactifs cationiques ;
- Les tensioactifs non ioniques ;
- Les tensioactifs amphotères.

Les anioniques sont très utilisés car ils sont stables à haute température et pH élevés et ne donnent pas de précipités avec les eaux dures. Les cationiques sont peu employés en dégraissage alcalin car ils peuvent précipiter en présence de certains ions inévitablement présents. Les non ioniques sont peu solubles par contre, ils ne moussent pas et leur pouvoir détergent dépend de la température. Les amphotères dépendent du pH (Anioniques à pH élevé ; Cationiques à pH neutre ou acide) [34,35].

II.2.3.2. Décapage, décalaminage et élimination de dépôt

Le décapage et le décalaminage sont des techniques chimiques de démétallisation utilisées pour faire briller et/ou retirer les oxydes de la surface métallique dégraissée avant de procéder à d'autres traitements de surface. Le décapage en vrac d'acier est décrit dans le document de référence relatif au traitement des métaux ferreux. Au cours des traitements de décapage des couches disloquées ou adhérentes, comme par exemple des films d'oxyde, de la calamine et autres produits de la corrosion des métaux, sont retirés par réaction chimique avec un agent de décapage à base d'acide. Afin de retirer de manière efficace les couches épaisses d'oxyde, des concentrations spécifiées d'acide, des températures spécifiées et des durées de décapage spécifiées sont à respecter, les acides chlorhydriques ou sulfuriques sont généralement utilisés. Dans des cas particuliers, l'acide nitrique, l'acide fluorhydrique ou l'acide phosphorique, ou bien des mélanges d'acides sont utilisés. Les solutions contenant des fluorures sont nécessaires pour un décapage fiable de certains alliages. La réaction de décapage classique est décrite par l'équation chimique suivante [32, 36, 37]:



Une certaine érosion de la surface métallique suivie généralement d'un dégagement d'hydrogène est souhaitable, mais une attaque excessive du matériau de base par l'acide est à éviter:

métal + solution de décapage → ion métallique + hydrogène.

L'attaque peut être réduite par l'utilisation de ce que l'on appelle des inhibiteurs de décapage. Ces derniers provoquent également une inhibition du développement de l'hydrogène, minimisant ainsi ce que l'on appelle la fragilisation (ou fragilité) par l'hydrogène (ou par décapage), provoquée par le piégeage de l'hydrogène dans la structure cristalline métallique au niveau de la surface et une diffusion de l'hydrogène vers des sites de concentration de contrainte du matériau. Ce phénomène peut provoquer des ruptures catastrophiques dans de l'acier à forte résistance. La concentration des ions du métal dissous s'accroît dans la solution de décapage tandis que la force de l'acier libre décline. La consommation d'acide associé à la dissolution du métal et de l'oxyde métallique peut être compensée par l'ajout d'une solution de décapage neuve. Cependant, cette technique est limitée par l'accroissement continu du contenu métallique. Un contenu maximum de fer de 8 % est recommandé pour l'acide sulfurique, de 12 % pour l'acide chlorhydrique et de 2,5 % pour l'acide phosphorique. Lorsque les concentrations limites sont atteintes, la solution de décapage doit être éliminée complètement ou partiellement [37].

Les pièces à décaper doivent être complètement exemptes de graisse, autrement dit, un décapage inégal se produira car l'acide attaquera uniquement les zones exemptes de graisse. L'utilisation d'agents mouillant accélère les processus de décapage car les pièces sont mieux et plus rapidement mouillées. Les matériaux ferreux peuvent être dérouillés et décalaminés, sans dégraissage préalable, grâce à ce que l'on appelle des agents de dégraissage acides. Les agents de dégraissage acides disponibles dans le commerce contiennent des mélanges d'agents mouillants et d'agents émulsionnants qui permettent de provoquer l'émulsification de corps gras et des huiles dans des milieux fortement acides.

La durée de décapage est réduite par l'accroissement de la concentration d'acide et l'élévation de la température. Un effet de décapage maximum est atteint avec une concentration d'acide sulfurique de 25 %. Au-delà de ce point la vitesse de décapage décroît. La température optimale est de 60 °C [35].

Les effets du décapage peuvent également être accélérés par la mise en mouvement des pièces de fabrication dans la solution de décapage ou par la mise en mouvement de la solution de décapage grâce à l'injection de la solution.

L'acide chlorhydrique est également un bon agent de décalaminage et de décapage. Dans la plupart des cas il fonctionne rapidement avec une concentration de 18 à 22 % [33]. Cependant, il présente l'inconvénient de dégager des vapeurs agressives. Le fait de le chauffer jusqu'à une température de 30 à 35 °C accroît non seulement l'effet de décapage mais également la formation d'émissions d'acide chlorhydrique dans l'atmosphère.

A/ Décapage des Métaux cuivreux

Le cuivre se recouvre d'une couche d'oxydes, mélange d'oxyde cuivrique CuO, facilement soluble dans les acides, et d'oxyde cuivreux Cu₂O, plus difficilement soluble. Pour les alliages cuivreux (laitons, bronzes, maillechorts...), il y a lieu d'ajouter les oxydes des autres métaux ou éléments d'addition rentrant dans leur constitution : oxydes divers de zinc, de béryllium (alliage cuprobéryllium), d'étain ou de plomb [37].

Tableau II.1. Compositions types de solutions de décapage pour le cuivre.

Métal	Composition et condition	Commentaires
Cuivre	32 % (en volume) H ₂ SO ₄ 12 % (en volume) HNO ₃	Élimination de couches d'oxydes « épaisses »
	12 % (en volume) H ₂ SO ₄ 37 g/L acide citrique	Couches d'épaisseur « moyenne »
	50 ml/L H ₂ SO ₄ 100 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ 50 < T < 80 °C	Pas d'effet de brillantage
	100 ml/L H ₂ SO ₄ 100 ml/L H ₂ O ₂ T _{ambiante}	Léger effet de brillantage
	10 % (en volume) H ₂ SO ₄	Décapage « léger »
	120 g/L persulfate d'ammonium	Matage de la surface
	444 ml/L H ₂ SO ₄ 222 ml/L HNO ₃ 1 ml/L HCl 333 ml/L H ₂ O T _{ambiante}	« Bain de blanc » • Effet de brillantage • Fort dégagement de vapeurs nitreuses • Refroidissement de la solution indispensable

En raison de sa position dans l'échelle des potentiels, le cuivre n'est pas ou peu soluble dans la plupart des acides minéraux, contrairement à beaucoup de métaux, et nécessite la présence d'un agent oxydant tels que des sels ferriques (Tableau II.1), de chrome hexavalent, des nitrates ou des peroxydes.

Traditionnellement, le cuivre et ses alliages sont décapés dans des solutions à base d'acide nitrique ou chromique avec les problèmes inhérents au dégagement de vapeurs nitreuses fort irritantes ou de retraitement des effluents. L'utilisation de peroxydes permet de pallier ces inconvénients. Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) génère deux sous-produits non toxiques que sont l'eau et l'oxygène et ne crée donc aucun polluant supplémentaire, simplifiant ainsi les étapes de retraitement des bains et effluents. Les solutions sont composées d'acide sulfurique, de peroxyde d'hydrogène et d'un stabilisant pour limiter la décomposition de H_2O_2 . C'est le rapport massique H_2O_2/H_2SO_4 qui déterminera l'aspect final de la surface ; plus le rapport est élevé, plus la surface sera brillante.

Il existe beaucoup d'autres solutions de décapage ; combinaisons d'acides sulfonitrique et d'additifs tels que les fluorures (alliages riches en étain, en silicium (tableau II.1)). Dans le cas des pièces brutes de fonderie, on procède généralement à un double décapage [37]:

- un prédécapage, composé d'acide nitrique avec 5 à 10 ml/L d'acide chlorhydrique et fonctionnant à température ambiante, qui a pour but de mettre à nu le métal (sorte de décrochage) ;
- un second bain étant destiné à parfaire l'aspect de surface en lui conférant une granulométrie beaucoup plus fine pouvant aller jusqu'à la brillance.

II.3. Rappel sur l'oxydation des alliages Nickel-Molybdène

II.3.1. Oxydation du nickel

De nombreuses recherches concernant l'oxydation du nickel ont été effectuées. Parmi celles-ci, nous citerons les travaux de MOORE et LEE [38], GULBRANSEN et ANDREW [39-41].

Plus récemment, BERRY et PAÏDASSI [42], ont apporté des précisions sur la cinétique du phénomène d'oxydation, sur les particularités morphologiques de la couche d'oxyde et sur le mécanisme de la réaction.

Ces derniers auteurs étudient, par voie gravimétrique, l'oxydation du nickel dans l'oxygène et dans l'air, pour les températures comprises entre 600 et 1425°C et pour des durées d'oxydation atteignant parfois 100 heures. Mise à part la période initiale, la cinétique du processus global d'oxydation obéit à la loi parabolique à constante additive [43]:

$$(\Delta m)^2 = kt + k' \quad (\text{II.1})$$

k est la constante parabolique,

Au cours de l'oxydation, le nickel se recouvre d'une couche compacte de protoxyde de nickel NiO, de sorte que très rapidement, les réactants nickel et oxygène sont séparés l'un de l'autre.

II.3.2. Oxydation du molybdène

Le molybdène est un métal qui présente une grande importance technologique. Il est souvent utilisé à l'état pur ou allié dans les structures travaillant à haute température. Il possède un ensemble de propriétés remarquables, en particulier, il a de bonnes propriétés mécaniques à chaud. Par contre il est très oxydable à la température supérieure à 500°C [43].

De nombreux auteurs ont étudié son l'oxydation de molybdène ; les oxydes formés peuvent être variés, cependant l'oxyde le plus couramment observé est le trioxyde de molybdène MoO₃ qui fond à 795°C. Sa tension de vapeur très élevée, empêche la formation de toute couche protectrice au-delà de 500°C [43].

Au-dessous de 400°C, GULBRANSEN et WYSONG [43], trouve un film d'oxyde adhérent. Le seul oxyde formé est le trioxyde de molybdène qui possède un régime cinétique parabolique.

Au-dessus de 400°C, des déviations par rapport à la loi parabolique sont observées par suite de la volatilisation du trioxyde de molybdène. La couche est alors constituée de dioxyde de molybdène à l'intérieur et de trioxyde à l'extérieur. A la sous-couche de MoO₂ se superpose par oxydation progressive, une couche extérieure de MoO₃.

SIMNAD et SPILNERS [44] trouvent une loi linéaire. A 650°C, la vaporisation de MoO₃ se produit sous une pression d'une atmosphère. A cette température, la couche interne

de MoO₂ conserve une épaisseur constante. A plus haute température, on assiste à une importante accélération du phénomène de l'oxydation.

JONES. MOSHER, SPEISER et SPRETNAK [45] oxydent le molybdène dans l'air, les couches formées sont au nombre de deux ou trois selon le temps et la température. La couche extérieure est encore MoO₃.

A plus haute température, la loi linéaire est atteinte d'autant plus rapidement que la température est plus élevée par suite du caractère non protecteur de MoO₃. La présence de MoO₃ liquide accroît la vitesse d'oxydation du molybdène.

Selon les auteurs précédents, il semblerait que l'on puisse admettre un mécanisme présentant des analogies avec le mécanisme proposé par LORIER [46]. Les processus élémentaires peuvent être décrits de la façon suivante :

- a) Croissance d'une couche compacte de composition de MoO₂ contrôlée par un régime mixte de réaction de diffusion.
- b) Croissance d'une couche non protectrice de MoO₃ contrôlée par un régime mixte d'interfaces.

Selon l'importance relative des phénomènes observés, les lois cinétiques varient comme suit :

A basse température, le trioxyde de molybdène (seul oxyde formé) est protecteur, la cinétique est déterminée par la diffusion des ions O²⁻ vers l'intérieur, la loi cinétique est parabolique.

A plus haute température, les deux oxydes sont présents, la couche interne de dioxyde de molybdène croît au détriment du métal, mais décroît par oxydation du dioxyde en trioxyde. Dans ce domaine de température, le trioxyde de molybdène se vaporise.

II.3.3. Oxydation de l'alliage Nickel/Molybdène

Des recherches concernant l'oxydation de cet alliage ont été effectuées par PREECE et LUCAS [47], et plus récemment par BRENNER [48]. Ce dernier étudie l'oxydation de l'alliage Ni-Mo contenant jusqu'à 20 atomes % de molybdène pour des températures inférieures à 1000 °C. Sauf au début de l'oxydation, la loi cinétique est parabolique et la constante de vitesse varie avec la température.

La vitesse d'oxydation s'accroît lorsque la teneur en élément d'addition (molybdène+ tungstène) croît jusqu'à environ 3% (atomes), puis reste à peu près constante jusqu'à 12 atomes %. Enfin, elle décroît à nouveau pour prendre une valeur sensiblement identique à celle du nickel pur vers 20 atomes %. Les variations de la constante k en fonction de la

température montrent que, bien qu'il y ait des variations assez importantes de l'énergie d'activation, la constante varie peu par rapport à celle du nickel pur [43].

L'oxydation produit trois couches distinctes: une couche externe constituée par la superposition de NiO et du molybdate de nickel NiMoO_4 , et d'une couche interne de MoO_2 à l'intérieur de l'alliage. Le trioxyde de molybdène n'a pas été observé.

On connaît peu de chose en ce qui concerne le molybdate de nickel si ce n'est qu'il est mou, qu'il a une couleur vert clair et qu'on l'obtient en chauffant un mélange de NiO et MoO_2 au-dessus de 500°C [43]. Il n'a pas été possible de lui attribuer une structure cristallographique, il semble probablement appartenir au système quadratique. Stable jusqu'à 1150°C , il se décompose au dessus de cette température en redonnant les deux oxydes. De plus, la non-adhérence des pellicules d'oxydation semble expliquée par un changement polymorphique accompagné d'une variation de volume assez importante au refroidissement.

Il est à noter que BRENNER étudie l'oxydation de l'alliage nickel-molybdène contenant de petites quantités de tungstène. Cette contamination de l'alliage se produit au cours de sa préparation qui s'effectue en présence d'une électrode de tungstène.

D'autre part, l'oxydation décrite par BRENNER a lieu, non pas en atmosphère d'oxygène fixe, mais en présence d'un flux constant d'oxygène gazeux.

II.3.3.1. Etude thermodynamique de l'oxydation de l'alliage Nickel molybdène

L'oxydation des alliages suit les mêmes mécanismes réactionnels que ceux qui ont été décrits et discutés par un grand nombre d'auteurs dans le cas des métaux purs. Mais comme un alliage comprend, en général, deux ou plusieurs constituants oxydables, un plus grand nombre de paramètres interviennent, ce qui rend l'interprétation des résultats plus complexe pour les alliages que pour les métaux non alliés.

Les composants d'un alliage ont des affinités différentes pour l'oxygène et les espèces participant à la réaction ne diffusent pas à la même vitesse dans l'oxyde et dans l'alliage.

Contrairement à ce qui se produit au cours de l'oxydation d'un métal pur où la pellicule d'oxyde est constituée le plus souvent par la superposition d'une ou plusieurs couches distinctes monophasées, l'oxydation d'un alliage binaire peut conduire à des pellicules où se rencontrent plusieurs phases d'oxydes mélangés à l'intérieur d'une même couche. Si un métal pur a la possibilité d'adopter plusieurs états de valence différents, on obtient après oxydation, une superposition d'oxydes tels que ceux dont la valence est la plus élevée soient en contact

avec l'atmosphère d'oxygène. Pour un alliage, la composition et la structure des couches d'oxydes dépendent des conditions d'oxydation.

Au point de vue cinétique, les lois de vitesse d'oxydation sont rarement simples. Elles s'écartent des expressions couramment rencontrées dans le cas des métaux purs.

Enfin d'autres facteurs peuvent intervenir, lorsqu'il y a possibilité de formation d'oxydes à bas point de fusion. Ces derniers peuvent causer une oxydation accélérée ou catastrophique. Si l'oxygène se dissout dans l'alliage, le composant le moins noble de celui-ci forme un oxyde à l'intérieur, on dit qu'il y a oxydation interne [43].

Sauf pour des systèmes relativement simples, où un seul élément est susceptible de s'oxyder, il est difficile de préciser à priori le comportement d'un alliage à l'oxydation.

Il est cependant possible de prévoir la formation d'un ou plusieurs oxydes à partir des données thermodynamiques.

A/ Affinité des métaux pour l'oxygène

Au cours de l'oxydation de l'alliage nickel-molybdène, on peut envisager la formation de différents composés : le protoxyde de nickel, le dioxyde de molybdène, le trioxyde de molybdène et le molybdate de nickel. Les réactions conduisant à ces produits sont de plusieurs types :

A.1/ Réactions directes solide-gaz

Ce sont les réactions :



La formation compétitive de ces différents oxydes dépend de l'affinité respective des métaux ou des oxydes pour l'oxygène.

On sait que l'affinité d'un métal pour l'oxygène est définie par l'enthalpie libre de Gibbs de formation de l'oxyde à pression et température constantes.

La comparaison des affinités des métaux pour l'oxygène s'effectue à l'aide du diagramme d'Ellingham [43]. Sur ce diagramme on porte, en abscisses la température, en ordonnées l'enthalpie libre standard de formation ΔG° par mole d'oxygène.

L'équilibre de chaque réaction en fonction de la température est représenté par une droite d'ordonnée à l'origine égale à ΔH° , enthalpie standard de formation et de pente égale à la variation d'entropie standard. Cette variation d'entropie est à peu près constante quel que soit le métal, donc toutes les droites obtenues sont à peu près parallèles entre elles.

Sur le diagramme de la figure. II.2, on a reporté les droites correspondant aux oxydes prévisibles [49].

L'examen de ce diagramme montre que le molybdène a une plus grande affinité pour l'oxygène que le nickel. Des deux oxydes de molybdène sont susceptibles de se former, le dioxyde est le plus stable puisque la droite relative à cet oxyde est au-dessous de celle correspondant au trioxyde de molybdène.

Quant à l'affinité de l'oxyde de molybdène pour l'oxygène, elle est faible par rapport à celle du nickel et du molybdène.

Dans l'ordre de stabilité décroissante, on rencontre le dioxyde de molybdène, le protoxyde de nickel et le trioxyde de molybdène. La suroxydation du dioxyde semble donc assez peu probable en présence de protoxyde de nickel.

Comme le montre la figure II.2, la réaction (II.4) de réduction de l'oxyde de nickel par le molybdène a une enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_{1173} = -28$ kcal/mole [49].

Cette valeur numérique indique que la réaction de réduction est possible. On peut aussi envisager la réaction (II.1). L'enthalpie libre standard de celle-ci est $\Delta G^\circ_{1173} = -28$ kcal/mole. Cette valeur, est inférieure à celle correspondant à la réaction (II.4) permet de penser que cette réaction se produira de préférence à la réaction (II.1), ce qui confirme la difficulté de suroxydation de MoO_2 en présence de NiO .

La réaction (II.3) conduit à la formation d'un composé de type spinelle, le molybdate de nickel. Rares sont les données thermodynamiques correspondant à ce composé. Un calcul approché de ΔH°_{298} a été effectué par ZHARKDVA et GERASIMDV [50], qui indiquent la valeur numérique: $\Delta H^\circ_{298} = -251,5$ kcal/mole. L'enthalpie libre de la réaction (II.3) est donc vraisemblablement négative.

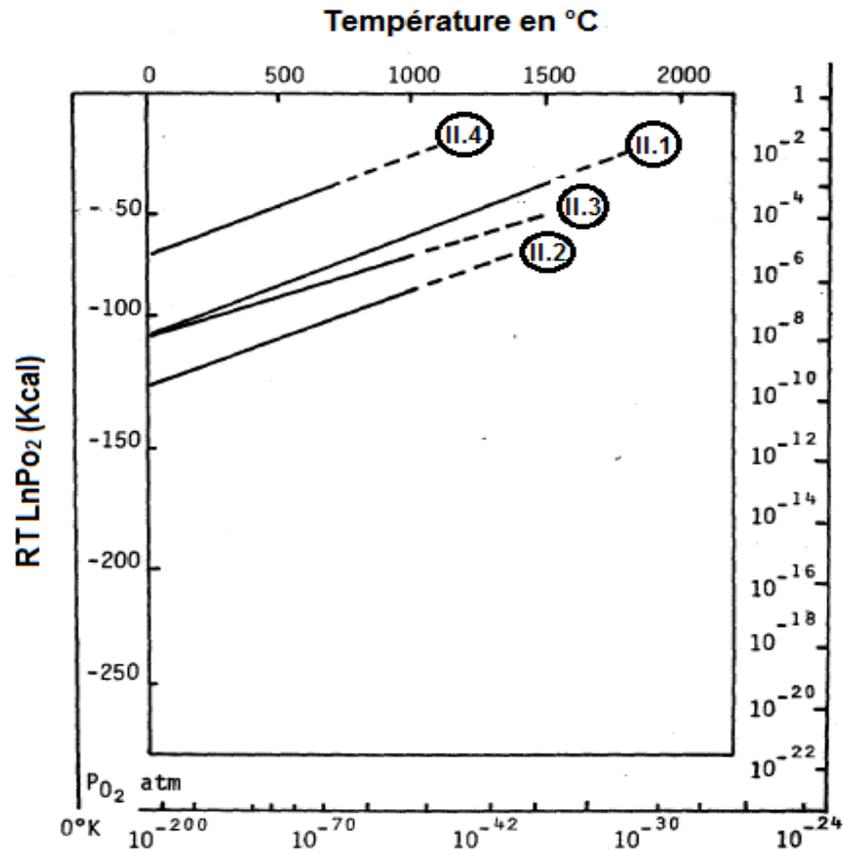
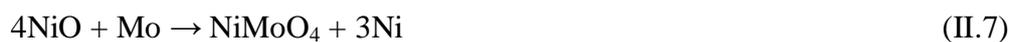


Fig. II. 2. Variation de l'énergie libre de formation des oxydes de nickel et de molybdène en fonction de La température [43].

A.2/ Réactions solide-solide

D'autres réactions plus complexes peuvent encore être envisagées. Ce sont :

A.2.1/ Réactions de déplacement



A.2.2/ Réactions d'addition



II.4. Rappels théoriques sur l'électrodéposition

II.4.1. Définition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [51-53].

II.4.2. Principe de l'électrodéposition

Les termes "déposition" et "électrodéposition" sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser "dépôt" ou "électrodépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu usités dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tout les termes anglophones [54, 55].

La déposition d'un métal sur une surface solide S par électrodéposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes, Me^{n+} , en atomes métalliques, Me, et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat, ceci se traduit par la réaction globale suivante [56-58]:



L'ion réduit doit s'intégrer donc dans le réseau cristallin, c'est-à-dire se déposer à la surface de l'électrode (cuivre dans notre cas) selon une structure définie.

II.4.3. Mécanisme d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes [59-62]:

II.4.3.1. Le transfert de masse

Outre la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

- La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
- La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode ;
- La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...);
- Forme géométrique complexe du substrat.

II.4.3.2. Le transfert de charge

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation suivante :



Où M^{n+} , est l'ion métallique et n, sa valence.

Le transfert de charge au cours de l'électrocristallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de Helmholtz).

II.4.3.3. L'électrocristallisation

Le processus de dépôt cathodique d'un métal peut être, dans une certaine mesure, assimilé à un processus de cristallisation et a donc été appelé « électrocristallisation ». Il se fait en deux temps bien distincts: Formation de germes et croissance de ces derniers pour former des cristaux plus ou moins bien constitués.

Ces deux phases de la cristallisation se produisent indépendamment l'une de l'autre et se sont leurs vitesses relatives qui déterminent le type du dépôt métallique formé à la cathode [63]. Certaines observations relatives à la croissance cathodique permettent de conclure que les germes à l'origine de l'électrocristallisation sont la couche de croissance dont les dimensions sont de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-4} cm d'épaisseur et peuvent varier dans de larges limites (10^{-5} - 10^{-2} cm) [63]. C'est à partir de cette couche que les atomes déchargés s'incèrent graduellement dans le réseau cristallin du substrat.

La figure (II.3) montre un schéma représentant les deux grandes étapes de la réduction du métal sur le substrat. Ceci peut être décrit par les deux équations suivantes :

- Adsorption des ions métalliques à la surface du cuivre (equ.II. 11): Par diffusion vers le substrat ensuite un transfert de charges à la surface.



- Réduction en atomes métalliques, ce qui est décrit par l'équation (II.12):

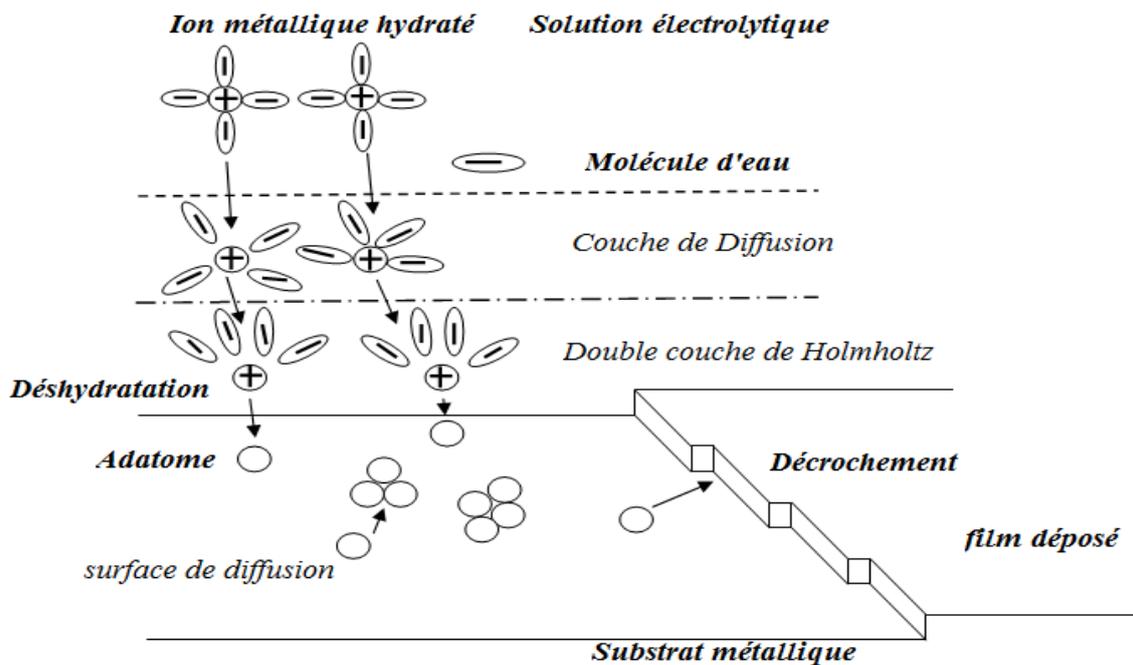


Fig. II. 3. Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique.

II.4.4. Principe d'électrodéposition et loi de Faraday

Le but de l'électrodéposition est de déposer un métal (couche superficielle) ou un film passif sur un autre métal pour donner à cette surface les différentes modifications et propriétés désirées.

Soit un dépôt électrochimique effectué à un courant I imposé permettant la réduction du métal. L'analyse de la réponse $E=f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer la quantité de charges q qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt.

$$q=It \quad (\text{II.2})$$

Lorsqu'on dépose un élément de masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions de valence n , la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée par la loi de Faraday, si toutefois le rendement en courant est de 100% :

$$m = \frac{Mit}{nF} = \frac{MiSt}{nF} \quad (\text{II.3})$$

Où

m : masse déposée (g) ;

M : masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;

I : intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M (A);

t : durée du dépôt (sec) ;

i : densité de courant (A/cm^2) ;

S : superficie de l'électrode (cm^2) ;

n : nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple) ;

F : constante de Faraday.

La vitesse V d'électrodéposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ϵ l'épaisseur du film métallique déposé pendant un temps t , la vitesse en m/s est donnée par :

$$V = \frac{\varepsilon}{t} \quad (\text{II.4})$$

La masse m est calculée, connaissant la masse volumique ρ du métal déposé :

$$m = \rho S \varepsilon \quad (\text{II.5})$$

De (II.3) et (II.5) on obtient,

$$V = \frac{Mi}{nF\rho} \quad (\text{II.6})$$

II.4.5. Avantages de l'électrodéposition

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

- La texture du matériel électrodéposé dépend de la composition de l'électrolyte.

- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode [57], la simplicité, le bas coût, un état doux de croissance du film et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt.

- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats.

II.4.6. Electrodeposition de Nickel

L'électrodéposition de nickel est un procédé de finition de surface commercialement importantes et polyvalent. Son importance commerciale peut juger de la quantité de nickel sous forme de sels métalliques et consommés annuellement pour l'électroformage, maintenant à peu près 100 000 tonnes dans le monde entier, ainsi que sa polyvalence de ses nombreuses applications actuelles. Les applications de l'électrodéposition de nickel se répartissent en trois catégories principales: décorative, fonctionnelle, et de l'électroformage [60].

Electroformage c'est l'électrodéposition appliquée à la fabrication de produits de toutes sortes. Le nickel est déposé sur un mandrin et ensuite retiré de lui pour créer une pièce entièrement faite de nickel. Une variante de cette fabrication est électro où le dépôt ne soit pas séparé du substrat et où la fabrication peut impliquer électrodéposition à travers des masques plutôt que l'utilisation de mandrins traditionnels.

Les nombreuses applications actuelles d'électroformage de nickel sont le résultat de développements et des améliorations qui ont été faites presque depuis le jour où le processus a été découvert. Cela est évident dans la rétrospective qui suit sur le développement de solutions d'électrodéposition de nickel ainsi que dans les sections suivantes qui traitent avec les bases, l'électrodéposition décorative, des applications fonctionnelles et propriétés de dépôt, galvanoplastie de nickel, matériaux d'anode de nickel, contrôle de la qualité, et la prévention de la pollution.

II.4.6.1. Mécanisme d'électrodéposition du nickel

L'électrodéposition de nickel est similaire à d'autres procédés d'électroformage qui emploient des anodes métalliques solubles; autrement dit, le courant continu est amené à circuler entre deux électrodes immergées dans une solution conductrice, aqueuse de sels de nickel. Le flux de courant continu provoque l'une des électrodes (l'anode) pour dissoudre et l'autre électrode (la cathode) pour se couvrir par le nickel. Le nickel en solution est présent sous la forme de bivalent, ions chargés positivement (Ni^{2+}). Quand le courant passe, les ions positifs réagissent avec deux électrons ($2e^-$) et sont converties en nickel métallique (Ni) à la surface de la cathode. L'inverse se produit à l'anode où le nickel métallique est dissous pour former bivalent, les ions chargés positivement qui entrent dans la solution. Les ions de nickel déchargés à la cathode sont ainsi reconstitués par ceux formés à l'anode.

Les dépôts de nickel s'effectuent par électrolyse de solutions de sels de nickel (sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate) à pH acide (compris entre 2 et 5), à des températures de l'ordre de 50 à 75 °C, et à des densités de courant variant de 2 à 30 A/dm². Les anodes sont en nickel : leur dissolution assure un apport constant en cations. En pratique, pour le bain le plus classique au sulfate de nickel, le dépôt de nickel est conditionné par la formation d'un hydroxyde NiOH adsorbé à la cathode selon les réactions suivantes [60]:



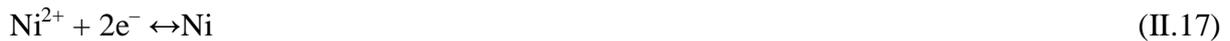
Deux mécanismes sont proposés quant à la formation du nickel métallique :



Ou :



Globalement, la réaction correspond à :



Or, d'après le diagramme tension – pH (la droite **c** de la figure **II.4** correspond à une concentration de 10^{-6} mol/l), il apparaît que cette dernière réaction est proche de la réaction de dégagement d'hydrogène (courbe **a**). Sur le domaine pH = 2 à pH = 5, domaine de travail des électrolytes de nickelage et aux concentrations généralement utilisées, ces deux réactions se produisent quasiment simultanément (en théorie jusqu'à pH voisin de 4, le dégagement d'hydrogène se produit avant le dépôt de nickel quand on augmente la polarisation cathodique, ce schéma s'inversant pour des pH supérieurs à 4). On aura donc un rendement cathodique (rapport de la masse effectivement déposée à la masse théorique calculée par la loi de Faraday) qui sera inférieur à 100 %. Compte tenu de la valence du nickel (2), la masse théorique déposée est de 1,09 g/A · h soit 0,2 μm/min pour une densité de courant cathodique de 1 A/dm². Étant donné que le dépôt de nickel s'accompagne de la réduction de protons, il sera nécessaire de contrôler le pH si l'on ne veut pas avoir une augmentation trop importante de ce dernier qui entraînerait la précipitation d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ figure **II.4**.

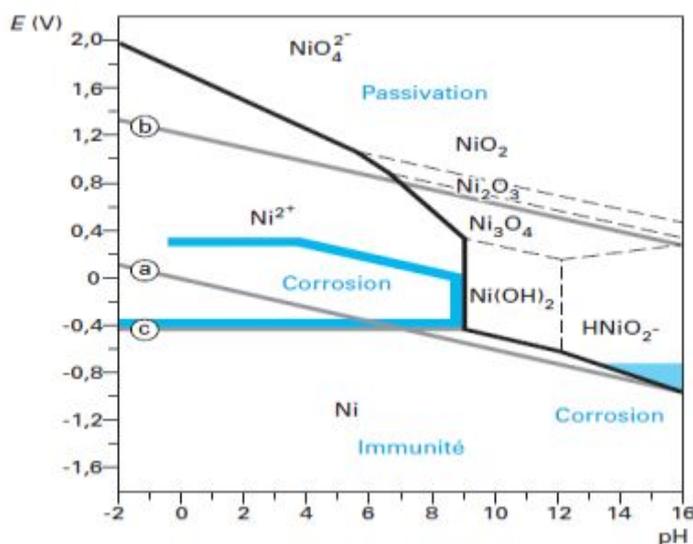


Fig. II. 4. Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 °C [60].

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation + 2. Il peut se présenter au degré + 3 et très exceptionnellement au degré + 4. Au degré d'oxydation 2, le nickel donne de manière générale des composés verts, de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau). Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Le potentiel standard du couple Ni/Ni^{2+} correspondant à la réaction $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ est égal à $-0,25/\text{ESH}$.

L'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (vert clair) présente un produit de solubilité à 20°C d'environ 10^{-16} : il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_2$.

II.4.6.2. Rétrospective sur les solutions d'électrodéposition de Nickel

Bottger a développé la première formulation pratique pour le placage de nickel, une solution aqueuse de nickel et d'ammonium des sulfates en 1843. Bird apparemment déposé le nickel sur une électrode de platine en 1837 à partir d'une solution de chlorure de nickel ou de sulfate, et Shore breveté une solution de nitrate de nickel en 1840. La solution développée par Bottger resté dans l'utilisation commerciale pendant 70 ans, cependant, et il est reconnu comme l'origine de nickelage [60].

Dr Isaac Adams, docteur en médecine étudé à l'Université Harvard et à l'Ecole de médecine de Paris, a été l'un des premiers à commercialiser un placage de nickel aux États-Unis, et son procédé breveté a donné sa compagnie un monopole virtuel dans le nickelage commerciale de 1869 à 1886. Son brevet couvrait l'utilisation de sulfate de nickel d'ammonium pur. Bien que la solution de Adams était similaire à de Bottger, son insistance sur le fonctionnement du bain à un pH neutre était sans doute vital pour le contrôle de la qualité du nickel déposé, puisque des quantités excessives d'ammoniac auraient tendance à diminuer l'efficacité de la cathode et de fragiliser le dépôt. Principalement en raison de la publicité générée par Adams, le placage de nickel est devenu connu dans le monde entier, et en 1886, la consommation annuelle de nickel pour le placage avait augmenté à environ 135 tonnes.

Remington, un résidant américain à Boston, a essayé de commercialiser une solution d'électrodéposition de chlorure de nickel d'ammonium en 1868, mais peut-être une plus

grande importance, compte tenu des développements ultérieurs, étaient ses tentatives d'utiliser de petits morceaux de nickel électrolytique comme un matériau d'anode dans une anode de platine panier. Weston a introduit l'utilisation d'acide borique et Bancroft était l'un des premiers à comprendre que les chlorures sont essentiels pour assurer la dissolution efficace des matériaux d'anode de nickel.

Professeur Oliver P. Watts dans l'Université du Wisconsin, au courant de la plupart de ces développements, formulé un électrolyte en 1916 qui combine le sulfate de nickel, le chlorure de nickel, et de l'acide borique et optimisé la composition de la solution d'électrodéposition de nickel. Les avantages de sa formule à haute vitesse se sont reconnus et ont finalement conduit à l'élimination de sulfate de nickel d'ammonium et d'autres solutions propriétaires. Aujourd'hui, la solution Watts est largement appliquée, et son impact sur le développement de la technologie d'électrodéposition de nickel moderne ne peut être surestimé.

Les solutions décoratives de nickelage sont des variantes de la formulation originale Watts, la principale différence étant la présence en solution de composés métalliques organiques et certains pour s'éclaircir et niveler le dépôt de nickel. En raison de son utilisation d'additifs organiques comme le benzène et le naphthalène di- et tri des acides sulfoniques, la décision de Schlotter de commercialiser une solution d'électrodéposition de nickel brillant en 1934 est une étape importante dans le développement commercial de chromage décoratif de nickel.

L'introduction de solutions de semi brillantes contenant coumarine nickelage par Durose en 1945 était une contribution importante car elle a ensuite conduit à l'élaboration des revêtements de double et triple-couche de nickel avec amélioration considérable de la résistance à la corrosion. Son introduction de procédés de semi-nickel brillant est venue à un moment critique dans l'histoire de l'électrodéposition décorative de nickel, où la confiance dans la couche simple, revêtements brillants de nickel vives pour empêcher la corrosion des composants automobiles étaient à un point relativement faible.

La position dominante de solutions Watts a été défiée de temps en temps, mais les seuls qui ont été adoptées sur une grande échelle sont des solutions de sulfamate de nickel. La solution Watts est la base pour la plupart des solutions d'électrodéposition de nickel décoratifs, bien que des variations considérables de la teneur en chlorure de différents procédés décoratifs exclusifs peut être précisé par les fournisseurs de ces processus. Les

solutions sulfamate sont rarement sinon jamais, utilisées pour l'électrodéposition décorative. Des solutions de sulfamate de nickel et Watts sont utilisés pour l'électrodéposition et la galvanoplastie, mais solution sulfamate est plus populaire pour les seconds.

II.5. La Co-déposition

II.5.1. Principe de la Co-déposition

Dans le cas de la Co-deposition (l'électrodéposition) d'un alliage, la réduction des éléments se produit simultanément pour former l'alliage. L'activité de l'espèce réduite à (Red) qui intervient dans la loi de Nernst est inférieure à 1 [1], ainsi la valeur E_{eq} sera supérieure à celle qu'on peut calculer pour l'ion en solution, en présence du métal correspondant. Si les éléments déposés forment une solution solide et/ou un composé intermétallique, lors de l'électrodéposition des deux métaux, la déposition d'un métal peut dépolariser la réduction de l'autre métal. Cette dépolarisation n'étant pas calculable et la présence simultanée à l'interface de plusieurs espèces électrochimiques pouvant modifier la cinétique de la réaction d'électrode, il n'est pas possible de prévoir la composition de l'alliage à partir du dépôt de chaque espèce à l'état élémentaire. Le contrôle de la composition d'un alliage déposé électrolytiquement n'est possible qu'en déposant tous les éléments en régime de courant limitent.

a) Codéposition régulière où chacun des deux éléments est déposé sous contrôle diffusionnel. Ceci se produit dans les bains contenant des sels de métaux simples ayant des potentiels d'équilibres éloignés.

b) Codéposition irrégulière ce phénomène est observé lorsque les potentiels thermodynamiques des couples métalliques ne sont pas suffisamment éloignés, et plus particulièrement les bains contenant les agents complexants. Les métaux au cours de leurs réductions forment des composés intermédiaires ou des solutions solides. Dans ce cas non seulement les facteurs cinétiques mais aussi les facteurs thermodynamiques marquent leurs influences sur la composition finale de l'alliage.

c) Codéposition à l'équilibre ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surpotentiels, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leurs états d'équilibre. Comme les alliages cuivre-bismuth et plomb-étain électrodéposés en milieu acide.

d) Codéposition anormale où le métal le moins noble se dépose préalablement. C'est le cas, notamment du dépôt d'alliage binaire de métaux du groupe de fer.

e) Codéposition induite ce type de codéposition a lieu pour certains éléments qui ne se déposent qu'en présence d'un autre élément (inducteur), à titre d'exemple le molybdène ou le germanium qui ne se déposent pas séparément en solution aqueuse, mais peuvent être facilement déposés en présence d'un métal tel que le fer, le nickel ou le cobalt.

II.5.2. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

La structure du dépôt dépend de la nature du bain, de la nature du métal de base et la nature du substrat à déposer.

II.5.2.1. Nature du métal à déposer

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Andropov classe les métaux en trois groupes suivant La structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin.

- Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des densités de courant élevé donnent des dépôts grossiers, citons : Ag, Pb, Sn, Hg.
- Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts : Cu, Zn, Cd.
- Le troisième est celui qui donne des dépôts très fin : Fe, Co, Ni.

II.5.2.2. Nature du substrat

Le métal de base conditionne en partie le choix du dépôt. Une fois choisi il faut que l'adhérence soit le meilleur possible, et pour cela, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère.

Dans la préparation de surface du métal à recouvrir, il est important de choisir judicieusement les gammes de traitement, la nature des bains et les conditions opératoires.

II.5.2.3. Composition d'électrolyte

La structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électroactives, l'existence de complexes la nature et la concentration des anions et des cations indifférents.

A/ Espèces électroactives

Ce sont les espèces qui participent à la réaction de transfert de charges à la Cathode, c'est-à-dire au niveau de la pièce. Elles sont déterminées par la nature du dépôt à obtenir. Pour avoir une structure fine, on est tenu de respecter deux situations apparemment contradictoires.

➤ Utiliser des bains qui ont des concentrations élevées d'ions du métal à déposer. En effet, de telles formulations conduisent à des résultats plus reproductibles et des densités de courants plus élevées, donc des vitesses accrues.

Au contraire, une faible concentration entraîne une mauvaise répartition des lignes de courants et un développement de l'édifice cristallin soumis à des mouvements de convection.

➤ Disposer d'une faible concentration de l'espèce électro-réductible (libre) dans le catholyte, ce qui favorise une structure fine.

L'idéal serait d'avoir peu d'ions électro-actifs libres en solution et de disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées, servant de réservoirs d'ions, aptes à compenser l'appauvrissement de ceux –ci en cours d'électrolyse par dissociation.

Il est possible d'y parvenir grâce à l'utilisation de complexe, et dans certaines mesures d'anion commun pour les formulations à base de sels simples.

B/ Espèces non électroactives

On distingue les anions (associés) aux cations électro-réductibles, qui définissent le type de bain, et les anions que nous appellerons ((étrangers)) qui sont incorporés avec les sels conducteurs, tampons, etc.

B-1. Anions associés

On rencontre les anions associés : dans les bains de sels minéraux simples et complexe.

Dans les bains de sels organiques complexes : par exemples les alkyls-sulfonates qui sont les sels de l'acide sulfurique dans lesquels un hydrogène à été remplacé par un radical organique R, les amines composés, les gluconates et les cyanures.

B-2. Anions étrangers

En connaît l'heureuse influence dépolarisante des ions chlorés sur les anodes dans les bains de nickelage. Ils réduisent la vitesse de dépôt dans un bain de chromage: se sont alors les impuretés.

Les anions peuvent être des catalyseurs des échanges et agir par adsorption compétitive à la surface, avec exclusion par exemple de substances à actions inhibitrices, ou bien comme destructeurs des couches, ils ont éventuellement une action complexant. L'ion qui se décharge n'est pas en réalité une entité, mais un complexe solvaté, dont la nature et le degré de solvatation dépendent de la nature des anions présents.

B-3. Cations

En solutions certains cations tels : le potassium, le sodium ne sont pas électroréductibles. D'autre non réductibles peuvent le devenir selon les circonstances.

II.5.2.4. pH de la solution

La des ions hydrogène joue un rôle important lors d'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important, par conséquent, le rendement de courant diminue.

Elle influe, énormément, sur le processus cathodique. La polarisation augmente avec la diminution des pH. Aux valeurs bases de pH la structure est plus fine. Les auteurs l'expliquent par le pouvoir inhibiteur de l'hydrogène adsorbé sur la surface d'électrode. Ainsi, plus l'acidité du milieu est grande plus le rendement de courant est petit [1].

Le dégagement d'hydrogène influe, non seulement, sur le rendement de courant mais, aussi, sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts.

La formation de gaz d'hydrogène, peut entraîner des conséquences néfastes.

➤ Des piqûres dues à une absence de dépôt à l'endroit et pendant tout le temps ou la bulle d'hydrogène reste accrochée à la surface.

➤ Une alcalinisation du catholyte, donc une élévation du pH avec production éventuelle d'hydroxydes métallique, de dépôt poreux, etc. Autant dire que dans ces conditions l'épaisseur de dépôt est nulle.

Le personnage du dépôt est sensible au pH de la solution de placage et utile les revêtements peuvent être réalisés que si le pH est contrôlé à une valeur près de pH 4. L'objet est d'éviter Co-dépôt hydroxyde de nickel sans risquer la fragilisation par l'occlusion d'hydrogène. Ceci peut être expliqué idéalement, en utilisant le schéma de nickel / Pourbaix de l'eau pour $a_{\text{Ni}^{2+}} = 1$, étant donné sur la figure II.3.

Le diagramme montre que le nickel est suffisamment soluble pour électrodéposition viable seulement si le pH <6. Le métal est déposé par électrolyse en enfonçant le potentiel du substrat à se situer dans le domaine de stabilité pour le nickel (Ni). La ligne qui représente le potentiel d'équilibre pour le mensonge de l'évolution de l'hydrogène au-dessous du potentiel d'équilibre pour le dépôt de nickel si le pH > 4,2 et ce à penser qu'il serait peut-être possible de déposer de nickel sans décharger un atome d'hydrogène dans la gamme de pH de 4,2 à 6. Toutefois, les procédés pratiques fonctionnent avec une surtension cathodique et un peu d'hydrogène est toujours évolué. Sans contre-mesures du dégagement d'hydrogène suivant la pose problème:

➤ Si le pH initial > 5, l'épuisement des ions H + à la cathode amène le pH local à la dérive dans le Ni (OH)₂ nickel domaine et hydroxyde est incorporé dans le dépôt.

➤ Si le pH < 3 l'hydrogène se dégage si rapidement que certains est occlus dans le dépôt.

L'acide borique est ajouté à la solution en tant que tampon de pH qui maintient une caractéristique l'activité des ions d'hydrogène constant, correspondant à un pH de 4, par la dissociation incomplète:

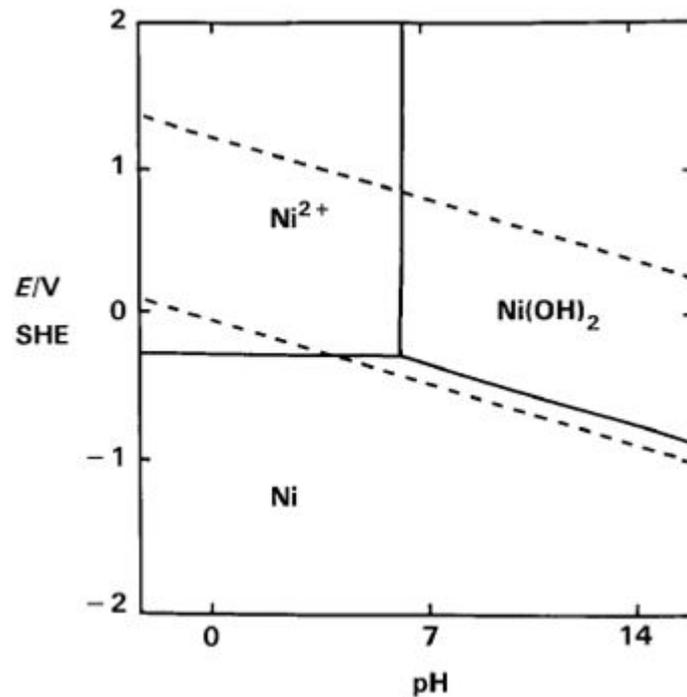


Fig. II. 5. Diagramme de Pourbaix pour le système Nickel/Eau à 25°C [1].



Les problèmes pratiques doivent aussi être abordés dans la formulation d'un bain de placage:

➤ bulles d'hydrogène sur les sites de nucléation préférés sur la cathode dévier le courant de dépôt, en laissant des puits dans le gisement. C'est contré avec des agents anti-piqûres, qui sont des agents mouillants détacher des bulles et des agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, qui modifie la réaction cathodique pour produire de l'eau à la place un atome d'hydrogène:



➤ Impuretés fragilisent et se décolorent la plaque et interfèrent avec chromage ultérieur et à la fois les sels et les anodes consommable doivent être purs. Malheureusement, anodes en nickel pur passiver facilement, interrompre le courant, ce qui est évitée par dépassiver ajoutant des ions Cl^- à la solution.

II.5.2.5. Température

L'intérêt d'une élévation de température est donc d'accroître le maximum admissible de densités de courant. En effet, elle augmente aussi bien les vitesses de réactions électrochimiques que celle de diffusion. Ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le rendement faradique pourrait être modifié. L'élévation de la température à ses limites dont la principale est bien, entendue, l'ébullition de la solution.

Certains bains peuvent, à une température pas trop élevée, se décomposer. Certains autres, qui contiennent des agents organiques, ne supportent pas les températures supérieures à 35°C. Il faut même prévoir de les refroidir lorsqu'ils s'échauffent par effet joule, ce qui se produit, parfois, l'été lors du travail au tonneau. Le grand intérêt d'élévation de température est essentiellement d'élever les vitesses des dépôts.

II.5.2.6. Agitation

Ce facteur favorise les échanges entre le catholyte et le sein de la solution; elle permet, au niveau des électrodes, l'influence de la diffusion et aussi, dans la plupart des cas, d'accroître les densités de courant; son action est donc de ce point de vue similaire à celle de la température. Entre autre, elle provoque le décollement des bulles d'hydrogène qui se forme, éventuellement, en cours d'électrolyse et qui sont la cause des piqûres [1].

II.5.2.7. Densité de courant

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

La structure cristalline fine du dépôt apparaisse lors de l'augmentation de la densité de courant. Cependant au-delà de la valeur que possède cette augmentation on atteint le courant

limite de diffusion et le dépôt obtenu et sous forme de poudre ou dendrite car il y a croissance accélérée sur les sites bien déterminés, sur lesquels le courant se répartit d'une façon non uniforme. Par conséquent le rendement de courant chute puisque le potentiel se déplace vers les valeurs de dégagement d'hydrogène et apparition d'hydroxyde par suite d'appauvrissement en ions d'hydrogène. L'accumulation d'hydroxyde à la cathode peut être la cause d'empoisonnement du dépôt cathodique, ce qui favorise sa fragilisation et sa forte porosité. Lors d'électrodéposition, la densité de courant maximale doit être limitée à une valeur optimale dépendant des conditions d'électrolyse (concentration du sel d'un métal électrodéposés et d'autres sels, pH, température, agitation, etc....)

II.5.2.8. Additifs organiques

En électrodéposition, les ajouts inorganiques sont utilisés dans le but de changer les conditions d'électrocristallisation et les propriétés des dépôts électrolytiques. Les uns permettent d'obtenir des dépôts brillants, les autres diminuent la tension superficielle à l'interface métal solution et facilitent le décollement d'hydrogène gazeux [12, 64-66]. Ces substances peuvent être:

- Anions ou cations inorganiques.
- Oxydes et hydroxydes.
- Cations organiques (amine).
- Anions organiques (acide sulfurique).
- Molécules organiques neutres ayant un grand dépôt.

II.5.3. Co-déposition l'alliage Ni/Mo

Les alliages nickel/molybdène sont bien reconnus pour leur supérieure résistance à la corrosion et à l'usure [67-69], et la capacité catalytique exceptionnelle pour le dégagement d'hydrogène réaction [70-72]. L'électrodéposition de ces alliages est désigné comme "co-déposition induite" [67-71]; molybdène ne peut pas être réduit individuellement à partir d'une solution aqueuse, mais il peut être réduit si entièrement co-déposé avec des éléments inducteurs, tels que le fer, le nickel et le cobalt, les métaux du groupe du fer. Un comportement similaire a également été observé avec tungstène [72-74]. Une conséquence de ce comportement de dépôt est qu'il est un défi pour atteindre une concentration élevée de Mo

dans le dépôt, en raison de la Co-réduction de l'ion du groupe du fer, par exemple, Ni. Typiquement contenu Mo dans les alliages au nickel à partir d'électrolytes aqueux a été inférieure à 50% [75-78].

De nombreux chercheurs ont étudié le mécanisme de la Co-déposition de nickel et de molybdène, où ils avaient atteint que la codéposition de Ni/Mo a lieu sur plusieurs étapes [79]. Mo dans la anionique forme $[\text{MoO}_4^{2-}]$ résulte à l'équilibre suivant :



Dans le cas le plus simple, les réactions suivantes ont lieu à travers une réduction électrochimique d'ions molybdate à molybdate métallique. MoO_4^{2-} a été réduite à molybdène élémentaire par deux étapes illustrées dans les réactions (II.21) et (II.22). D'abord MoO_4^{2-} a été réduit à un intermédiaire $[\text{NiCitMoO}_2]^{2+}$, en présence de l'agent complexant (sel de citrate). Ici, NiCit représente le complexe de nickel-citrate. Ensuite $[\text{NiCitMoO}_2]^{2+}$ a été catalysée par le nickel et réduit à molybdène métallique [80,81].



Dans le même temps, la réaction de réduction pour former le nickel métallique est la suivante :



II.6. Conclusion

Une préparation de surface bien conduite permet de produire des surfaces techniquement transformées, donc d'états bien définis. Alors, ces surfaces soient capables de subir avec succès les traitements qui leur seront imposés, ou de remplir le rôle qui leur est dévolu.

Les dépôts de Ni purs et de l'alliage Ni/Mo permettent l'obtention d'une amélioration importante des propriétés mécaniques entre autre la dureté des dépôts composites ainsi que les propriétés physico-chimiques des revêtements électrodéposés qui résistent mieux à la

corrosion. Dans notre travail, on discutera de l'électrodéposition des revêtements composites Ni/Mo en fonction de la densité du courant, à partir des bains électrolytique.

CHAPITRE III
MATERIALS et
METHODES
EXPERIMENTALES

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter une description générale des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisations (structurales, morphologiques, mécaniques et électrochimiques) des échantillons élaborés. Une description des conditions d'élaboration des dépôts et de montage effectué permettent dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

III.2. Produits chimique

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

Chlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	Panreac.
Chlorure d'ammonium (NH_4Cl).....	Riedel-Dehaene.
Chlorure de sodium (NaCl)	Panreac.
Acide borique (H_3BO_3).....	Cheminova.
$\text{Mo}_7(\text{NH}_4)_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Panreac.
Hydroxyde de sodium (NaOH).....	Panreac.
Carbonate de sodium (Na_2CO_3).....	Panreac.
Acide sulfurique (H_2SO_4).....	Cheminova.
Acide chlorhydrique (HCl).....	Cheminova.
Acide nitrique (HNO_3).....	Cheminova.

III.3. Matériels utilisés

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

III.4. Matériaux**III.4.1. Substrats utilisés**

Comme substrats, nous avons utilisé des plaques rectangulaires en cuivre (99%) obtenues à partir de **L'ENICAB** (Etablissement National des Câbles Biskra).

III.4.2. Anodes utilisés

Afin de garantir l'enrichissement des bains électrolytiques par les ions de nickel, et pour l'homogénéité des dépôts, nous avons utilisé des plaques rectangulaires de nickel pure (99.5%).

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

Etant donné que les alliages nickel-molybdène (Ni/Mo) présentent une grande résistance à la corrosion dans des milieux agressives. Nous avons recherché les conditions d'obtention des dépôts électrolytiques Ni/Mo comme des films de protection des surfaces métalliques cuivreux. Dans ce travail l'effet de la densité de courant sur les comportements de l'alliage Ni/Mo à partir des différentes bains avec ou sans addition d'un additif organique sera étudié.

III.5.1. Préparation des échantillons

Les revêtements Ni/Mo ont été élaborés sur les substrats de cuivre ayant subi au préalable une préparation de surface spécifique visant à garantir un état de surface reproductible et favorable à une bonne adhésion du revêtement. Nous avons utilisé des échantillons métalliques sous forme de plaquettes obtenues à partir de **L'ENICAB** (Etablissement National des Câbles Biskra). La préparation consiste en un polissage, dégraissage dans un bain alcalin à température ambiante pendant 3 min, suivi un rinçage avec l'eau distillé et l'acétone, puis d'un décapage dans une solution acide pendant 30 secondes, suivi à nouveau rinçage avec l'eau distillé et l'acétone.

III.5.1.1. Polissage des échantillons

Le polissage s'effectue avec courant d'eau et sur différents papiers abrasifs dont la granulométrie varie de 180 à 1200.

III.5.1.2. Dégraissage électrolytique

Le substrat à nettoyer (le cuivre) est pris comme cathode dans un électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du bicarbonate de sodium (Na₂CO₃) (Tableau III.1). Le courant passe aux éléments de montage (Figure III.1) pendant 3 minutes sous une densité de courant de 3 A/dm² et à une température d'environ 25 °C.

Tableau III.1 Compositions chimique du bain de dégraissage électrolytique et conditions opératoires.

Compositions (g/l)	NaOH	15
	Na ₂ CO ₃	50
Conditions	Densité du courant (A/dm ²)	2
	Temp (min)	3 min
	Température (°C)	ambiante
	Agitation	magnétique

III.5.1.3. Décapage chimique

Le décapage chimique a été réalisé par l'immersion des substrats dans une solution aqueuse contenant HNO₃ et HCl (tableau III.2). Afin de garantir l'élimination des couches des oxydes et les traces des huiles sur les substrats, en décapants ces derniers pendant 30 sec.

III.5.1.3. Rinçage

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

III.5.2 Bain d'électrodéposition

Les revêtements de Nickel pure sont électrodéposés à partir du bain choisi [82, 83], et dans des conditions proprement fixés (tableau III.3). Le chlorure de nickel NiCl₂.6H₂O est utilisé comme source des ions Ni²⁺, de plus l'acide borique est ajouté à la solution en tant que tampon de pH qui maintient une caractéristique d'activité des ions d'hydrogène constant, correspondant à un pH de 4. Les sels : NH₄Cl et NaCl sont utilisés afin d'augmenter la conductivité électrique des bains électrolytique. La codéposition du molybdène avec le nickel

exige un changement de ces conditions (Tableau III.4), où le molybdène ne dépose pas à une densité du courant $< 10 \text{ A/dm}^2$, et $> 40 \text{ A/dm}^2$ [84-86]. De plus l'augmentation de la température plus de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ donne un dépôt noir avec une très faible adhérence au substrat [6, 87, 88].

Nous avons utilisé des bains aqueux contenant du molybdate de sodium comme une source de Mo. Les dépôts ont été réalisés à partir des bains à une température ambiante (25°C) et à $\text{pH}=5.5-6$ ajusté par l'addition des solutions aqueuse HCl ou NaOH. Des plaquettes de nickel (99.95%) sont utilisées comme anode soluble pour l'enrichissement du bain par les ions Ni^{2+} .

Tableau III.2 Compositions chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention un dépôt de nickel pur.

Compositions (g/l)	$\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	21
	NH_4Cl	21
	H_3BO_3	20
	NaCl	6
	Gomme arabique	0.1
Conditions	Densité du courant (A/dm^2)	2
	pH	4
	Temp (min)	60 min
	Température ($^\circ\text{C}$)	50 ± 1

Tableau III.3 Compositions chimique du bain d'électrodéposition et conditions opératoire d'obtention un dépôt composite de nickel/molybdène.

Compositions (g/l)	$\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	21
	NH_4Cl	21
	H_3BO_3	20
	NaCl	6
	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10
	Gomme arabique	0.1
Conditions	Densité du courant (A/m^2)	10-30
	pH	5,5-6
	Temp (min)	90 min
	Température ($^\circ\text{C}$)	30 ± 1

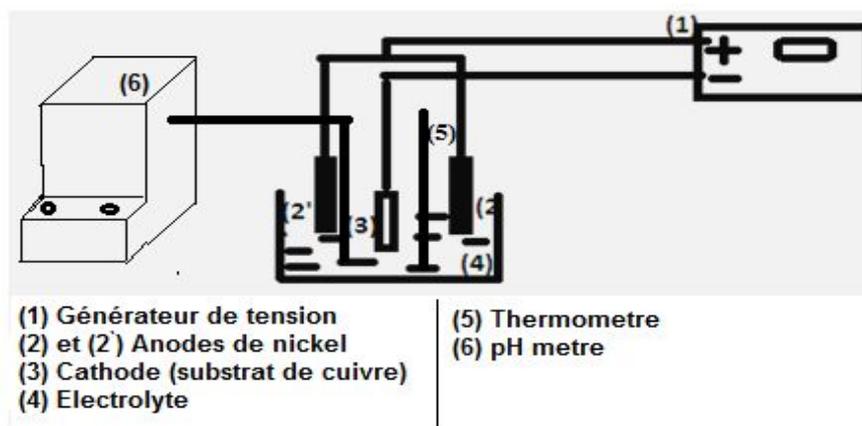


Fig.III.1 Dispositif d'électrodéposition.

III.6. Les techniques de caractérisation

Les différents dépôts obtenus par électrodéposition sont caractérisés par différentes techniques tels que : la qualité d'adhérence, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé d'un EDS (Analyse chimique élémentaire) afin d'observer la morphologie des différents revêtements élaborés et le pourcentage des éléments chimiques constituant ces revêtements, la diffraction des rayons X (DRX) pour identifier la structure cristallographique des phases obtenues.

La tenue à la corrosion des dépôts élaborés dans les milieux agressifs suivants : NaCl (3,5%) et HCl (0,1M), a été étudiée par la méthode de la masse perdue puis par polarisation potentiodynamique. Enfin, cette caractérisation est complétée par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier le comportement électrochimique des différents dépôts élaborés.

III.6.1. Techniques d'analyse de surface

III.6.1.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe de l'interaction électron-matière capable de produire des images de haute résolution de la surface de l'échantillon. Le principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface à analyser qui en réponse réémet certaines particules telles que les électrons secondaires, électrons Auger, photon X et photons lumineux. Ces particules sont analysées par différents détecteurs

qui permettent de reconstruire une image de la surface. La figure III.2 illustre le schéma de principe du MEB [89].

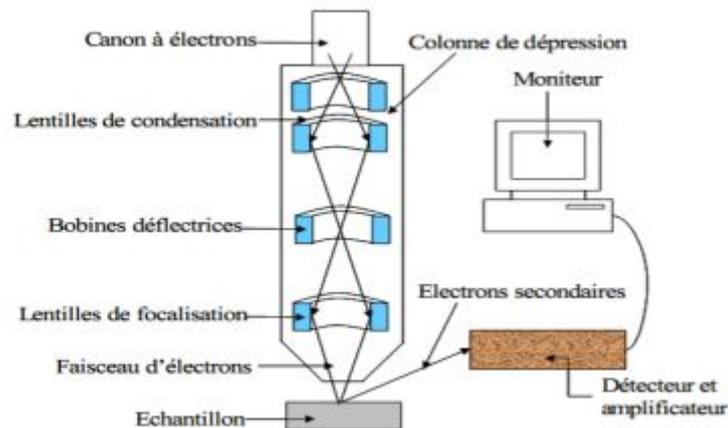


Fig.III.2 Vue schématique de la Microscopie Electronique à Balayage.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'appareil de type « JEOL, model JSM 6390LV microscope électronique à balayage » de l'université de BISKRA.



Fig.III.3 Microscopie électronique à balayage de type JEOL JSM-6390LV.

III.3.1.2. Analyse par EDS (Energie Dispersion Spectrométrie)

Cette technique présentée par CASTING en 1951 permet de déterminer la concentration des éléments présents, dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par un échantillon bombardé par un faisceau

d'électrons localisé à la surface. La plupart des MEB sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons.

Principe d'EDS

Pour recueillir les rayons X émis par le faisceau lors de son impact sur l'échantillon, on utilise deux sortes de détecteurs : soit le détecteur à monocristaux qui est utilisé en sélection de longueur d'onde (Wave Length Dispersion Spectrometry WDS), soit le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie (Energy Dispersion Spectrometry EDS).

Les spectromètres à dispersion en énergie utilisent une diode Li-Si qui permet de faire l'acquisition instantanée et immédiate de l'ensemble du spectre sur un analyseur multi canal d'où un gain de temps pour la reconnaissance qualitative des éléments présents. La précision peut être améliorée par des temps d'acquisition longs qui permettent d'optimiser les résultats suivant la précision escomptée.

Dès que l'on a le spectre, il est facile d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergie dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné. L'acquisition des spectres des rayons X et le calcul des concentrations est fait par traitement informatique qui se base sur l'analyse X en dispersion d'énergie.

L'analyse élémentaire EDS des échantillons a été réalisée à l'aide de deux microscopes, le microscope Philips XL 30 ESEM (CRNA) et le microscope JEOL JSM-6360LV (CDTA).

III.6.1.3. Diffractions des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation ($\text{CuK}\alpha = 1,54838 \text{ \AA}$). Dans le cas d'une simple identification des phases, un domaine angulaire de 10 à 90° (en 2θ) est balayé par un pas de $0,03^\circ$ (en 2θ) et un temps de comptage de 1s.

L'ensemble des spectres de diffraction a été réalisé sur un Bruker diffractomètre (D8 modèle Advance) avec Cu Ka-rayonnement ($1,5406 \text{ \AA}$). Les caractéristiques d'alimentation du tube sont : $V = 40\text{kV}$ et $I = 40 \text{ mA}$. La position des pics dans l'espace angulaire étudié est

donnée par la condition de Bragg: $2 d \sin \theta = n \cdot \lambda$ et permet d'identifier les différentes phases en présence dans l'échantillon Avec :

$d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl),

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié,

n : Ordre de la réflexion,

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X,

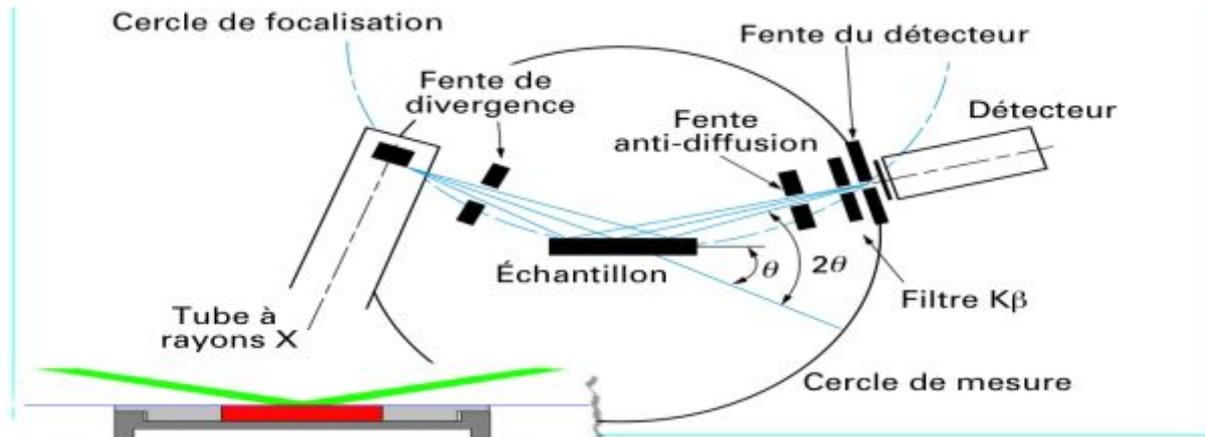


Fig.III.4 Principe d'une diffraction à deux cercles.

III.6.2. Caractérisation mécanique

III.6.2.1. La dureté

La dureté caractérise la résistance à la déformation d'une manière complexe qui fait que les résultats obtenus constituent essentiellement des repères. Ceux-ci permettent d'effectuer des classements, de vérifier la conformité avec les exigences imposées et, en se référant à l'expérience du praticien, d'estimer ce que sont les propriétés mécaniques du métal. De ce fait l'essai de dureté est un essai mécanique très utile et très pratiqué car il est rapide, relativement simple et peu coûteux, ponctuel et pratiquement non destructif. Il est réalisé selon différentes méthodes. La plus utilisée consiste à enfoncer un pénétrateur de forme définie dans le métal soumis à l'essai; on caractérise ainsi la résistance du métal à l'enfoncement, sous une charge imposée. La grandeur de l'empreinte laissée par le pénétrateur à la surface du métal constitue le paramètre pris en compte pour le calcul de la dureté [90, 91].

Les essais Vickers (pyramide à base carrée) et Brinell (bille) sont les plus couramment utilisés. Ils consistent à mesurer la taille de la trace laissée par l'indenteur après chargement.

Essai Vickers

L'indenteur de l'essai Vickers est une pyramide à base carrée (figure III.5.a), dont les faces forment entre elles des angles de 136° . La dureté est le rapport de la force appliquée (en Kgf) sur la surface de contact (en mm^2), c'est-à-dire la pression moyenne dans le contact. L'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à 1,5 fois la diagonale des empreintes (soit environ 7,5 fois la profondeur d'enfoncement h) et la distance entre les centres de deux empreintes successives supérieure à 6 fois la diagonale pour éviter l'interaction entre celles-ci.

Il consiste à imprimer dans le métal testé un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidal à base carrée, d'angle au sommet entre deux faces opposées de 136° , sous l'action d'une force connue (figure III.5) [92].

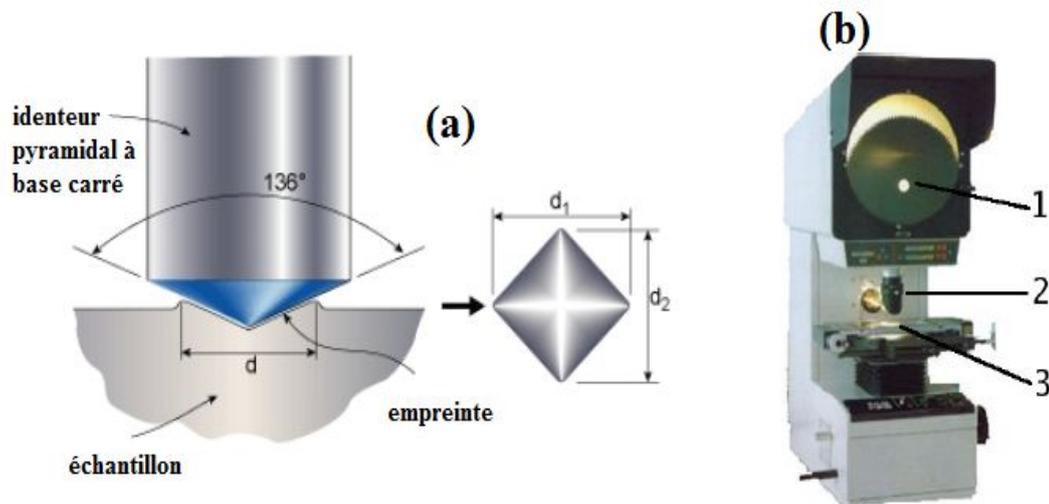


Fig.III.5 : (a) Indenteur type Vickers et empreinte type laissée par l'indenteur, (b) Dispositif d'essai de microdureté. 1) Ecran de visualisation de l'empreinte, 2) Indenteur, 3) Platine porte-échantillon [93,94].

L'avantage d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) est quand on fait varier la charge, on obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles, donc des valeurs identiques pour la dureté.

Généralement la gamme des forces utilisables (5 à 100 kgf) permet d'appliquer cette méthode avec toutes les dimensions d'échantillons. En choisissant la force donnant une empreinte telle que la diagonale doit être inférieure aux deux tiers de l'épaisseur [95].

Dans l'essai Vickers (Smith et Sandland 1925), une pyramide à base carrée en diamant est utilisée comme pénétrateur. La dureté Vickers HV est définie par [96,97] :

$$HV \cong 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (\text{III.1})$$

HV = Dureté Vickers,

F = Force appliquée [N],

d = Moyenne des diagonales de l'empreinte [mm],

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (\text{III.2})$$

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \quad (\text{III.3})$$

HV = Dureté Vickers,

F = Force appliquée [N],

g = 9.80665.

Des précautions opératoires nécessaires de l'essai Vickers tel que :

- Les empreintes étant petites, les irrégularités de la surface prennent une importance plus grande encore que dans les essais précédents, particulièrement pour les fortes duretés et les faibles charges aussi parfait.
- La distance entre le centre d'une empreinte et le bord de la pièce ou les côtes d'une autre empreinte ne doit pas être inférieure à 2,5 fois la diagonale. L'épaisseur de la pièce doit être supérieure à 1,5 fois la diagonale de l'empreinte.
- La pièce doit reposer sur le support de façon régulière et uniforme.
- L'état du diamant doit être fréquemment vérifié.

Dans notre essais les tests de microdureté ont été menées en utilisant Vickers machine microduromètre avec une charge de 25 kgf. Une moyenne de trois mesures effectuées en différents endroits est rapportée.

III.6.3. Etude de la corrosion

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

III.6.3.1. Méthode de la masse perdue

Le comportement à la corrosion des revêtements électrolytiques a été étudié par la mesure de la perte en poids des échantillons revêtus par l'alliage Ni-Mo qui sont immergés dans le milieu 0,6 M NaCl pendant 15 jours. La surface immergée est $1,16 \text{ cm}^2$.

III.6.3.2. Méthode de la polarisation potentiodynamique

Les mesures de polarisation potentiodynamique et d'impédance ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (SCE). Cette cellule, présentée dans la figure III.5, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode. Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant un Potentiostat/Galvanostat PGP Model 201. Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel voltamaster 4.

III.6.3.2. Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Concernant les diagrammes d'impédance, nous les avons établis au moyen du logiciel voltamaster 4. Ces tests d'impédance sont effectués en utilisant un autre modèle d'appareil (Potentiostat/Galvanostat PGZ 301). La gamme de fréquences est comprise entre 10 KHz et 50 mHz. Pour satisfaire la condition de linéarité de la réponse du système électrochimique étudié, l'amplitude de la tension perturbatrice (ΔE) doit être assez faible : pour toutes les expériences, une valeur de 10 mV a été fixée.

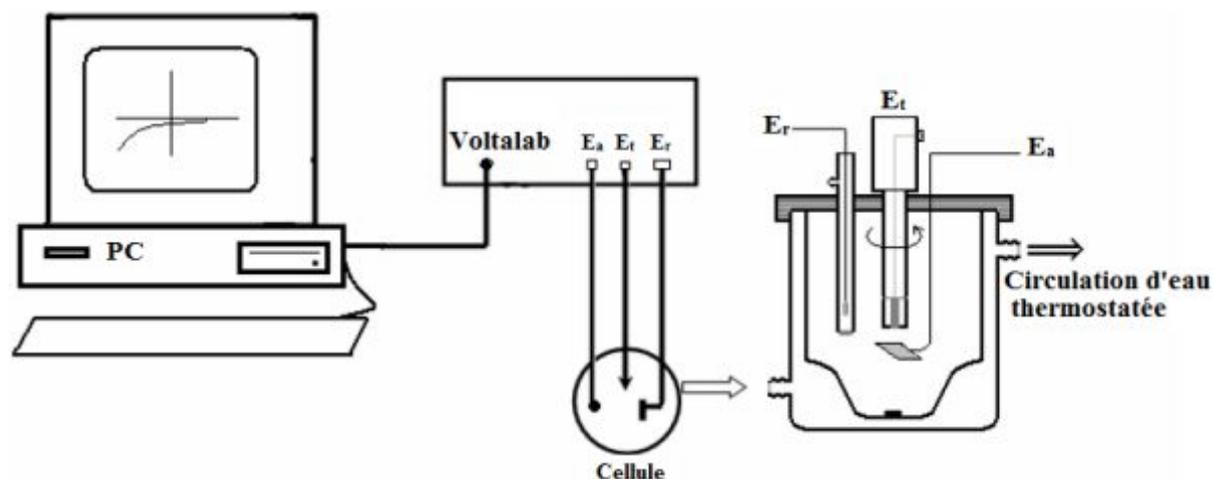


Fig.III.6 Montage électrochimique : Potentiostat/Galvanostat « Voltalab » piloté par logiciel PGZ301 et cellule thermostatée double enveloppe.

III.6.4. Caractérisation de la gomme arabique par Spectroscopie Infrarouge (IR)

III.6.4.1. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est *l'interféromètre*.

A). Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure III.6) :

- Une source lumineuse ;
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après) ;
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :
 - Pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),

- photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.

➤ Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

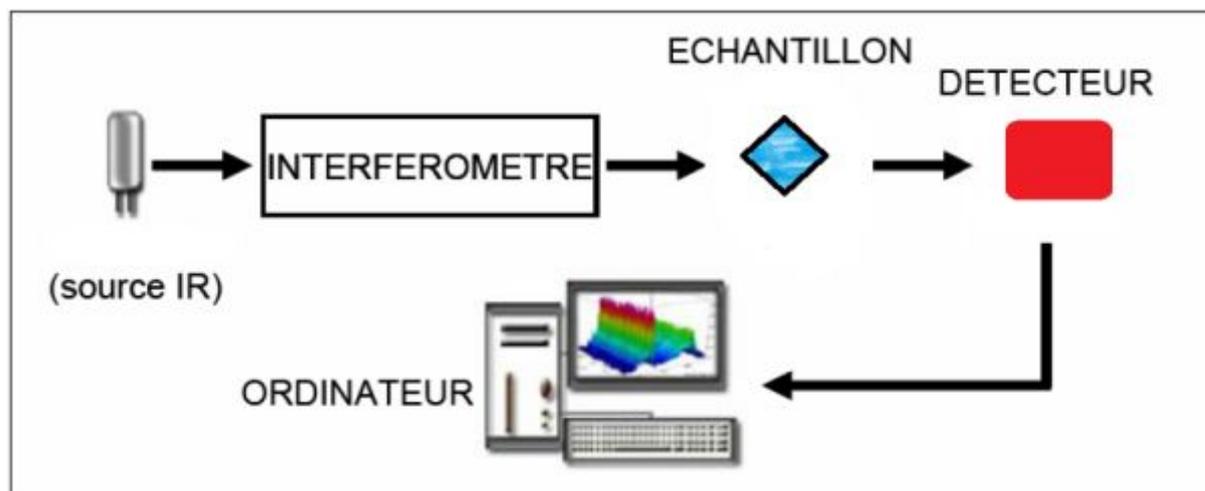


Fig.III.7 Principe de la spectroscopie d'infrarouge (FTIR).

B). L'interféromètre

Cet instrument permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences. L'interféromètre de Michelson (1891) utilisé pour la mesure est formé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile (Figure III.7). Le miroir mobile, perpendiculaire au miroir fixe, bouge à une vitesse constante le long de son axe ($x=q\text{ mm}$). Donc, un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause du miroir mobile. La phase des ondes sur ces deux trajets optiques est donc modifiée en déplaçant le miroir mobile.

Ces deux faisceaux se recombinaient alors sur la séparatrice. Le signal sortant de l'interféromètre résulte en ces 2 faisceaux interférant entre eux (interférogramme) : quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspondent à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de

la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. De manière générale, lorsqu'on fait varier x , on observe alternativement des maximum et des minimum au niveau de l'intensité du faisceau résultant.

Pour une source monochromatique, l'interférogramme du faisceau résultant correspond à une courbe sinusoïdale : $I(\delta) = I_0 \cos(2\pi\nu\delta)$ où δ représente la différence de marche = $2x$. Pour une source continue, il faut faire la somme sur chaque fréquence [89]:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad (\text{III.4})$$

Cet interférogramme possède la propriété que chaque point (fonction de la position du miroir mobile) qui constitue le signal possède une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source. L'interféromètre produit un signal unique contenant toutes les informations requises pour produire un spectre. Il peut être mesuré très rapidement (de l'ordre de grandeur de la seconde).

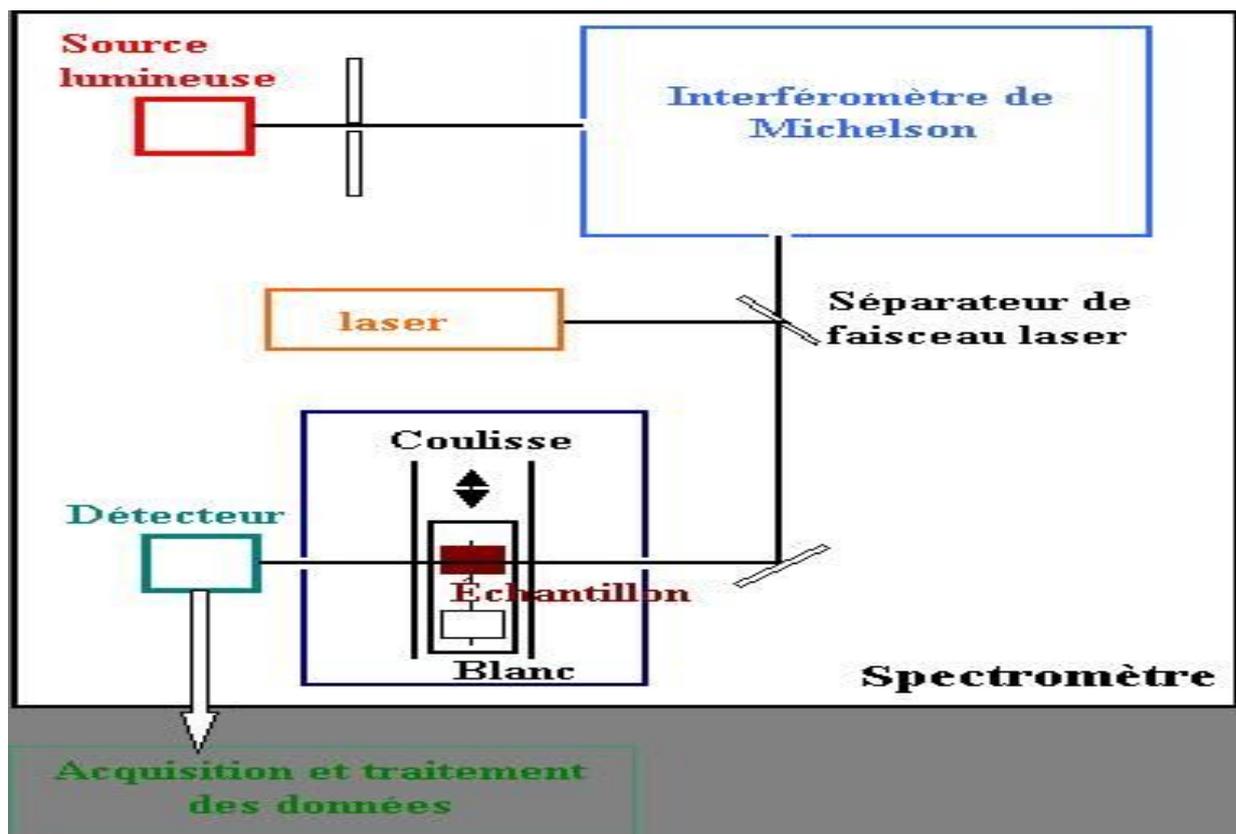


Fig.III.8 L'interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre FT-IR.

Le spectromètre infrarouge mesure donc les interactions entre un rayonnement infrarouge et l'échantillon. Il s'agit du mode de vibration donné sous forme de nombre d'onde. L'échantillon absorbe une partie de ce rayonnement incident et transmet un signal qui sera analysé par un détecteur et traité mathématiquement par transformée de *Fourier* [89]. Les échantillons ont été broyés et dispersés dans une matrice de *KBr* (1% en masse du composé environ) à température ambiante, le mélange a été pressé sous forme d'une pastille. Les spectres ont été enregistrés en mode transmittance.

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes étapes de la préparation des substrats à revêtu, ainsi que les différents produits utilisés lors de la préparation des bains électrolytiques. Ce chapitre est contient la description de principe fondamental des techniques d'analyse permettant l'étude de la réaction de réduction des cations métalliques, par électrolyse, l'observation de la morphologie des films métalliques déposés, par MEB, la caractérisation structurale, par DRX, et l'identification des éléments chimiques en présence, par EDS. Le principe de chacune de ces techniques d'analyse a été décrit dans ce chapitre. Dans ce chapitre, le dispositif expérimental pour l'élaboration électrochimique des dépôts métalliques a été présenté aussi.

Nous avons présenté aussi, dans ce chapitre, le dispositif expérimental pour la caractérisation électrochimique des dépôts métalliques et qui est composé d'une cellule électrochimique et les trois électrodes (de référence, la contre électrode et l'électrode de travail).

CHAPITRE IV
RESULTATS &
DISCUSSIONS

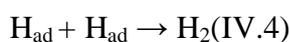
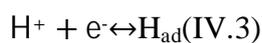
Nous présentons ici nos résultats expérimentaux relatifs à des dépôts nickel/molybdène élaborés en fonction de la densité du courant appliquée. Les alliages Ni/Mo sont électrodéposés sur des substrats de cuivre par voie électrolytique.

Ce chapitre présente aussi des renseignements morphologiques, structurales et la composition chimique de l'alliage nickel-molybdène. L'effet de l'addition de la gomme arabique comme un additif aux bains électrolytiques sur les différentes caractéristiques structurales et électrochimiques sera aussi étudiée.

L'étude électrochimique des alliages Ni/Mo a été réalisée dans deux milieux agressifs à savoir : (NaCl 0.6 M et M HCl 0.1M). Pour améliorer le comportement électrochimique de ces alliages élaborés, nous avons utilisé la gomme arabique (0.1g/l) comme un inhibiteur dans les solutions agressives.

IV.1 Mécanisme réactionnel

Hoomanet al.[98] ont défini le dégagement d'hydrogène comme est un élément inévitable du processus d'électrodéposition des couches Ni-Mo. Crusieret al. ont souligné le rôle important du dégagement d'hydrogène sur le dépôt électrolytique Ni-Mo grâce à la voltamétrie cyclique [99]. Chassaing et al. ont démontré que le pic d'oxydation de l'hydrogène emprisonné dans la structure du revêtement apparaît dans le balayage anodique dans la voltamétrie cyclique [100]. Ils ont proposé un mécanisme contenant deux étapes, la réaction (IV.1) (première étape) et la réaction (IV.2) (seconde étape), pour expliquer le rôle de l'évolution d'hydrogène sur l'électrodéposition de Mo dans l'alliage Ni-Mo. Selon leur mécanisme proposé, l'hydrogène adsorbé sur la surface du substrat (H_{ad}) prend part à la réaction (IV.2) pour former $MoNi_3$ [99, 100]. Le processus d'évolution de l'hydrogène est considéré comme basé sur les réactions (IV.3) et (IV.4).



IV.2L'adhérence

La mesure de la qualité d'adhérence des couches électrodéposés a été effectuée par la méthode du choc thermique (chauffage du dépôt jusqu'à 250 °C pendant 30minutes, puis trempe rapide dans l'eau à température ambiante). Ces tests de choc thermique réalisés pour les différentes couches élaborées montrent que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

IV.3Caractérisation des dépôts

IV.3.1 Influence de la densité de courant sur la morphologie des dépôts Ni-Mo

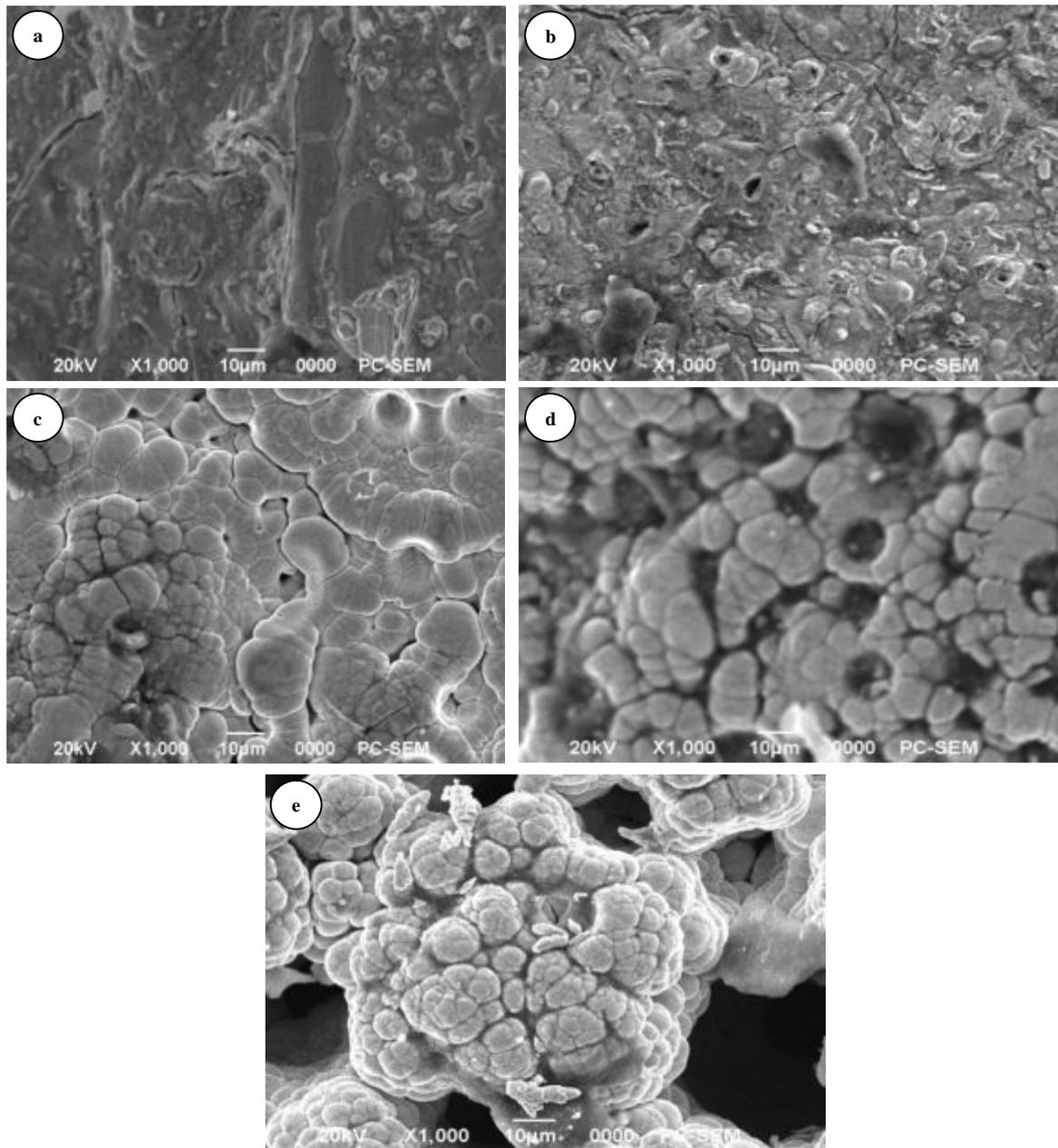


Fig.IV.1:Micrographies MEBdes dépôts Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée (a) 10 A/dm², (b) 15 A/dm², (c) 20 A/dm², (d) 25 A/dm², (e) 30 A/dm².

La morphologie des revêtements électrolytiques Ni-Mo préparés à différentes densités de courant est représentée sur la (Fig.IV.1). La présence du molybdène en tant que Co-dépôt dans la matrice de nickel élargit nettement la surface réelle des couches. Les revêtements composites observés à densité de courant supérieure sont rugueux et indiquent des pores profonds (Fig.IV.1.d,e). Par contre, les dépôts de Ni-Mo obtenus à des faibles densités de courant présentent des fissures de la couche co-déposée. Cette fissuration peut être attribuée à des contraintes internes causées par l'intensification de la réaction de l'hydrogène.

IV.3.2 Analyses par EDS

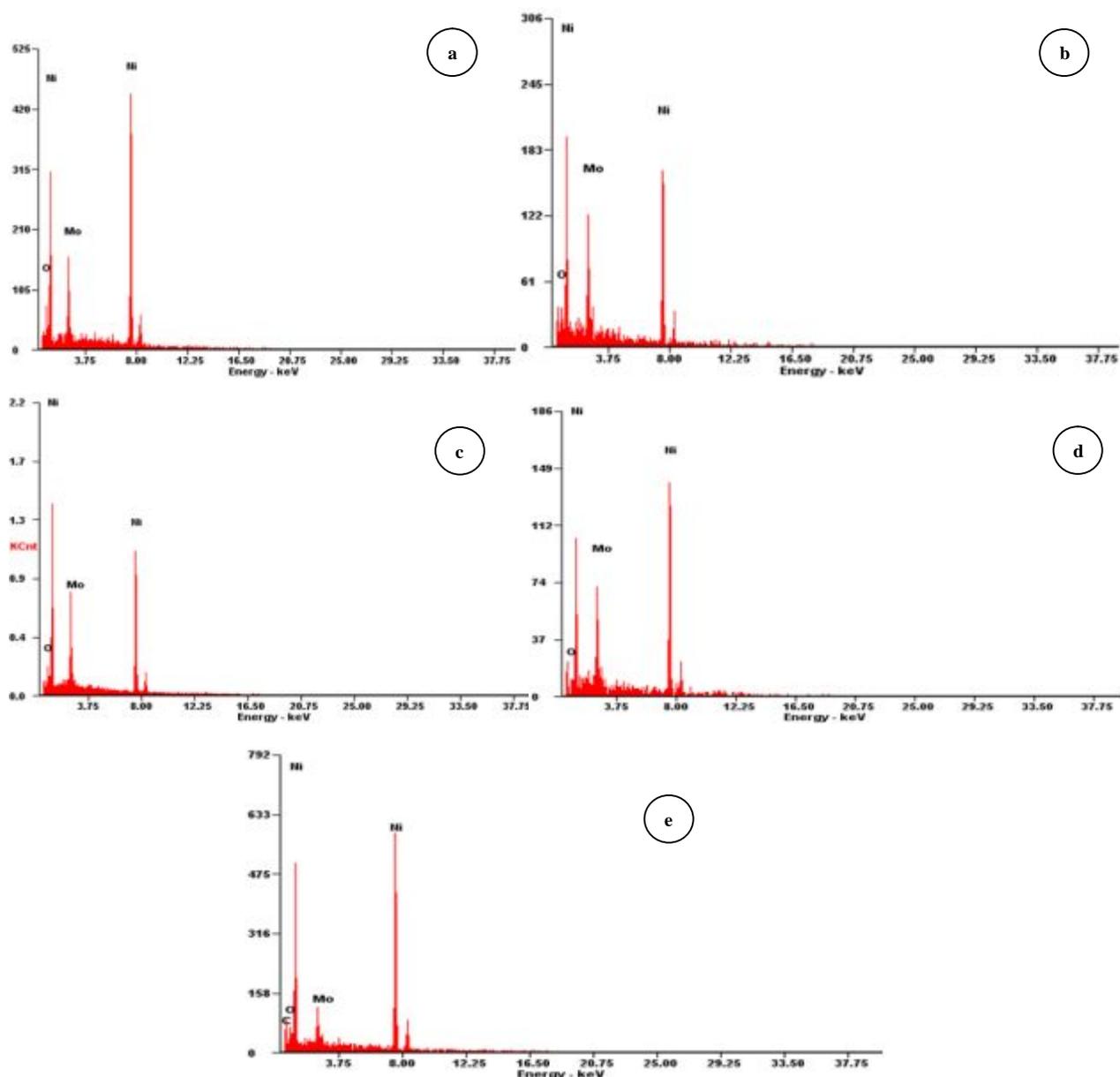


Fig.IV.2 : Spectre EDX du dépôt composite Ni-Mo sur cuivre et la distribution des éléments dans le dépôt (a) 10 A/dm², (b) 15 A/dm², (c) 20 A/dm², (d) 25 A/dm², (e) 30 A/dm².

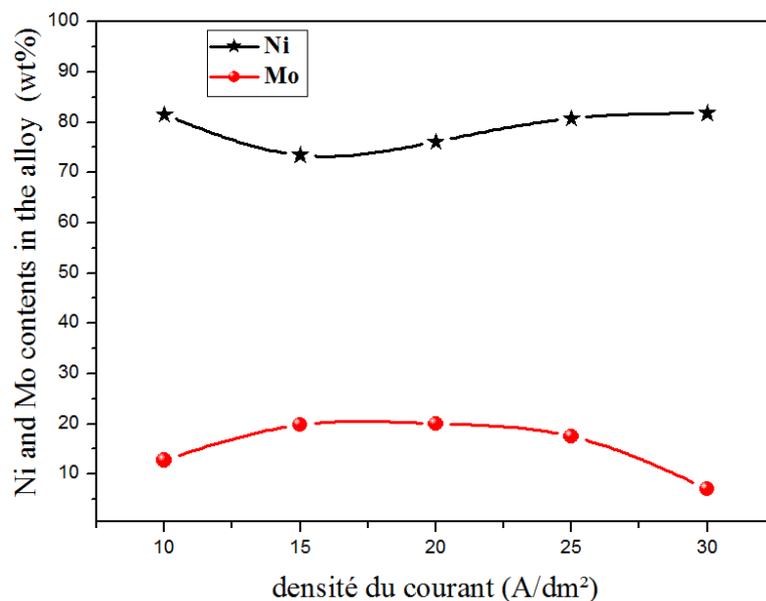


Fig.IV.3:Influence de la densité du courant appliqué sur la composition des dépôts Ni-Mo.

La composition chimique de l'alliage Ni-Mo dépend de la densité de courant appliquée (fig.IV.2.a-e). La figure IV.3, montre que l'augmentation de la teneur en Mo dans le dépôt a été atteinte par une augmentation de la densité de courant appliquée. Les dépôts obtenus à des densités de courant entre 10, 15 et 20 A/dm² contiennent de 13 à 20.wt. % de Mo, ce comportement est dû à l'augmentation du mouvement des ions Mo autour la cathode comme résultant de l'augmentation de la densité de courant. Au-delà de la valeur de 20 A/dm², on constate une chute de la teneur en Mo dans les dépôts, cette diminution peut être attribuée par un entrainement partiel de Mo par les ions de nickel.

IV.3.3 Analyses par diffraction des rayons X

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

La figure IV.4 montre que les pics à $2\theta = 44-45^\circ$, $51-52^\circ$ et $75-76^\circ$ représentent la phase cristalline du nickel pur et correspondent aux plans ci-après: (1 1 1), (2 0 0) et (2 2 0) respectivement. La présence de la gomme arabique comme un additif a réduit l'intensité des pics et favorise l'orientation (220).

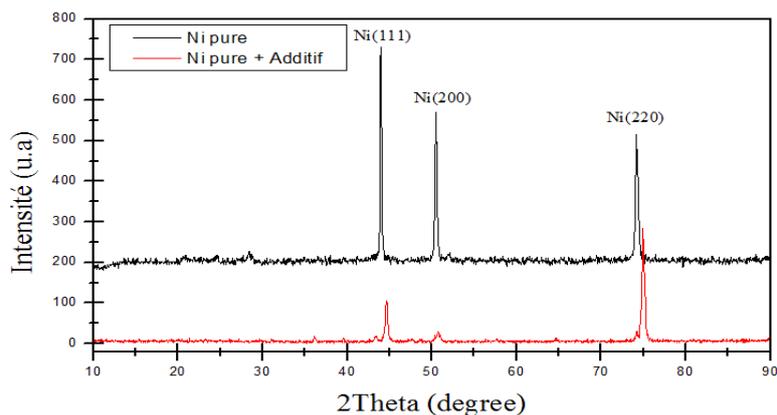


Fig.IV.4: Diffractogramme des rayons X des dépôts de nickel pur et Ni + additif.

A partir de la figure IV.5 ci-dessous, on constate que les dépôts Ni/Mo électrodéposés à diverses densités de courant présentent trois phases cristallines : MoNi_4 , Ni_3Mo , $\text{Mo}_{1.24}\text{Ni}_{0.76}$, l'orientation préférentielle est celle (200) relatif à la phase MoNi_4 obtenue à la densité de courant de 10 A/dm^2 .

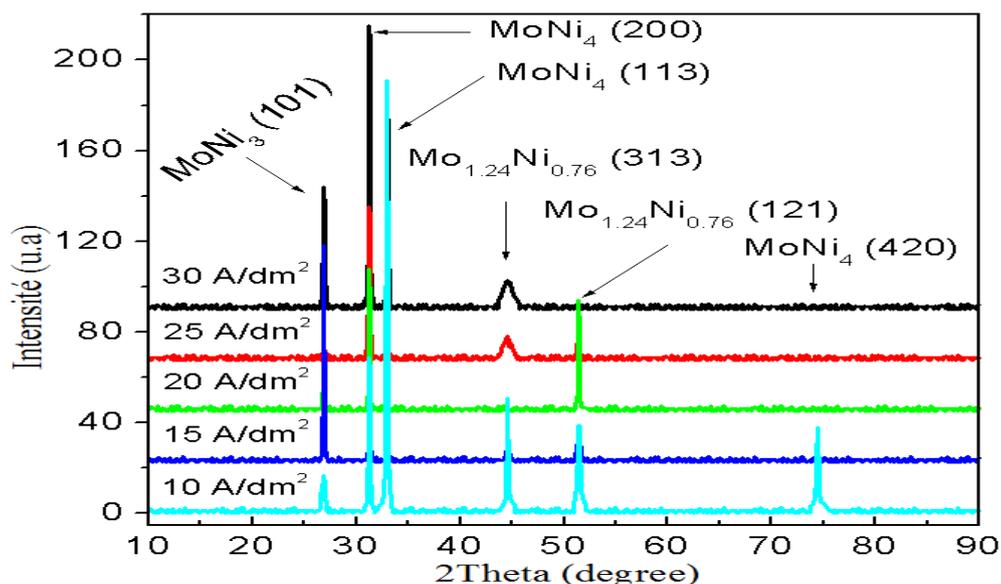


Fig.IV.5: Diffractogramme des rayons X des dépôts composites Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée.

L'addition de la gomme arabique (additif) a un effet sur la structure des phases Ni_xMo_y , l'orientation préférentielle de la phase $\text{Mo}_{1.24}\text{Ni}_{0.76}$ est (313). Ce qui nous amène à dire que l'addition de l'additif organique influa sur la cristallinité et sur l'orientation des pics (figure. IV.6).

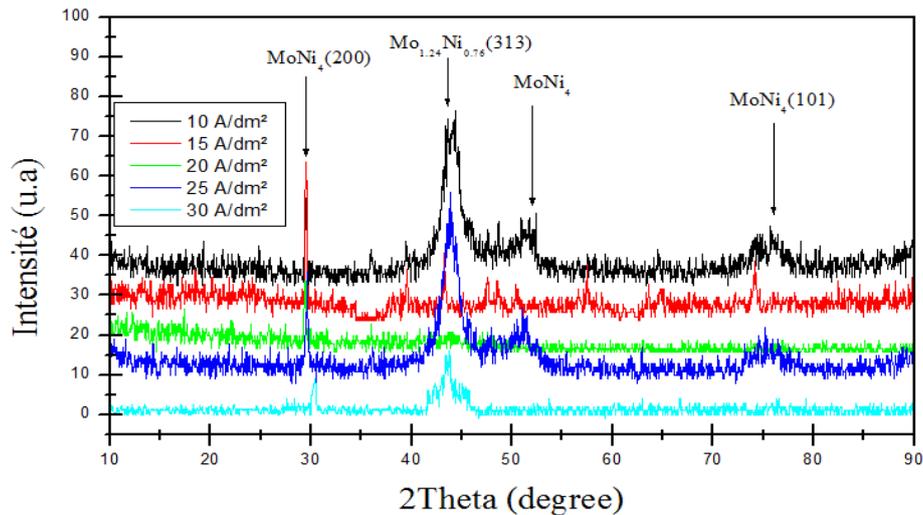


Fig.IV.6: Diffractogramme des rayons X des dépôts composites (Ni-Mo + additif) en fonction de la densité du courant appliquée.

IV.3.4 La taille des grains

La taille des grains a été déterminée à partir de la largeur du pic à l'aide de l'équation de Scherrer modifiée par Warren et Biscoe [6]:

$$\tau = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{IV.5}$$

Où θ est la position du pic dans le diffractogramme des rayons X. β est relatif à l'intégrante élargissement du pic (en radians) qui a été approchée à la largeur à mi-hauteur (LMH), λ est la longueur d'onde (en Å) et τ est la taille des grains.

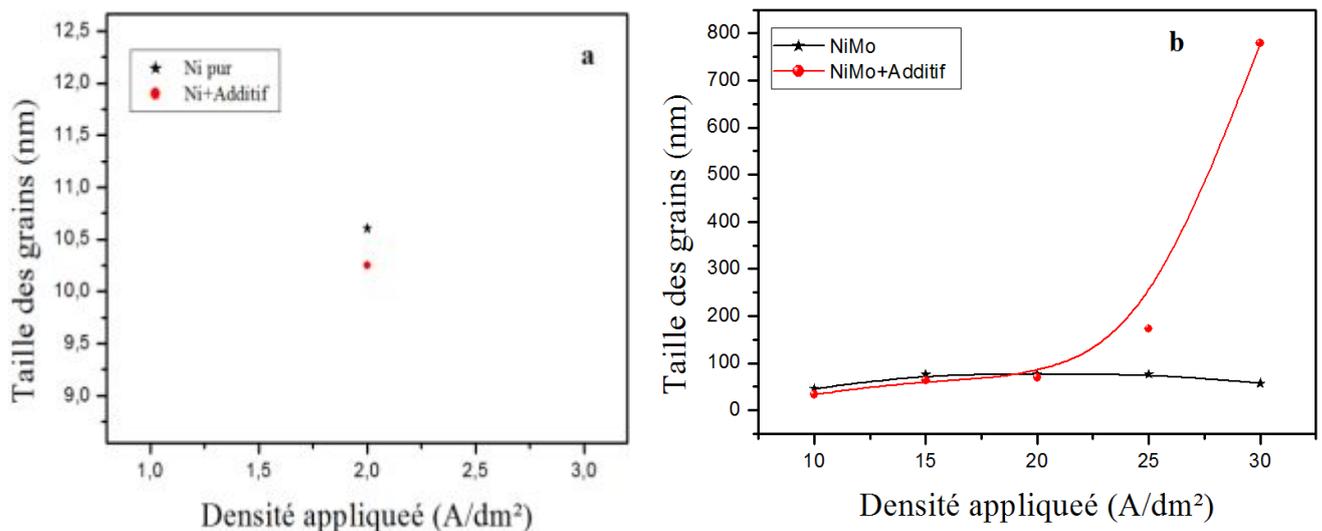


Fig.IV.7: Taille des grains des dépôts :(a) Ni pur, Ni pur +additif (b) dépôt composites Ni-Mo, dépôt Ni-Mo +additif.

En ce qui concerne la taille des grains de nickel pur et les dépôts composites Ni/Mo obtenus, calculée de la largeur du pic de diffraction [6], on observe qu'elle est influencée par la densité de courant appliquée et la présence de l'additif (gomme arabique). Avec la présence de l'additif dans le bain électrolytique on observe une diminution de la taille des grains de nickel pur (environ 10,55 nm) figure IV.7.a, cela est dû à la diminution de la réduction d'hydrogène sur la surface de la cathode. Ces résultats ont souligné l'étude de SRIVASTAVA, où il a trouvé que L'addition de gomme arabique produit des dépôts qui étaient à plus fin grain et argentée [101]. La figure IV.7.b, montre que l'augmentation des densités de courant d'électrodéposition provoque une augmentation de la taille des grains de dépôts due à l'augmentation de la composition de molybdène dans l'alliage, comme indiqué dans la (Fig.IV.3). Une diminution de la taille des grains dans le dépôt a été obtenue par une augmentation de la densité de courant de plus de 25 A/dm². Ce comportement peut être attribué à la couverture des ions de molybdène par des ions métalliques de nickel qui nous amène à conclure que, à haute densité de courant le processus électrolytique favorise l'incorporation de grains ayant de faibles tailles.

La présence de la gomme arabique dans les bains d'électrodéposition des couches Ni/Mo distinct leur impact considérable sur la taille des grains. L'observation la plus claire est l'augmentation de la taille des grains pour une densité plus de 20 A/dm², ce qui nous amène à dire que dans l'intervalle [20-30] A/dm² et en présence de gomme arabique, les grains sont de grande taille par rapport aux celles électrodéposés en absence de cet additif.

IV.4 Mesure de la microdureté

Tableau (IV.1) Valeurs de la microdureté de différentes couches électrodéposés.

Densité du courant (A/dm ²)		2	10	15	20	25	30
Dureté (Hv)	Ni pure	254,9	/	/	/	/	/
	Ni + Additif	288,32	/	/	/	/	/
	Ni/ Mo	/	301,55	318,33	376,58	419	498
	Ni/ Mo + Additif	/	332,98	379	423,45	496,78	542,69

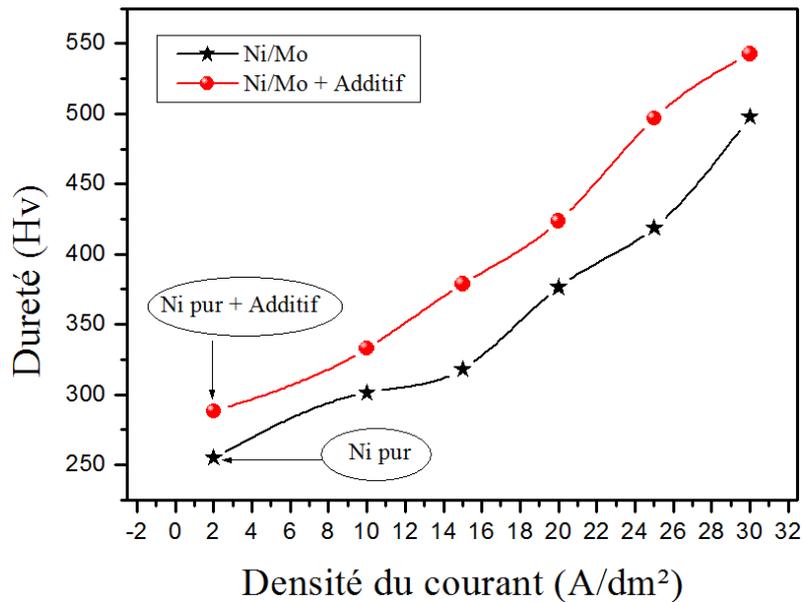


Figure. IV.8 : Variation de la microdureté des dépôts composites en fonction de la densité du courant en présence d'un additif organique.

La figure.IV.8 montre que la présence d'additif dans le dépôt du nickel pur augmente la dureté. La présence du molybdène dans la matrice de nickel entant que Co-dépôt améliore cette propriété mécanique de ce dépôt. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement. D'après la figure.IV.8, on constate que la valeur de la dureté est proportionnelle à la densité du courant. De plus, l'addition d'additif augmente la dureté jusqu'à la valeur de la densité de courant de 20 A/dm², ceci s'explique de l'hétérogénéité des dépôts composites Ni_xMo_y et de leur faible taille de grain. Au-delà de 20 A/dm², on remarque que, malgré l'augmentation de la taille de grain, une amélioration de la valeur de dureté est observée par le fait de la faible teneur du molybdène dans la matrice métallique du nickel.

L'étude de l'effet de la densité du courant appliquée sur la dureté des couche Ni/Mo a montré aussi que cette dernière a une relation proportionnel avec la densité d'électrodéposition. De plus, l'ajout de la gomme arabique aux bains électrolytiques améliore la dureté de ces dépôts.

IV.5. Etude de la corrosion des dépôts nickel pur et de ses alliages Ni/Mo

IV.5.1.Méthode de la masse perdue

Cette technique est réalisée par l'immersion de différents dépôts élaborés Ni/Mo dans une solution agressive de 0.6 M NaCl pendant 15 jours. Ces échantillons seront ensuite retirés du milieu corrosif, rincés, séchés puis seront pesés afin de déterminer la masse perdue. Le taux de corrosion de chaque échantillon sera calculé par la formule suivante :

$$T_{\text{corr}} = 365 \cdot \Delta m / S \cdot t \quad (\text{IV.6})$$

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

Δm : différence de masse en (g) ;

S : surface soumise au test en (cm²) ;

t : temps de l'expérience en (an).

Tableau (IV.2) Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Ni/Mo dans 0.6 M NaCl.

Densité du courant (A/dm ²)	m _i (g)	m _f (g)	Δm (g)	S(cm ²)	Taux de corrosion (g/cm ² .j)
Ni pur	0.6742	0.6737	0.0005	1.182	0.010
10	1.1214	1.1207	0.0007	1.320	0.0129
15	1.5684	1.5674	0.0010	1.476	0.0164
20	1.8859	1.8847	0.0012	1.512	0.0193
25	1.8003	1.7988	0.0015	1.594	0.0228
30	1.1220	1.1206	0.0017	1.743	0.0237

Tableau (IV.3) Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Ni/Mo+ additif dans 0.6 M NaCl.

Densité du courant (A/dm ²)	m _i (g)	m _f (g)	Δm (g)	S (cm ²)	Taux de corrosion (g/cm ² .j)
Ni pur	0.6937	0.6931	0.0006	1.194	0.012
10	1.2248	1.2237	0.0008	1.398	0.014
15	1.0740	1.0727	0.0011	1.503	0.018
20	1.1595	1.1580	0.0013	1.539	0.020
25	0.7943	0.7929	0.0015	1.610	0.023
30	1.1800	1.1785	0.0018	1.774	0.025

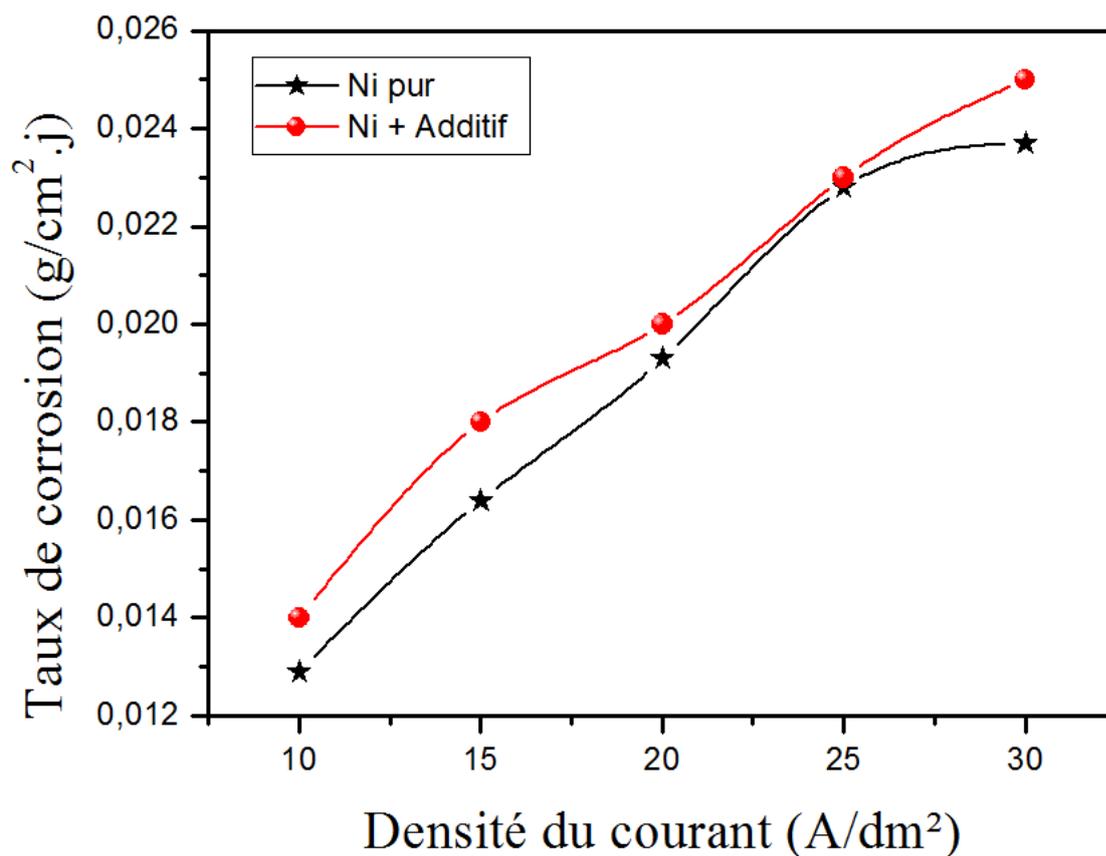


Fig.IV.9:Taux de corrosion des dépôts électrolytiques Ni-Mo + additif en fonction de la densité du courant.

Les tests de corrosion effectués en utilisant la méthode de la masse perdue et examinés dans un environnement agressif (NaCl 0,6 M) pendant 15 jours à la température ambiante montrent que le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la densité de courant appliquée. Cette augmentation est due à la porosité et la fissuration de la surface des dépôts qui sont favorisés à des densités de courant élevées. En plus, on constate que l'addition de l'additif organique réduit la résistance des dépôts à la corrosion comme il est indiqué dans la courbe de la figure IV.9. Cela nous permet de conclure que le meilleur dépôt qui résiste mieux à la corrosion dans le milieu corrosif considéré est celui déposé à 10 A/dm² en absence de l'additif.

IV.5.2.Méthodes d'analyses électrochimiques

IV.5.2.1.Polarisation potentiodynamique

La méthode de polarisation potentiodynamique a été utilisée pour évaluer notre essai de corrosion sur le dépôt de nickel pur et les dépôts composites Ni-Mo élaborés sur le substrat de cuivre dans l'environnement agressif (0,6 M NaCl et 0,1 M HCl) à la température ambiante.

Dans cette partie d'étude, nous présentons également, l'effet de la gomme arabique comme d'une part un additif organique (0.1g/l) dans le bain d'électrolyse, d'autre part, comme un inhibiteur de corrosion de concentration de (0.1g/l). L'efficacité inhibitrice a été également calculée à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon\% = \frac{i_c(un) - i_c(in)}{i_c(un)} * 100\% \quad (IV.7)$$

$i_c(in)$ et $i_c(un)$ est la densité de corrosion avec et sans inhibiteur respectivement.

A. Dépôts Ni et Ni+Additif

A.1. Milieu HCl

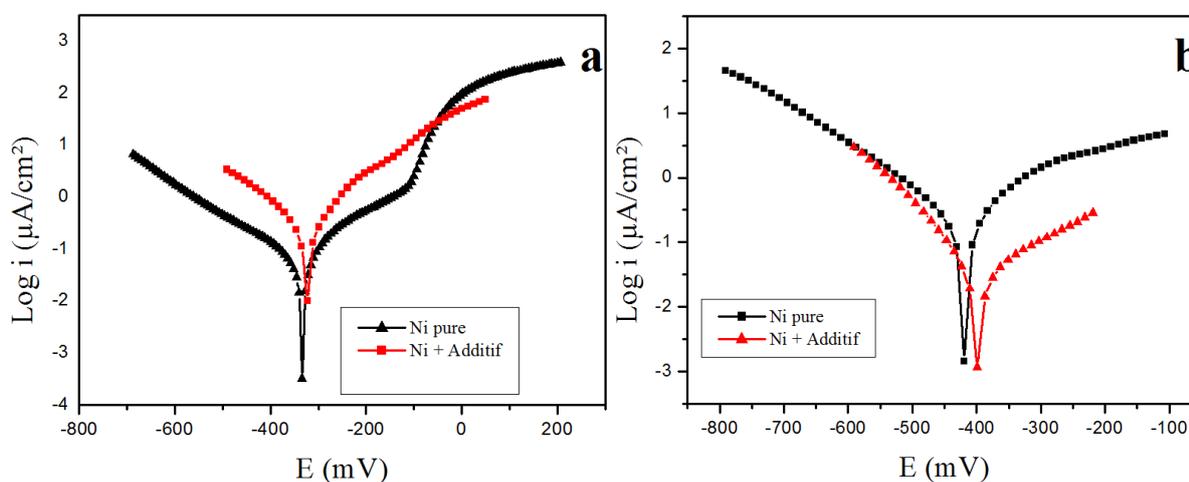


Fig.IV.10 : Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts

Ni pur et Ni+ Additif dans le milieu : (a) 0,1 M HCl, (b) 0,1 M HCl+inhibiteur.

Tableau(IV.4) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur et Ni+ Additif dans le milieu 0,1 M HCl.

paramètres Dépôts	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)
Ni pur	-322.3	221.4	-119.6	130.5
Ni+Additif	-318.7	249.8	-154.9	159.5

Tableau(IV.5) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni et Ni+ additif dans le milieu 0,1 M HCl+inhibiteur.

paramètres Dépôts	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)	ε (%)
Ni pur	-419.2	45.0	-117.4	201.9	79.67
Ni+Additif	-398.6	52.8	-171.6	88.7	78.86

A partir de la figure IV.10 et tableau IV.4, on observe que la densité de corrosion la plus faible ($221.4 \mu A/cm^2$), est celle correspondante au dépôt nickel pur, ce qui nous amène à conclure que la présence de l'additif organique augmente la densité de corrosion des dépôts nickel pur et par conséquent réduire la résistance électrochimique de dépôt Ni pur.

Les résultats illustrés dans le tableau IV.5 montrent clairement l'effet positif de l'inhibiteur sur les propriétés électrochimiques, où il présente une efficacité plus de 78 %.

A.2. Milieu NaCl

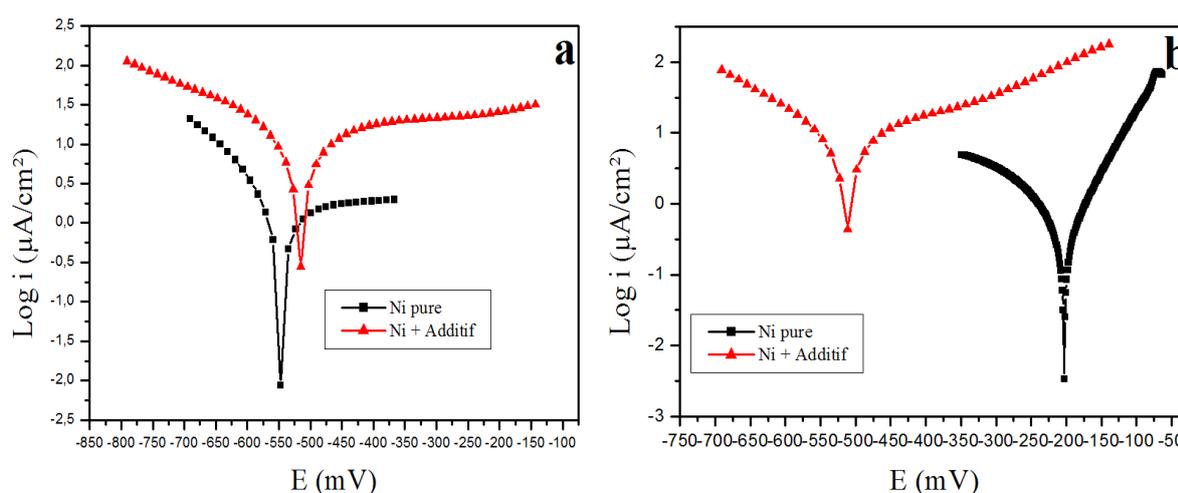


Fig.IV.11: Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts

Ni pur et Ni+ Additif dans le milieu : (a) 0,6 M NaCl, (b) 0,6 M NaCl+inhibiteur.

Tableau(IV.6) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur et Ni+ Additif dans le milieu 0,6 M NaCl.

paramètres Dépôts	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)
Ni pure	-546.8	0.5947	-138.5	117.6
Ni+gomme	-514.8	16.98	-367.8	2052.6

Tableau(IV.7) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni pur et Ni+ Additif dans le milieu 0,6 M NaCl+inhibiteur.

paramètres Dépôts	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)	ϵ (%)
Ni pure	-202.7	0.3473	-83.0	57.8	41.6
Ni+gomme	-512.2	7.6406	-178.0	323.7	55.0

La figure IV.11 présente les résultats de la polarisation potentiodynamique des dépôts Ni pur et Ni+additif. Cette figure montre que la présence de l'additif augmente la densité de corrosion des dépôts nickel purs, de plus si l'on compare les résultats de tableau IV.6 avec celles de tableau IV.7, on observe que cet inhibiteur a un effet positif sur le comportement électrochimique de ces dépôts. Le rendement de cet inhibiteur augmente avec la présence de la additif, qui peut être attribue l'état de la surface des dépôts.

B. Dépôts Ni/Mo

B.1. Milieu HCl

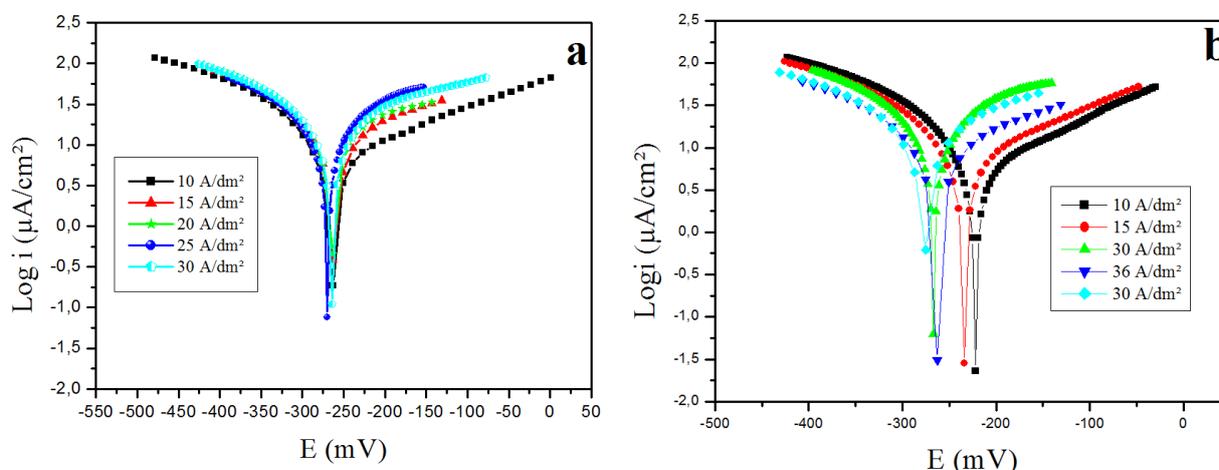


Fig.IV.12 : Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu : (a) 0,1 M HCl, (b) 0,1 M HCl+inhibiteur.

Tableau(IV.8) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,1 M HCl.

Densité de courant (A/dm ²)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)
10	-262.5	7.5624	-187.2	250.8
15	-262.7	9.3479	-112.0	204.4
20	-262.7	12.7926	-263.3	343.5
25	-267	10.5751	-134.1	126.6
30	-264.1	13.6126	-166.3	108.1

Tableau(IV.9) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,1 M HCl+inhibiteur.

Densité de courant (A/dm ²)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)	ε (%)
10	-221.6	5.4738	-89.1	203.7	27.62
15	-232.2	6.8818	-112.0	204.4	26.38
20	-266.9	8.6086	-111.4	89.1	32.71
25	-262.6	9.8631	-169.1	245.4	6.73
30	-264.8	12.9226	-257.4	224	5.1

Les résultats ci-dessus montre que le meilleur dépôt qui résiste bien à la corrosion et celui électrodéposé à 10 mA/cm², qui présente la valeur minimale de la densité de corrosion. L'observation obtenue à partir des tableaux IV.8 et IV.9 est que la densité de corrosion a une relation proportionnel avec la densité d'élaboration, où la porosité et les fissures aux surface des dépôts augmentent avec l'augmentation de la densité appliqué comme il est observé aux images MEB de la figure IV.1. Figure .IV.12.b montre que la présence de l'inhibiteur améliore les propriétés électrochimiques de ces dépôts, mais le rendement de cet inhibiteur est généralement faible (ϵ (%) < 33%) par apport aux dépôts de nickel pur. Nous retournons ce dernier aux changements morphologique et structurale par la présence de Mo en tant que Co-déposé.

B.2. Milieu NaCl

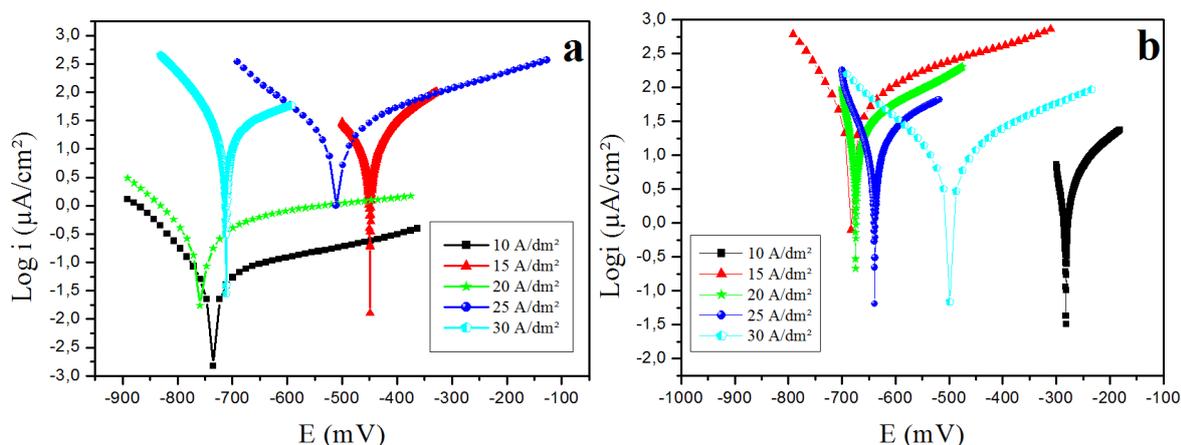


Fig.IV.13 : Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts

Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu :

(a) 0,6 M NaCl, (b) 0,6 M NaCl+inhibiteur.

Tableau(IV.10) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,6 M NaCl.

Densité de courant (A/dm^2)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)
10	-734.7	13.3179	-89.8	22.4
15	-449.3	13.7127	-134.6	130.5
20	-758.7	626.1	-179.6	1023.5
25	-510.6	30.0181	-170.3	355.1
30	-711.3	33.0276	-104.8	468.3

Tableau(IV.11) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,6 M NaCl+inhibiteur.

Densité de courant (A/dm^2)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)	ε (%)
10	-281.8	5.4038	-12.6	155.3	59.42
15	-682.6	11.4933	-84.7	44.0	16.18
20	-674.3	26.3417	-23.2	236.6	95.8
25	-638.4	7.9068	-52.5	78.4	73.66
30	-498.7	13.7632	-184.8	317.3	58.33

Les courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Mo en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,6 M NaCl (Fig.IV.13), montrent que la densité de corrosion la plus faible ($13.3179 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), est celle correspondante au dépôt Ni/Mo élaboré à $10\text{A}/\text{dm}^2$. Ce résultat est dû au faible taille de grains possède dans le dépôt. La présence de l'inhibiteur présente un effet significatif, où leur efficacité dépassé 95%.

C. Dépôts Ni/Mo+ additif

C.1. Milieu HCl

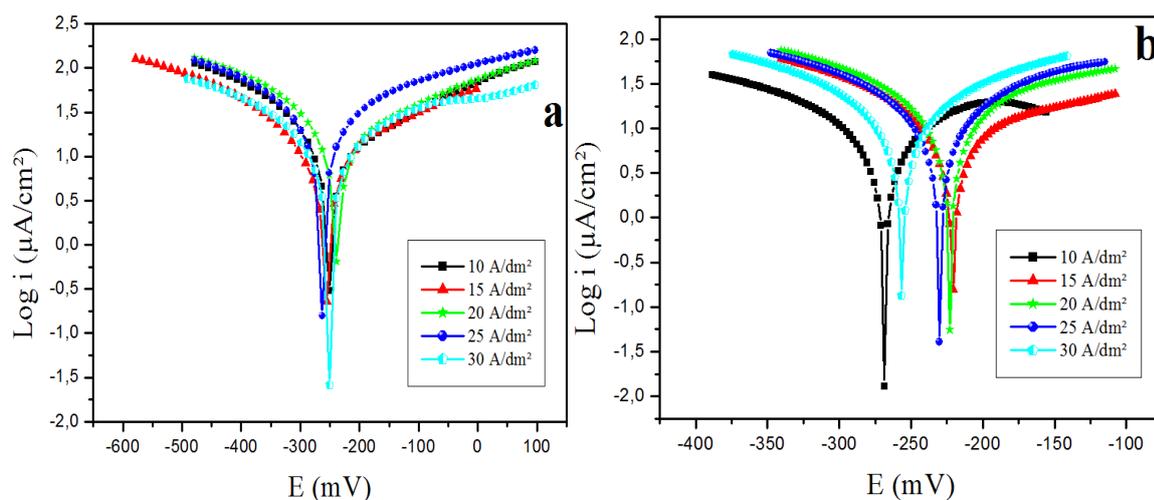


Fig.IV.14 : Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Mo+additif en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu : (a) 0,1 M HCl, (b) 0,1 M HCl+inhibiteur.

Tableau(IV.12) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo+additif en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,1 M HCl.

Densité de courant (A/dm^2)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm^2)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)
10	-250.5	9.1781	-158.0	255.1
15	-254.6	9.6645	-207.5	312.3
20	-238.3	15.1826	-199.1	327.7
25	-262.7	44.9537	-502.4	656.2
30	-249.8	22.8891	-459.6	845.3

Tableau(IV.13) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo+additif en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu 0,1 M HCl+inhibiteur.

Densité de courant (A/dm ²)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)	ε (%)
10	-268.7	6.8861	-141.4	106.2	24.97
15	-221.0	8.6133	-127.6	162.2	10.88
20	-222.9	11.1503	-127.3	139.2	26.56
25	-230.1	10.5525	-128.5	121.5	76.53
30	-256.4	10.4546	-130.1	115.3	54.32

La figure IV.14 présente les résultats de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Mo+additif en fonction de la densité du courant appliquée dans un milieu acide 0,1 M HCl. Généralement, la présence de l'additif augmente la densité de corrosion des dépôts Ni/Mo par rapport aux celles préparés sans additif (Fig.IV.13.a). De plus l'efficacité décroît si l'on ajoute cet additif (Fig.IV.14.b). Ces résultats nous amènent à conclure que l'ajoute de l'additif a un effet négatif sur les propriétés électrochimique des alliages Ni/Mo.

C.2 Milieu NaCl

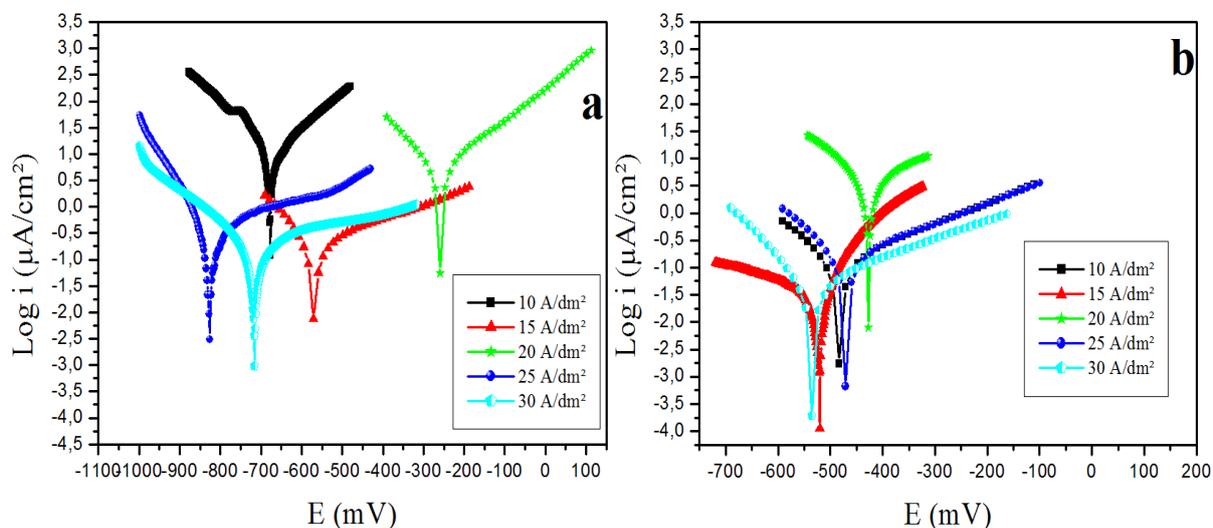


Fig.IV.15 : Courbes de polarisation potentiodynamique des dépôts Ni-Mo+additif en fonction de la densité du courant appliquée dans le milieu : (a) 0,6 M NaCl, (b) 0,6 M NaCl+inhibiteur.

Tableau(IV.14) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo+additif en fonction de la densité du courant appliqué dans le milieu 0,6 M NaCl.

Densité de courant (A/dm ²)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)
10	-677.6	0.95723	-137.5	150.7
15	-570.8	0.2711	-174.9	411.5
20	-258.2	0.0053	-143.3	166.0
25	-825.5	0.3166	-81.2	384.7
30	-716.4	0.1888	-169.3	548.2

Tableau(IV.15) Résultats de la polarisation des dépôts électrolytiques Ni-Mo+additif en fonction de la densité du courant appliqué dans le milieu 0,6 M NaCl+inhibiteur.

Densité de courant (A/dm ²)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	β cathodique (mV)	β anodique (mV)	ε (%)
10	-482.5	0.1638	-153.7	274.8	82.88
15	-521.5	0.0357	-350.9	95.9	86.83
20	-427.0	0.0043	-144.9	252.4	18.86
25	-470.5	0.1649	-167.0	259.2	47.91
30	-534.6	0.0732	-147.7	312.8	61.23

A partir de tableau IV.14, on remarque que la présence de cet additif décroît les propriétés électrochimique de l'alliage Ni/Mo. Ces résultats ont souligné les études de nombreux chercheurs [101-104], ou ils concluent que la densité de corrosion augmente en présence de cet additif (tensio-actifs). En outre, l'utilisation de ce produit comme un inhibiteur de corrosion au milieu NaCl améliore la résistance à la corrosion, où leur efficacité est très important (ϵ (%) > 86%).

IV.5.2.2 Méthode de la Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour évaluer le comportement électrochimique des dépôts Ni et Ni/Mo dans l'environnement agressif (0,6 M NaCl et 0,1 M HCl) à une température ambiante.

Dans cette partie, nous présentons également, l'effet de la densité de courant et la présence la gomme arabique comme à la fois, un additif (0.1g/l) et un inhibiteur de corrosion (0.1g/l). L'efficacité de l'inhibiteur a été également calculée à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon\% = \frac{R_{tc} - R_t}{R_{tc}} \times 100 \quad (\text{IV.8})$$

R_{tc} et R_t est la résistance de transfert de charge avec et sans d'inhibiteur respectivement.

Les diagrammes présentés dans la suite, nous permet d'estimer les valeurs des différentes résistances de notre système électrochimique. On peut estimer la valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} par l'extrapolation de l'arc du cercle jusqu'à l'axe des réels aux faibles fréquences. La capacité de la double couche C_d est déduite à partir des valeurs de f_c et de R_{tc} .

A. Dépôts Ni + Additif

A.1 Milieu HCl

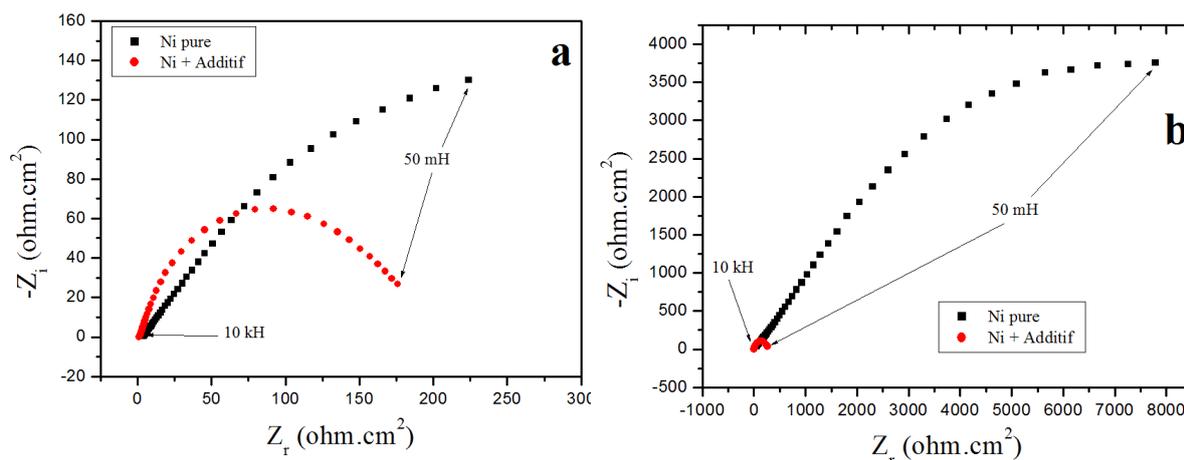


Fig.IV.16 : Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+inhibiteur, correspondants aux électrodes Ni et Ni+additif.

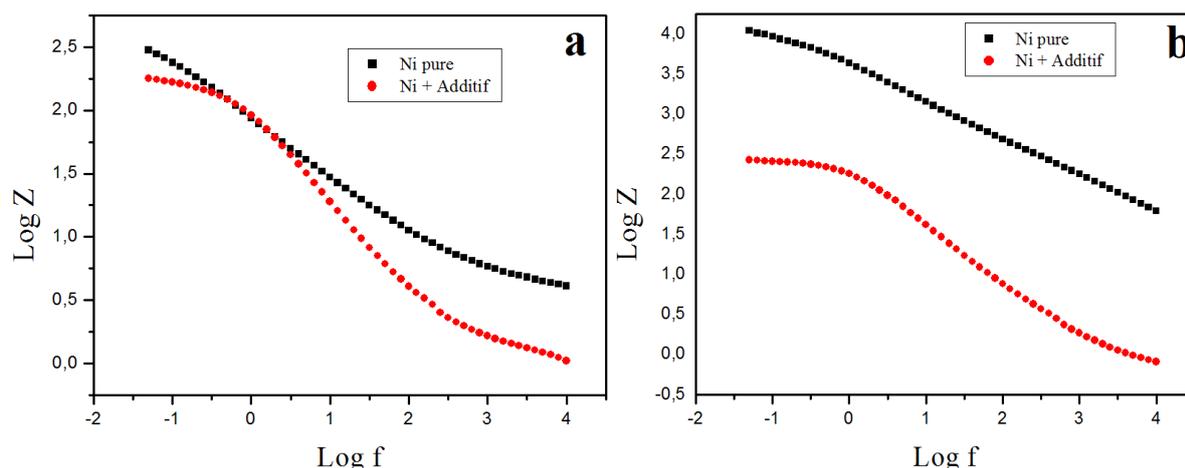


Fig.IV.17 : Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+inhibiteur, correspondants aux électrodes Ni et Ni+additif.

Tableau(IV.16) Résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni et Ni+ additif dans le milieu 0,1 M HCl.

paramètres	R_s (ohm.cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dl} mF/cm ²
Dépôts			
Ni pur	4.485	581.2	5.476
Ni+additif	1.224	184.6	1.361

Tableau(IV.17) L'efficacité inhibitrice et résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni et Ni+ additif dans le milieu 0,1 M HCl+inhibiteur.

paramètres	R_s (ohm.cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dl} mF/c m ²	ε (%)
Dépôts				
Ni pur	78.85	16530	0.03041	96.48
Ni+additif	1.599	267.0	0.4767	30.86

Les figures IV.16.a et IV.16.a présentent les diagrammes d'impédance des dépôts Ni pur et Ni+additif dans le plan Nyquist et Bode respectivement. Ces spectres sont de la forme de demi-cercle, où leur diamètre diminue en présence de l'additif, et par conséquent la diminution de la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche (tableau IV.16 et tableau IV.17).

L'addition de l'inhibiteur au milieu acide conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplatie caractérisant la formation d'une couche protectrice [105]. Le meilleur résultat obtenu est celui relatif au dépôt

de nickel pur en présence d'inhibiteur et qui présente un R_{tc} égale à $16,530 \text{ Kohm.cm}^2$, où l'efficacité inhibitrice atteinte une valeur max (96.48%), (tableau IV.17).

A.2. Milieu NaCl

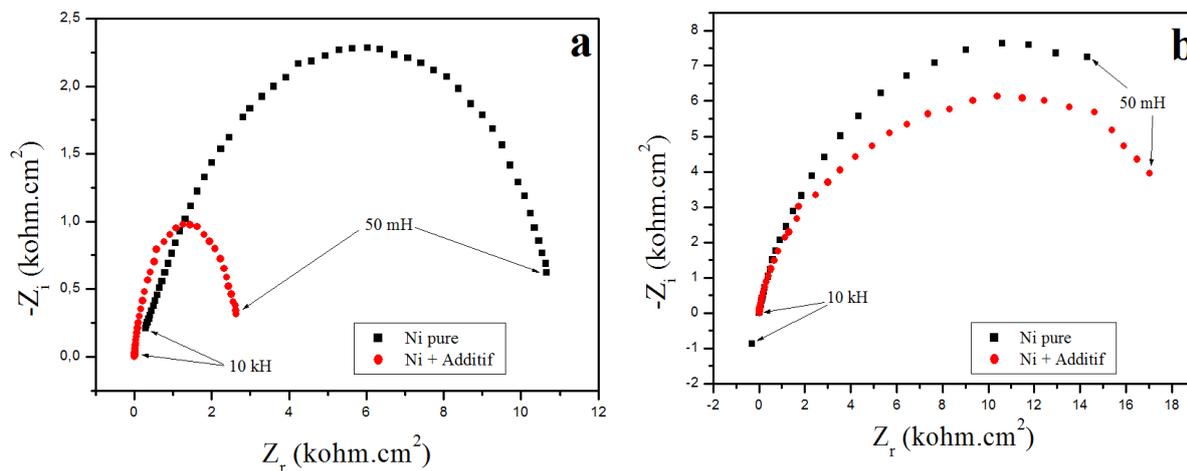


Fig.IV.18 : Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl , (b) $0.6\text{M NaCl} + \text{inhibiteur}$, correspondants aux électrodes Ni et Ni+additif.

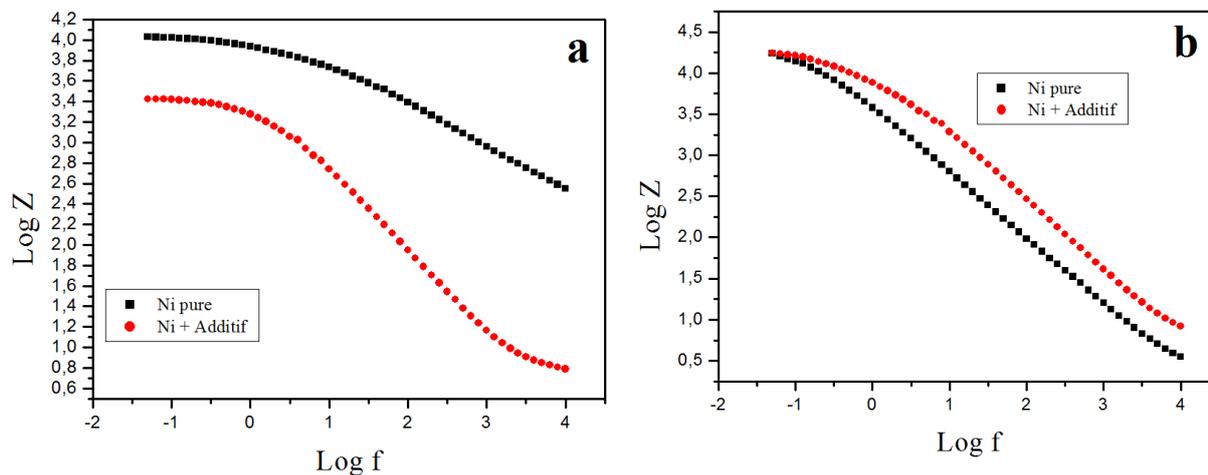


Fig.IV.19 : Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl , (b) $0.6\text{M NaCl} + \text{inhibiteur}$, correspondants aux électrodes Ni et Ni+additif.

Tableau(IV.18) Résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni et Ni+additif dans le milieu 0,6 M NaCl.

paramètres Dépôts	R_s (ohm.cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dl} mF/c m ²
Ni pur	27.24	11800	0.002965
Ni+additif	8.16	2768	0.04599

Tableau(IV.19) L'efficacité inhibitrice et résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni et Ni+additif dans le milieu 0,6 M NaCl+inhibiteur.

paramètres Dépôts	R_s (ohm.cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dl} mF/c m ²	ε (%)
Ni pur	39.33	21550	0.05906	45.24
Ni+additif	14.24	19810	0.02008	86.02

Figure IV.18a et 19a montrent que les spectres représentatifs de Nyquist et de Bode révèlent la présence d'un seul demi-cercle qui indique le constant de temps à haute fréquence (HF), à partir de cette figure, il est clair que la haute fréquence dépend de la présence de l'additif, où le diamètre de demi-cercle diminue par l'ajout de la gomme (additif).

Les tests d'impédance des dépôts nickel et Ni+ additif dans une solution 0,6 M NaCl+ inhibiteur, montrent que le spectre correspondant au dépôt nickel pur présente un demi-cercle de taille la plus grande et par conséquent la plus haute résistance de transfert de charge (21.550 Kohm.cm²), comme il est illustré dans le tableau IV.19. Le Tableau IV.19 note que cet inhibiteur a une efficacité très importante (86.02%).

B. Dépôts Ni/Mo

B.1. Milieu HCl

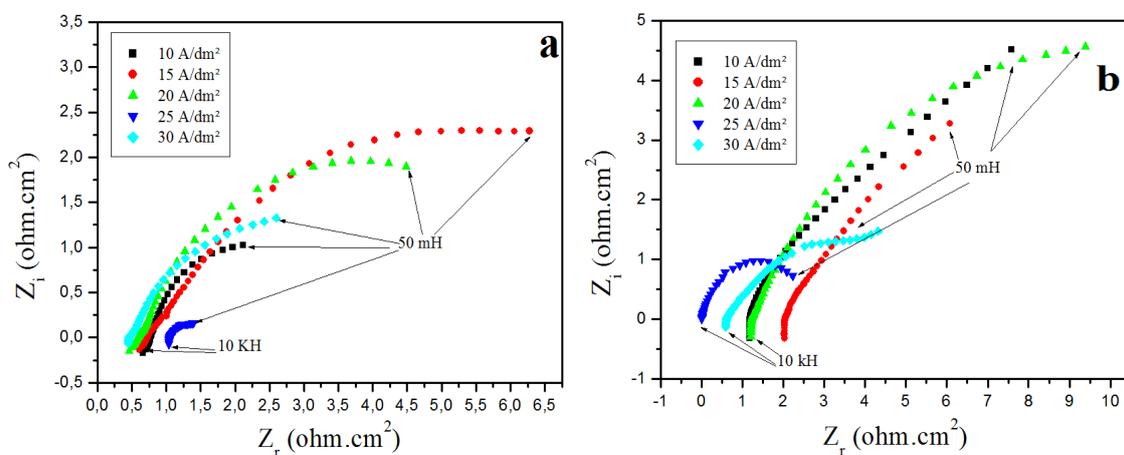


Fig.IV.20 : Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+inhibiteur, correspondants aux électrodes Ni/Mo.

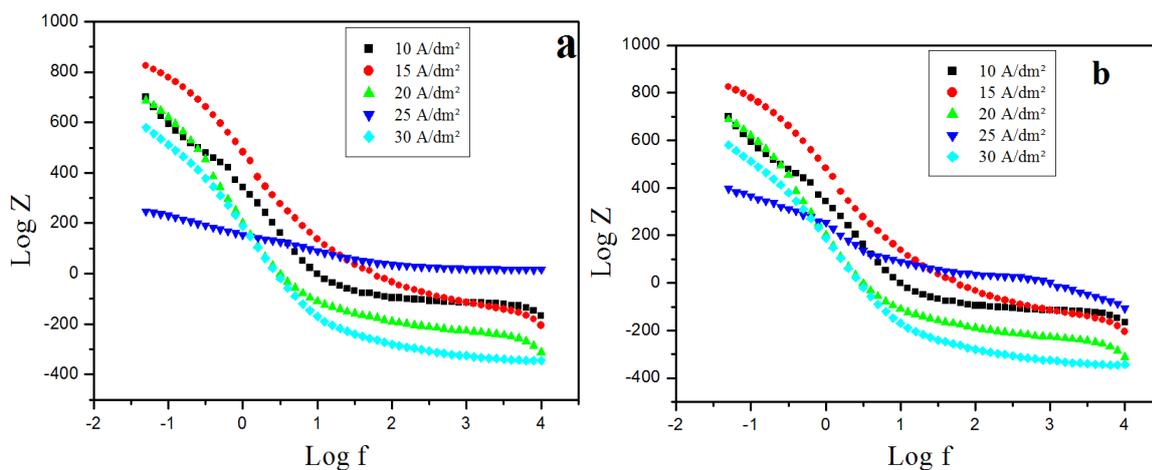


Fig.IV.21 : Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+inhibiteur, correspondants aux électrodes Ni/Mo.

Tableau(IV.20) Résultats de SIEdes dépôts électrolytiques Ni/Mo dans le milieu 0,1 M HCl.

Densité du courant A/dm ²	R _s (ohm.cm ²)	R _{tc} (ohm.cm ²)	C _{dl} mF/cm ²
10	0.7664	3.002	83.75
15	0.7574	9.024	141.0
20	0.4920	6.058	110.41
25	0.0012	0.8962	79.22
30	0.4737	4.405	228.3

Tableau(IV.21) L'efficacité inhibitrice et résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo dans le milieu 0,1 M HCl+inhibiteur.

Densité du courant A/dm ²	R _s (ohm.cm ²)	R _{tc} (ohm.cm ²)	C _d mF/cm ²	ε (%)
10	1.187	17.46	182.2	82.80
15	2.070	14.16	224.7	36.27
20	1.241	16.17	196.8	62.53
25	0.978	2.768	68.32	43.95
30	0.623	5.611	179.2	21.49

La figure IV.20 présente les spectres correspondants aux tests de EIS sur les électrodes Ni/Mo électrodéposés à différentes densités de courant. Cette figure montre que chaque spectre ayant un seul constant de temps à haute fréquence (HF) de demi-cercle. La faible fréquence est attribuée à la réaction électrochimique [106], et indique (R_{tc}) la résistance de transfert de charge de la (HER) réaction d'évolution d'hydrogène. (R_{tc}) présente une valeur très importante pour le dépôt déposé à 15 A/dm².

A partir du tableau IV.21, on constate que la résistance de transfert de charge des électrodes Ni/Mo dépend à la présence de l'inhibiteur, où leur présence augmente R_{tc} et par conséquent leur efficacité atteint une valeur maximale de 82.80% pour le dépôt préparé à 10 A/dm², qui est due à l'homogénéité de la surface par rapport aux autres dépôts.

B.2. Milieu NaCl

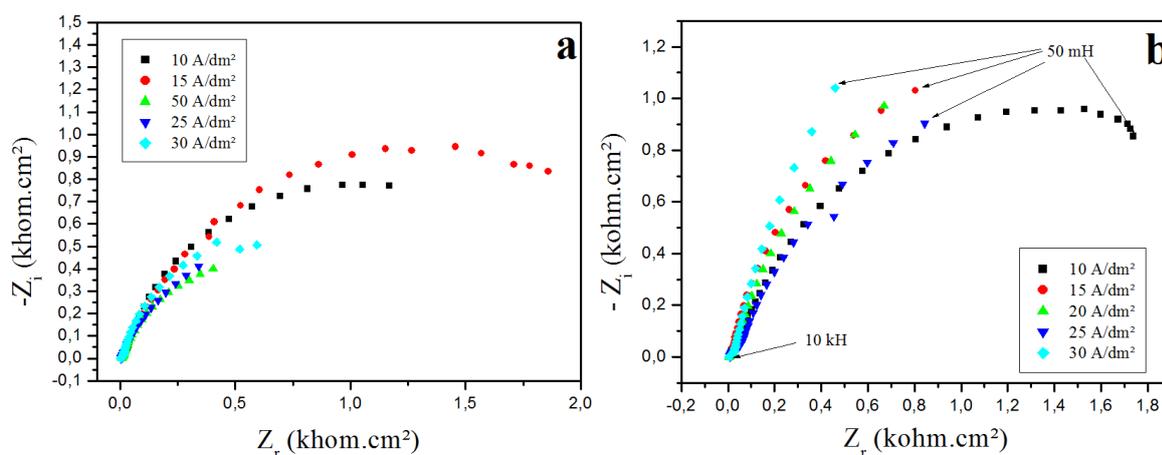


Fig.IV.22 : Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl, (b) 0.6M NaCl+inhibiteur, correspondants aux électrodes Ni/Mo.

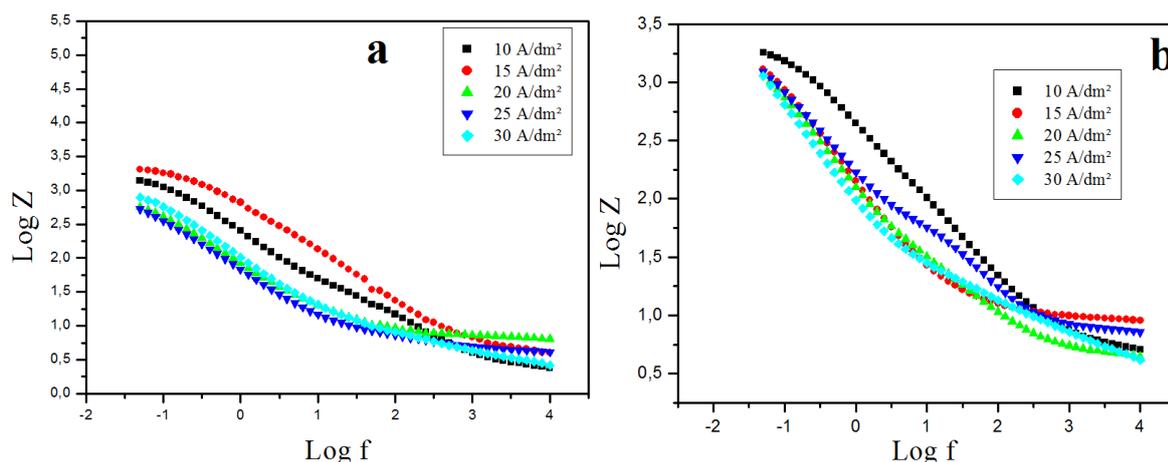


Fig.IV.23 : Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl, (b) 0.6M NaCl+inhibiteur, correspondants aux électrodes Ni/Mo.

Tableau(IV.22) Résultats de SIEdes dépôts électrolytiques Ni/Mo dans le milieu 0,6 M NaCl.

Densité du courant A/dm ²	R _s (ohm.cm ²)	R _{tc} (ohm.cm ²)	C _{dl} mF/cm ²
10	3.678	2053	1.229
15	4.392	2636	0.3814
20	8.005	1178	2.701
25	2.774	1522	2.113
30	5.835	1548	1.294

Tableau(IV.23) L'efficacité inhibitrice et résultats de SIEdes dépôts électrolytiques Ni/Mo dans le milieu 0,6 M NaCl+inhibiteur.

Densité du courant A/dm ²	R _s (ohm.cm ²)	R _t (ohm.cm ²)	C _{dl} mF/cm ²	ε (%)
10	7.964	2757	0.9118	25.53
15	11.17	2947	1.079	10.55
20	9.506	3877	0.8208	69.62
25	15.23	3297	0.9652	53.84
30	13.14	5877	0.5416	73.66

Le spectre d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist (Fig. IV.22.a et 23.a), caractérise le comportement électrochimique de l'alliage Ni/Mo immergé dans une solution 0.6 M NaCl et révèle la différence entre ces cinq demi-cercles qui sont liées à la densité d'élaboration. A faible fréquence, on constate que le meilleur résultat est celui à la densité de courant 15 A/dm², qui présente une résistance de transfert de charge (R_{tc}) très importante et qui possède une valeur de 2636 ohm.cm² comme montré dans le tableau IV.22.

La présence de l'inhibiteur a changé les tailles des spectres d'impédance, figure IV.22.b. Leur efficacité variante pour un dépôt à un autre (Tableau IV.23), cette variation est due principalement au changement de la morphologie et de la microstructure des différents dépôts sous l'effet de la densité de courant d'élaboration [107].

C. Dépôts Ni/Mo+additif

C.1. Milieu HCl

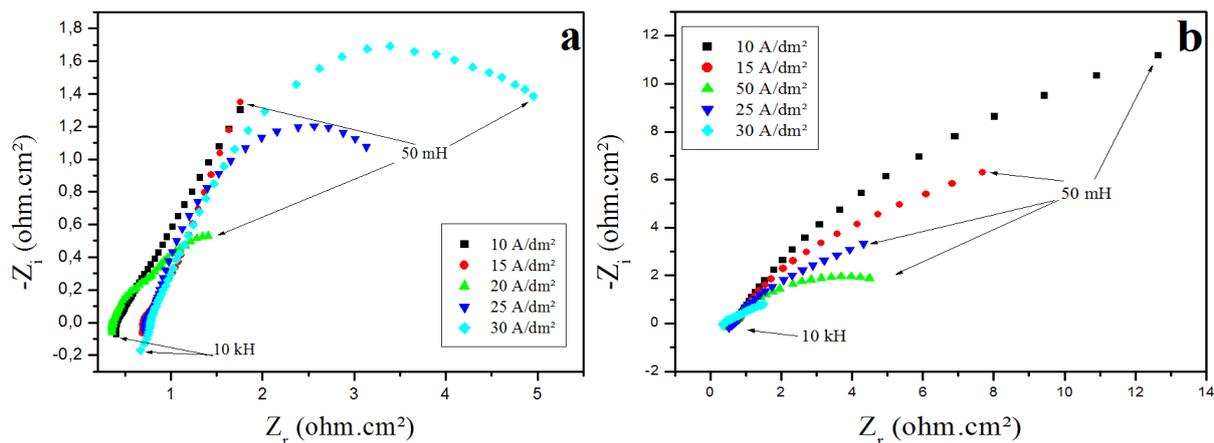


Fig.IV.24 : Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+inhibiteur, correspondants aux électrodes Ni/Mo+additif.

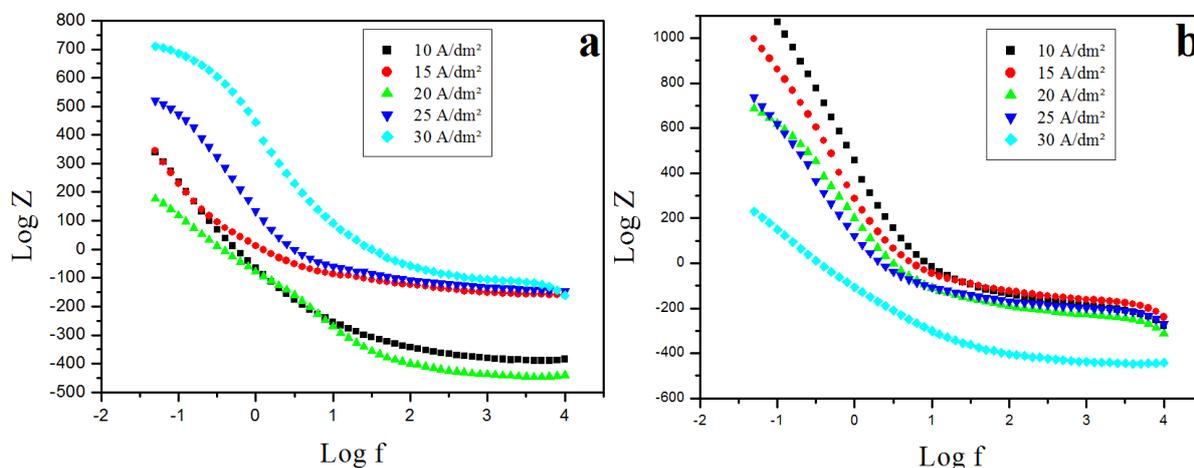


Fig.IV.25 : Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.1M HCl, (b) 0.1M HCl+inhibiteur, correspondants aux électrodes Ni/Mo+additif.

Tableau(IV.24)Résultats de SIEdes dépôts électrolytiques Ni/Mo+additif dans le milieu 0,1 M HCl.

Densité du courant A/dm ²	R _s (ohm.cm ²)	R _{tc} (ohm.cm ²)	C _d mF/cm ²
10	0.5217	14.13	225.2
15	0.9368	6.476	491.5
20	0.3561	3.028	475.34
25	0.7936	3.401	374.3
30	0.6659	5.589	489.98

Tableau(IV.25)

L'efficacité inhibitrice

etrésultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo+ additif dans le milieu 0,1 M HCl+inhibiteur.

Densité du courant A/dm ²	R _s (ohm.cm ²)	R _{tc} (ohm.cm ²)	C _d mF/cm ²	ε (%)
10	0.4973	38.74	82.15	63.52
15	0.5492	21.37	148.9	69.7
20	0.4597	6.350	250.6	52.31
25	0.5304	12.8	261.2	73.43
30	0.3504	6.69	475.7	16.46

La différence entre les spectres d'impédance qui apparaît beaucoup plus dans la réponse aux basses fréquences qui permettent de déduire la valeur de R_{tc} (réaction de Volmer dans HER mécanisme) [108], figure IV.24.a et IV.25.a. L'alliage Ni/Mo+additif déposé à 10 A/dm² présent la plus haute valeur de R_{tc} (14.13 ohm.cm²).

La figure IV.24.b et IV.25.b montrent que la taille des spectres augmente avec l'addition de l'inhibiteur. La haute fréquence doit être associée avec le processus de transfert de masse des espèces adsorbés sur la cathode, de plus, l'origine de ce processus est très complexe due au mécanisme complexe d'activation des électrodes Ni/Mo[108]. L'efficacité de cet inhibiteur est très important sauf pour le dépôt élaboré à 30 A/dm² (tableau IV.25), (ε = 16.46%) qui est probablement due à rugosité et la porosité de la surface [109].

C.2. Milieu NaCl

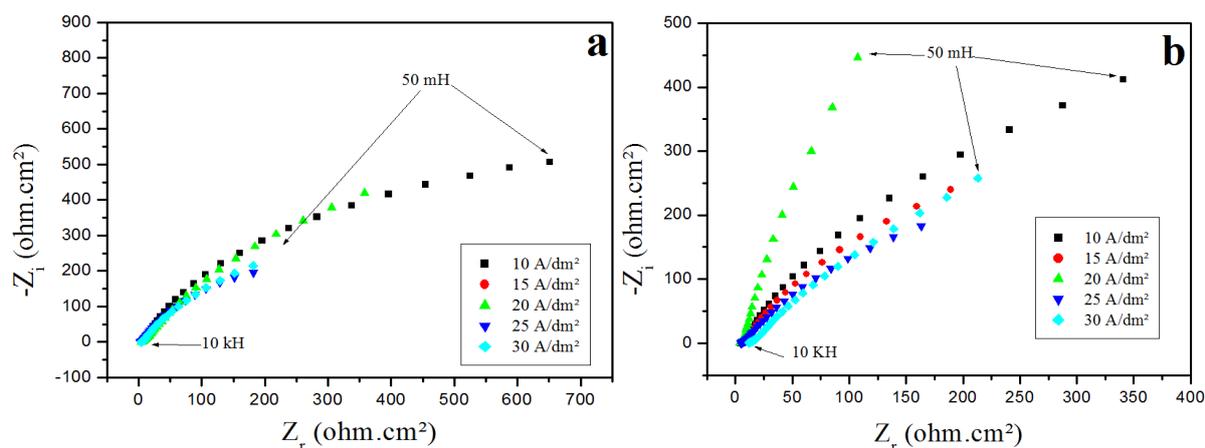


Fig.IV.26 : Diagrammes de Nyquist, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl, (b) 0.6M NaCl+inhibiteur, correspondants aux électrodes Ni/Mo+additif.

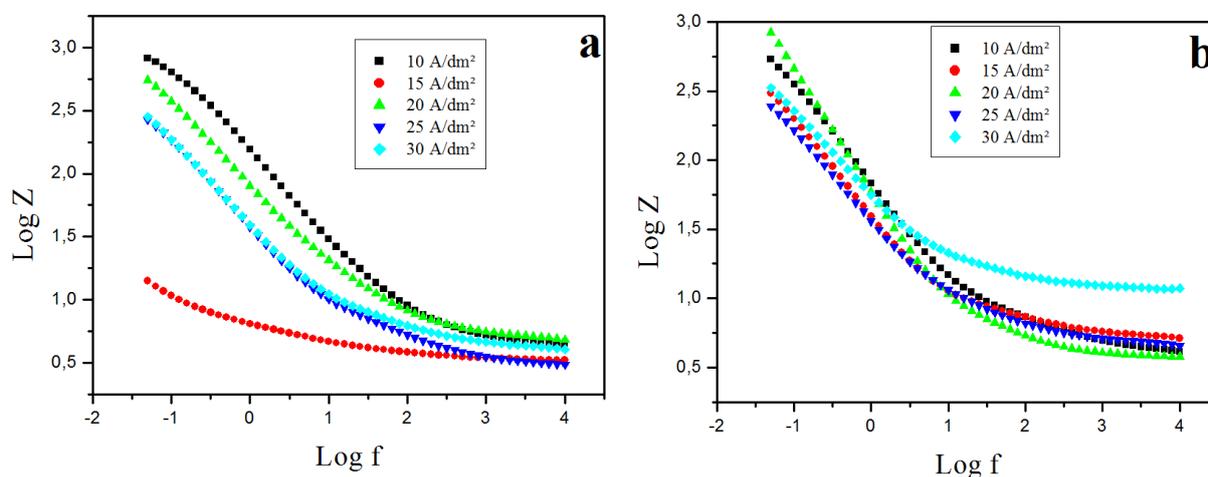


Fig.IV.27 : Diagrammes de Bode, obtenus à 25°C dans : (a) 0.6M NaCl, (b) 0.6M NaCl+inhibiteur, correspondants aux électrodes Ni/Mo+additif.

Tableau(IV.26) Résultats de SIEdes dépôts électrolytiques Ni/Mo +additif dans le milieu 0,6 M NaCl.

Densité du courant A/dm ²	R _s (ohm.cm ²)	R _{tc} (ohm.cm ²)	C _{dl} mF/cm ²
10	4.543	1476	2.155
15	3.296	28.46	14.34
20	3.902	1842	1.727
25	4.324	646.9	4.922
30	3.06	917.2	3.470

Tableau(IV.27) L'efficacité inhibitrice et résultats de SIE des dépôts électrolytiques Ni/Mo+additif dans le milieu 0,6 M NaCl+inhibiteur.

Densité du courant A/dm ²	R _s (ohm.cm ²)	R _{tc} (ohm.cm ²)	C _d mF/cm ²	ε (%)
10	2.873	1508	2.110	2.12
15	5.014	794.0	3.202	96.41
20	4.931	6293	0.5058	70.73
25	4.257	787.6	4.041	17.86
30	9.765	1690	1.883	45.72

Les figures IV.26.a et IV.27.a présentent les spectres de Nyquist et de Bode respectivement, des dépôts électrolytiques Ni/Mo+additif dans le milieu 0,6 M NaCl. Ces spectres montrent clairement la dépendance de la résistance de transfert de charge avec la densité de courant. Les spectres de Nyquist révèlent la présence d'un seul demi-cercle qui indique un seul constant de temps à haute fréquence (HF). Le diamètre de demi-cercle correspond au dépôt préparé à 20 A/dm² est le plus grand qui confirme la plus haute résistance de transfert de charge.

La comparaison des spectres de Nyquist (figure IV.26.a et b) sont de la forme d'un seul demi-cercle, où leur diamètre augmente en présence de l'inhibiteur, et par conséquent l'augmentation de R_{tc}. Leur efficacité inhibitrice atteint une valeur très importante (96.41%) correspond au dépôt préparé à 15 A/dm².

D. Modélisation du circuit électrique équivalent

Dans l'absence d'une réponse liée à l'adsorption d'hydrogène, le modèle de Randles des circuits électrique équivalent est le plus utilisé pour expliquer la réaction d'évolution d'hydrogène sur les électrodes à base de nickel [108].

Nous constatons un déphasage par rapport à l'axe des réelles, (Figure IV.16 à 27), qui pourra être expliqué par l'hétérogénéité de la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des hétérogénéités de surface [110-111].

Le circuit électrique équivalent (CEE) proposé pour l'interface métal/électrolyte est représenté par la figure IV.28.

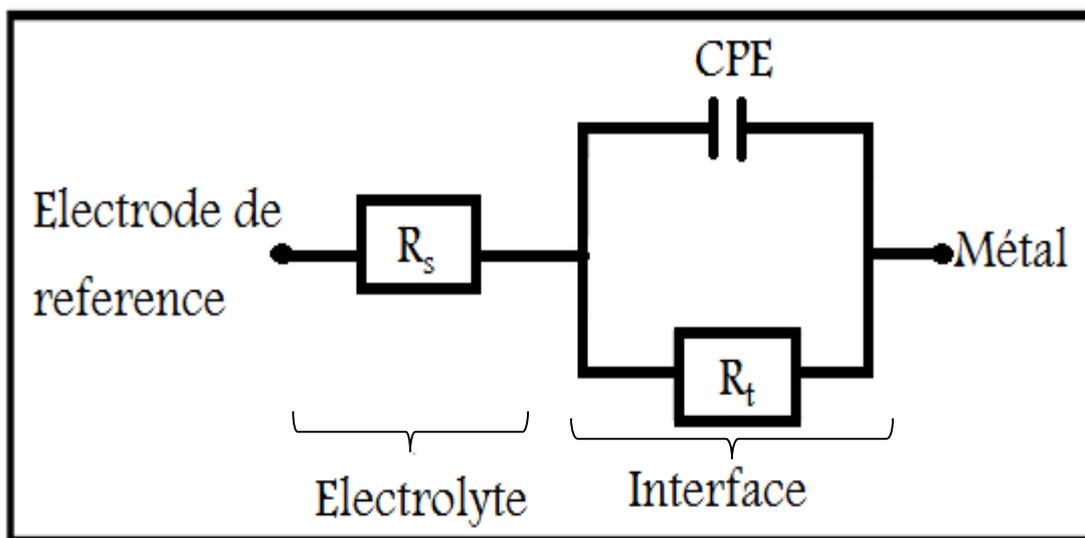


Figure.IV.28 : Circuit électrique équivalent de l'interface alliage Ni-Mo/milieu agressif.

Où :

R_s : Résistance de l'électrolyte;

R_t : Résistance de transfert de charge;

CPE : Elément à phase constante.

IV.6. Analyse structurale de la gomme arabique par la technique d'IR

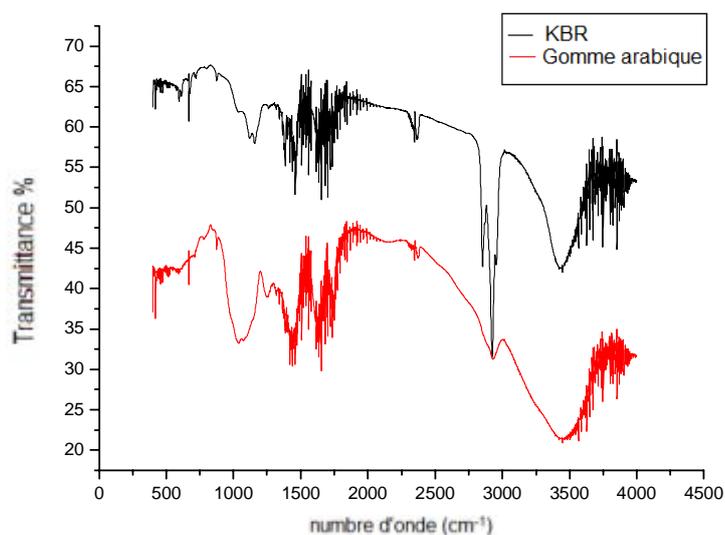


Figure.IV.29 : Spectre IR de la gomme arabique.

Tableau IV.28 Bandes caractéristiques infrarouge de la gomme arabique.

structure	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
(-OH)	3400
(C-H)CH ₃	2975
(-CH)C-CH ₃	1470-1435, 1385-1370
(C-OH)	1000-1175
(C-O-C)	1060-1150

Pour étudier les différentes fonctions de l'inhibiteur organique par l'utilisation de la technique (FTIR). On a analysé la poudre (gomme arabique) dans le but de connaître les groupements fonctionnels efficaces trouvés au niveau de ce dernier qui sont attribués à l'effet inhibiteur. Figure IV.29 montre que la poudre végétale contient des nombreux groupements fonctionnels responsables à l'efficacité inhibitrice qui sont riches en composés aldéhydiques, cétoniques, aussi que les composés aromatique ou phénolique (tableau IV.28). Tous ces composés possèdent des propriétés inhibitrices connues.

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet de la densité du courant sur les différents caractéristiques des dépôts Ni pur et Ni/Mo a été également interprété. Le mécanisme réactionnel de la formation d'une phase Ni_xMo_y a été expliqué. La présence de Molybdène en tant que Co-déposé dans la matrice de nickel élargit nettement la surface réelle des couches. L'étude par DRX a montré le changement de la structure par l'électrodéposition du Mo avec le Nickel. La présence de la gomme arabique comme un additif aux bains de Ni pur et Ni/Mo favorise l'orientation (220) et (313), respectivement.

La technique de polarisation potentiodynamique des dépôts dans toutes les solutions agressif permet à nous de conclure la suite:

- Les dépôts de nickel pur sont les meilleurs résistants à la corrosion, où ils présentent la minimale valeur de la densité de corrosion.
- L'ajoute de la gomme arabique (additif) a un effet négatif sur la résistance à la corrosion, où il augmente la densité de corrosion.

- la densité de corrosion dépend de la densité d'électrodéposition des alliages Ni/Mo, elle présente des résultats importants pour des densités de courant faibles.
- La présence de la gomme arabique (inhibiteur) dans les milieux agressifs diminue la densité de corrosion, et par conséquent amélioré la résistance à la corrosion. Cet inhibiteur présent une efficacité très importante qui passe 96%.

L'évolution des spectres d'impédance dans le plan Nyquist Z par l'addition de la gomme arabique (inhibiteur) confirme la formation d'une couche protectrice d'oxyde, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge. La fonction inhibitrice dépend des densités du courant appliquée, lorsque les essais électrochimiques ont montré la bonne efficacité inhibitrice (96,41%) pour une densité de courant égale à 15 A/dm².

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale

Cette étude nous a permis d'atteindre les objectifs recherchés :

L'électrodéposition des matériaux composites exige des bains permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques voulues. Le choix du bain a été dicté par le fait qu'il répond aux exigences suivantes : un bon rendement et un coût relativement faible.

L'étude du mécanisme réactionnel montre que le dégagement d'hydrogène est un élément inévitable de processus d'électrodéposition des couches Ni-Mo. De plus, ce mécanisme est expliqué par deux étapes.

- La première étape : l'hydrogène adsorbé sur la surface du substrat (H_{ad}) prend part en réaction de la réduction des ions de molybdate et de nickel pour former $MoNi_3$.
- La seconde étape : Le processus d'évolution de l'hydrogène est basé sur les réactions de réduction de cation d'hydrogène puis la formation de gaz évolue.

La mesure de la qualité d'adhérence des couches électrodéposés effectuée par la méthode du choc thermique nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.

L'étude morphologique a montré que la présence de Mo en tant que Co-déposé dans la matrice de nickel élargit nettement la surface réelle des couches. L'ensemble du domaine des revêtements composites observés à densité de courant élevé est rugueuse et indique des pores profonds et étroits.

Les résultats des tests de la dureté ont montré que l'addition de Mo au matrice de nickel entant que Co-déposé a amélioré les propriétés mécaniques de ce dépôt. L'étude de l'effet de la densité appliquée sur la dureté des couche Ni/Mo a montré aussi que cette dernière a une relation proportionnel avec la densité d'électrodéposition. De plus, l'ajoute de la gomme arabique aux bains électrolytiques améliore la dureté de ces dépôts.

La teneur en Mo dans le dépôt a été atteinte par une augmentation de la densité de courant appliquée. Lors de la densité de courant de 10 à 20 A/dm^2 , les dépôts obtenus contiennent de 13 à 20.wt. % de Mo. De plus, l'augmentation de la densité de courant de plus de 20 A/dm^2 provoque une chute de la teneur en Mo dans les dépôts.

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

présence de la gomme arabique comme un additif a réduit l'intensité des pics et favorise le plan (220).

L'analyse par rayons X de nos revêtements Ni/Mo électrodéposés à divers densités de courant présent trois phases cristallines : MoNi_4 , Ni_3Mo , $\text{Mo}_{1.24}\text{Ni}_{0.76}$. Le plan préférable (113), est relatif à la phase MoNi_4 , en appliquant une densité de courant de 10 A/dm^2 . De plus, l'addition de la gomme arabique a un effet sur les plans des phases Ni_xMo_y , où il a favorisé le plan (313) de la phase $\text{Mo}_{1.24}\text{Ni}_{0.76}$.

L'addition de gomme arabique produit des dépôts de nickel purs qui étaient à plus fin grain et argentée. L'évolution de la teneur en Mo augmente la taille des grains des dépôts Ni/Mo. La présence du gomme arabique dans les bains électrolytiques distinct leur impact considérable sur les tailles des grains, où cetttes dernières sont très gros par rapport aux celles électrodéposés en absence de cet additif.

Les tests de corrosion effectués par la méthode de la masse perdue dans un environnement agressif (NaCl 0,6 M) pendant 15 jours à la température ambiante montrent que le taux de corrosion augment par l'augmentation de la densité de courant électrolytique, ce qui est dépend à l'état morphologique des couches Ni/Mo. En plus l'addition de la gomme arabique comme un additif organique a réduit la résistance des dépôts à la corrosion.

Les tests de la microdureté ont montré qu'à la fois l'augmentation de la densité de courant appliquée et l'addition de la gomme arabique à améliorer les propriétés mécaniques des couches Ni/Mo.

La technique de polarisation potentiodynamique des dépôts dans toutes les solutions agressif permet à nous de conclure la suite:

- Les dépôts de nickel pur sont les meilleurs résistants à la corrosion, où ils présentent la minimale valeur de la densité de corrosion.
- L'ajoute de la gomme arabique (additif) a un effet négatif sur la résistance à la corrosion, où il augment la densité de corrosion.
- la densité de corrosion dépend de la densité d'électrodéposition des alliages Ni/Mo, elle présente des résultats importants pour des densités de courant faibles.
- La présence de la gomme arabique (inhibiteur) dans les milieux agressifs diminue la densité de corrosion, et par conséquence amélioré la résistance à la corrosion. Cet inhibiteur présent une efficacité très importante qui passe 96%.

L'évolution des spectres d'impédance dans le plan Nyquist Z par l'addition de la gomme arabique (inhibiteur) confirme la formation d'une couche protectrice d'oxyde, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge. La fonction inhibitrice dépend des densités du courant appliquée, lorsque les essais électrochimiques ont montré la bonne efficacité inhibitrice (96,41%) pour une densité de courant égale à 15 A/dm².

Perspectives

Afin d'éviter la formation des fissures et des pores dans les différents dépôts élaboré Ni/Mo, d'autre paramètre effectuant sur la surface de cet alliage doivent être étudié. Ce paramètre est le pH, et en propose d'élaborer des couches Ni/Mo à un milieu alcalin.

Une seconde perspective concerne l'utilisation d'autres sels complexant ou réducteurs comme le Tri- citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou Hypophosphite de sodium ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), respectivement.

Enfin, afin de mieux comprendre l'effet de la gomme arabique sur le comportement électrochimique des alliages Ni/Mo. Il est recommandé à l'étude de l'efficacité inhibitrice de la gomme arabique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Y.D. Gamburg, G. Zangari, Theory and practice of metal electrodeposition, Springer Science+Business Media, LLC, 2011.
- [2] H. Ben Temam, Caractérisation de Revêtements Composites Constitués d'une Matrice de Nickel et d'une Dispersion de Particules Solides Obtenus par Voie Electrolytique, Thèse de doctorat, 2007.
- [3] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Academic Press, New York, 1963.
- [4] V.V. Kuznetsov, M.R. Pavlov, K.V. Kuznetsov, V.N. Kudryavtsev, Kinetics of Cathodic Processes of Deposition of Nickel–Molybdenum Alloys from an Ammonia–Citrate Electrolyte, Russian Journal of Electrochemistry, V. 39, 2003.
- [5] E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt–molybdenum electrodeposition, Journal of Applied Electrochemistry, V. 33, 2003.
- [6] M.H. Allahyarzadeh, B. Roozbehani, A. Ashrafi, S.R. Shadizadeh, Electrodeposition of high Mo content amorphous /nanocrystalline Ni–Mo alloys using 1-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive, Surface and Coatings Technology, V. 206, 2011.
- [7] E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt–molybdenum electrodeposition, Journal of Electroanalytical Chemistry, V. 556, 2003.
- [8] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, V. 12, 1997.
- [9] E. Nouicer, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface, Thèse de doctorat, 2009.
- [10] L. Yang, Techniques for corrosion monitoring, CRC Press Boca Raton Boston New York Washington, 2008.
- [11] W. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, Cathodique corrosion protection, Theory and Practice of Electrochemical protection processes Corrosion and Electrochemical Corrosion Protection, Elsevier Science (USA), V. 22, 1997.
- [12] N. H. Huynh, The inhibition of copper corrosion in aqueous environments with heterocyclic compounds, Thèse de doctorat, 2004.
- [13] Y. Adda, J.M. Dupouy, Eléments de métallurgie physique. Corrosion, Oxydation, Applications, V.6, 1991.
- [14] D. Krulic, Principes de la cinétique électrochimique, Paris, 2007.
- [15] V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini, Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions, John Wiley & Sons Ltd, England, 2007.
- [16] E. Bardal, Corrosion and Protection, Engineering Materials and Processes, Springer, 2003.
- [17] A.J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical methods, Fundamentals and applications, John Wiley & Sons, England, 2nd ed, 2001.
- [18] N. Perez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [19] R. François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, IFP Publications, Editions Technip, 2009.
- [20] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2^{ème} Edition,

- Masson, Paris, 1991.
- [21] B. Grosgeat, P. Colon, La Corrosion, Support de Cours (Version PDF), Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009-2010.
- [22] S.C. Dexter, Localized Corrosion, in Corrosion, ASM International, Vol. 13, 1987.
- [23] B. Baroux, La corrosion des métaux, Passivité et corrosion localisée, Dunod, Paris, 2014.
- [24] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans liquides de refroidissement, Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine, 2011.
- [25] D. Tablot, J. Tablot, Corrosion science and technology, CRC Press, Boca Raton, Boston, New York, Washington, London, 2004.
- [26] J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris, 1996.
- [27] M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc., V.104, 1957.
- [28] J. Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, Thèse de doctorat, l'Université Paris Est-Créteil, 2010.
- [29] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. M. Renault, Électrochimie : Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés, 3^e édition, Dunod, Paris, 2014.
- [30] J. Zarrazin, M. Verdager, L'oxydoréduction : Concepts et expériences, Ellipses, 1998.
- [31] H. J. Mathieu, E. Bregmann, R. Gras, Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie, presses polytechniques et universitaires romandes V. 4, 1^{er} édition, 2003.
- [32] Inca Garcilaso, document de références sur les meilleurs techniques disponibles traitements de surface des métaux et matières plastiques, commission européenne, V. 1, Aout 2006.
- [33] M. Wery, Dégraissage, techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques-1459, 1998.
- [34] D.R. GABE, Principles of Metal Surface Treatment and Protection, International Series on Materials Science & Technology, Pergamon, vol. 28, 1978.
- [35] R.H.MULLER, Ellipsometry as an in Situ Probe for the Study of Electrode Processes, in Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [36] J. Machet, Dépôts ioniques, techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques M 1 663.
- [37] M. Wery, Décapage chimique des surfaces métalliques, techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1 459.
- [38] W.J. Moore, J.K. LEE, J. Chem phys, V.19 1955.
- [39] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, The Kinetics of Oxidation of High Purity Nickel, J. Electrochem soc., V. 101, 1954.
- [40] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, Discussion of High Temperature Oxidation of High Purity Nickel between 750° and 1050°C, J. Electrochem soc, V. 104, 1957.
- [41] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, J. Electrochem soc., V. 105, 1958.
- [42] L. Berry, J. Paidassi, Met.corr Ind, V.524, 1868.
- [43] M-J. Gouillon, Etude de la cinétique d'oxydation de l'alliage nickel-molybdène, thèse doctorat, mai 1972.
- [44] M. Simand et A. Spilners, trans.aime, V. 203, 1955.
- [45] E.S. Jones, J.F. Mosher, R. Speiser, J.W. Spretnak, Corrosion, V. 14, 1958.
- [46] J. LORIER, Rev. Metall, V. 48, 1852.
- [47] A. PREECE, G. LUCAS, J. Inst. Metals, V. 31, 1952.

- [48] BRENNER S.S., J. Electrochem. Soc., V. 102, 1955.
- [49] A.D. MADH, J. Phys. Chem., V. 124, 1958.
- [50] L.A. ZHARKOVA, Ya. GERASIMOV, Zhur Fiz Khim, V. 35, 1961.
- [51] M.F. Cabral, H. B. Suffredini, V. A. Pedrosa, S.T. Tanimoto, S. A.S Machado, Applied Surface Science, V. 254, 2008.
- [52] P.k. Dziewon ski, M. Grzeszczuk, Electrochimica Acta, V. 54, 2009.
- [53] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, Thin Solid Films, V. 500, 2006.
- [54] F. Zakia, Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux, Thèse de Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, 2013.
- [55] C. Léger, L'electrodeposition en cellule mince sous l'œil d'un interféromètre : une étude expérimentale et théorique de processus limités par la diffusion », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (1999).
- [56] F. Hamadach, Réalisation de nanocomposites de Fer, de Cobalt et de leurs alliages à matrice Silicium, Elaboration par voie électrochimique et analyse physico-chimique, Thèse de doctorat, USTHB, Alger, (2005).
- [57] G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, Thin Solid Films, V. 515, 2006
- [58] M. Benaïcha, Elaboration des couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation physico-chimique et électrique, Thèse doctorat, 2010.
- [59] David Talbot., James Talbot, corrosion science and technology, CRC Press LLC, New Yourk, 1999.
- [60] P. BENABEN, F. DURUT, Nickelage électrolytique. Caractéristiques, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1610, 2008.
- [61] P. Prioteasa, F. Golgovici, G. Sbircea, L. Anici and T. Visan, Rev. Chim. (Bucharest, Rom), V. 61, 2010.
- [62] P. de Lima-Neto, A. N. Correia, G. L. Vaz and P.N. S. Casciano, J. Braz. Chem. Soc., V. 21, 2010.
- [63] G. Millazzo, Electrochimie, T2, Ed. Dunod, Paris, 1969.
- [64] N. Huynh, T. Notoya, S.E. Bottle, D.P. Schweinsberg, Inibitive action of the octyl ester of 4- and 5- carboxybenzotriazole for copper corrosion in sulphate solution, Corrosion science, V. 42, 2000.
- [65] N. Huynh, T. Notoya, S.E. Bottle, A. Trueman, B. Hinton, D.P. Schweinsberg, studies on of the alkyl esters of carboxybenzotriazole as inhibitors for copper corrosion, Corrosion science, V. 44, 2002.
- [66] N. Huynh, T. Notoya, S.E. Bottle, D.P. Schweinsberg, Inibition of copper corrosion by coatings of alkyl esters of carboxybenzotriazole, Corrosion science, V. 42, 2000.
- [67] E. M. Horn, Mattern, H. Schelecker, J. Korkhaus, A. I. Asphahani and S. J. Mathews, Werkst. Korros., V. 43, 1992.
- [68] M. S. Beaton and C. R. Brooks, Wear, V. 41, 1977.
- [69] J. Yuan, P. Zhang, Z. Liang and L. Sun, Key Eng. Mater, V. 527, 2008.
- [70] E. Gorski, Mechanik, V. 73, 2000.
- [71] E. Navarro-Flores, Z. Chong and S. Omanovic, J. Mol. Catal. A: Chem., V. 226, 2005.
- [72] L. Birry and A. Lasia, J. Appl. Electrochem., V. 34, 2004.
- [73] A. Lawashima, E. Akiyama, H. Habazaki and K. Hashimoto, Mater. Sci. Eng., V. 905, 1997.
- [74] L. Chen and A. Lasia, J. Electrochem. Soc., V. 139, 1992.

- [75] J. Y. Huot, M. L. Trudeau and R. Schulz, *J. Electrochem. Soc.*, V. 138, 1991.
- [76] D. E. Brown, M. N. Mahmood, M. C. M. Man and A. K. Turner, *Electrochim. Acta*, V. 29, 1984.
- [77] N. Eliaz and E. Gileadi, *ECS Trans.*, V. 2, 2007.
- [78] N. Eliaz and E. Gileadi, *Mod. Aspects Electrochem.*, V. 42, 2008.
- [79] Z. Abdel Hamid, H.B. Hassan, Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film, *Surface & Coatings Technology*, V. 212, 2012.
- [80] Y. Zeng, Z. Li, M. Ma, S. Zhou, *Electrochem. Commun.* 2 (1) (2000) 36.
- [81] R. Saifullin, R. Fomina, G. Mingazova, R. Khaidarov, *Prot. Met.* 38 (2002) 471.
- [82] H. Ben Temam, A. Chala, S. Rahmane, Microhardness and corrosion behavior of Ni-SiC electrodeposited coatings in presence of organic additives, *Surface & Coatings Technology*, V. 205, 2011.
- [83] H. Ben Temam, E. Guettaf Temam, Effect of applied current densities on electrodeposited Ni/Mo composites coatings, *Courrier du Savoir*, V. 18, Mars 2014.
- [84] J. Kubisztal, A. Budniok, Electrolytical production of Ni + Mo + Si composite coatings with enhanced content of Si, *Applied Surface Science*, V. 252, 2006.
- [85] M. Popczyk, J. Kubisztal, A. Budniok, Structure and electrochemical characterization of electrolytic Ni + Mo + Si composite coatings in an alkaline solution, *Electrochimica Acta*, V. 51, 2006.
- [86] J. Kubisztal, A. Budniok, Study of the oxygen evolution reaction on nickel-based composite coatings in alkaline media, *international journal of hydrogen energy*, V. 33, 2008.
- [87] E. Beltowska-Lehman, A. Bigos, P. Indyka, M. Kot, Electrodeposition and characterisation of nanocrystalline Ni-Mo coatings, *Surface & Coatings Technology*, V. 211, 2012.
- [88] Z. Abdel Hamid, H.B. Hassan, Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film, *Surface & Coatings Technology*, V. 211, 2012.
- [89] M. R. Roland, *Élaboration des matériaux à bande interdite photonique*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg I-Louis Pasteur, 2006.
- [90] G. Murry, *Aide-mémoire Métallurgie : Métaux-Alliages-Propriétés*, 2^e édition, Dunod, Paris, 2004.
- [91] M. Blétry, *Méthodes de caractérisation mécanique des matériaux*, 2006-2007
- [92] P. KEMPE, *Nanoindentation et microrayage en environnement contrôlé Colloque, SF2M Section-Ouest : Surfaces et Interfaces, indentation, rayage et abrasion*, Angers, 2005.
- [93] Jean-Luc. Bucaille, *Simulation Numérique de L'indentation et de La Rayure des Verres Organiques*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.
- [94] K.L.Dahm, W.G.Ferguson, R.Murakami, P.A.Dearnley, *Carbon coatings, Surface engineering*, V. 10, 1994.
- [95] Bolshakov A. et Pharr G.M., Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques, *Journal of materials research*, V.13, 1998.
- [96] Cheng Y.T. et Cheng C.M., Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation, *Applied physics letters*, V.73, 1998.
- [97] J-L. Halary, *Introduction à la mécanique des polymères*, INPL, 1995.
- [98] H. S. Yancheshmeh, M. Ghorbani, Characterization of pulse reverse Ni-Mo coatings on Cu substrate, *Surface & Coatings Technology*, V. 238, 2014.
- [99] J. Crousier, M. Eyraud, J.P. Crousier, Influence of substrate on the

- electrodeposition of nickel-molybdenum alloys, *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 22, 1992.
- [100] E. Chassaing, M.P. Roumegas, M.F. Trichet, Electrodeposition of Ni-Mo alloys with pulse reverse potentials, *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 25, 1995.
- [101] R. SRIVASTAVA, S. K. NIGAM, A study of the effects of surfactants on the electrodeposition of Ni-Co, *Surface Technology*, V. 10, 1980.
- [102] A. Recéndiz, I. González, J.L. Nava, Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives, *Electrochimica Acta*, V. 52, 2007.
- [103] B. Ramezanzadeh, M.Mohseni, A.Mohammad Rabea,H.Yari, Attributing the resistance against simulated tree gum of an acrylic/melamine film loaded with an active silicone additive to its surface free energy, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, V. 31, 2011.
- [104] Z. Qibo, H. Yixin, Stability of [BMIM]HSO₄ for using as additive during zinc electrowinning from acidic sulfate solution, *Journal of Central South University*, V. 19, 2012.
- [105] Y. H. Ahmad, J. Tientong, M. Nar, N. D'Souza, A.M.A. Mohamed, T. D. Golden Characterization and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Mo–silicate platelet nanocomposite coatings, *Surface & Coatings Technology*, V. 259, 2014.
- [106] M. Xia, T. Lei, N. Lv, N. Li, Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution, *international journal of hydrogen energy*, V. 39, 2014.
- [107] D. Cheng, Y. Yang, Y. Luo, C. Fang, J. Xiong, Growth of Ultrathin Mesoporous Ni-Mo Oxide Nanosheet Arrays on Ni Foam for High-performance Supercapacitor Electrodes, *Electrochimica Acta*, V. 176, 2015.
- [108] V. M. Nikolic, S. Lj. Maslovara, G. S. Tasic, T. P. Brdaric, P. Z. Lausevic, B. B. Radak, M. P. M. Kaninski, Kinetics of hydrogen evolution reaction in alkaline electrolysis on a Ni cathode in the presence of Ni–Co–Mo based ionic activators, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 179, 2015.
- [109] S.L. Maslovara, M.P. Marceta Kaninski, I.M. Perovic, P.Z. Lausevic, G.S. Tasic, B.B. Radak, et al., Novel ternary Ni–Co–Mo based ionic activator for efficient alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, V. 38, 2013.
- [110] C. Gabrielli, M. Keddam, H.Takenouti, Vu Quang Kinh and F. Bourelier, ‘The Relationship Between the Impedance of Corroding Electrode and its Polarization Resistance Determined by a Linear Voltage Sweep Technique’, *Electrochimica Acta*, V. 24, 1979.
- [111] E. Barsoukov and J.R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*, 2nd Ed., Wiley Interscience Publications, 2005.
- [112] K. Morakchi, A. Hamel, A. Zazoua, R. Kherrat, Caractérisation par spectroscopie d’impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement, *Revue des Energies Renouvelables* V. 11, 2008.

RESUME

L'électrodéposition se réfère à un processus de croissance du film qui consiste en la formation d'un revêtement métallique sur un matériau de base se produisant à travers la réduction électrochimique des ions métalliques à partir d'un électrolyte. La technologie correspondante est souvent connue sous le nom galvanoplastie.

L'objectif de ce travail est de caractériser, d'une manière physico-chimique, mécanique et électrochimique les alliages Ni/Mo électrodéposés à différents densités du courant sur des substrats de cuivre préalablement traités. Les couches de Ni purs sont électrodéposés dans les conditions d'une densité du courant égale à 2 A/dm^2 , une température de $48 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et un pH égale à 4. En outre les dépôts de Ni/Mo sont préparés en fonction de la densité du courant (10, 15, 20, 25 et 30 A/dm^2), l'effet de ce paramètre a été étudié pour une température de 30°C et un pH de 5,5-6. L'évaluation de la performance de la gomme arabique en tant que un inhibiteur de corrosion, a été effectuée pour différents milieux agressifs à savoir : une solution alcaline à 0.6 M NaCl , un milieu d'acide ($\text{HCl } 0.1\text{M}$).

L'étude morphologique a montré que la présence de Mo en tant que Co-déposé dans la matrice de nickel élargit nettement la surface réelle des couches. L'analyse par EDS montre que la teneur en Mo dans le dépôt a été atteinte par une augmentation de la densité de courant appliquée. La caractérisation par le rayon X révèle une phase cristalline de Nickel avec le plan préférentiel (111), de plus la présence de la gomme arabique (additif) a diminué l'intensité de ces pics et favorise le plan (220). L'analyse par rayons X de nos revêtements Ni/Mo électrodéposés à divers densités de courant présentent trois phases cristallines : MoNi_4 , Ni_3Mo , $\text{Mo}_{1.24}\text{Ni}_{0.76}$. Le plan préférable (113), est relatif à la phase MoNi_4 , en appliquant une densité de courant de 10 A/dm^2 . De plus, l'addition de la gomme arabique a un effet sur les phases Ni_xMo_y , où il a favorisé le plan (313) de la phase $\text{Mo}_{1.24}\text{Ni}_{0.76}$. Les tests de la microdureté ont montré qu'à la fois l'augmentation de la densité de courant appliquée et l'addition de la gomme arabique à améliorer les propriétés mécaniques des couches Ni/Mo.

La technique de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique des dépôts dans toutes les solutions agressives montrent que les dépôts de nickel pur sont les meilleurs résistants à la corrosion. La résistance à corrosion dépend de la densité d'électrodéposition des alliages Ni/Mo, elle présente des résultats importants pour des densités de courant faibles. La présence de la gomme arabique (inhibiteur) dans les milieux agressifs améliore la résistance à la corrosion.

Mots clés : Ni pur, Ni/Mo, polarisation potentiodynamique, impédance électrochimique, gomme arabique.

ABSTRACT

Electrodeposition refers to a growth process film which consists of forming a metal coating on a base material occurring through the electrochemical reduction of metal ions from an electrolyte. The corresponding technology is often known as electroplating.

The objective of this work is to investigate the Ni/Mo electrodeposited alloys at different current densities on pretreated copper substrates, by physico-chemical, mechanical and electrochemical methods. The layer of pure Ni is electrodeposited under the conditions of a current density equal to 2 A/dm², temperature of 48 ± 2 °C and pH equal to 4. In addition the deposit of Ni/Mo were prepared as a function of current density (10, 15, 20, 25 and 30 A/dm²), the effect of this parameter has been studied for a temperature of 30 °C and pH of 5.5-6. The performance evaluation of gum arabic as a corrosion inhibitor has been performed for different corrosive media, namely: an alkaline solution 0.6 M NaCl and acid medium (0.1M HCl).

Morphological study showed that the presence of Mo as co-depositing in the nickel matrix significantly broadens the actual surface of the layers. The analysis by EDS shows that the Mo content in the deposit was achieved by increasing the applied current density. The characterization by X-ray reveals a crystalline phase of Nickel with the preferential (111) plane, furthermore the presence of gum arabic (additive) decrease the intensity of these peaks and favors the (220) plane. The X-ray analysis of our Ni/Mo coatings electrodepositing at various current densities present three crystalline phases: MoNi₄, Ni₃Mo, Mo_{1.24}Ni_{0.76}. The preferable plane is (113) relative to MoNi₄ phase. Furthermore, the addition of gum arabic has an effect on of Ni_xMo_y phases where it favored the plan (313) of the Mo_{1.24}Ni_{0.76} phase. Microhardness tests showed that both, the augmentation in applied current density and the addition of gum arabic improve the mechanical properties of Ni/Mo deposited coatings.

The study of electrochemical behavior of the coatings, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy technical in all aggressive media, show that pure nickel deposits have the best corrosion resistant. Corrosion resistance depends on the density of Ni/Mo electroplating; it has significant results at low applied current densities. The presence of gum arabic (inhibitor) in aggressive environments improves the corrosion resistance of all the deposits.

Keywords: pure Ni, Ni/Mo, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance, gum arabic.

ملخص:

التوضع الكهروكيميائي يعبر عن عملية نمو الطبقة التي تتكون من تشكيل وطلاء المعادن على المواد الأساسية التي تحدث من خلال عملية الإرجاع الكهروكيميائية لأيونات المعادن المتواجدة في المحاليل .

الهدف من هذا العمل هو دراسة طبقات Ni/Mo بالطرق الفيزيائية والكيميائية، الميكانيكية والكهروكيميائية. توضع طبقات النيكل النقي تم في ظل الشروط التالية: كثافة التيار = $2A/dm^2$ ، درجة حرارة 2 ± 48 درجة مئوية، ودرجة الحموضة تساوي 4. بالإضافة إلى ذلك تحضير خليط Ni/Mo على صفائح النحاس المعالجة مسبقا تم من خلال تطبيق كثافة تيار متغيرة (10، 15، 20، 25 و $30 A/dm^2$)، وقد تم دراسة تأثير هذا العامل عند درجة حرارة 30 درجة مئوية، ودرجة الحموضة من 5، 5-6. عملية تقييم أداء الصمغ العربي كمثبط للتآكل، أجريت في وسائط تأكل مختلفة، وهي: محلول قلوي كلوريد الصوديوم 0.6 M، ووسط حمضي 0.1M من حمض الهيدروكلوريك.

أظهرت الدراسة المورفولوجية أن وجود الموليبدن بوصفه مشاركا في المصفوفة النيكل لتشكيل الطبقة، يوسع بشكل كبير من السطح الفعلي للطبقات. يظهر التحليل عن طريق EDS ان نسبة الموليبدن في الطبقة تزداد بزيادة كثافة التيار المطبقة. التحليل بواسطة الأشعة السينية تكشف عن المرحلة البلورية من النيكل مع تفضيلية التوجه (111)، كما ان وجود مادة الصمغ العربي (كمضافة) تؤدي الى تقليل كثافة هذه القمم وتفضل التوجه (220). أما بالنسبة الى طبقات Ni/Mo فقد اظهرت الحالات البلورية التالية: $MoNi_4$ ، Ni_3Mo ، $Mo_{1.24}Ni_{0.76}$ مع وجود التوجه (113) المتعلق بالحالة البلورية $MoNi_4$ عن طريق تطبيق كثافة التيار $10 A/dm^2$. علاوة على ذلك، فإن إضافة الصمغ العربي لها تأثير على الحالات البلورية للخليط المتوضع Ni_xMo_y حيث فضلت التوجه (313) الخاص بالحالة البلورية $Mo_{1.24}Ni_{0.76}$. أظهرت اختبارات الصلادة أن كلا من الزيادة في الكثافة التيار المطبقة وإضافة الصمغ العربي يحسنان الخواص الميكانيكية لطبقات Ni/Mo.

الدراسة عن طريق تقنية الاستقطاب و المعاوقة الكهروكيميائية في جميع محاليل التآكل تبين أن رواسب النيكل النقي لديها افضل مقاومة للتآكل. كما بينت هذه الدراسة أن مقاومة التآكل تعتمد على كثافة التيار المطبقة لترسب طبقات Ni/Mo. وجود الصمغ العربي (المانع) في بيئات عدوانية يحسن مقاومة للتآكل.

كلمات البحث: النيكل النقي، Ni/Mo، الاستقطاب، المعاوقة الكهروكيميائية، الصمغ العربي.