

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE HADJ LAKHDAR BATNA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECANIQUE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère

Spécialité: Mécanique

Option : Science des matériaux

Par

ANOUNE Imad

Thème

Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine sur différents substrats

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

BEN BOUTA	Rachid	Prof	UHL Batna	Président
MIHI	Abdelkader	Prof	UHL Batna	Rapporteur
BRIOUA	Mourad	Prof	UHL Batna	Examineur
BEN TEMAM	Hachemi	MCA	UMH Biskra	Examineur

Année universitaire 2013/2014

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je remercie très sincèrement **Docteur Abdelkader MIHI**, professeur à l'université de Batna, d'avoir accepté de diriger ce travail et de m'avoir accueilli au sein de son équipe, mais surtout pour l'autonomie qu'il m'a accordée, tout en restant disponible, et pour ses qualités humaines et scientifiques qui m'ont permis la réalisation de ce travail dans de bonnes conditions.

Je tiens aussi à remercier **Docteur Rachid BENBOUTA**, professeur à l'Université de Batna, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail ainsi que pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury.

Je remercie très chaleureusement **Docteur Mourad BRIOUA**, professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté, lui aussi, d'examiner ce travail. .

Je suis également extrêmement sensible à l'honneur que me fait **Docteur Hachemi BENTEMAM**, Maître de Conférences à l'université de Biskra, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à **Moussa BENAOUF** Ingénieur d'application au laboratoire de corrosion pour toute son aide.

Table des Matières

Introduction générale.....	1
 Chapitre I: Corrosion et Moyens de Protection 	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Formes de corrosion.....	3
I.2.1 La corrosion uniforme.....	3
I.2.2 La corrosion galvanique.....	3
I.2.3 La corrosion caverneuse	3
I.2.4 La corrosion par piqûres	4
I.2.5 La corrosion intergranulaire.....	4
I.2.6 La corrosion sélective.....	4
I.2.7 La corrosion-érosion.....	4
I.2.8 La corrosion sous contrainte.....	4
I.3 Réactions électrochimiques.....	4
I.4 Interface métal/solution.....	5
I.5 Processus faradique et non faradique.....	5
I.6 Thermodynamique électrochimique.....	8
I.6.1 Diagramme potentiel-pH du fer.....	8
I.6.2 Cinétique électrochimique d'un système mixte.....	9
I.7 Causes de la polarisation.....	9
I.7.1 Polarisation de concentration.....	10
I.7.2 Polarisation de résistance.....	10
I.7.3 Polarisation d'activation.....	10
I.8 Passivité.....	11
I.8.1 Théories de la passivité des métaux.....	12
I.8.1.2 Théorie de l'adsorption.....	13
I.8.1.2 Théorie de l'adsorption.....	13
I.8.2 Les phénomènes de pseudopassivité.....	14

I.9	Protection contre la corrosion.....	15
I.9.1	Mesures préventives.....	15
I.9.1.1	Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	15
I.9.1.2	Protection par une forme adaptée des pièces.....	15
I.9.2	Moyens de protection.....	16
I.9.2.1	Protection par revêtements.....	17
I.9.2.1.1	Revêtements métalliques.....	17
I.9.2.1.2	Revêtements non métalliques.....	18
I.9.2.2	Protection électrochimique.....	20
I.9.2.2.1	La protection cathodique.....	20
I.9.2.2.2	La protection anodique.....	21
I.9.2.3	Inhibiteurs de corrosion.....	23

Chapitre II: Nickelage Electrolytique

II.1	Introduction.....	26
II.2	Principe général de l'électrodéposition.....	26
II.3	Electrocristallisation.....	27
II.4	Nickelage électrolytique.....	29
II.4.1	Caractéristiques physico-chimiques du nickel.....	30
II.4.1.1	Propriétés physiques.....	30
II.4.1.2	Propriétés chimiques et électrochimiques.....	30
II.4.2	Nickelage électrochimique.....	31
II.4.2.1	Principes généraux.....	31
II.4.2.2	Préparation de surface.....	33

Chapitre III: Procédure et Techniques Expérimentales

III.1	Introduction.....	34
III.2	Préparation des surfaces.....	34
III.2.1	Prétraitement mécanique.....	35
III.2.2	Décapage mécanique.....	35
III.2.3	Dégraissage chimique.....	35

III.2.4	Dégraissage aux ultrasons.....	36
III.2.5	Dégraissage électrolytique.....	36
III.2.6	Activant acide/décapage.....	36
III.2.7	Polissage.....	36
III.3	Préparation des dépôts.....	37
III.3.1	Les bains d'électrodéposition.....	38
III.3.2	Préparation des bains.....	38
III.4	Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	40
III.4.1	Courbes de polarisation.....	40
III.4.2	Méthode des droites de Tafel.....	41
III.4.3	Test de polarisation	42
III.5	Test d'immersion (méthode de la masse perdue).....	42

Chapitre IV: Résultats et Interprétation

IV.1	Introduction.....	44
IV.2	Tests de polarisation.....	44
IV.2.1	Substrat en cuivre.....	44
IV.2.1.1	Eprouvette non revêtue.....	44
IV.2.1.2	Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel sulfaté.....	45
a.	En absence d' Al_2O_3	45
b.	En présence d' Al_2O_3	51
IV.2.1.4	Comparaison des taux de corrosion des substrats en cuivre	54
IV.2.2	Substrat en Acier inoxydable 304L.....	55
IV.2.2.1	Eprouvette non revêtue.....	55
IV.2.2.2	Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel sulfaté.....	56
a.	En absence d' Al_2O_3	56
b.	En présence d' Al_2O_3	56
IV.2.2.3	Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.....	60
a.	En absence d' Al_2O_3	60
b.	En présence d' Al_2O_3	61

IV.2.2.4	Comparaison des taux de corrosion des substrats en acier inoxydable 304L.....	64
IV.2.3	Substrat en aluminium.....	65
IV.2.3.1	Eprouvette non revêtue.....	65
IV.2.3.2	Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel sulfaté.....	66
a.	En absence d' Al_2O_3	66
b.	En présence d' Al_2O_3	66
IV.2.1.3	Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.....	70
a.	En absence d' Al_2O_3	70
b.	En présence d' Al_2O_3	71
IV.2.3.4	Comparaison des taux de corrosion des substrats en aluminium ...	74
IV.3	Méthode de la masse perdue.....	75
IV.3.1	Substrat en cuivre.....	75
IV.3.1.1	Bain de nickel sulfaté.....	75
IV.3.1.2	Bain de nickel chloruré.....	76
IV.3.2	Substrat en acier inoxydable 304L.....	77
IV.3.2.1	Bain de nickel sulfaté.....	77
IV.3.2.2	Bain de nickel chloruré.....	77
IV.3.3	Substrat en aluminium.....	78
IV.3.3.1	Bain de nickel sulfaté.....	79
IV.3.3.2	Bain de nickel chloruré.....	79
	Conclusion Générale.....	82
	Suggestions Pour des Travaux Futurs.....	83
	Références Bibliographiques.....	84

Introduction générale

La technologie moderne utilise une vaste gamme de matériaux, tels que les métaux et alliages, les plastiques, les céramiques, les composites, le bois etc. Ainsi la sélection du matériau approprié, à une application donnée, relève de l'entière responsabilité de l'ingénieur. En effet, si le choix se porte sur les métaux et alliages, leurs propriétés mécaniques, physiques, chimiques et leur tenue à la corrosion doivent être prises en compte.

Alors que les caractéristiques mécaniques et physiques peuvent être considérées comme constantes, leurs propriétés chimiques sont exclusivement dépendantes des conditions prévalant lors de leur mise en service.

Parmi les métaux sollicités par les différentes industries, nous pouvons citer les aciers inoxydables, le cuivre et l'aluminium auxquels très souvent sont ajoutés des éléments métalliques ou non métalliques, afin d'améliorer leurs performances mécaniques et chimiques particulièrement leur résistance à la corrosion.

Malgré tous les efforts consentis, pour endiguer ou tout au moins ralentir le phénomène de corrosion des métaux, le problème demeure posé avec acuité. Il faut savoir qu'il existe différents processus de corrosion : chimique, biochimique, électrochimique etc. C'est la corrosion électrochimique qui focalise le plus l'intérêt des chercheurs du fait de sa complexité. Elle se produit s'il existe des hétérogénéités dans le milieu ou dans le métal (différents éléments, plusieurs phases ...), créant ainsi des micropiles de corrosion (la surface n'étant pas dans ce cas équipotentielle).

Parmi les moyens qui sont fréquemment utilisés pour lutter contre les phénomènes de corrosion, on peut citer les revêtements des pièces à protéger. Les revêtements composites étant les plus efficaces. En effet, les revêtements composites connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières qui leurs sont conférées par l'incorporation de particules solides. Par exemple, les revêtements composites obtenus par co-déposition de nickel et de particules d'alumine sont utilisés par différents constructeurs comme revêtements anti-usure ou comme dépôts résistant à l'oxydation à hautes températures.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail concerne, la préparation des dépôts composites Ni-Al₂O₃ par voie électrolytique sur trois types de substrats à savoir, le cuivre, l'acier inoxydable 304L et l'Aluminium, en utilisant deux bains électrolytiques de nickel sulfaté et de nickel chloruré, dans lesquels ont été introduits des particules d'alumine à différentes concentrations.

Les essais de corrosion réalisés sur ces dépôts composites dans un milieu agressif nous ont conduit à déterminer la concentration optimale d' Al_2O_3 assurant une meilleure résistance à la corrosion ainsi la qualité d'adhérence des différents dépôts obtenus. Les techniques d'investigation utilisées dans cette étude sont celles de la polarisation potentiostatique et de la mass perdue.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, des notions sur la corrosion et les moyens de protection sont exposées, le deuxième chapitre est consacré à la description générale de l'électrodéposition et du nickelage électrolytique. Dans le troisième chapitre, les méthodes d'étude et les procédures expérimentales de préparation de surfaces et d'électrodéposition sont décrites. Dans le dernier chapitre, les résultats obtenus sont présentés et discutés. A la lumière des résultats obtenus, une conclusion générale parachève cette étude.

CHAPITRE I

Corrosion et Moyens de Protection

I.1 Introduction

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état originel d'oxydes, de sulfures, de carbonates etc, plus stables dans le milieu environnant [1]. Elle se développe de ce fait, suivant différents processus, chacun d'eux caractérisant un type de corrosion : corrosion chimique, corrosion bactérienne et corrosion électrochimique. La corrosion des métaux et alliages peut alors se manifester sous différents aspects : généralisée, localisée, intergranulaire, par fissuration etc [1].

I.2 Formes de corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude des facteurs :

- composition chimique et microstructure du métal;
- composition chimique de l'environnement;
- paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.);
- sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, Frottements).

I.2.1 La corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides [2].

I.2.2 La corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [2].

I.2.3 La corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [2].

I.2.4 La corrosion par piqûres

Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [2].

I.2.5 La corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [2].

I.2.6 La corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [2].

I.2.7 La corrosion-érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [2].

I.2.8 La corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [2].

I.3 Réactions électrochimiques

Lorsqu'on plonge un métal (le fer par exemple) dans un acide contenant de l'oxygène dissous, il se produit une réaction entre le fer et les ions H^+ de la solution acide [3]. La réaction globale décrivant un tel phénomène s'écrit alors :



La réaction (I-1) peut être décomposée en deux demi-réactions dont l'une est une réaction anodique (oxydation du fer (I-2)) et l'autre une réaction cathodique (réduction de deux protons H^+ , par deux électrons laissés dans le métal par l'oxydation métallique, pour former une molécule d'hydrogène) (I-3).





La figure I.1 illustre le processus de dissolution du fer en milieu acide sulfurique, en présence d'oxygène dissous.

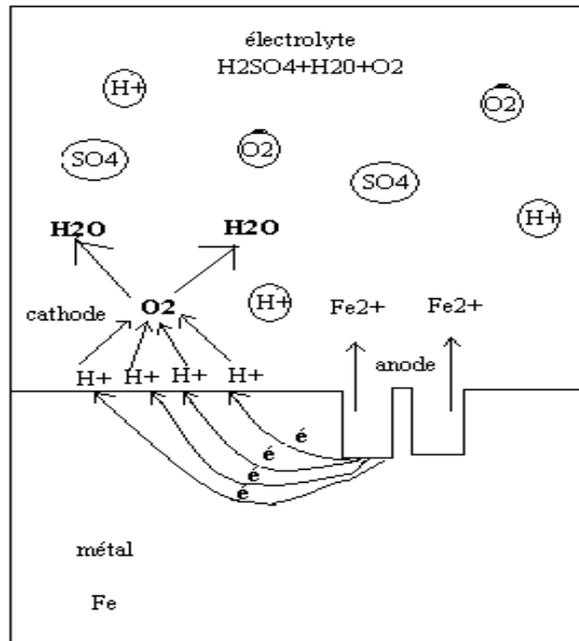


Figure I.1 Corrosion du fer dans l'acide sulfurique contenant de l'oxygène dissous [3].

I.4 Interface métal/solution

Lorsqu'un métal M de valence n, est mis au contact d'un électrolyte, des ions M^{n+} passent dans la solution, on observe alors une séparation de charges. La distribution de charges à l'interface dépend de plusieurs paramètres : propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau, ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. On appelle double couche électrique, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable [4].

I.5 Processus faradique et non faradique

Un processus faradique est un processus qui fait intervenir un transfert d'électrons entre l'électrode et l'électrolyte, lequel provoque une oxydation ou une réduction ; l'électrode est appelée dans ce cas électrode à transfert de charge [4]. Par opposition, lorsqu'il ne se produit

aucun transfert d'électrons, à l'interface métal/solution, le processus est dit non faradique. En absence de processus faradique, on dira que l'électrode est idéalement polarisable.

Lorsqu'a lieu une réaction électrochimique, il se produit à la fois des processus faradique et non faradique. L'effet des processus non faradiques doit de ce fait, être pris en compte lors de l'interprétation et de la prévision des réactions de transfert de charges.

Plusieurs théories on été proposées pour rendre compte de la structure de la double couche électrique à l'interface métal-solution, les plus pertinentes sont décrites brièvement ci-après.

La première théorie est attribuée à Helmholtz, selon lui la double couche électrique peut être assimilée au condensateur plan (figure I.2.a), dont l'une des armatures coïncide avec le plan passant par les charges de surface dans le métal, et l'autre avec le plan passant par les centres des charges des ions attirés vers la surface métallique par des forces électrostatiques [5]. Les deux plans sont séparés par une distance L_H d'environ 0.2 à 0.3 nm. Cette dernière correspond à la distance minimale séparant les ions hydratés de la surface de l'électrode. Les charges des ions attirés vers la surface de l'électrode doivent compenser les charges superficielles du métal, tel que $q_M = -q_S$ (q_M et q_S sont les densités de charge du côté métal et du côté solution). Il est connu que la capacité d'un condensateur plan peut être calculée par l'équation :

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta\Phi} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{L_H} \quad (I-4)$$

Où ε représente le constant diélectrique de l'eau adsorbée, ε_0 la constante de permittivité et $q = q_M$ la densité de charge (C/m^2). Le terme $\Delta\Phi$ représente la différence de potentiel entre le métal et la solution : $\Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_S$. La variation de la capacité C_H en fonction du potentiel et de la concentration des ions de l'électrolyte support, ne peut être expliquée à l'aide de l'équation (I-4), par conséquent la théorie de Helmholtz n'est pas en mesure d'interpréter les lois régissant la structure d'une double couche expérimentale. Cependant, elle reste valable dans le cas des solutions concentrées.

La seconde théorie est celle de Gouy et Chapman, elle a été proposée afin de corriger les lacunes de la théorie de Helmholtz. Selon ces deux chercheurs, une disposition rigoureusement fixe des ions dans la double couche, simulant le condensateur plan, est impossible en réalité, car en plus des forces électrostatiques s'exerçant entre le métal et les ions, ces derniers subissent les forces d'agitation moléculaire thermique [5].

Ils sont alors répartis selon une distribution de Boltzman dans une zone située à proximité de la surface appelée couche diffuse ou couche de Gouy – Chapman (voir figure I.2). Ce modèle stipule que la concentration la plus importante de l'excès de charges se situerait au voisinage immédiat de l'électrode, région où les forces électrostatiques sont le plus capables de dominer les effets thermiques; et progressivement on rencontrerait des concentrations plus faibles à de grandes distances, lorsque ces forces s'atténuent.

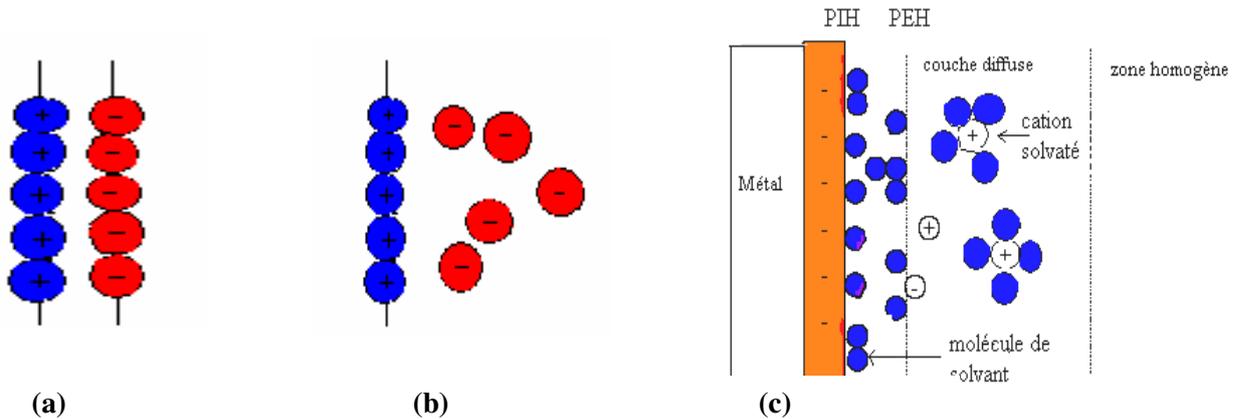


Figure I.2 Modèles de la double couche de l'interface métal-solution :

a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman, c) Stern [4].

Le modèle de Stern est une combinaison des deux modèles de Helmholtz et de Gouy -Chapman. La différence de potentiel entre le métal et la solution comprend deux termes : $\Delta\Phi_H$ dû à une couche compacte (couche de Helmholtz) et $\Delta\Phi_{GC}$, induit par la couche diffuse de Gouy - Chapman.

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC} \quad (I-5)$$

Par analogie avec un circuit électrique contenant deux condensateurs en série, la formule suivante donne la capacité totale de la double couche (figure I.2.c) :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (I-6)$$

Avec C_H représentant la capacité de la couche compacte limitée par le plan externe de Helmholtz (PEH), et C_{GC} correspondant à la capacité de la couche diffuse.

Le modèle de Stern peut dans une certaine mesure, expliquer le comportement électrique de l'interface métal-solution de certains systèmes; alors qu'il s'avère insuffisant pour

certaines résultats expérimentaux. Il n'explique pas de manière satisfaisante, entre autres, l'effet de l'orientation cristalline et de la nature chimique des anions sur la capacité de double couche. D'autres modèles d'interface métal-électrolyte basés sur la mécanique quantique ont été proposés [1].

I.6 Thermodynamique électrochimique

I.6.1 Diagramme potentiel-pH du fer

Une estimation du comportement probable de chaque métal dans des conditions voisines de l'état d'équilibre, peut être faite à l'aide des diagrammes potentiel-pH (diagramme de Pourbaix). Etant donnée l'importance des matériaux ferreux pour l'ingénieur constructeur, le comportement à la corrosion du fer revêt une importance particulière. Les diagrammes E-pH permettent d'établir, du point de vue thermodynamique, les domaines les plus probables de pH, de potentiel et de concentration en ions métalliques, correspondant aux différents comportements électrochimiques du métal considéré. Toutefois, les diagrammes de Pourbaix, fondés uniquement sur des considérations thermodynamiques, ne prédisent que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réaction, sans fournir aucune indication sur les vitesses de réaction.

Deux oxydes solides, l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 , ont été pris en compte pour la construction du diagramme très simplifié de la figure I.3. Les différentes frontières représentées correspondent aux équilibres des espèces susceptibles de se former à l'interface fer-eau à 25°C.

Il apparaît qu'en milieu acide et neutre le fer peut réagir avec les protons avec dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin sa résistance à la corrosion est meilleure, étant donné que les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions OH^- .

Les oxydes superficiels formés lors de la dissolution métallique peuvent avoir un pouvoir protecteur sur le métal sous jacent [6]. Dans ce cas précis le métal est dit passivable, le film superficiel prenant le nom de film passif. Les diagrammes de Pourbaix permettent de définir les domaines théoriques d'immunité, de passivation et de corrosion du métal considéré dans le cas de l'attaque d'un métal par l'eau à 25° C.

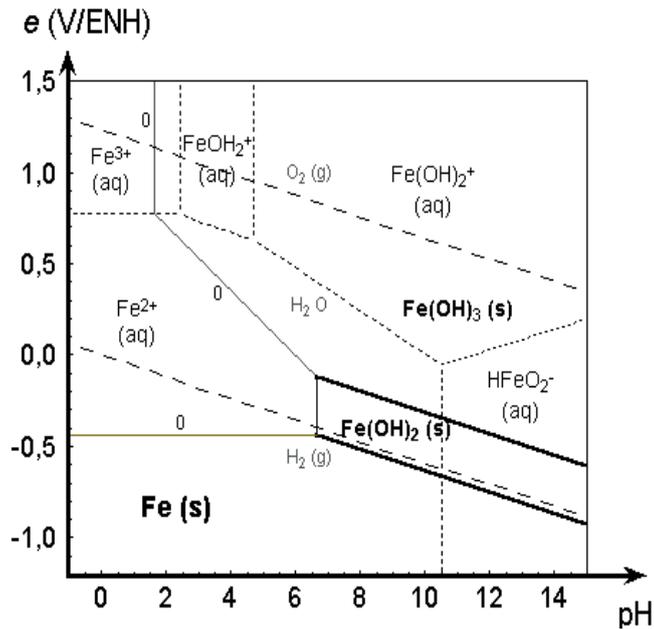


Figure I.3 Diagrammes potentiel-pH du fer dans H₂O (T = 25°C) [7].

I.6.2 Cinétique électrochimique d'un système mixte

En cinétique électrochimique, la vitesse de réaction est associée à la densité de courant électrique « i », défini comme étant la quantité d'électricité transférée par unité de temps et par unité de surface :

$$i = \frac{dq}{dt} = nFv \quad (I-7)$$

Avec v = vitesse de réaction en $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, n = nombre d'électrons échangés, F = Faraday = 96500 C et i = densité de courant global circulant entre l'anode et la cathode; il est la somme de deux densité de courant, l'une anodique « i_a », l'autre cathodique « i_c ».

$$i = i_a + i_c \quad (I-8)$$

I.7 Causes de la polarisation

Lorsqu'une électrode est traversée par un courant extérieur, elle est le siège de phénomènes irréversibles. Le terme de polarisation est alors utilisé pour désigner l'ensemble de ces processus aux électrodes. Cette polarisation est l'écart entre un potentiel à courant non nul

et le potentiel à courant nul, lequel est appelé potentiel mixte ou de corrosion (dans le cas de la corrosion). Il s'en suit alors :

$$\eta = E - E_{\text{cor}} \quad (I-9)$$

Les causes de la polarisation des électrodes sont diverses : polarisation de concentration (η_{conc}), polarisation d'activation (η_{act}) et polarisation de résistance (η_{R}) [8].

I.7.1 Polarisation de concentration

Cette polarisation apparaît, aux faibles concentrations, aux fortes polarisations et aux densités de courant élevées ; elle est en fait reliée aux phénomènes de transport de masse lors des processus électrochimiques. Il est à noter que cette polarisation décroît avec l'agitation.

I.7.2 Polarisation de résistance

Les mesures de polarisation comprennent la chute ohmique, due à l'électrolyte entourant l'électrode, ou au film formé sur le métal ou les deux à la fois. Cette contribution à la polarisation est égale à (Ri) où i est la densité de courant et R la résistance [8].

I.7.3 Polarisation d'activation

Les réactions électrochimiques ne se produisent pas instantanément : leur cinétique dépend en effet de certaines réactions intermédiaires qui peuvent faire passer une des espèces par un état activé (état d'énergie plus élevé) [3]. L'exemple le plus important est celui de la réduction du proton H^+ à la cathode, cette polarisation est appelée surtension d'hydrogène :



Nous examinons ci-dessous toutes les étapes qui permettent la réalisation de cette réaction. Afin de s'adsorber à la surface de la cathode, les ions H^+ doivent d'abord se combiner à un électron selon :



Cette réaction est relativement rapide, cependant pour que la réaction s'achève, il faut que deux atomes adsorbés (H_{ads}) à la surface, soient suffisamment proches l'un de l'autre pour former une molécule d'hydrogène, soit :



Finalement, plusieurs molécules doivent se regrouper pour former une bulle, dont la taille est alors suffisante pour qu'elle puisse être dégagée de la surface de la cathode. La réaction (I-11) représente l'étape la plus lente, par conséquent c'est elle qui régit la cinétique de la réaction de décharge de l'ion H^+ . Toutefois cette étape n'est pas toujours la même, en fait elle varie avec la nature du métal, l'électrolyte et la température [3,8]. Les réactions anodiques sont également susceptibles d'être le siège d'une polarisation d'activation : les ions métalliques passent par un état activé en quittant le réseau cristallin avec une vitesse finie.

I.8 Passivité

Un métal passif est un métal qui est actif dans la classification des potentiels normaux, mais qui se corrode néanmoins à une vitesse très faible. Certains métaux et alliages peuvent se passiver sous l'action d'oxydants appropriés, citons à titre d'exemple le fer qui se passive dans des solutions de chromates ou de nitrites ou par polarisation anodique dans H_2SO_4 [5,8].

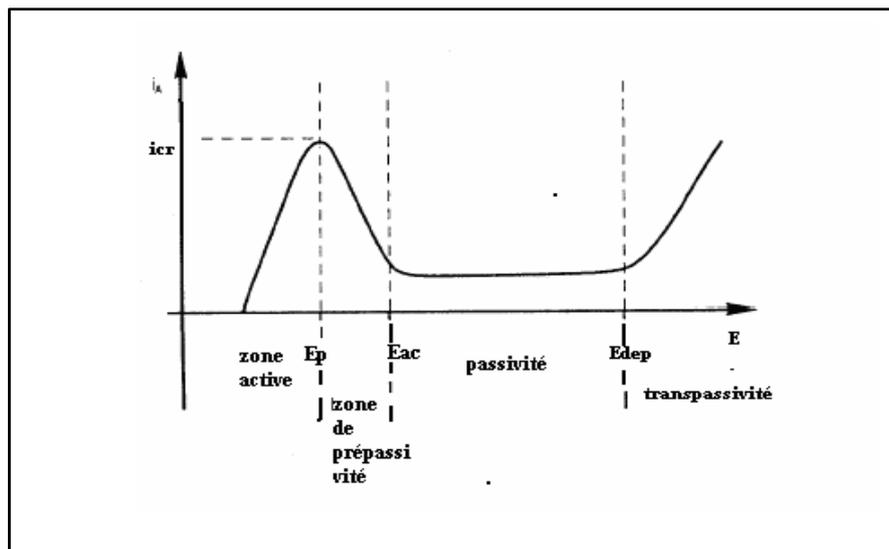


Figure I.4 Courbe type de polarisation potentiodynamique présentant un palier de passivation [5].

Ce phénomène est très bien mis en évidence sur les courbes potentiodynamiques dont une courbe type est représentée dans la figure I.4. Plusieurs régions y sont discernables :

- Aux premières surtensions anodiques, entre le potentiel de corrosion et le potentiel de passivation (E_p), un accroissement en courant est observé, cela correspond à la dissolution du métal, ce domaine est relatif à l'état actif.

- Lorsque le potentiel de passivation est atteint, la densité de courant accuse une chute brutale, traduisant ainsi un ralentissement du phénomène de dissolution; la zone comprise entre le potentiel de passivation (E_p) et le potentiel de Flade (E_{ac}), est appelée région de prépassivité.

- Au potentiel de Flade ou potentiel d'activation (E_{ac}), le métal est à l'état passif, pourtant un très faible déplacement du potentiel dans le sens négatif, vient perturber l'état passif et le métal commence à s'activer. La zone de passivité (correspondant à la valeur minimale de la densité de courant) s'étend du potentiel d'activation (E_{ac}) au potentiel de dépassivation ($E_{dép}$).

- La dernière région débute au potentiel de dépassivation ($E_{dép}$), également nommé potentiel de transpassivation, on y observe une nouvelle augmentation de la densité de courant en fonction du potentiel, ce phénomène est le plus souvent accompagné d'un dégagement d'oxygène sur le métal passif.

I.8.1 Théories de la passivité des métaux

La nature des films passifs est encore relativement mal connue. Cependant plusieurs études (s'intéressant à l'analyse superficielles des premières couches atomiques) permettent de supposer que les couches passives contiennent de l'oxygène sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes. Ces dernières sont très minces (de l'ordre du nanomètre), mais elles constituent une barrière très efficace qui s'oppose au passage des ions métalliques du métal vers la solution, réduisant de ce fait considérablement la vitesse de dissolution. La passivité des aciers inoxydables, des alliages de chrome, de nickel et de cobalt est due essentiellement à la formation de composés d'adsorption. Par contre, la passivité du titane, du niobium et du tantale est due à la formation d'une couche d'oxyde beaucoup plus épaisse que celle des composés d'adsorption [3,5,8].

I.8.1.1 Théorie du film d'oxyde

La théorie du film est fondée sur les idées de Faraday, elle implique que le passage du métal de l'état actif vers l'état passif, est dû à la formation sur sa surface d'une couche d'oxydes séparant le métal du milieu ambiant, empêchant ainsi la dissolution du métal. La couche d'oxydes a une épaisseur équivalente à plusieurs couches moléculaires [5].

Les principaux facteurs déterminant l'évolution du film d'oxyde, sont le potentiel métal et les concentrations des ions métalliques et oxhydrile. Le premier facteur devant être

suffisamment positif pour assurer la stabilité d'un oxyde donné, et les concentrations des ions métalliques et oxhydrile, suffisamment élevées.

Dans les modèles faisant intervenir un oxyde défini, l'oxygène (de l'eau) se fixerait d'abord par adsorption sur la surface métallique [9], puis les ions métalliques et l'oxygène échangeraient leurs positions (mécanisme dit de "changement de place [10]). La répétition de ces processus conduit à la formation du film (Figure I.5). Les modèles fondés sur la croissance d'oxyde font apparaître comme moteur de l'étape limitante de croissance, soit la différence de potentiel E_f dans le film, soit les différences de potentiel d'interfaces E_{mf} (métal-film) ou E_{fs} (film-solution) [11]. Un modèle de «défauts ponctuels» a été élaboré, sur la base d'un oxyde dans lequel règne un champ électrique proche de celui de la rupture diélectrique, et dans lequel les électrons et les trous sont en équilibre. Dans ce cas, le processus de croissance du film correspond au transport de lacunes depuis la surface (fs) jusqu'à l'interface interne (mf) [11].

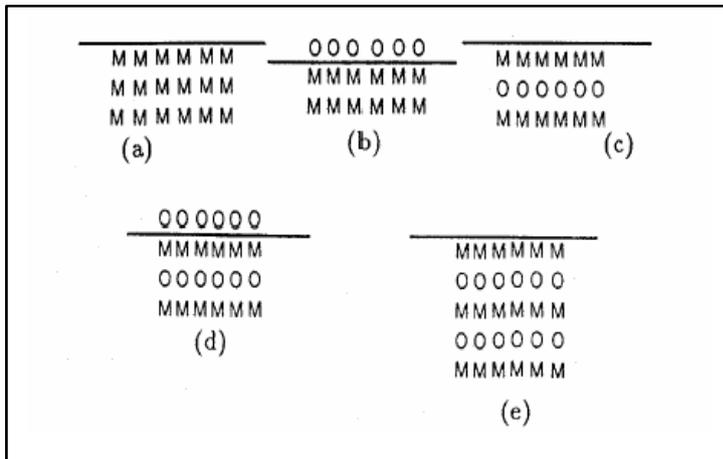


Figure I.5 Croissance d'un film d'oxyde à partir du métal libre (a) par adsorption d'oxygène (b) puis changement de place (c) et répétition du processus (d+e) [12].

I.8.1.2 Théorie de l'adsorption

D'autres modèles suggèrent que le film se développe à partir d'un film initial à base de molécules d'eau, plus ou moins "amorphe" ou semi-organisé à la surface du métal [9]. Dans ce réseau très perturbé, les cations en provenance du substrat sont injectés sous l'influence de la différence de potentiel métal solution, et ce d'autant plus que leur affinité pour l'oxygène de l'eau est importante. La neutralité électrique du film serait conservée par l'éjection du nombre de protons correspondant aux charges cationiques injectées. Cette "déprotonation" ferait progressivement évoluer le film depuis une "structure" d'eau adsorbée vers celle d'un oxyde, avec tous les intermédiaires possibles. Finalement, on retrouve dans le film de l'eau résiduelle ("eau liée") des ions O^- et OH^- , et des cations métalliques liés à l'oxygène sous forme "oxyde" ou "hydroxyde". Il est probable que les couches internes du film se rapprochent d'un

oxyde et les couches externes d'une structure d'eau liée et/ou d'hydroxydes. Ce modèle très général, a été d'abord suggéré par Forker et col [13] indépendamment de la nature de l'alliage, puis a reçu une confirmation indirecte dans le cas des aciers inoxydables avec les travaux d' Okamoto [14].

On est amené à postuler la formation préalable d'un composé intermédiaire (MOH) qui, une fois capturé par les molécules d'eau environnante "précipite" sous forme d'un film solide. Un film fraîchement formé de cette façon comporte encore de nombreuses molécules d'eau liée, mais son "vieillessement" s'accompagne d'une déshydratation et la structure H_2O-M-H_2O est progressivement remplacée par une structure $OH-M-OH$, qui évolue ensuite vers l'oxyde $O-M-O$. La figure I.6 donne une représentation schématique du processus de déprotonation.

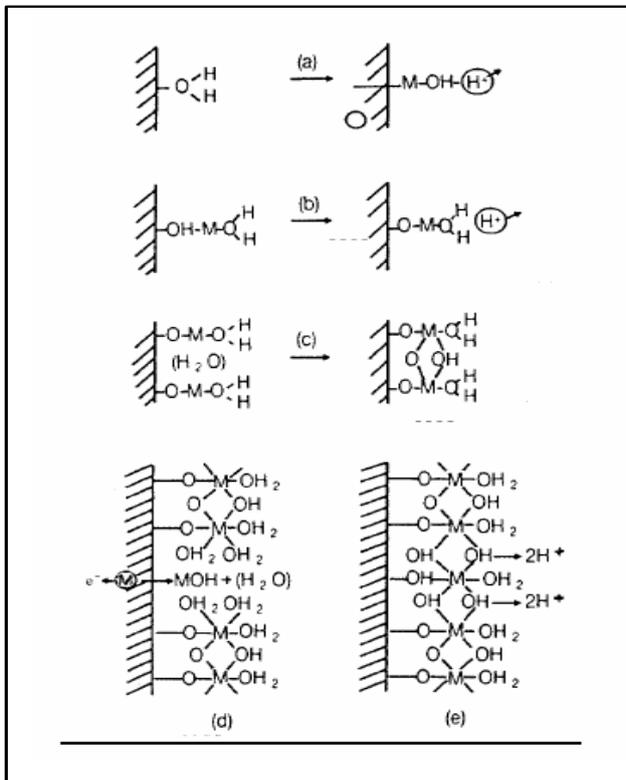


Figure I.6 Formation d'un film passif par déprotonation de l'eau

(a) Dissolution d'un cation et déprotonation.

(b) Répétition du processus.

(c) Pontage entre sites voisins.

(d) Film partiellement formé: il subsiste un point de dissolution facile.

(e) Film consolidé par déprotonation et formation d'un point de dissolution facile, le résultat est un film moins hydraté [13].

I.8.2 Les phénomènes de pseudopassivité

Certains phénomènes de pseudo-passivité, parce qu'ils freinent le transport des cations, ralentissent considérablement la dissolution anodique, sans pour autant conférer au métal une protection aussi efficace que celle des films passifs. Les films de "pseudo-passivité" sont en général constitués de sels formés à partir d'anions présents dans la solution et de cations

provenant du métal. Ils sont souvent peu stables et induisent des comportements oscillatoires [15].

I.9 Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion est une préoccupation constante dans beaucoup de domaines industriels, elle doit être prise en considération depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation, il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet pour un minimum de charges.

I.9.1 Mesures préventives

Des mesures préventives prises au bon moment, permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela sans frais supplémentaires [16]:

- 1) par un choix judicieux des matériaux;
- 2) par une forme adaptée des pièces.

I.9.1.1 Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau. Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- domaine d'utilisation;
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques;
- traitements sélectionnés;
- prix et disponibilité des matériaux.

I.9.1.2 Protection par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

a) Corrosion en zone humide

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients. Cet aspect est particulièrement important en génie

civil et en architecture où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie. De même, dans l'industrie chimique il faut assurer une vidange complète de récipients de toute sorte pendant les phases de non – utilisation. Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation, par exemple, la corrosion des carrosseries d'automobiles commence souvent aux portières en se développant de l'intérieur, où l'humidité s'accumule vers l'extérieur. Des trous d'aération judicieusement placés évitent alors cette accumulation et diminuent ainsi le risque de corrosion [16].

b) Corrosion galvanique

On peut éviter cette corrosion soit :

- par un choix adapté des matériaux;
- en séparant les différents métaux par des pièces sacrificielles peu coûteuses et facilement remplaçables;
- en noyant les métaux qui se touchent dans un polymère isolant (c'est la solution adoptée par les électroniciens).

c) Corrosion –érosion et corrosion – cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée de l'écoulement des fluides, on évitera en particulier les variations brusques des sections et les changements de directions de l'écoulement.

d) Corrosion sous contrainte

Une intervention doit être entreprise sur la géométrie des structures. En effet, pour une même sollicitation globale appliquée, la distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera dans la mesure du possible des formes permettant de réduire une concentration de contraintes.

I.9.2 Moyens de protection

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par [16]:

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

I.9.2.1 Protection par revêtements

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (voir le tableau I.1) [17].

Tableau I.1 Types de revêtements.

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

I.9.2.1.1 Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti – corrosion ils remplissent souvent une fonction décorative [17].

Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques:

a) Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci se corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut (figure I.7).

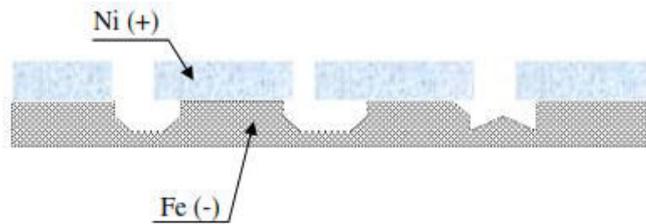


Figure I.7 Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [17].

b) Revêtements anodiques ou sacrificiels

Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat (cathode) reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement (figure I.8).

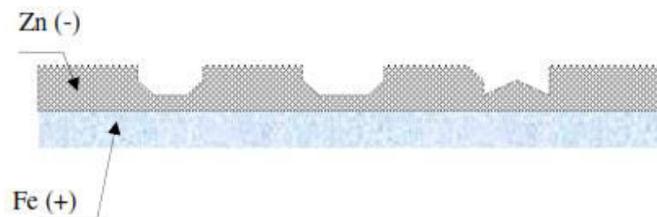


Figure I.8 Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) [17].

I.9.2.1.2 Revêtements non métalliques

a) Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [18]:

➤ Les revêtements en bitume

On utilise ces revêtements pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques des endommagements mécaniques.

➤ **Les revêtements polymériques**

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :

- les thermoplastes (PVC, propylène, etc.);
- les caoutchoucs (naturels ou synthétiques);
- les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

L'efficacité de la protection polymérique dépend de la résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts. Son épaisseur est de l'ordre 100 à 500 μm , mais elle varie selon les cas.

➤ **Les peintures et les vernis**

Ils sont distingués par des couches très minces ($<100 \mu\text{m}$), leurs principaux constituants sont [18]:

1. le liant qui assure la cohésion du film et son adhérence au substrat;
2. le solvant qui permet d'appliquer la peinture à l'état liquide;
3. les pigments qui sont des composés qu'on ajoute aux peintures pour donner une couleur;
4. les additifs et les charges ont différentes fonctions:
 - les additifs modifient certaines propriétés des peintures comme la viscosité, la résistance à l'oxydation ou la tension de surface;
 - les charges qui sont des substances bon marché, elles peuvent également améliorer certaines propriétés des films comme la résistance à l'abrasion.

Les métaux peints comportent en général plusieurs couches, ils peuvent avoir :

- une couche d'accrochage fabriquée par phosphatation, c'est une couche de peinture primaire appliquée par électrophorèse (immersion de l'objet dans une émulsion de polymère en présence d'un champ électrique);
- une couche polymérique qui permet d'améliorer la résistance mécanique du revêtement;
- une ou deux couches de finition appliquées au pistolet, suivi d'un recuit au four.

b) Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques [18]:

➤ Les couches de conversion

Elles sont distinguées selon leur procédé de fabrication, à savoir [18]:

- l'anodisation;
- la phosphatation;
- la chromatisation.

➤ Les couches étrangères aux substrats

Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants [18]:

- les émaux;
- le ciment;
- la céramique réfractaire.

I.9.2.2 Protection électrochimique

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 un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle.

On distingue deux méthodes de protection [18] :

- la protection cathodique ;
- la protection anodique.

I.9.2.2.1 La protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{\text{prot}}$). Cette dernière doit être maintenue durant toute la durée de service. Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

- la protection par anode sacrificielle;
- la protection par courant imposé.

➤ **Protection par anode sacrificielle**

L'anode forme une pile électrochimique avec la structure à protéger qui joue alors un rôle de cathode, donc l'anode sacrificielle doit posséder un potentiel réversible inférieure à celui du métal que l'on veut préserver. La f.e.m nécessaire est obtenue à partir de la différence entre le potentiel moyen du couple de corrosion et le potentiel propre d'une anode (plus négatif) dite sacrificielle.

➤ **Protection par courant imposé**

Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire. Elle offre l'avantage de pouvoir régler la f.e.m ou le courant en fonction des besoins, ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces (implique l'utilisation d'un redresseur) [18].

I.9.2.2.2 La protection anodique

Elle consiste à élever la tension (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_{passiv}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif où la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation. Donc avant d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.à.d l'étendue du palier de passivité.

La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitriques ou phosphoriques), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane et le zirconium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés [19].

I.9.2.3 Inhibiteurs de corrosion

Selon la définition donnée par la Nationale Association of Corrosion Engineers (NACE), un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu, sans modifier la nature de ce dernier [20].

Les inhibiteurs de corrosion peuvent d'être classés de diverses manières, nous citons les classes les plus importantes :

1°/ Le caractère électrochimique

Le mode d'action d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. En effet, un même composé aura un mécanisme d'action dépendant du système « métal-solution » au contact duquel il se trouve. On distinguera alors les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. L'inhibiteur forme une couche barrière sur la surface métallique, induisant la modification des processus électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) (Figure I.9.a), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou du proton H^+ en milieu acide) (Figure I.9.b).

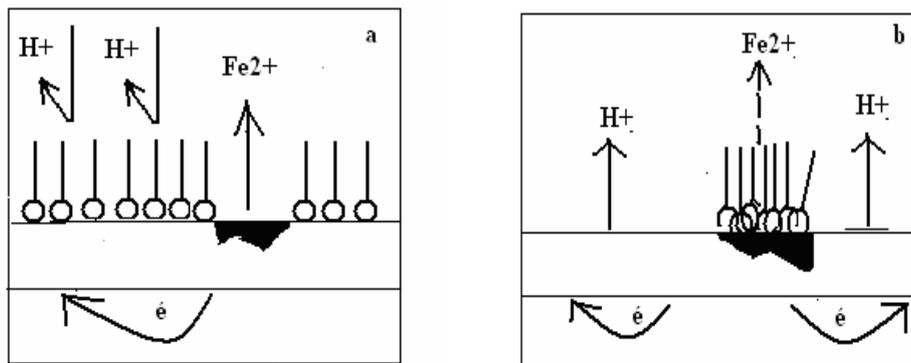


Figure I.9 Blocage des sites a) cathodiques et b) anodiques par formation d'une couche barrière agissant sur les processus électrochimiques en milieu acide.

2°/ Les mécanismes d'action

Ce type de classement différencie les inhibiteurs à partir de leur mode de fixation sur la surface du métal. En milieu acide, sont employés les inhibiteurs d'adsorption, en l'occurrence ceux qui agissent par formation de films de molécules adsorbées à la surface du métal.

➤ Adsorption des molécules inhibitrices

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique (physisorption) ou chimique (chimisorption) [21].

La physisorption ou adsorption physique ne modifie pas la structure des molécules ; elle met en jeu trois types de forces :

- les forces de Van Der Waals qui ne sont pas suffisamment énergétiques pour assurer un ancrage assez fort de l'inhibiteur à la surface du métal;
- les liaisons hydrogène assurées par les groupements hydroxyle ou amine;
- les forces polaires résultant de la présence de champs électriques.

Dans ce type d'adsorption il est bien entendu que l'inhibiteur doit porter une charge globale : anion, cation ou molécule dipolaire. La force de la physisorption dépendra de la différence de charges portées d'une part par l'inhibiteur et par la surface métallique d'autre part. Cette dernière étant elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (Ecor) et le potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (EPCN).

L'adsorption électrostatique possède une caractéristique importante, laquelle est sa « quasi-réversibilité ». Un inhibiteur agissant de la sorte pourra toujours être désorbé par élévation de température, lavage énergétique de la surface etc. ou par polarisation [21].

L'adsorption chimique consiste en la mise en commun d'électrons, entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, conduisant ainsi à l'établissement de liaisons chimiques de forte énergie et de ce fait très stables. Les électrons proviennent essentiellement des doublets non liants des molécules inhibitrices possédant des hétéroatomes tels que N, O, S, P (ce type d'atome constitue le centre actif de la molécule inhibitrice). Notons qu'il résulte de ce mécanisme, une meilleure efficacité inhibitrice relativement à la physisorption, du fait de la forte énergie d'adsorption des molécules chimisorbées. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est un processus irréversible.

➤ **Inhibition d'interphase**

Lorsqu'un film tridimensionnel se forme entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices, on parle alors d'inhibition « d'interphase » [22]. Les inhibiteurs d'interphase sont adsorbés et incorporés à la couche barrière (en formant par exemple des complexes) : les molécules d'inhibiteurs d'interphase conduisent ainsi à des réseaux homogènes et denses de faible porosité et de stabilité élevée.

3°/Nature chimique des inhibiteurs

➤ Inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux ou inorganiques sont généralement utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins et plus rarement en milieu acide. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, ils sont classés en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants. Les premiers agissent en formant un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds interviennent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante [21]. On peut citer comme exemple d'inhibiteurs non passivants : les phosphates, les polyphosphates, les phosphonates, les sels de zinc etc. Les oxo-anions de type XO_4^{n-} , tels que les chromates, les tungstates, les vanadates et les molybdates constituent un exemple d'inhibiteurs passivants [23]. Les cations Zn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} sont généralement classés dans la catégorie des inhibiteurs minéraux.

➤ Inhibiteurs organiques

L'utilisation des inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celles des inhibiteurs minéraux pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, les carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (thiazoles, dérivés de la thiourée, les mercaptans, les sulfoxydes...) ou le phosphore (phosphonates).

L'élévation de température peut altérer l'efficacité inhibitrice de ces molécules, car les composés organiques se décomposent facilement dans ces conditions.

Parmi les inhibiteurs organiques utilisés on peut également distinguer les tensioactifs, lesquels présentent des particularités dans leur structure.

➤ Tensioactifs

Des composés dissous dans un solvant, susceptibles de diminuer la tension superficielle de ce dernier, même à de très faibles concentrations, sont appelés agents de surface ou agents tensioactifs [24].

Ces substances sont caractérisées par une structure essentiellement linéaire. On y distingue deux parties :

- la partie hydrocarbonée hydrophobe apolaire, compatible avec les solvants apolaires;

- la partie hydrophile polaire, constituée par un groupement fonctionnel ionisé ou non, mais ayant une affinité pour l'eau. Cette structure leur permet de s'adsorber préférentiellement à la surface des liquides et aux interfaces solide-liquide ou liquide-liquide en y modifiant la tension interfaciale.

Il est de pratique courante d'ajouter un inhibiteur non tensioactif, au bain de décapage des métaux ferreux, sa fonction étant d'empêcher l'acide d'attaquer le métal. Par ailleurs, l'ajout d'un tensioactif au bain contenant préalablement un inhibiteur de décapage, réduit davantage la vitesse de dissolution du métal [25]. L'agent tensioactif est parfois lui-même un inhibiteur et dans d'autres cas il est seulement un auxiliaire favorisant l'adhérence, la solubilisation ou la répartition de l'agent actif.

CHAPITRE II

Nickelage Electrolytique

II.1 Introduction

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface métallique. La déposition s'élabore lorsque la pièce à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse appropriée et qui joue le rôle d'une cathode (pôle négatif) sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques. L'anode polarisée positivement étant soluble ou insoluble. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique et de la pièce à revêtir [26].

II.2 Principe général de l'électrodéposition

Réaction d'oxydo-réduction

Considérons une solution contenant le couple oxydo-réducteur Ox/Red tel que :



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

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right) \quad (II-2)$$

Avec E_0 : le potentiel standard caractéristique du système électrochimique considéré, F : 96500 C/ mole d'électrons, constante de Faraday, n : nombre d'électrons, R : 8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹ constante des gaz parfaits, T : température absolue en K°, c_{Ox} et c_{Red} , concentrations des espèces Ox et Red. Soit à 25 C°, avec E en volts.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{Ox}^{Sol}}{c_{Red}^{Sol}} \right) \quad (II-3)$$

Avec c_{Ox}^{Sol} et c_{Red}^{Sol} les concentrations des espèces Ox et Red en solution. Lorsqu'une électrode solide constituée d'un conducteur métallique inattaquable est plongée dans la solution contenant le couple Ox/Red, celle-ci prend le potentiel d'équilibre précédemment calculé que notons :

$$E = E_{eq} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{Ox}^{Sol}}{c_{Red}^{Sol}} \right) \quad (II-4)$$

Ce potentiel peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel E entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée (soit $E_{réf}$ sa valeur) :

$$\Delta E = E_{eq} - E_{ref} \quad (II-5)$$

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation de conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un surpotentiel (ou surtension) d'électrode.

$$\eta = E - E_{eq} - IR_s \neq 0 \quad (II-6)$$

Avec R_s , la résistance de solution (Ω), I , le courant d'électrolyse considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction et le terme $I.R_s$ représente le terme de chute ohmique.

L'établissement de ce surpotentiel (ou surtension) d'électrode provoque une évolution du système d'oxydoréducteur (plus ou moins rapide) tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. L'imposition de $E \neq E_{eq}$ oblige la composition de la solution à se modifier au contact de l'électrode.

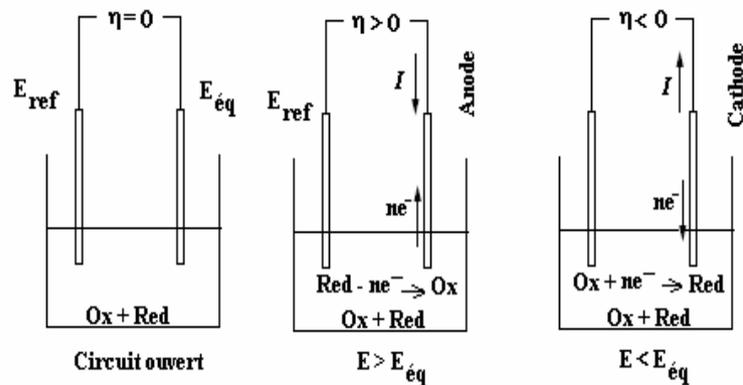


Figure II.1 Sens du courant suivant la valeur de la différence de potentiel appliquée à l'électrode indicatrice.

II.3 Electrocrystallisation

Dans le cas d'une électrode solide constituée d'un métal (cathode), la polarisation de celle-ci implique la réduction des espèces électroactives (ions métalliques) en solution et le métal se dépose sur la cathode : c'est l'électrocrystallisation. Il est d'usage de décrire ce transport de matière par le biais de trois processus simples :

- la diffusion : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'une oxydo-réduction des espèces à la surface de l'électrode;
- la migration : c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode;
- la convection : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : électrode tournante).

Dans le cas général, l'investigation des processus électrochimiques à l'électrode est effectuée en présence d'un très large excès d'électrolyte support dans le but de minimiser l'effet de la migration des espèces électroactives en solution. De ce fait, deux types de comportement sont à considérer :

- la diffusion naturelle pure (cas où l'électrode et la solution sont immobiles);
- la diffusion convective stationnaire (par exemple rotation d'une électrode disque plan à vitesse constante).

Le modèle le plus simple est celui de la diffusion linéaire à une électrode plane. Dans ce cas, il est supposé que l'électrode est parfaitement plane et de dimensions infinies. Ainsi, la variation de la concentration ne peut avoir lieu que perpendiculairement à la surface de l'électrode. Les gradients de concentration des espèces dissoutes, du fait de la réaction électrochimique, diminuent à mesure que l'on s'éloigne de la surface de l'électrode. On retrouve la solution pratiquement homogène à une certaine distance δ de l'électrode (à condition que le volume du compartiment de cellule contenant la solution soit suffisamment vaste pour cela). La couche finie d'épaisseur δ autour de l'électrode dans laquelle se sont établis les gradients de concentration, et par suite les flux de diffusion, est dénommée couche de diffusion (figure II.2).

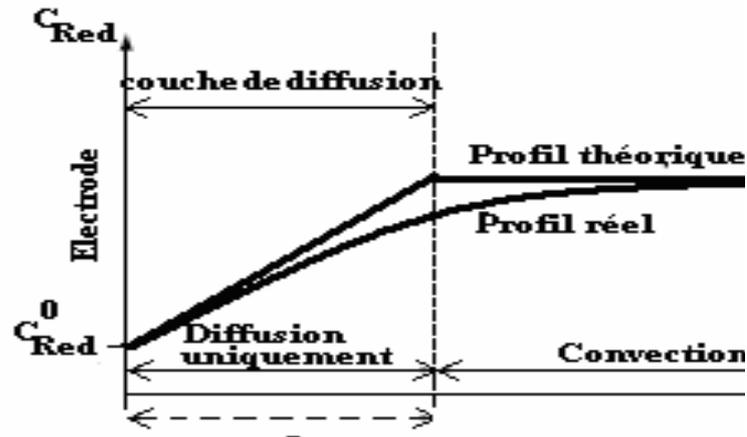


Figure II.2 Profil de concentration de l'espèce Red au cours de la réaction $\text{Red} - ne^- \rightarrow \text{Ox}$ (où Red est présent seul en solution) en fonction de la distance x de l'électrode, à un potentiel où Red est consommé par une électrolyse en régime de diffusion convective stationnaire.

II.4 Nickelage électrolytique

Le recouvrement par le nickel de métaux et même de matières ne conduisant pas le courant électrique est très couramment utilisé depuis fort longtemps, c'est sans aucun doute le métal le plus employé en galvanoplastie. Cette importance d'utilisation du nickel a incité de très nombreux chercheurs à étudier des améliorations diverses pour déposer plus vite, pour obtenir des couches de nickel brillantes et pour rendre le dépôt de métal encore plus apte à mieux protéger les surfaces qu'il recouvre, soit seul, soit associé à des couches d'autres métaux tels que le cuivre, le chrome ou les métaux précieux[27].

De ce fait, il existe des formules et des procédés nombreux pour déposer le nickel aussi bien sur les métaux que sur les matières inertes telles que les résines synthétiques.

Tout d'abord il est possible de diviser les procédés de déposition de nickel en deux grands groupes [6]:

1. le dépôt chimique sans courant électrique;
2. le dépôt par procédé électrolytique.

Le procédé chimique a pris beaucoup d'extension ces derniers temps à cause des améliorations qui ont été apportées au point de vue de la régularité du dépôt, sa vitesse de déposition et même son aspect extérieur.

II.4.1 Caractéristiques physico-chimiques du nickel

II.4.1.1 Propriétés physiques

Le nickel, métal gris blanc à reflet jaune connu depuis des siècles (fabrication d'armes et de monnaie) n'a pourtant été isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Axel Frédéric Cronstedt. Il se trouve présent dans le manteau et noyau terrestre (sous forme essentiellement de sulfures, oxydes ou silicate) ou allié au fer dans certaines météorites [27].

Le nickel est un des éléments d'addition le plus répandu aussi bien à des teneurs élevées qu'à de faibles concentrations. L'amélioration des propriétés vise essentiellement à obtenir des :

- alliages avec des caractéristiques particulières;
- alliages à faible dilatation;
- alliages à caractéristiques magnétiques définies;
- alliages à faible conductivité;
- alliages résistant à la corrosion (aciers inoxydables);
- alliages résistant à chaud à l'oxydation et au fluage.

Tableau II.1 Caractéristiques physiques et mécaniques du nickel.

Symbole	Ni
Masse atomique (g/mol)	58.71
Masse volumique (g/cm ³)	8.907
Densité	8.8
Température de fusion (°C)	1453
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	12.8 . 10 ⁻⁶ à 20°C
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	94 à 0°C
Résistivité électrique (μΩ.cm)	7.2 à 20°C
Résistance à la rupture (MPa)	Supérieure ou égale à 350
Limite d'élasticité (MPa)	150
Allongement (%)	30 à 40
Cristallisation	Cubique à faces centrées

II.4.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation (+2). Il peut se présenter au degré (+3) et très exceptionnellement au degré (+4). Au degré d'oxydation (+2),

le nickel donne de manière générale des composés verts. 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.



Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont, en l'absence d'oxydant, une action très limitée sur le nickel. L'acide nitrique fumant passive le nickel, tandis que les solutions plus diluées nitriques ou phosphoriques provoquent une attaque qui, pour l'acide nitrique, peut être accentuée par la présence d'acide fluorhydrique ou d'eau oxygénée [27].

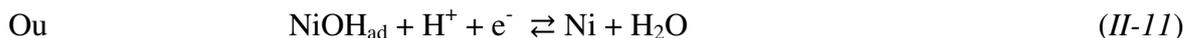
II.4.2 Nickelage électrochimique

II.4.2.1 Principes généraux

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 (bain de Watts), le dépôt de nickel est conditionné par la formation d'un hydroxyde NiOH adsorbé à la cathode selon les réactions suivantes :



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



Globalement, la réaction correspond à :



Or, d'après le diagramme tension – pH (la droite c de la figure II.3 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 (II), la masse théorique déposée est de $1,09 \text{ g/A} \cdot \text{h}$ soit $0,2 \text{ } \mu\text{m/min}$ pour une densité de courant cathodique de 1 A/dm^2 .

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 [27].

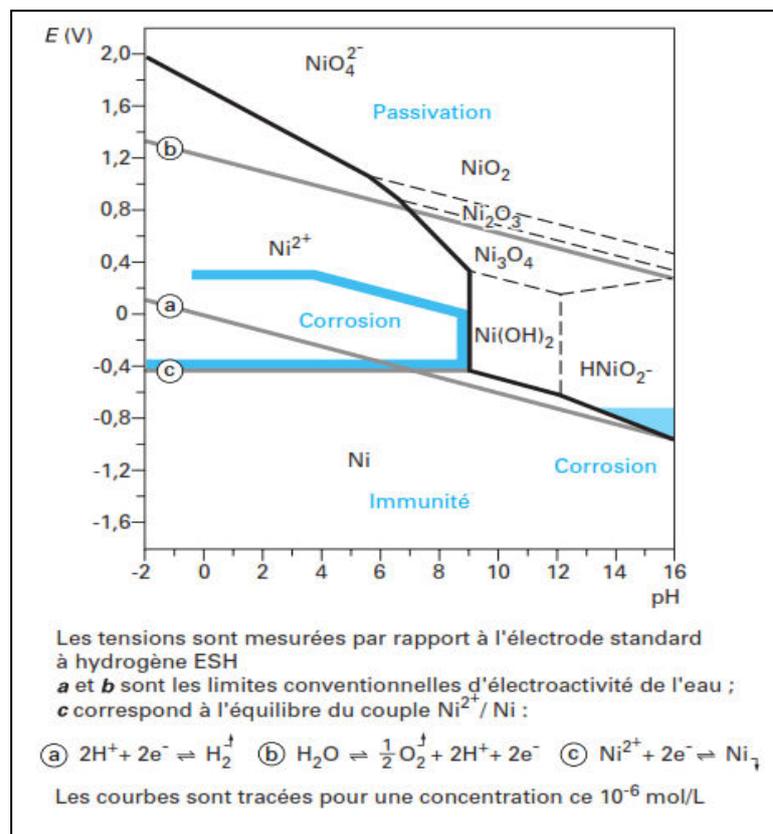


Figure II.3 Diagramme tension-pH du système nickel/eau à 25 °C.

II.4.2.2 Préparation de surface

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

- un dégraissage afin d'éliminer les huiles de coupe résiduelles ainsi que les graisses utilisées lors de la mise en forme;
- un décapage pour enlever toutes traces d'oxydes et/ou pour activer la surface avant le premier dépôt;
- dans le cas du zinc et de l'aluminium (et de leurs alliages respectifs), il sera nécessaire d'effectuer un ou plusieurs prédépôts;
- un rinçage efficace entre chaque opération sera nécessaire.

CHAPITRE III

Procédures et Techniques Expérimentales

III.1 Introduction

Les phénomènes de corrosion sont très complexes dès lors qu'ils mettent en jeu plusieurs processus à savoir : le transport de matière, le transfert de charges, l'adsorption etc. L'utilisation de plusieurs méthodes d'investigation est de ce fait nécessaire pour rendre compte de la tenue à la corrosion, d'un matériau donné, vis-à-vis d'un environnement agressif.

Dans ce travail, nous avons mis en application des méthodes électrochimiques nous permettant de déterminer les conditions de corrosion et de protection des substrats métalliques (acier inoxydable, cuivre et aluminium), et de calculer leur vitesse de dissolution.

III.2 Préparation des surfaces

Un bon diagnostic de l'état de surface initial du matériau, le choix judicieux de la méthode de préparation de cette surface ainsi que sa bonne exécution sont des paramètres primordiaux dans l'efficacité et la durée de vie de la protection choisie. En effet, la préparation des surfaces à revêtir est une étape décisive qui gouverne l'adhérence et par conséquent la longévité d'un revêtement anti-corrosif. Il est bien connu que les meilleurs revêtements peuvent donner de mauvais résultats lorsqu'ils sont appliqués sur un support sale, défectueux, mal préparé ou dans de mauvaises conditions de mise en œuvre.

Dans cette section, on va décrire les différentes méthodes de préparation des surfaces usuellement utilisées et plus particulièrement celles qu'on a utilisé pour préparer les surfaces des pièces qu'on se propose de revêtir.

Avant de procéder au revêtement superficiel de la pièce, un traitement préalable de préparation de la surface est donc requis en vue d'éliminer tous les restes de graisse et d'oxydes que celle-ci contient. En général, ces restes proviennent du traitement de formage mécanique des pièces.

Les méthodes de préparation des pièces sont très variées et sont fonction du matériau de base et de la nature des restes à éliminer. Selon l'état de surface initial de la pièce à préparer pour le revêtement, on doit utiliser une ou plusieurs méthodes successives. Parmi ces méthodes, nous citons les plus fréquemment utilisées [3]:

- prétraitement mécanique;
- décapage mécanique;

- dégraissage chimique;
- dégraissage aux ultrasons;
- dégraissage électrolytique;
- activant acide/décapage;
- polissage.

III.2.1 Prétraitement mécanique

Le prétraitement mécanique se fait généralement en deux étapes: préliminaire et finale. Le prétraitement préliminaire consiste à éliminer mécaniquement des éléments bruts et résiduaux présents à la surface des pièces, tels que des restes de pâtes à polir, poussières, graisse, gouttes d'huile, tâches d'oxyde, etc. Le prétraitement final n'élimine, par des moyens mécaniques, que le gros des restes d'huiles et de graisse.

Dans n'importe quel cycle de prétraitement, dans lequel les pièces à traiter présentent autant de restes d'huiles que d'oxydes, c'est une bonne pratique d'éliminer mécaniquement ces polluants avant d'introduire les pièces directement dans la ligne de traitement, celle-ci facilitant ultérieurement l'élimination d'une façon plus uniforme des huiles et des oxydes.

III.2.2 Décapage mécanique

Il consiste à projeter à grande vitesse, par air comprimé, un matériau agressif à l'état solide (sable de silice, scories, grenaille d'acier, etc.) sur la surface en question. Avec ce système, on élimine progressivement les couches d'impuretés adhérant à la surface à traiter. Le choix du matériau agressif à utiliser dépend de différents facteurs tels que son rendement, la possibilité de sa récupération, l'aspect désiré de la finition ainsi que le matériau de base de la pièce à préparer.

III.2.3 Dégraissage chimique

Dans ce cas, on procède à l'immersion de la surface à traiter dans une solution chimique, durant un temps préétabli, en employant des solvants, des détergents ou bien par électrolyse. Dans le dégraissage aux solvants, ceux-ci sont utilisés autant dans la phase vapeur que sous forme liquide. Ils éliminent les graisses, les peintures et les vernis. Dans la phase vapeur, on utilise généralement des solvants chlorés que l'on fait évaporer dans le bain pour produire les vapeurs dissolvantes.

Les solvants les plus utilisés, de nos jours, pour effectuer le dégraissage sont:

- trichloroéthane, trichloroéthylène et perchloroéthylène;
- chlorure de méthylène;
- trichlorofluoréthane;
- chloroforme.

III.2.4 Dégraissage aux ultrasons

Cette méthode est basée sur un système générateur d'ultrasons qui crée un effet d'impact sur la surface de la pièce en contribuant au lavage mécanique de celle-ci.

III.2.5 Dégraissage électrolytique

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

III.2.6 Activant acide/décapage

Dans cette méthode, on élimine surtout les oxydes métalliques de la surface à revêtir. En fonction du type d'oxyde à éliminer, on utilise des bains acides à froid ou à chaud. Parmi les bains les plus utilisés, on peut citer les suivants:

- acide chlorhydrique;
- acide sulfurique;
- agents inhibiteurs.

Après le décapage, la surface contient des produits chimiques résultant de l'action des acides sur les oxydes. Ensuite, ces produits sont donc éliminés en procédant à leur neutralisation et en les nettoyants à l'eau courante.

III.2.7 Polissage

Le polissage peut faciliter le traitement protecteur en supprimant les rayures (traces d'outils) et les défauts de mise en forme (moulage, matriçage, emboutissage). Lors de ce traitement, les pièces sont présentées à la face de disques tournants en bois ou en feutre garnis

d'abrasifs. Le polissage au tonneau dans lequel les pièces sont mêlées à des billes d'acier et à une pâte abrasive est économique mais moins efficace.

Dans le but de préparer les surfaces des pièces en acier qu'on se propose de revêtir, on a utilisé les procédés de dégraissage chimique, de décapage mécanique et enfin de polissage.

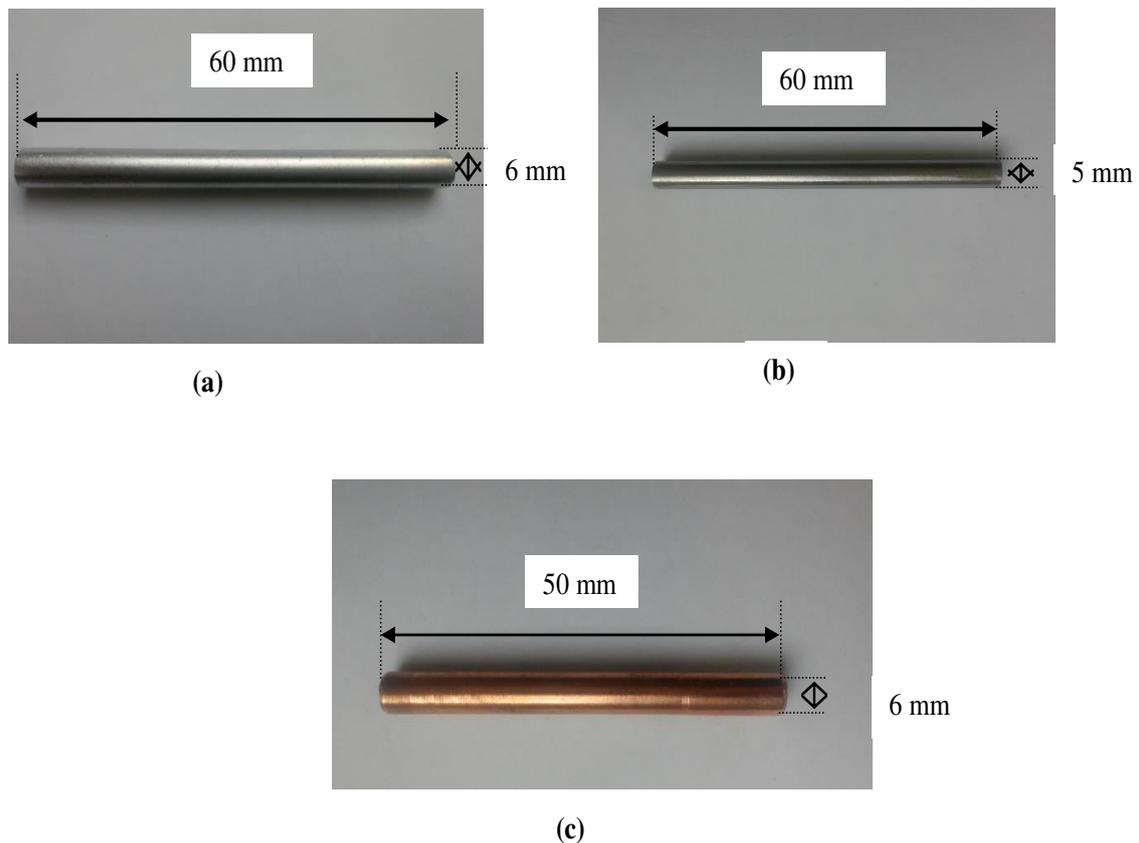


Figure III.1 Dimensions et forme des pièces utilisées : (a) aluminium, (b) acier inoxydable, (c) cuivre.

III.3 Préparation des dépôts

Les dépôts composites ont été réalisés sur des éprouvettes en acier inoxydable 304L, en cuivre et en aluminium. Les éprouvettes sont de forme cylindrique. Deux bains ont été utilisés, un bain de nickel sulfaté et un bain de nickel chloruré, avec une intensité de courant moyenne de 30 mA à une température du bain constante de 40 °C et un temps moyen d'environ 60 mn. Les dépôts composites sont préparés par addition d' Al_2O_3 dans l'électrolyte selon une gamme de 0 à 20 g/l et un pas de 5 g/l.

III.3.1 Les bains d'électrodéposition

Les bains d'électrodéposition sont donnés dans les tableaux III.1 et III.2 :

Tableau III.1 Composition du bain de nickel sulfaté.

<i>Constituants</i>	<i>Teneur (g/l)</i>
NiSO ₄ + 6 H ₂ O	13.1425
(NH ₄) ₂ SO ₄	39.642
Na ₂ SO ₄ + 10 H ₂ O	14.204
H ₃ BO ₃	6.183

Tableau III.2 Composition du bain de nickel chloruré.

<i>Constituants</i>	<i>Teneur (g/l)</i>
NiCl ₂ + 6 H ₂ O	11.885
NH ₄ Cl	12.303
NaCl	4.091
H ₃ BO ₃	6.183

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ dans le cas où le pH n'est pas maintenu au-dessous de 5.

Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on contrôle le pH par addition d'acide borique (H₃BO₃) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



Son action étant, d'après la littérature, maximale vers pH = 4, l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon dans les bains de nickelage dont on veut maintenir le pH entre 3 et 5 [27].

III.3.2 Préparation des bains

Les bains de nickel ont été préparés selon les gammes suivantes :

- Première gamme de nickel sulfaté :
 - bain de nickel sulfaté sans Al_2O_3 ;
 - bain de nickel sulfaté + ajout d' Al_2O_3 de concentration : 5, 10, 15, 20 g/l.
- Deuxième gamme de nickel chloruré :
 - bain de nickel chloruré sans Al_2O_3 ;
 - bain de nickel chloruré + ajout d' Al_2O_3 de concentration: 5, 10, 15, 20 g/l.

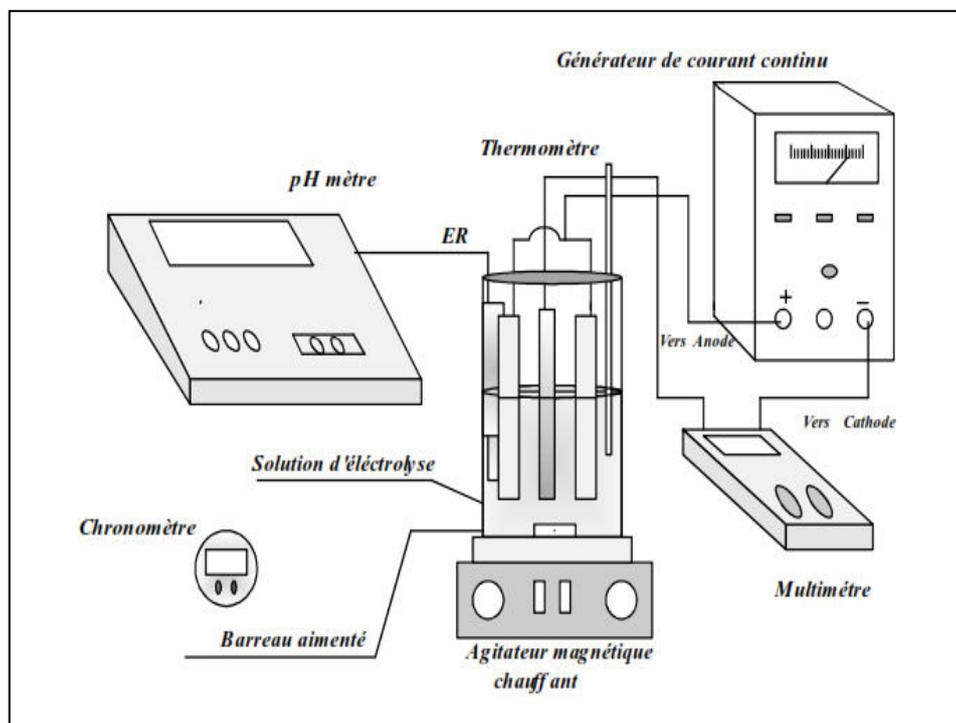


Figure III.2 Schéma du dispositif expérimental.

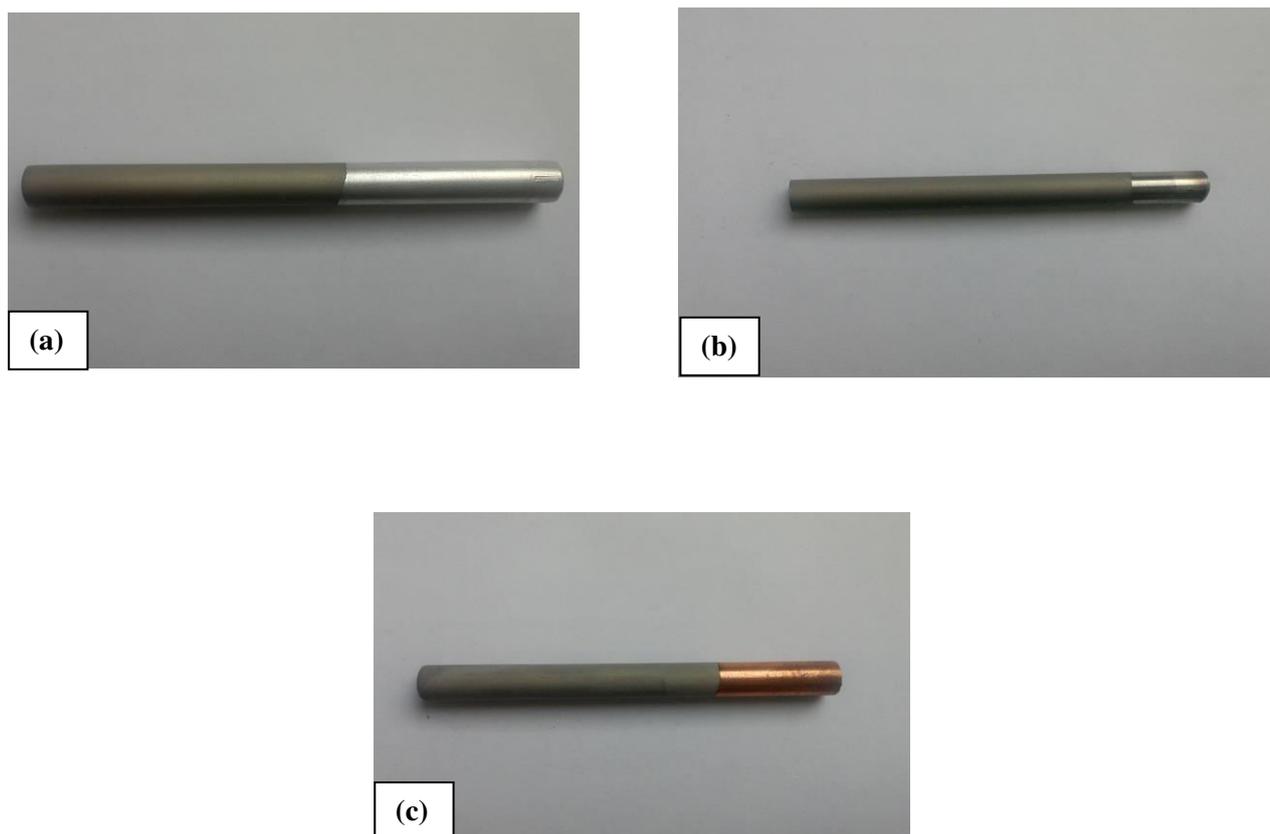


Figure III.3 Dépôt de nickel sur éprouvette en : (a) aluminium, (b) acier inoxydable, (c) cuivre.

III.4 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le potentiel en circuit ouvert, d'un matériau immergé dans un milieu corrosif, est généralement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre. C'est la grandeur électrochimique la plus accessible.

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal/solution : activation, passivation etc.

III.4.1 Courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique $\log(i) = f(E)$, permet d'avoir un aperçu qualitatif des différents phénomènes électrochimiques (réduction de l'électrolyte, activation, passivation de l'électrode de travail ...), pouvant se manifester dans un intervalle de potentiels donnés. Ces courbes sont obtenues en imposant à l'électrode de travail une rampe de potentiels à une vitesse de 30 mV/s, les courants faradiques des réactions électrochimiques sont alors enregistrés en fonction des potentiels appliqués. La polarisation est effectuée dans le sens cathodique-anodique, après un temps de stabilisation du potentiel d'abandon.

III.4.2 Méthode des droites de Tafel

Cette méthode n'est applicable qu'en cas de régime pur d'activation. On admet alors que la cinétique de corrosion est contrôlée par des processus de transfert de charge.

La relation de Bütler-Völmer appliquée à la corrosion, permet de décrire le comportement du couple mixte, constitué par l'oxydation du métal et la réduction d'un oxydant de la solution, selon l'équation :

$$i = i_{\text{corr}} \{ \exp [\alpha_1 n_1 F \eta / R T] - \exp [- \beta_2 n_2 F \eta / R T] \} \quad (\text{III.2})$$

Avec : α_1 : coefficient de transfert anodique du couple M^{n+} / M .

β_2 : coefficient de transfert cathodique du couple moteur de corrosion.

η : polarisation.

i_{corr} : densité de courant de corrosion.

En pratique la détermination du courant de corrosion se fait à partir du tracé de la courbe de polarisation $\log (i) = E$. Celle-ci, présente une portion linéaire dans des domaines de potentiel suffisamment éloignés du potentiel de corrosion E_{corr} .

Ces domaines, appelés domaines de Tafel, s'obtiennent analytiquement à partir de l'équation (III.2), en considérant que la polarisation η est suffisamment grande en valeur absolue pour que l'une des deux réactions élémentaires soit négligeable par rapport à l'autre :

$$\text{Si } \eta \gg 0, \text{ alors } \quad i = i_{\text{corr}} \exp (\alpha_1 n_1 F \eta / R T) \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Si } \eta \ll 0, \text{ alors } \quad i = - i_{\text{corr}} \exp (- \beta_2 n_2 F \eta / R T) \quad (\text{III.4})$$

A partir de ces deux équations, sont déduites les relations des droites de Tafel :

$$\eta = E - E_{\text{corr}} = a + b_a \text{ Log } (i) \quad \text{si } \eta \gg 0 \quad (\text{III.5})$$

$$\eta = E - E_{\text{corr}} = b + b_c \text{ Log } (i) \quad \text{si } \eta \ll 0 \quad (\text{III.6})$$

Le tracé de la courbe de polarisation, en coordonnées semi-logarithmique $E = f \log (i)$, dans le domaine de Tafel, nous donne des droites de pente b_a (portion anodique) et de pente b_c (portion cathodique).

L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion E_{corr} , où elles se coupent, permet de déterminer le logarithme de la densité de courant de corrosion.

III.4.3 Test de polarisation

Pour la détermination de la courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (ET) (à étudier) et l'électrode de référence (ER) au calomel saturé. Ensuite, on mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode ou électrode auxiliaire (EA)(électrode de platine). Le potentiostat est relié à un ordinateur, muni d'un logiciel (Voltalab 21) qui permet de tracer les courbes $i = f(E)$ (courant en fonction du potentiel). Le milieu de test est une solution à 3.5% NaCl.

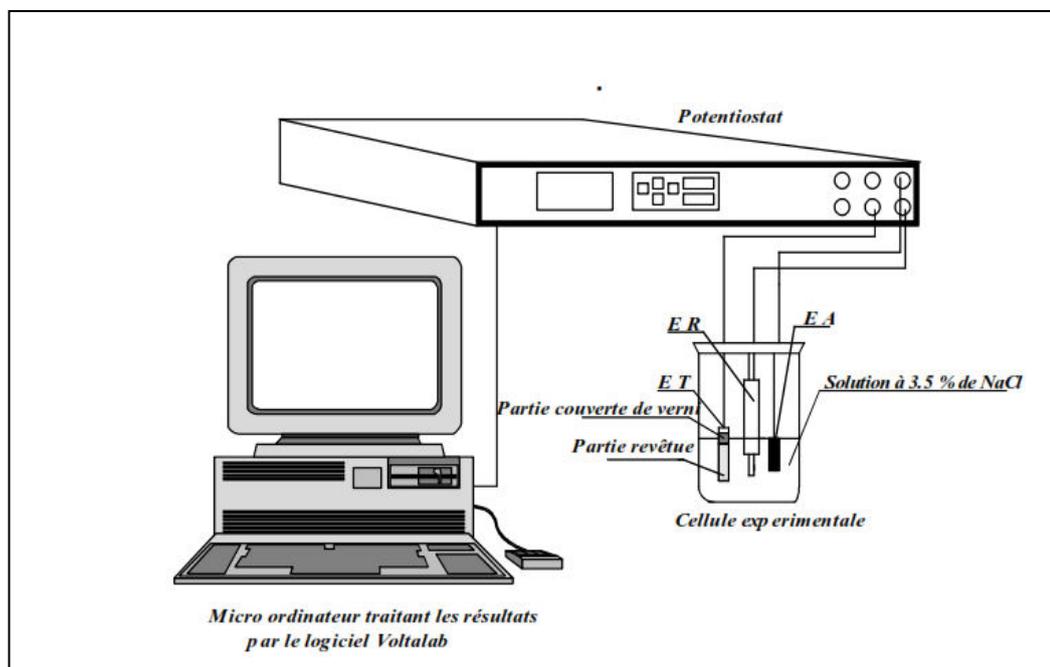


Figure III.4 Dispositif expérimental du test de polarisation.

III.5 Test d'immersion (méthode de la masse perdue)

Le but de cette méthode est de mesurer la masse perdue de chaque éprouvette après immersion dans un milieu corrosif (3.5%NaCl) pour une période de 8 jours. Après chaque test, l'éprouvette est retirée de la solution, décapée du produit de corrosion à l'aide d'une brosse en nylon, ensuite rincée avec de l'eau distillée puis séchée et finalement pesée.

Calcul du taux de corrosion

L'utilité de mesurer la masse perdue consiste en l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps. Il est exprimé en ($\text{g.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$).

Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivante :

$$\tau = 365 \frac{\Delta m}{st} \quad \text{avec} \quad \Delta m = m_i - m_f$$

m_i : masse de l'échantillon avant essai en (g);

m_f : masse de l'échantillon après essai en (g);

S : surface de l'échantillon immergée en (cm^2);

t : temps d'immersion en jours.

CHAPITRE IV

Résultats et Interprétation

IV.1 Introduction

Les résultats des taux de corrosion des revêtements composites, réalisés sur différents types de substrats, sont présentés et discutés.

IV.2 Tests de polarisation

IV.2.1 Substrat en cuivre

IV.2.1.1 Epreuve non revêtue

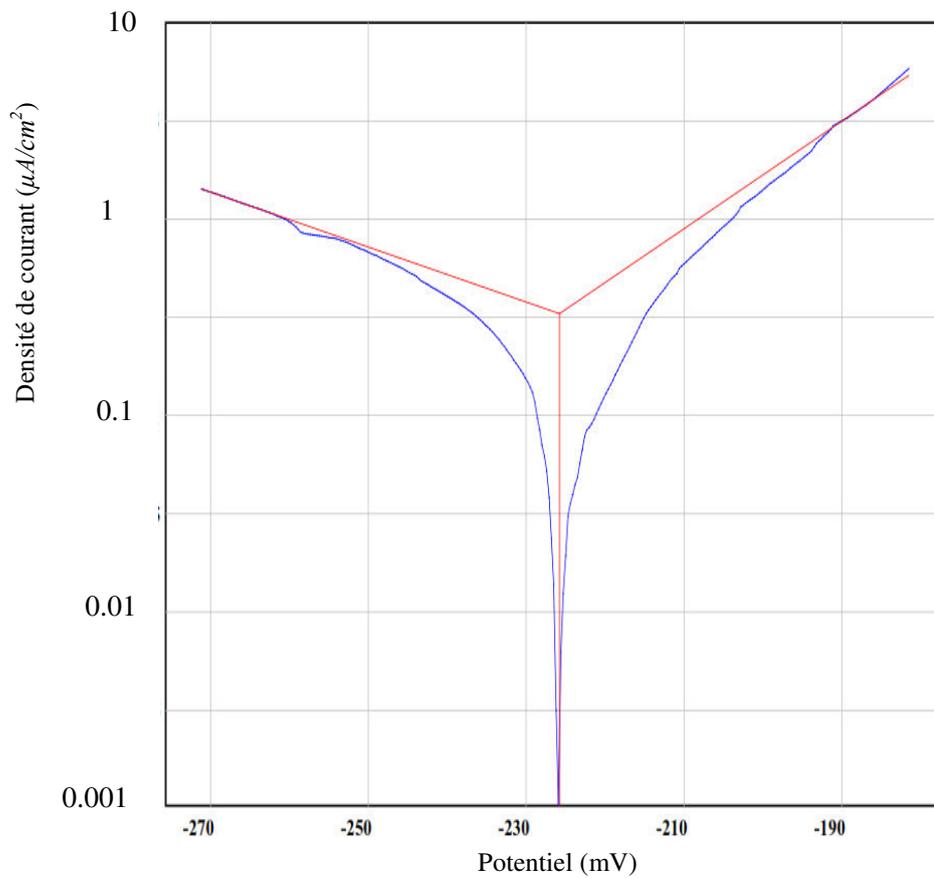


Figure IV.1 Courbe de polarisation obtenue pour un substrat non revêtu.

IV.2.1.2 Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel sulfaté

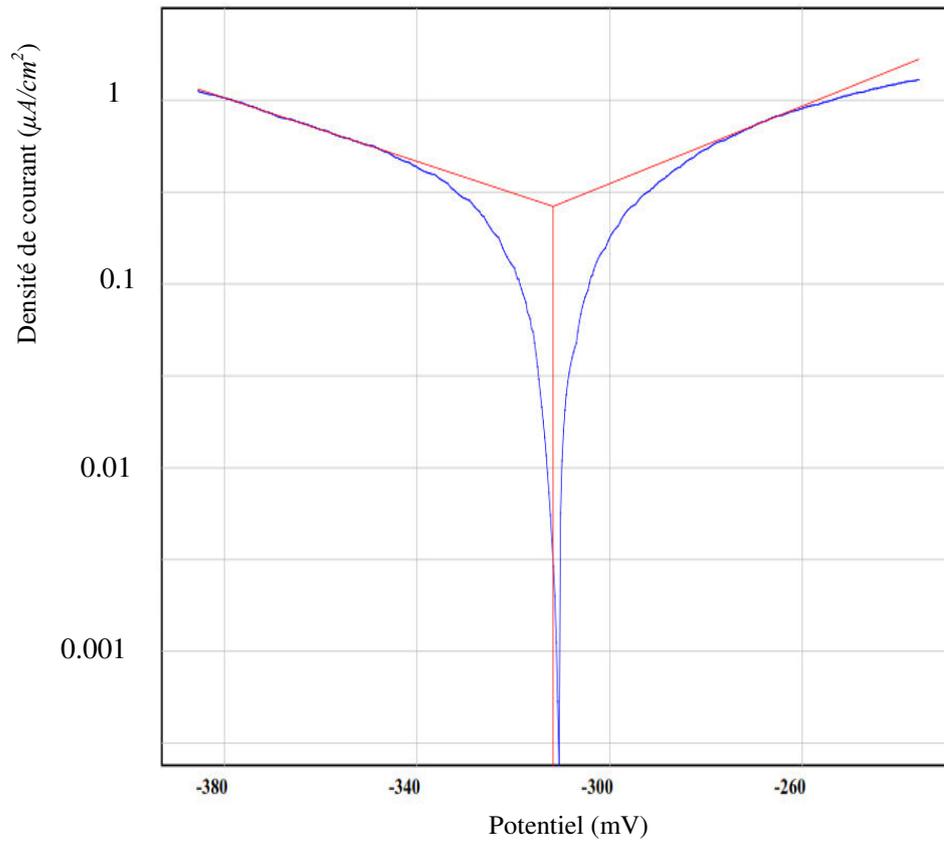
a. En absence d' Al_2O_3 

Figure IV.2 Courbe de polarisation obtenue pour un revêtement de nickel pur.

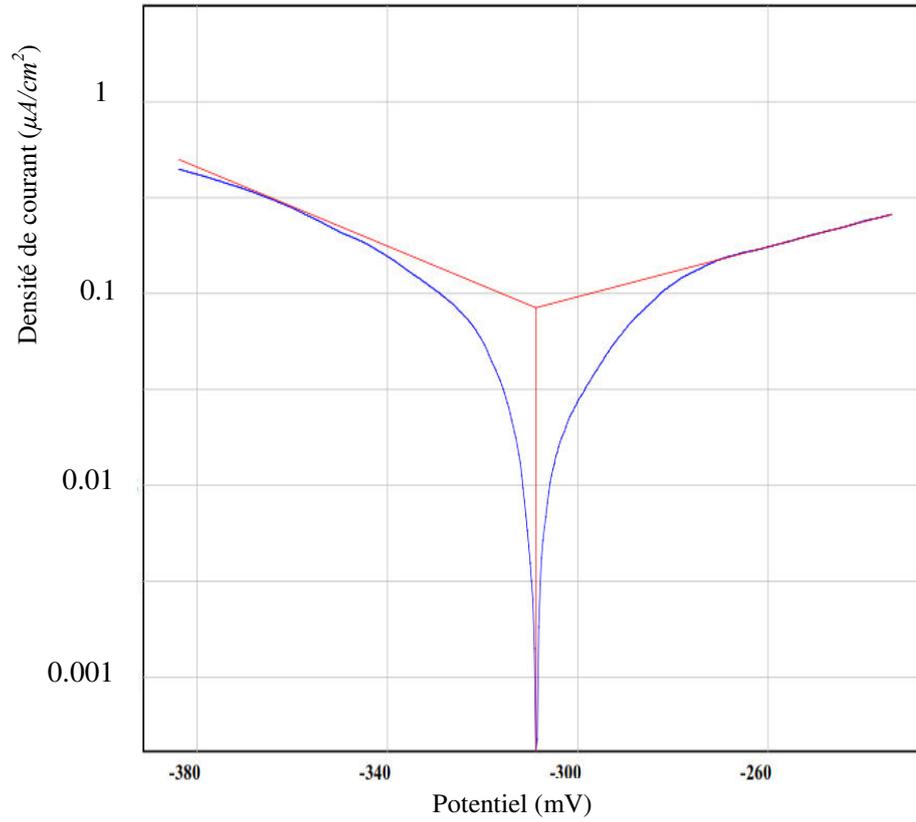
b. En présence d' Al_2O_3 

Figure IV.3 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (5 g/l Al_2O_3).

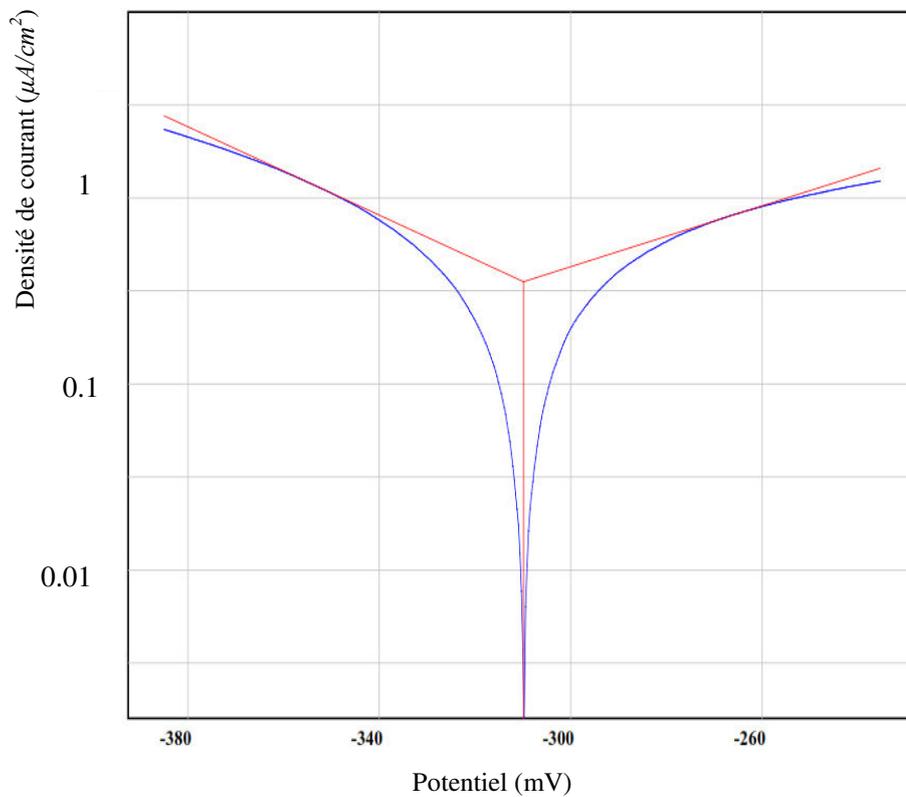


Figure IV.4 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (10 g/l Al_2O_3).

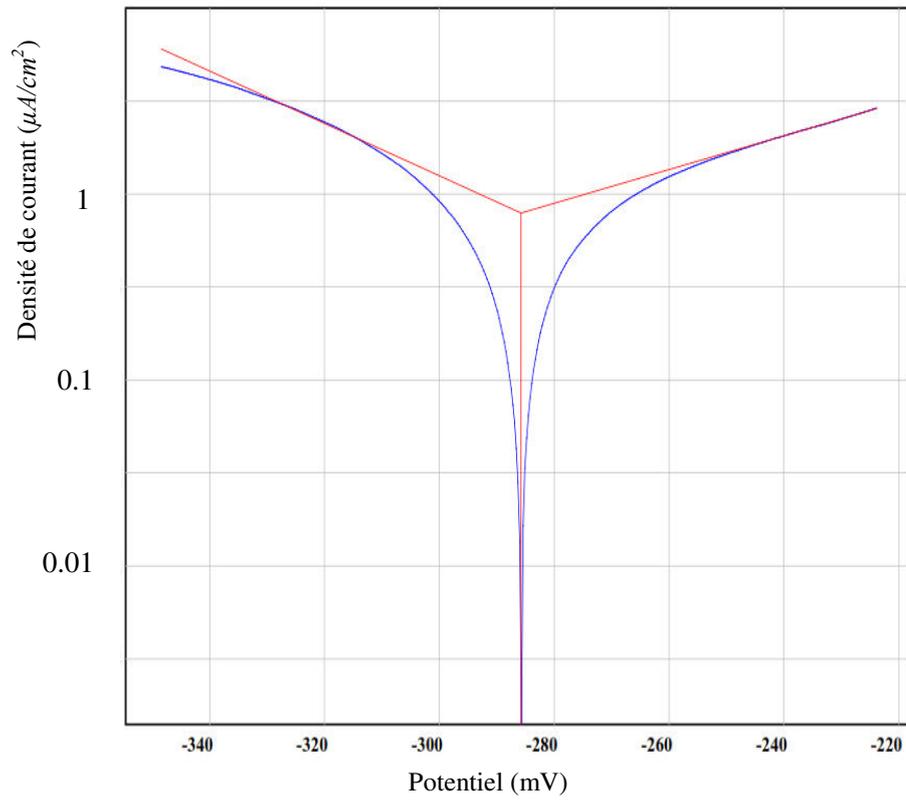


Figure IV.5 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (15 g/l Al_2O_3).

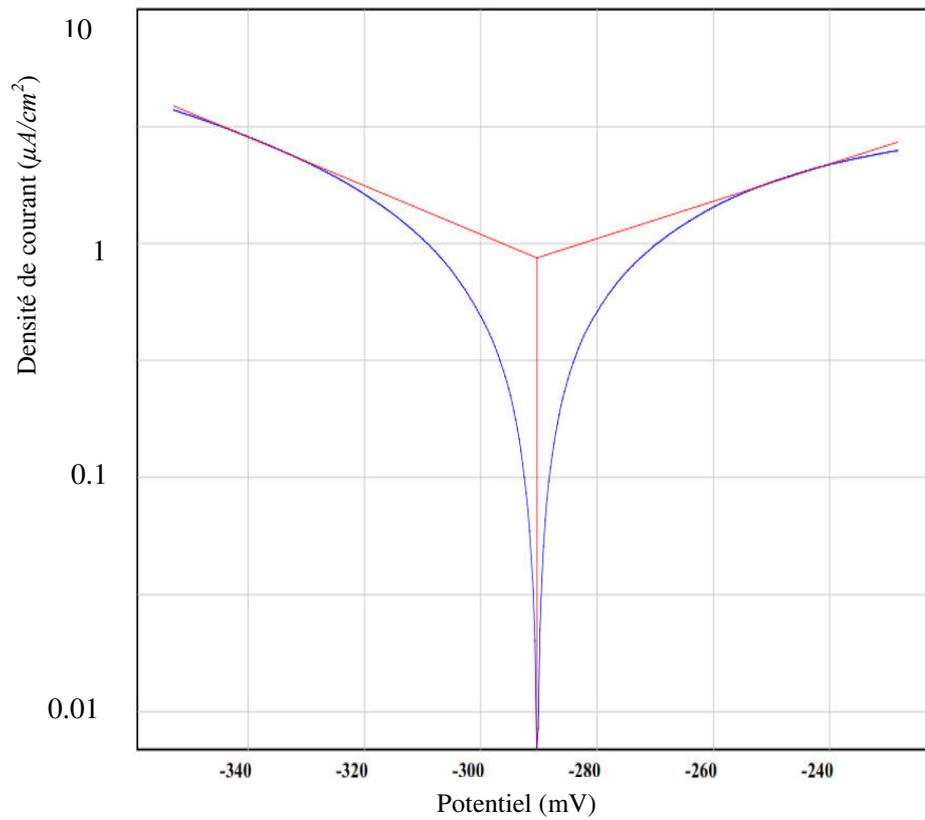


Figure IV.6 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (20 g/l Al_2O_3).

La figure IV.7 représente l'ensemble des courbes de polarisation des dépôts obtenus dans un bain de nickel sulfaté à différentes concentrations d' Al_2O_3 , testés dans un milieu de 3,5 %NaCl.

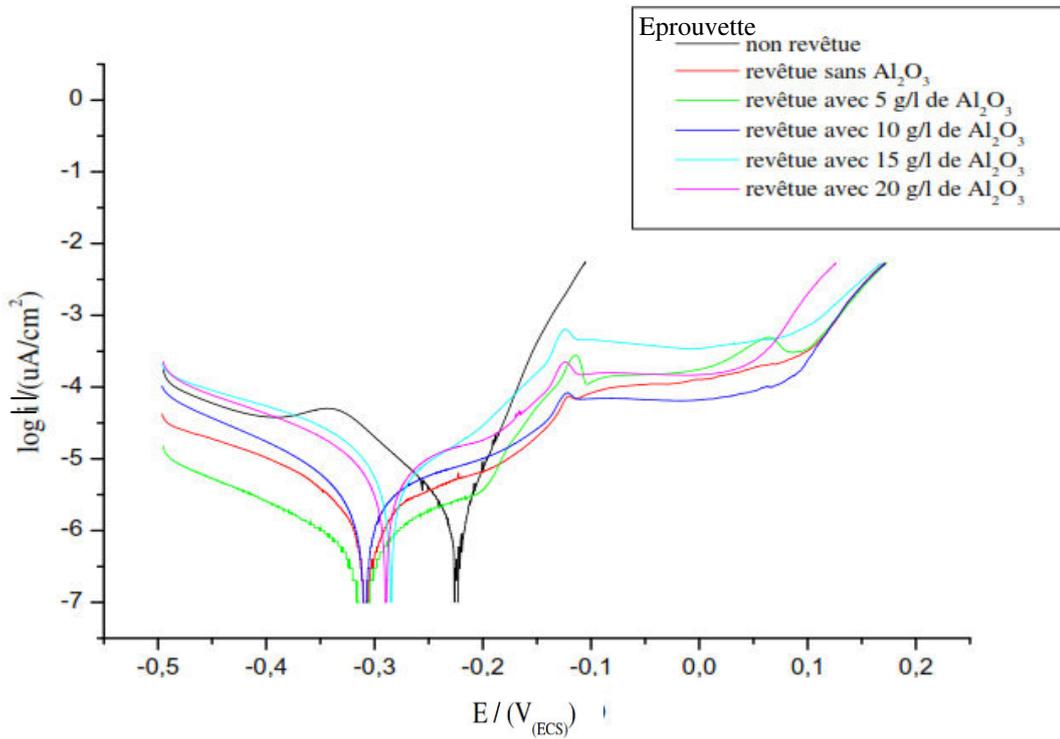


Figure IV.7 Courbes de polarisation obtenues pour Ni pur et pour les revêtements composites Ni- Al_2O_3 dans une solution de 3,5 %NaCl.

Le taux de corrosion, la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation, figures [(IV.1), (IV.2), (IV.3), (IV.4), (IV.5) et (IV.6)], sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.1 Taux de corrosion des éprouvettes en cuivre, revêtues dans un bain de nickel sulfaté.

<i>Concentration Al_2O_3 (g/l)</i>	<i>Taux de corrosion ($\mu\text{m/an}$)</i>	<i>Densité de courant ($\mu\text{A/cm}^2$)</i>	<i>$E_{\text{Corr/ECS}}$ (mV)</i>
Non revêtue	3.859	0.3300	-225.8
0	3.111	0.2661	-308.8
5	0.978	0.0836	-311.7
10	4.146	0.3545	-309.8
15	9.217	0.788	-285.8
20	10.130	0.8668	-290.3

A partir des valeurs du tableau IV.1, on construit le graphe ci-dessous.

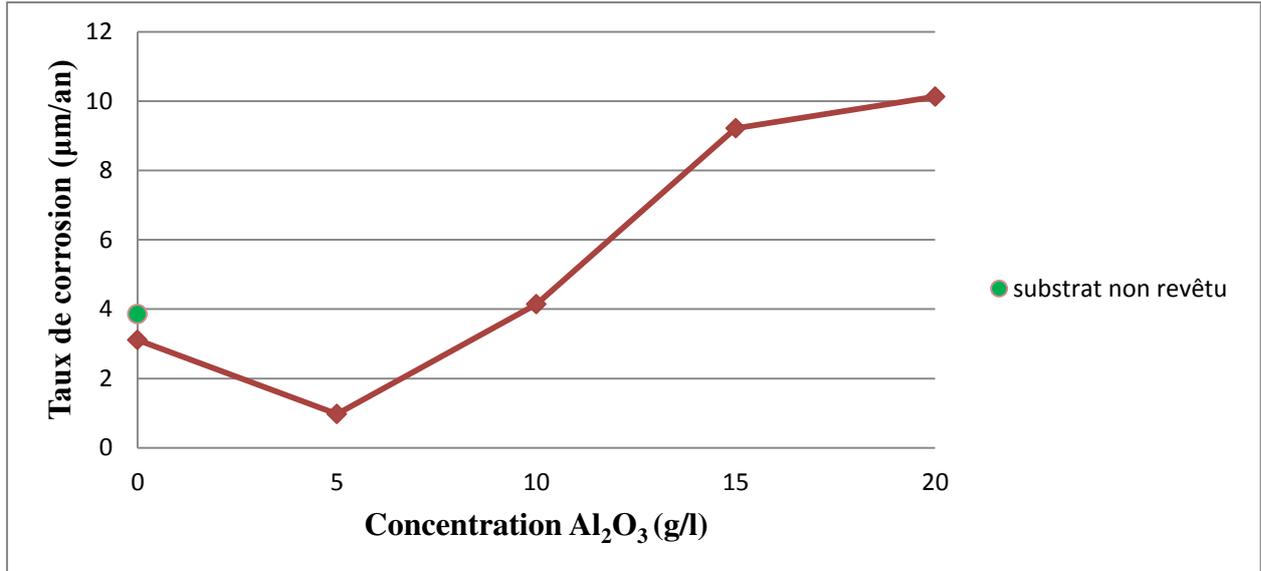


Figure IV.8 Taux de corrosion en fonction de la concentration d' Al_2O_3 des substrats, en cuivre, revêtus dans un bain de nickel sulfaté.

D'après la figure (IV.7), on observe un déplacement vers des valeurs plus négatives du potentiel de corrosion des courbes de polarisation du revêtement de nickel pur et celles des dépôts composites Ni- Al_2O_3 , comparativement à celle du substrat non revêtu.

Les branches anodiques des courbes de polarisation de substrat revêtu par le nickel pur et celles des revêtements composites Ni- Al_2O_3 présentent une allure identique. On remarque tout d'abord une augmentation progressive du courant en fonction de l'augmentation du potentiel et ce jusqu'à la valeur d'environ -120mv/ECS, et au-delà de ce potentiel on constate que le courant reste sensiblement constant (correspondant à un palier de passivation) jusqu'à la valeur d'environ 50mv/ECS. Au-delà de cette dernière valeur on observe une nouvelle augmentation du courant. Ceci peut s'expliquer tout d'abord par une attaque subie par les revêtements suivie par une formation d'un film protecteur sur la surface des dépôts et enfin une rupture du film formé.

D'après la figure (IV.8), on observe que le taux de corrosion le plus faible (0,978 $\mu\text{m}/\text{an}$), des revêtements composites et du revêtement de nickel, est obtenu pour une concentration de 5g/l d' Al_2O_3 .

La diminution du taux de corrosion s'explique par l'incorporation des particules d' Al_2O_3 dans les pores existant au niveau de la matrice de nickel. L'augmentation du taux de corrosion, des revêtements composites, observée au-delà de la valeur de 5g/l d' Al_2O_3 peut être expliquée

par la répartition accrue et non-uniforme des nanoparticules d' Al_2O_3 dans le dépôt, qui pourrait conduire à l'apparition des défauts dans le réseau cristallin d'où leur comportement comme des sites de corrosion.

IV.2.1.3 Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré

a. En absence d' Al_2O_3

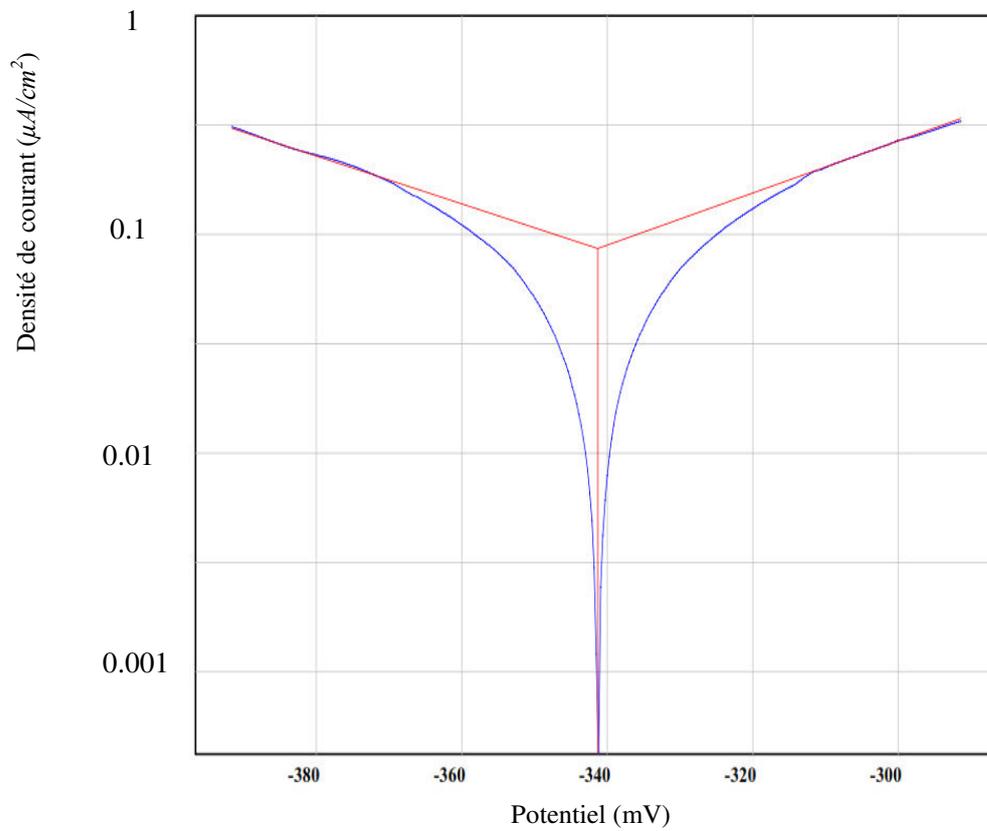


Figure IV.9 Courbe de polarisation obtenue pour un revêtement de nickel pur.

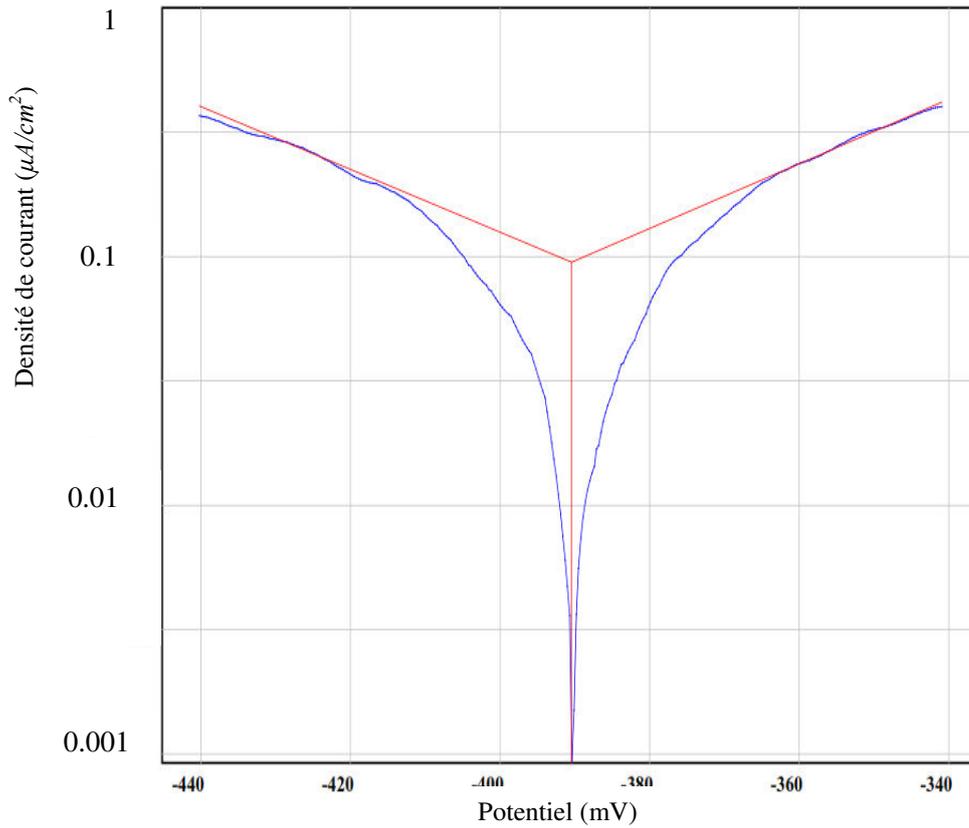
b. En présence d' Al_2O_3 

Figure IV.10 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (5 g/l Al_2O_3).

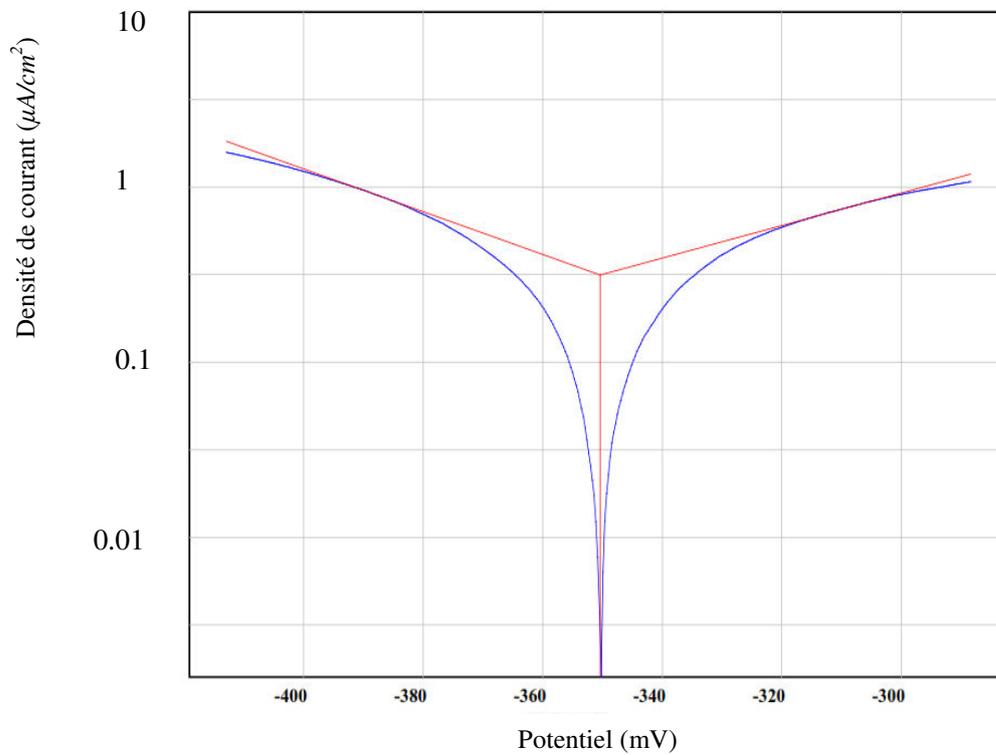


Figure IV.11 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (10 g/l Al_2O_3).

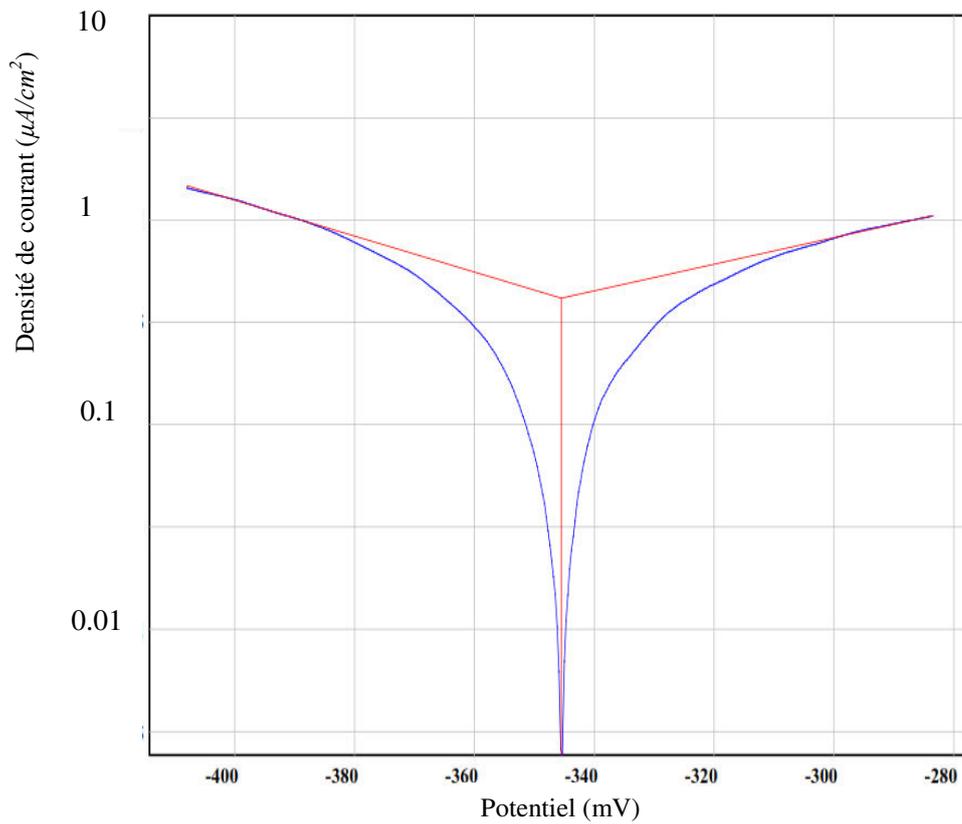


Figure IV.12 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (15 g/l Al_2O_3).

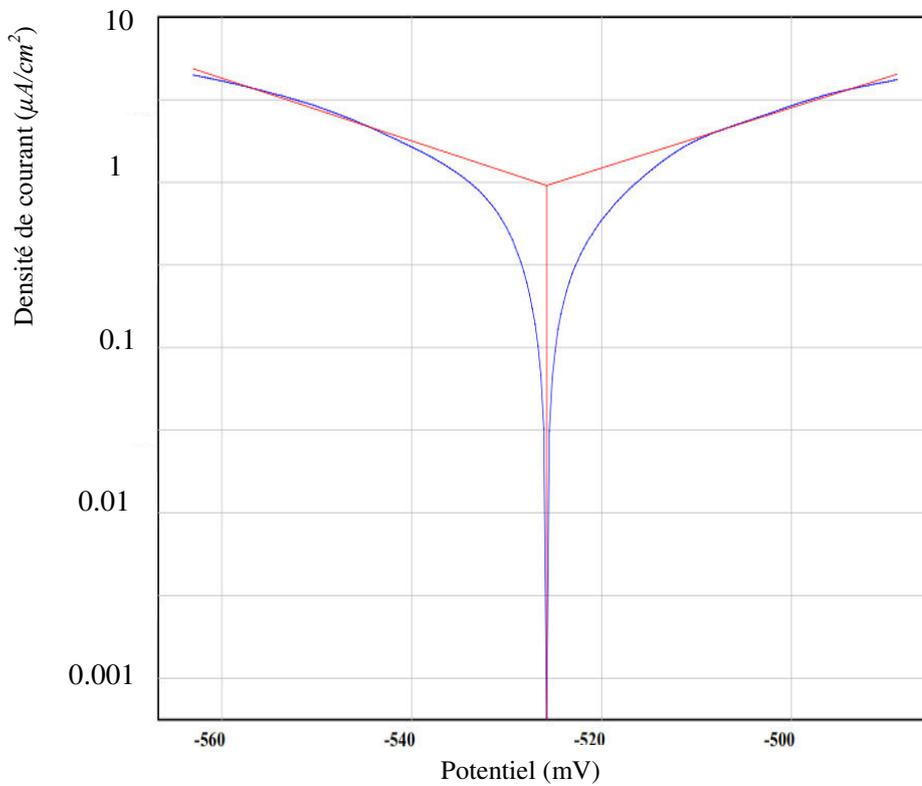


Figure IV.13 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (20 g/l Al_2O_3).

La figure IV.14 représente l'ensemble des courbes de polarisation des dépôts obtenus dans un bain de nickel chloruré à différentes concentrations d' Al_2O_3 , testés dans un milieu de 3,5 %NaCl.

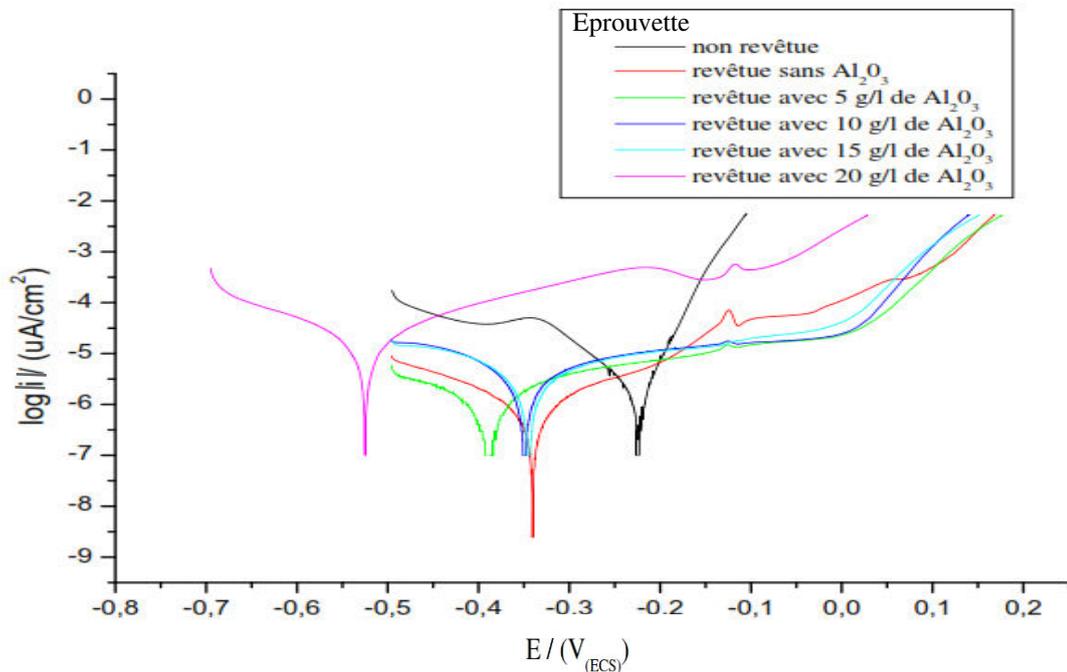


Figure IV.14 Courbes de polarisation obtenues pour Ni pur et pour les revêtements composites Ni- Al_2O_3 dans une solution de 3,5 %NaCl.

Le taux de corrosion, la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation, figures [(IV.1), (IV.9), (IV.10), (IV.11), (IV.12) et (IV.13)], sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.2 Taux de corrosion des éprouvettes en cuivre, revêtues dans un bain de nickel chloruré.

Concentration Al_2O_3 (g/l)	Taux de corrosion ($\mu\text{m/an}$)	Densité de courant ($\mu\text{A/cm}^2$)	$E_{\text{Corr/ECS}}$ (mV)
Non revêtue	3.859	0.3300	-225.8
0	1.009	0.0862	-341.3
5	1.111	0.0949	-390.4
10	3.676	0.3144	-350.4
15	4.845	0.4142	-345.5
20	11.17	0.9553	-525.8

A partir des valeurs du tableau IV.2, on construit le graphe ci-dessous.

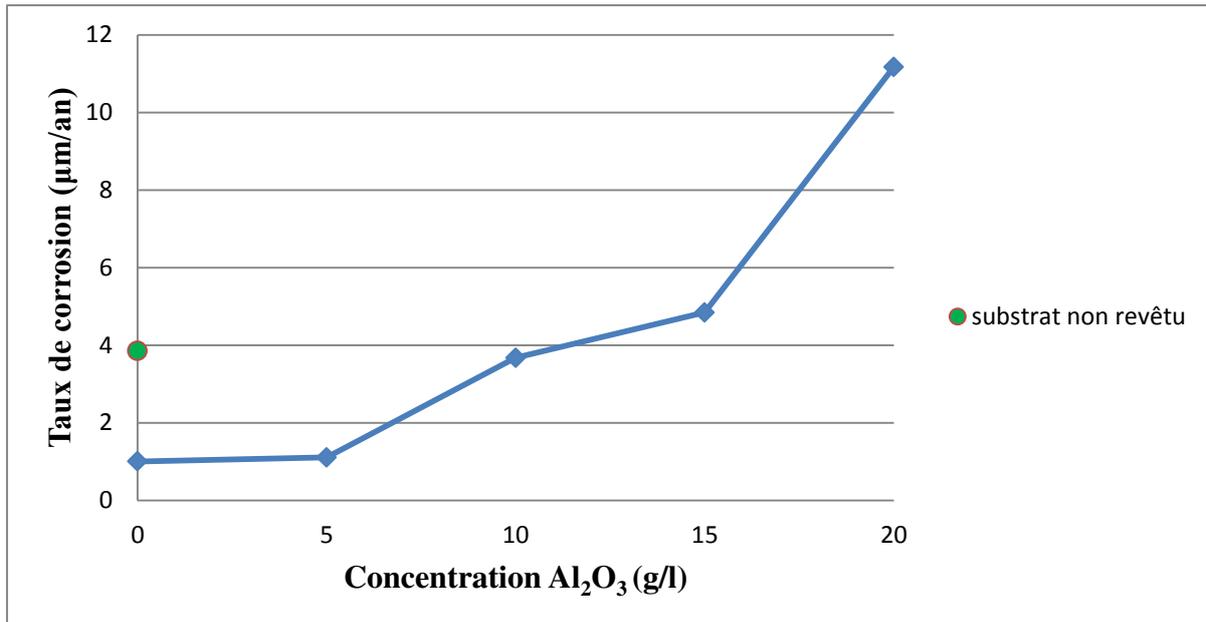


Figure IV.15 Taux de corrosion en fonction de la concentration d' Al_2O_3 des substrats, en cuivre, revêtus dans un bain de nickel chloruré.

IV.2.1.4 Comparaison des taux de corrosion des substrats en cuivre

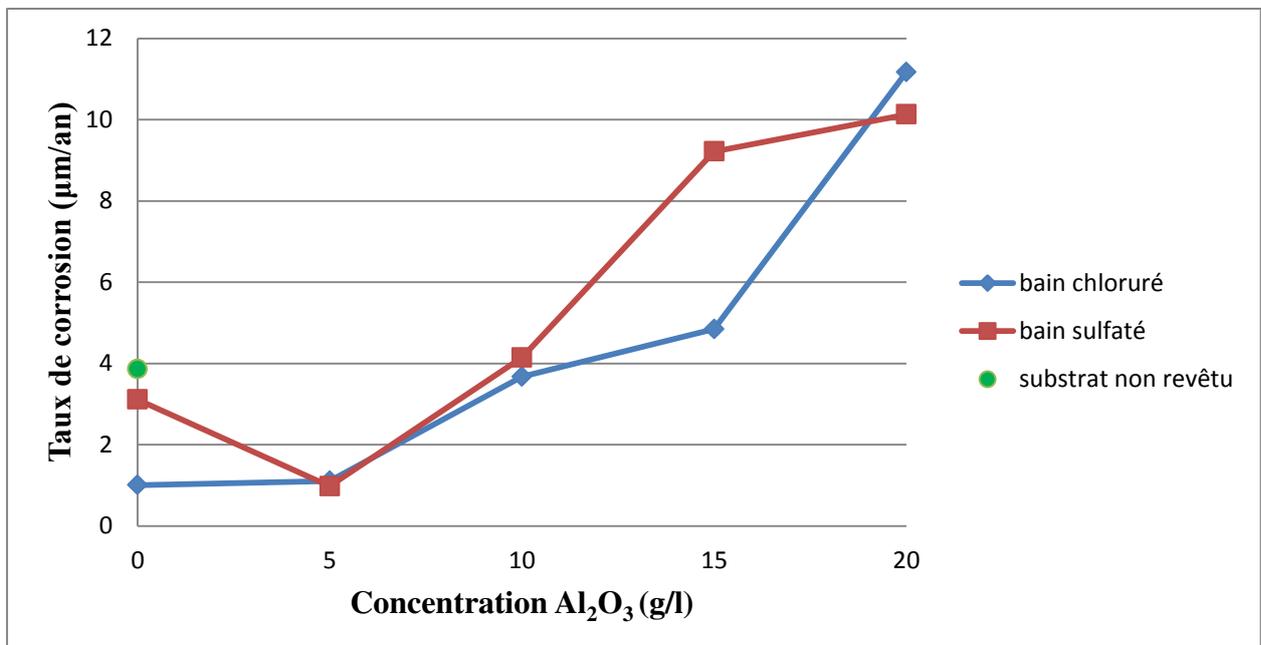


Figure IV.16 Taux de corrosion en fonction de la concentration d' Al_2O_3 des substrats, en cuivre, revêtus dans les bains de nickel sulfaté et de nickel chloruré.

On remarque que l'ajout d' Al_2O_3 au revêtement du nickel conduit à une augmentation du taux de corrosion.

Le taux de corrosion obtenu avec l'ajout de 5g/l d' Al_2O_3 dans la matrice du nickel est pratiquement identique à celui obtenu pour le revêtement de nickel pur. Au delà de cette concentration on observe une augmentation progressive du taux de corrosion et ce, jusqu'à une concentration de 15g/l d' Al_2O_3 . A partir de cette dernière valeur de la concentration, on observe une augmentation brusque du taux de corrosion.

La diminution de la résistance à la corrosion des dépôts composites peut être attribuée à la présence d'une structure grossière produite par l'incorporation des particules d' Al_2O_3 dans la matrice de nickel.

La figure (IV.16) montre que les revêtements composites élaborés à partir du bain de nickel chloruré possèdent une bonne résistance à la corrosion par rapport à ceux du bain de nickel sulfaté.

IV.2.2 Substrat en Acier inoxydable 304L

IV.2.2.1 Epreuve non revêtue

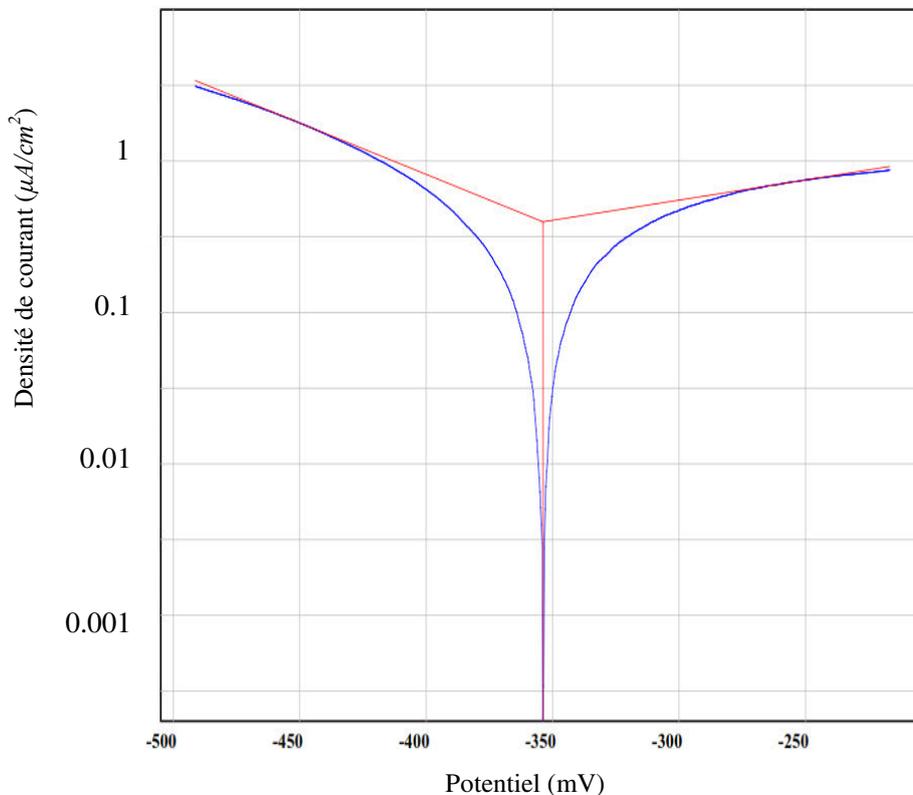


Figure IV.17 Courbe de polarisation obtenue pour un substrat non revêtu.

IV.2.2.2 Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel sulfaté

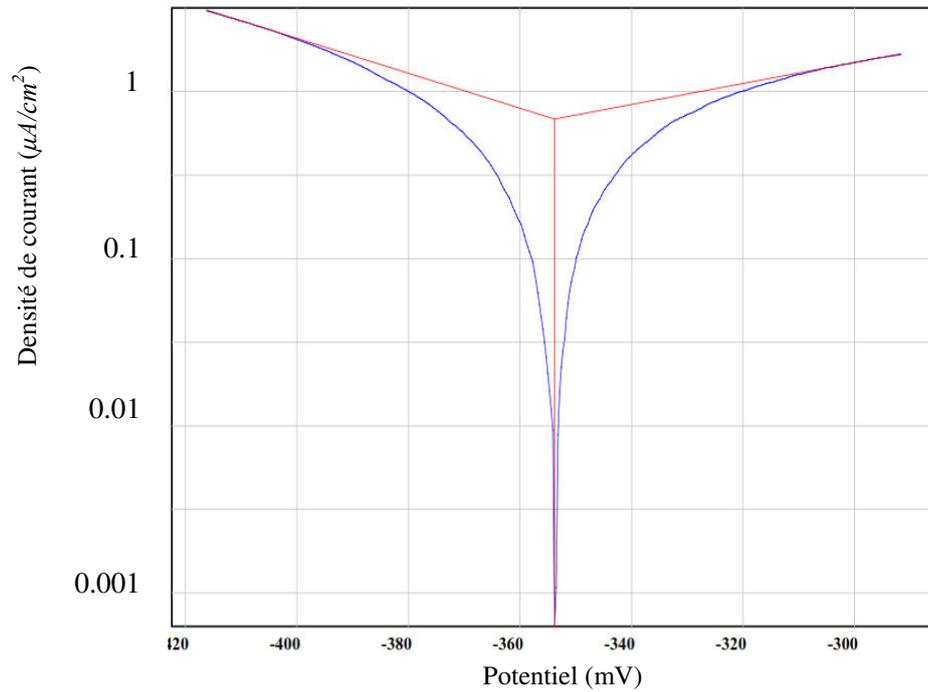
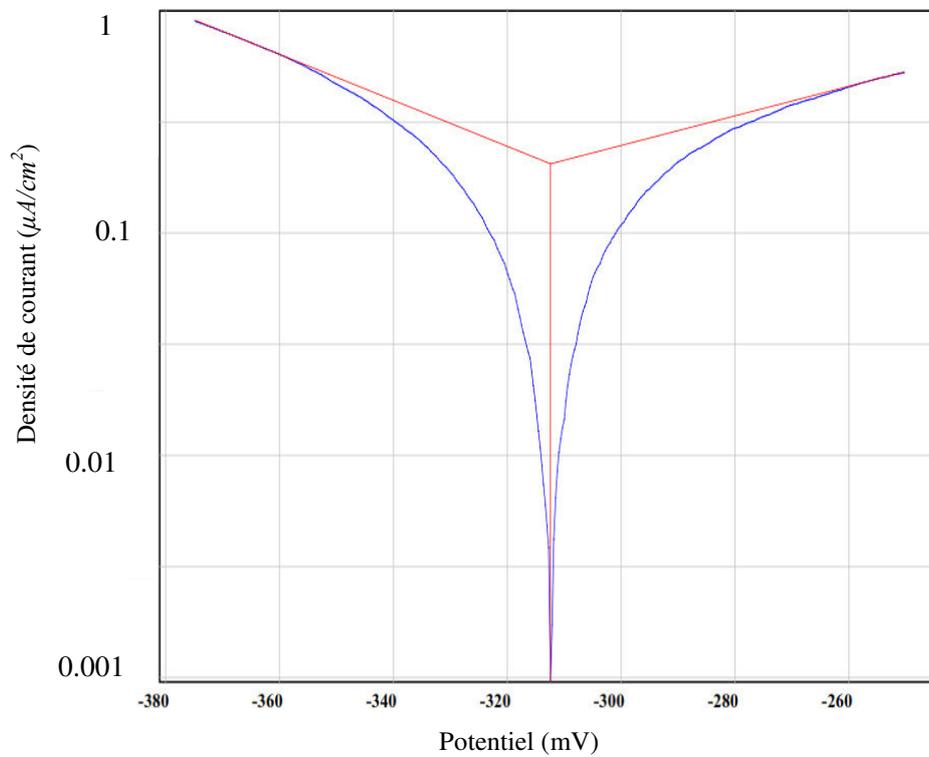
a. En absence d' Al_2O_3 

Figure IV.18 Courbe de polarisation obtenue pour un revêtement de nickel pur.

b. En présence d' Al_2O_3 Figure IV.19 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (5 g/l Al_2O_3).

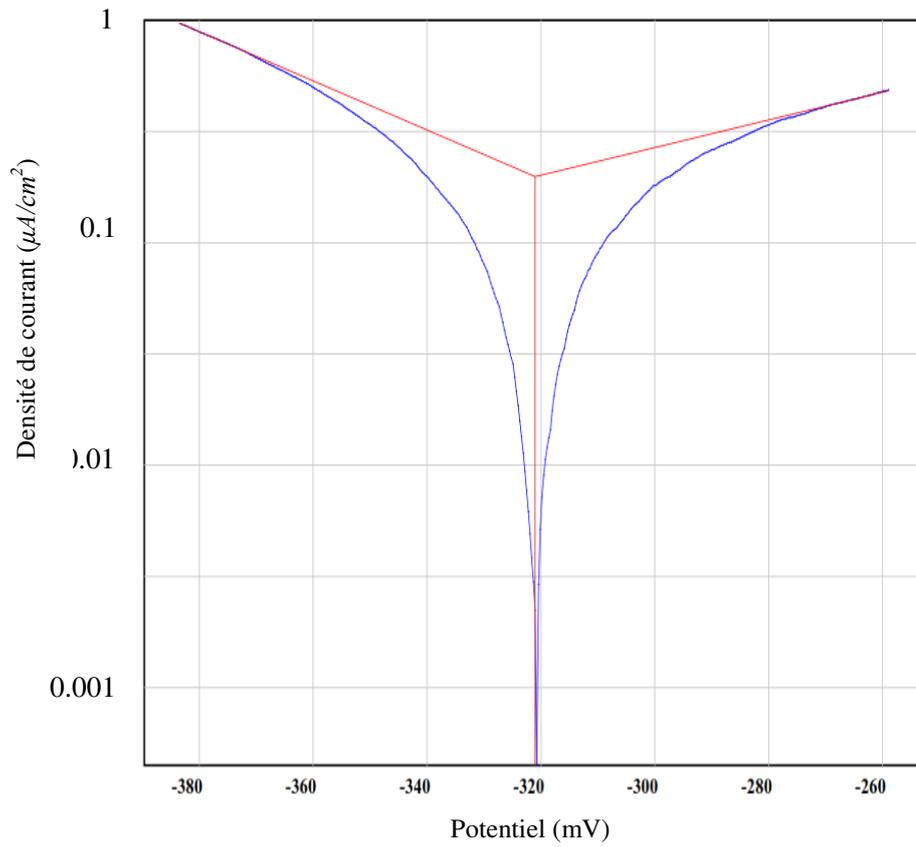


Figure IV.20 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni-Al₂O₃ (10 g/l Al₂O₃).

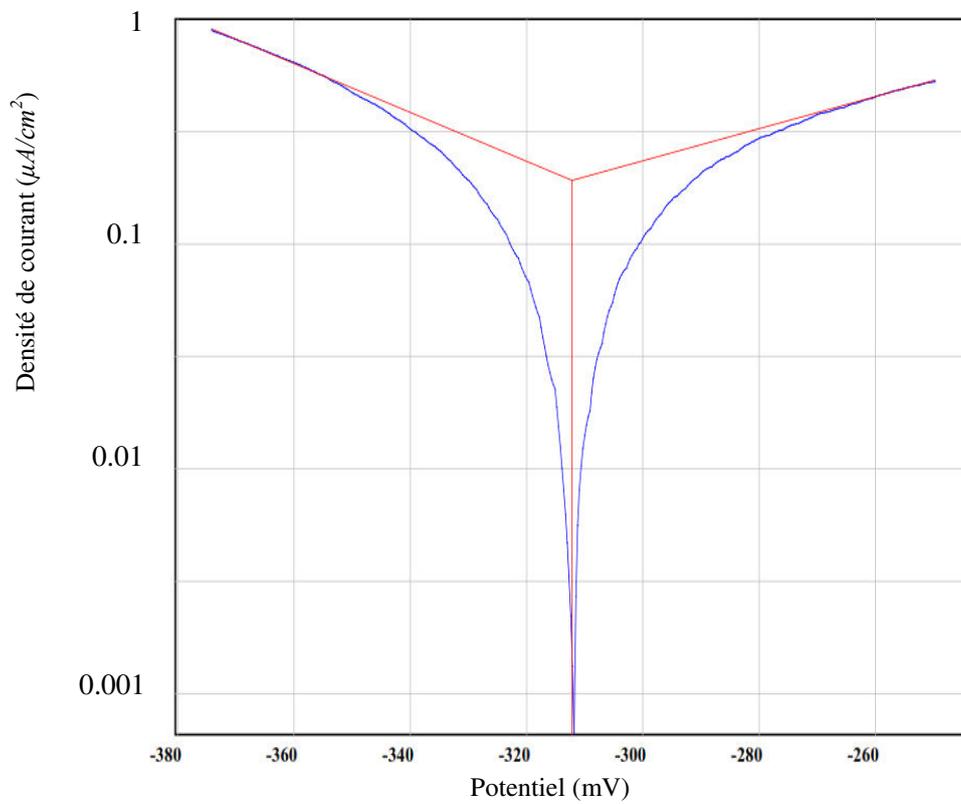


Figure IV.21 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni-Al₂O₃ (15 g/l Al₂O₃).

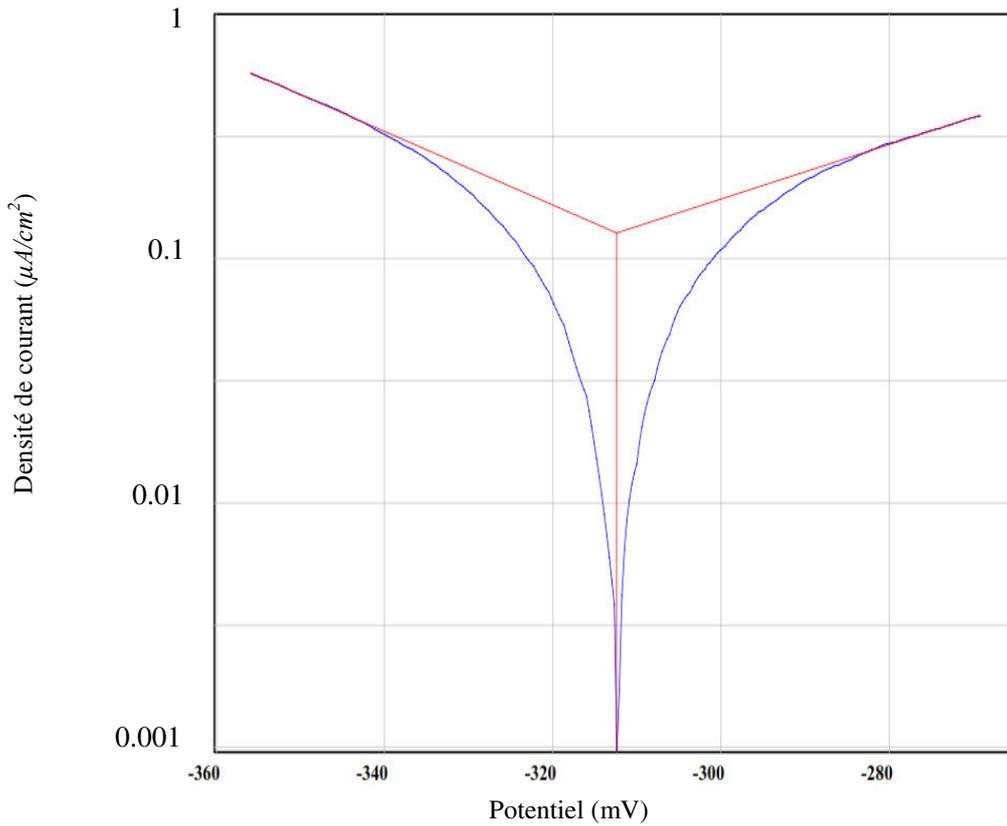


Figure IV.22 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (20 g/l Al_2O_3).

La figure IV.23 représente l'ensemble des courbes de polarisation des dépôts obtenus dans un bain de nickel sulfaté à différentes concentrations d' Al_2O_3 , testés dans un milieu de 3,5 % NaCl.

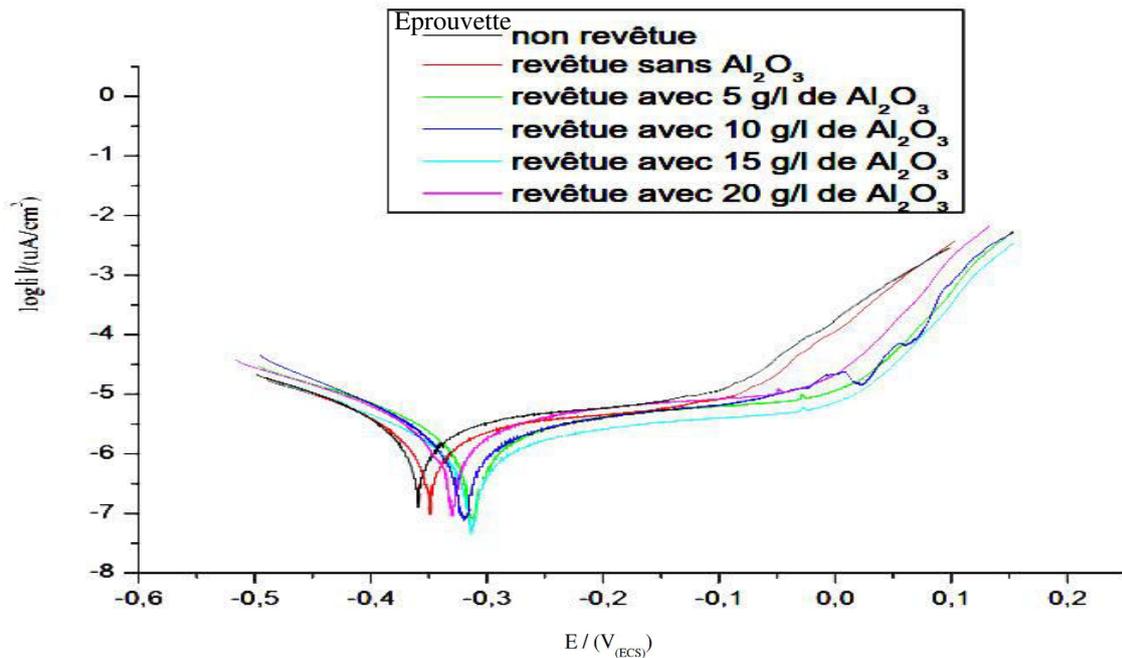


Figure IV.23 Courbes de polarisation obtenues pour Ni pur et pour les revêtements composites Ni- Al_2O_3 dans une solution de 3,5 % NaCl.

Le taux de corrosion, la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation, figures [(IV.17), (IV.18), (IV.19), (IV.20), (IV.21), (IV.22) et (IV.23)], sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.3 Taux de corrosion des éprouvettes en acier inoxydable 304L, revêtues dans un bain de nickel sulfaté.

<i>Concentration Al_2O_3 (g/l)</i>	<i>Taux de corrosion ($\mu\text{m/an}$)</i>	<i>Densité de courant ($\mu\text{A/cm}^2$)</i>	<i>$E_{\text{Corr/ECS}}$ (mV)</i>
Non revêtue	4.635	0.3963	-354.7
0	2.526	0.2160	-353.8
5	2.397	0.2049	-312.4
10	2.317	0.1981	-321.0
15	2.244	0.1919	-310.9
20	1.487	0.1555	-313.1

A partir des valeurs du tableau IV.3, on construit le graphe ci-dessous.

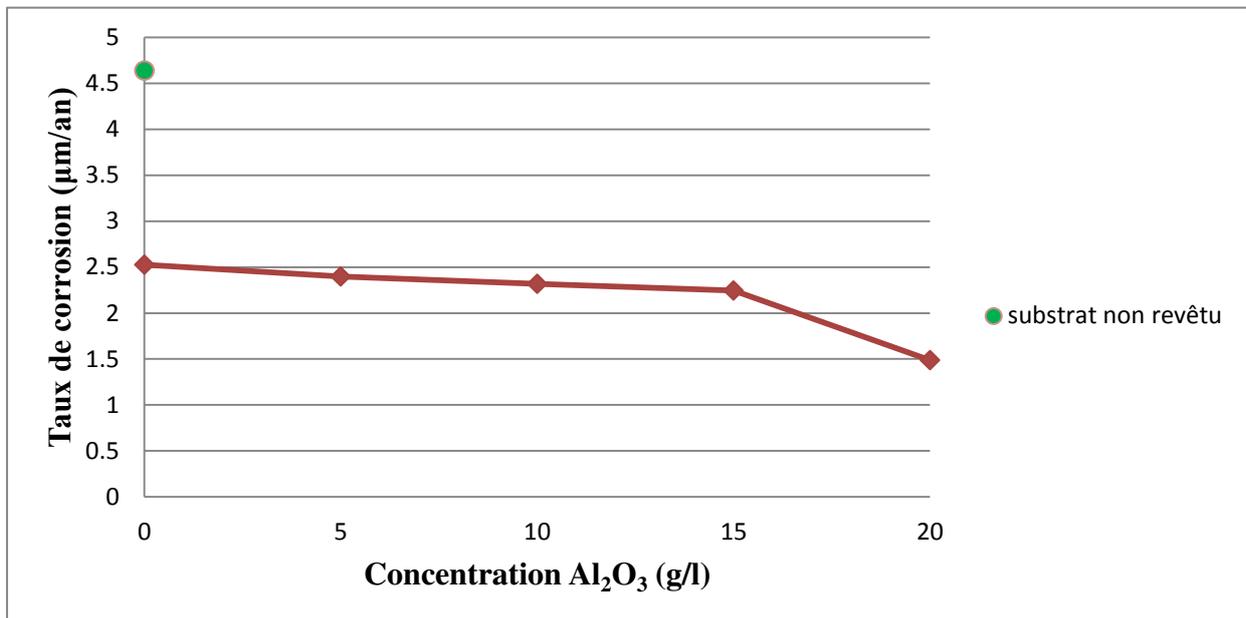


Figure IV.24 Taux de corrosion en fonction de la concentration d' Al_2O_3 des substrats, acier inoxydable 304L, revêtus dans un bain de nickel sulfaté.

D'après la figure (IV.23), on observe un déplacement des courbes de polarisation, par rapport à celle du substrat non revêtu, vers des valeurs plus positives du potentiel de corrosion.

Dans le domaine des potentiels considérés, les branches anodiques présentent la même allure avec un large palier correspondant à un courant constant, ceci peut être expliqué par la formation d'un film protecteur du revêtement. Au delà de la valeur du potentiel -30mV/ECS , on observe une augmentation du courant de corrosion, signifiant une rupture du film de protection.

D'après la figure (IV.24), on constate une légère diminution du taux de corrosion et ce, jusqu'à une concentration de 15g/l d' Al_2O_3 . Au delà de cette valeur de la concentration, on observe une diminution brusque du taux de corrosion.

A partir de ces résultats, on constate que le taux de corrosion diminue en fonction de l'augmentation de la concentration d'alumine et ce jusqu'à la valeur de 20g/l considérée. Par conséquent l'incorporation d' Al_2O_3 dans la matrice de nickel joue un rôle bénéfique dans la protection du revêtement composite.

IV.2.2.3 Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré

a. En absence d' Al_2O_3

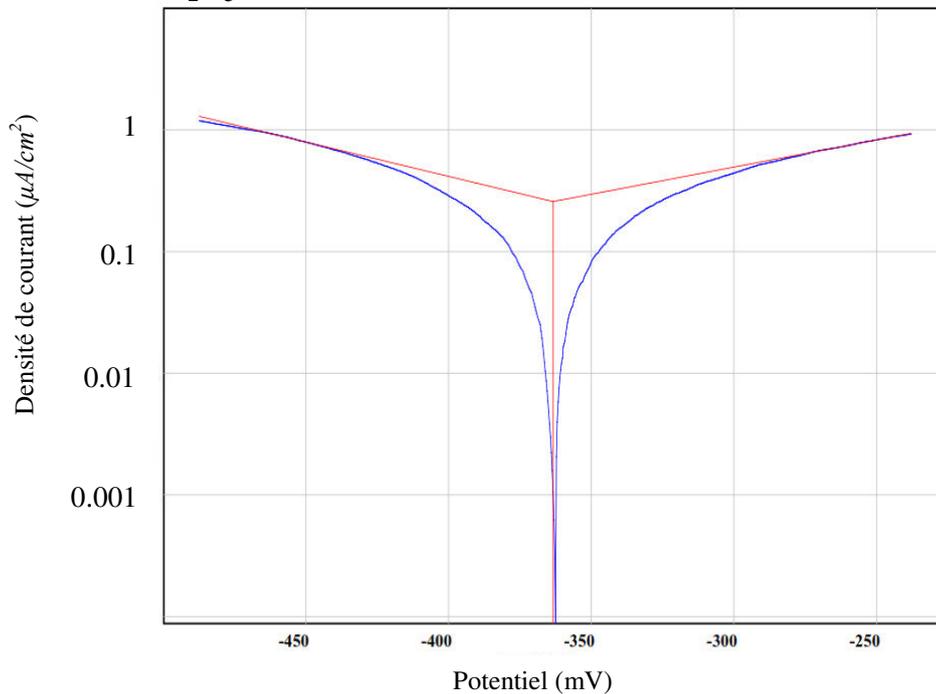


Figure IV.25 Courbe de polarisation obtenue pour un revêtement de nickel pur.

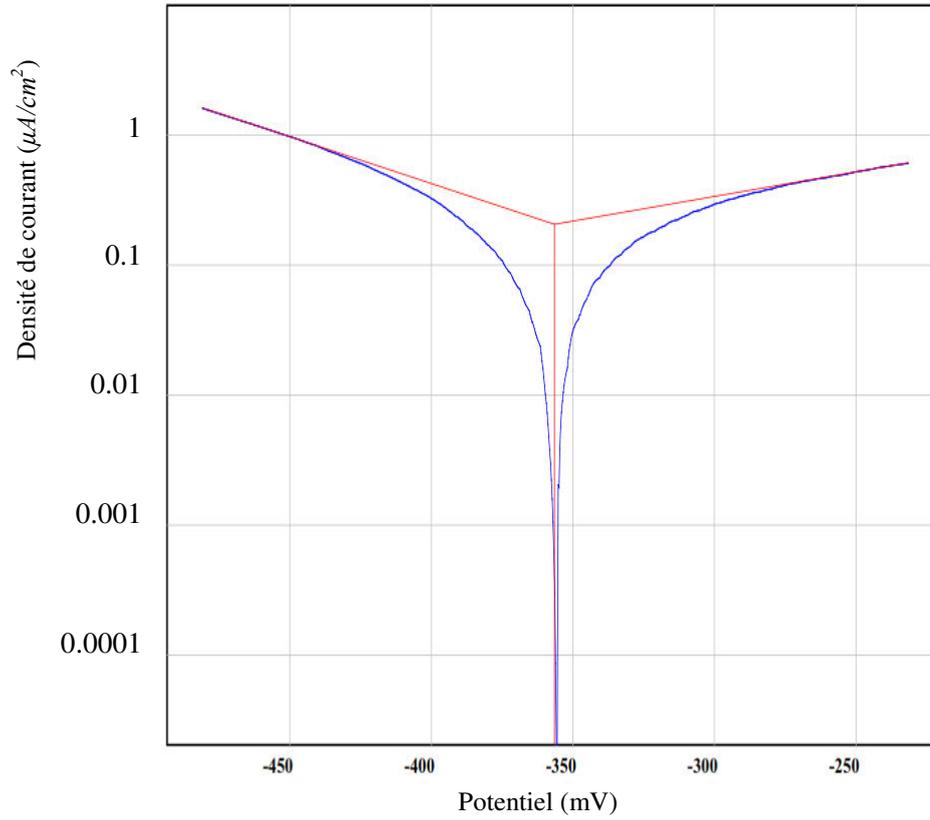
b. En présence d' Al_2O_3 

Figure IV.26 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (5 g/l Al_2O_3).

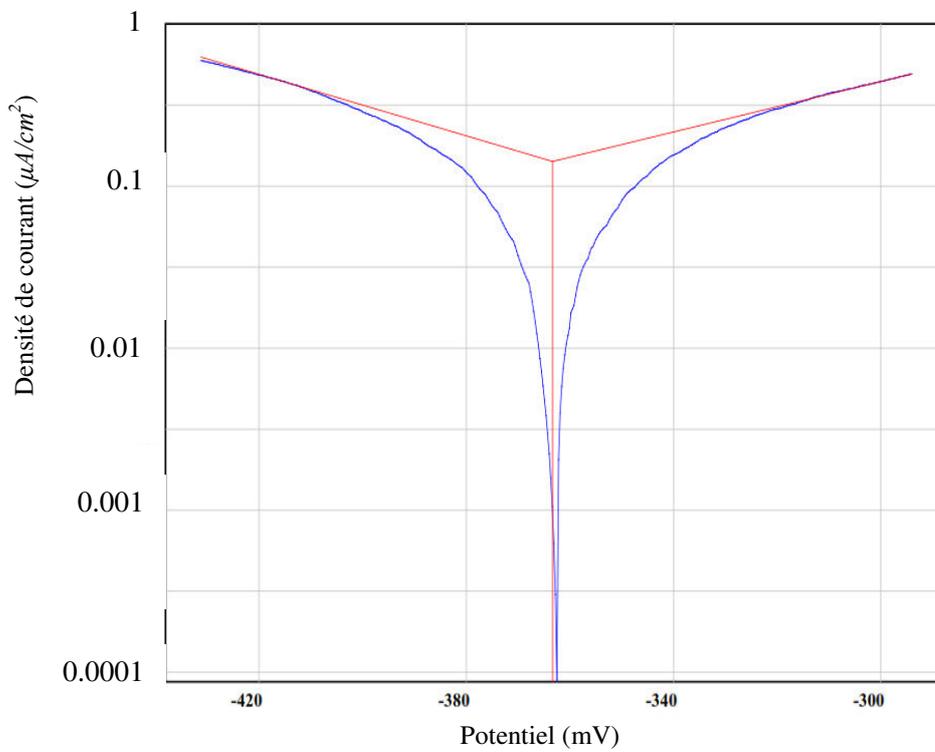


Figure IV.27 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (10 g/l Al_2O_3).

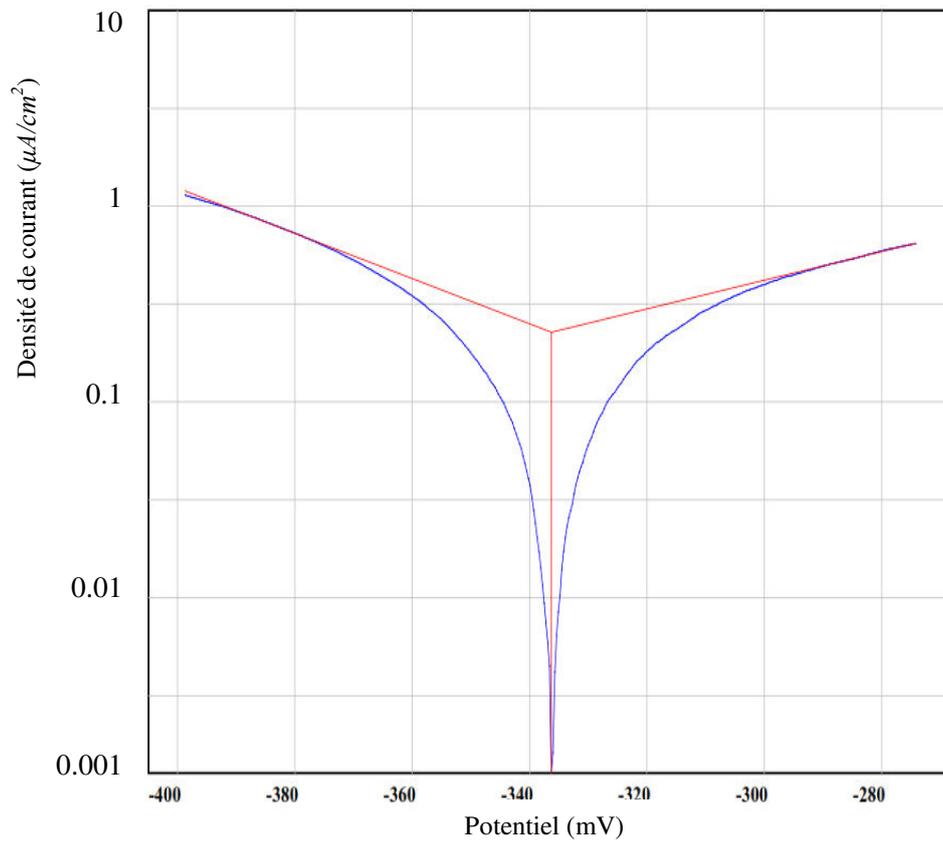


Figure IV.28 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (15 g/l Al_2O_3).

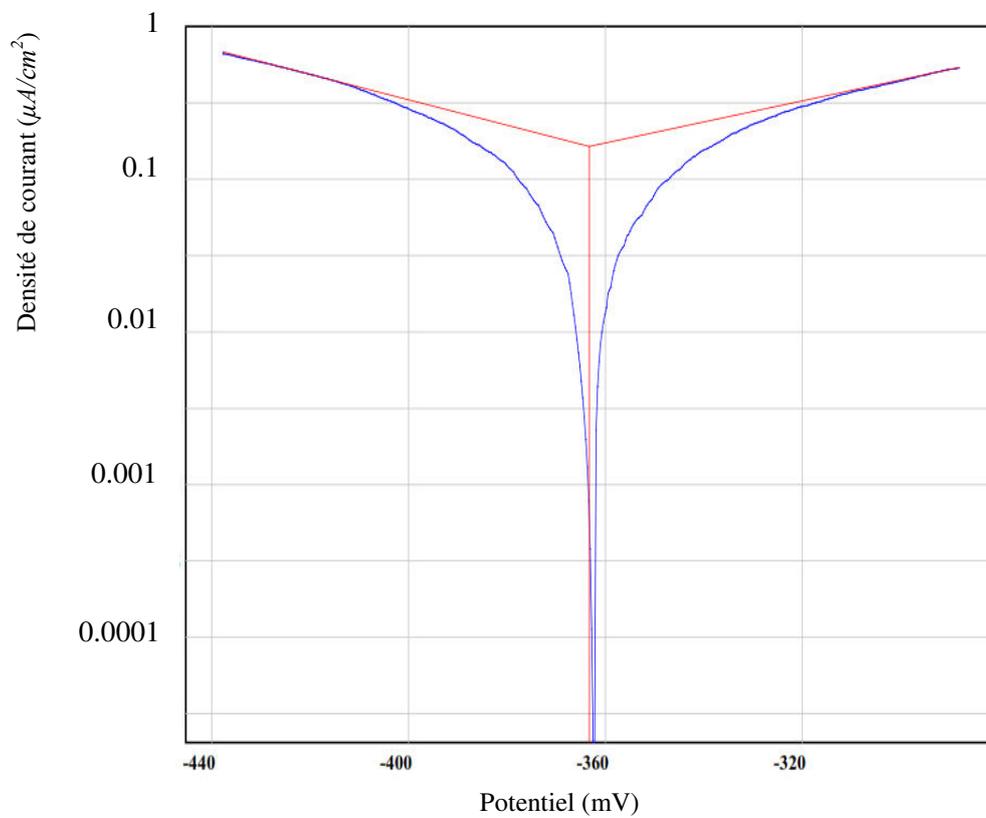


Figure IV.29 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (20 g/l Al_2O_3).

La figure IV.30 représente l'ensemble des courbes de polarisation des dépôts obtenus dans un bain de nickel chloruré à différentes concentrations d' Al_2O_3 , testés dans un milieu de 3,5 %NaCl.

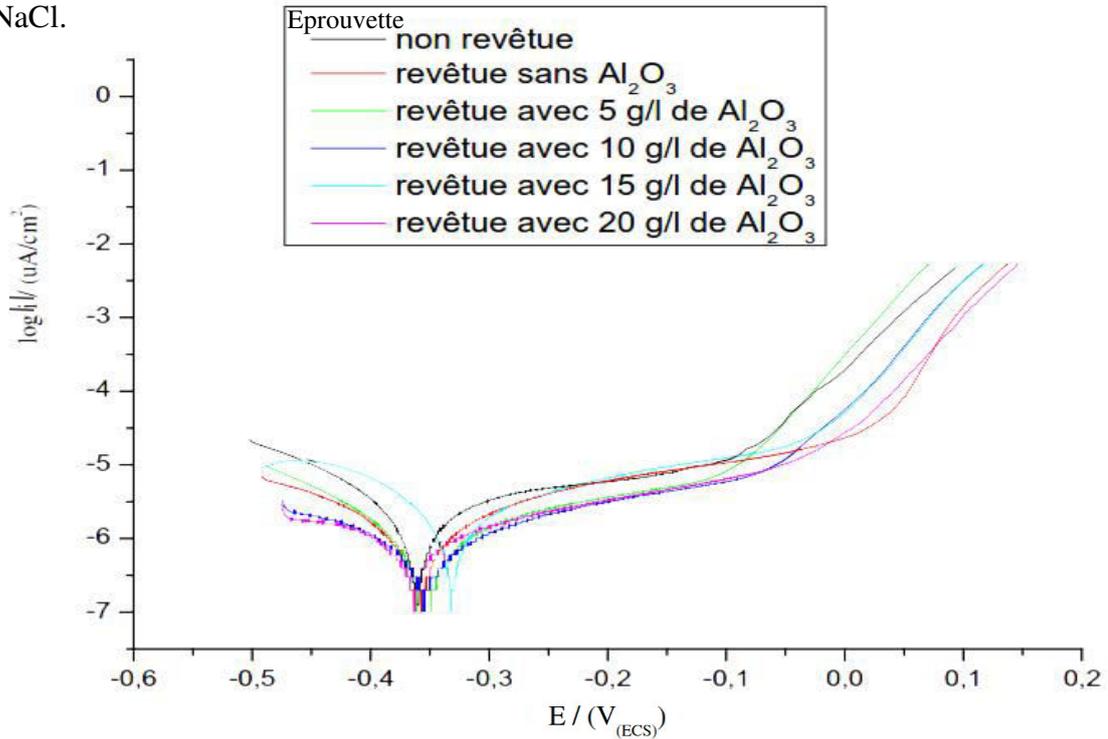


Figure IV.30 Courbes de polarisation obtenues pour Ni pur et pour les revêtements composites Ni- Al_2O_3 dans une solution de 3,5 %NaCl.

Le taux de corrosion, la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation, figures [(IV.17), (IV.25), (IV.26), (IV.27), (IV.28) et (IV.29)], sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.4 Taux de corrosion des éprouvettes en acier inoxydable 304L, revêtues dans un bain de nickel chloruré.

<i>Concentration Al_2O_3 (g/l)</i>	<i>Taux de corrosion ($\mu\text{m/an}$)</i>	<i>Densité de courant ($\mu\text{A/cm}^2$)</i>	<i>$E_{\text{Corr/ECS}}$ (mV)</i>
Non revêtue	4.635	0.3963	-354.7
0	3.006	0.3743	-363.3
5	1.284	0.1098	-356.5
10	1.656	0.1415	-361.5
15	2.651	0.2267	-336.3
20	1.961	0.1638	-364.7

A partir des valeurs du tableau IV.4, on construit le graphe ci-dessous.

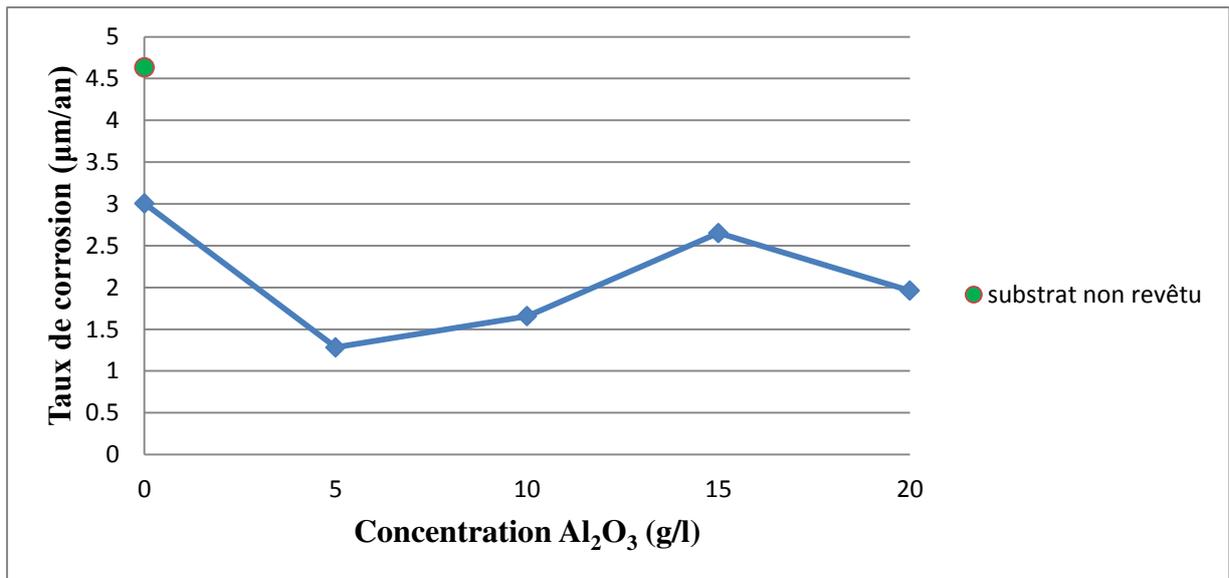


Figure IV.31 Taux de corrosion en fonction de la concentration d' Al_2O_3 des substrats, en acier inoxydable 304L, revêtus dans un bain de nickel chloruré.

IV.2.2.4 Comparaison des taux de corrosion des substrats en acier inoxydable 304L

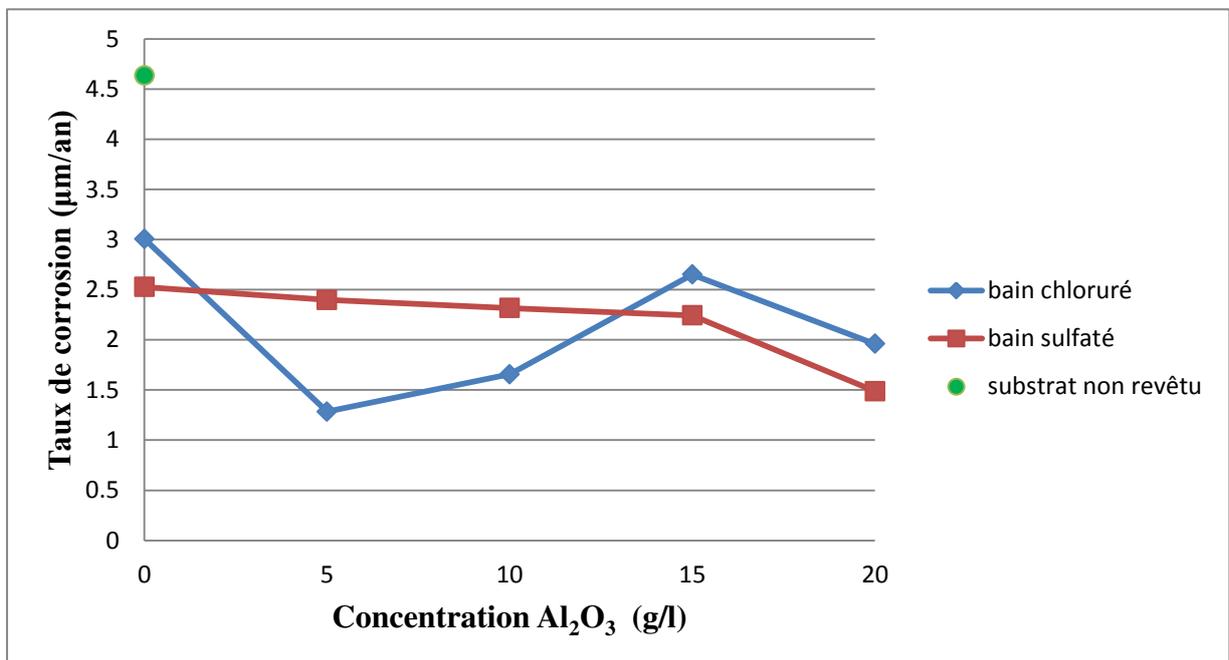


Figure IV.32 Taux de corrosion en fonction de la concentration d' Al_2O_3 des substrats, en acier inoxydable 304L, revêtus dans les bains de nickel sulfaté et de nickel chloruré.

D'après la figure (IV.31), on observe que le revêtement du substrat par le nickel pur induit une diminution du taux de corrosion correspondant à la valeur de $3.006 \mu\text{m/an}$, comparativement à celle de l'acier inoxydable 304L non revêtu ($4.635 \mu\text{m/an}$).

L'ajout d'une concentration de 5g/l d' Al_2O_3 au revêtement de nickel conduit à une diminution importante du taux de corrosion de $1.284 \mu\text{m/an}$. Au-delà de cette concentration, on constate une augmentation progressive du taux de corrosion et ce, jusqu'à une concentration de 15g/l d' Al_2O_3 . Au delà de cette valeur, on observe une légère diminution du taux de corrosion et ce jusqu'à la valeur de concentration de 20g/l d' Al_2O_3 considérée.

La variation du taux de corrosion des revêtements composites Ni- Al_2O_3 on fonction de l'ajout d' Al_2O_3 peut être expliquée par l'hétérogénéité microstructurale du revêtement engendrant des défauts dans le réseau cristallin d'où la possibilité de présence de sites favorables à l'initiation de la corrosion.

IV.2.3 Substrat en aluminium

IV.2.3.1 Epreuve non revêtue

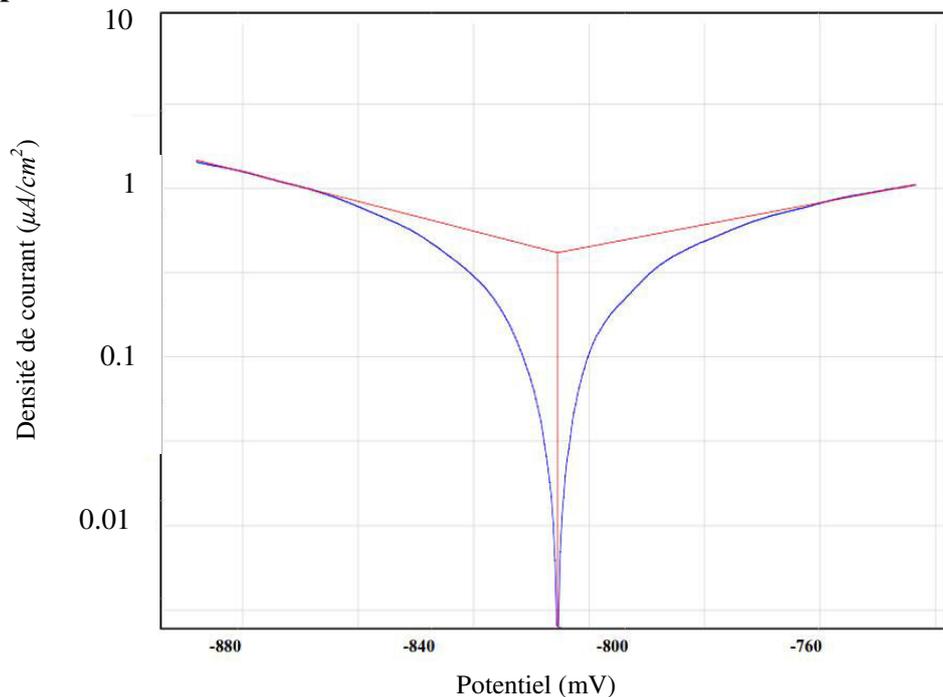


Figure IV.33 Courbe de polarisation obtenue pour un substrat non revêtu.

IV.2.3.2 Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel sulfaté

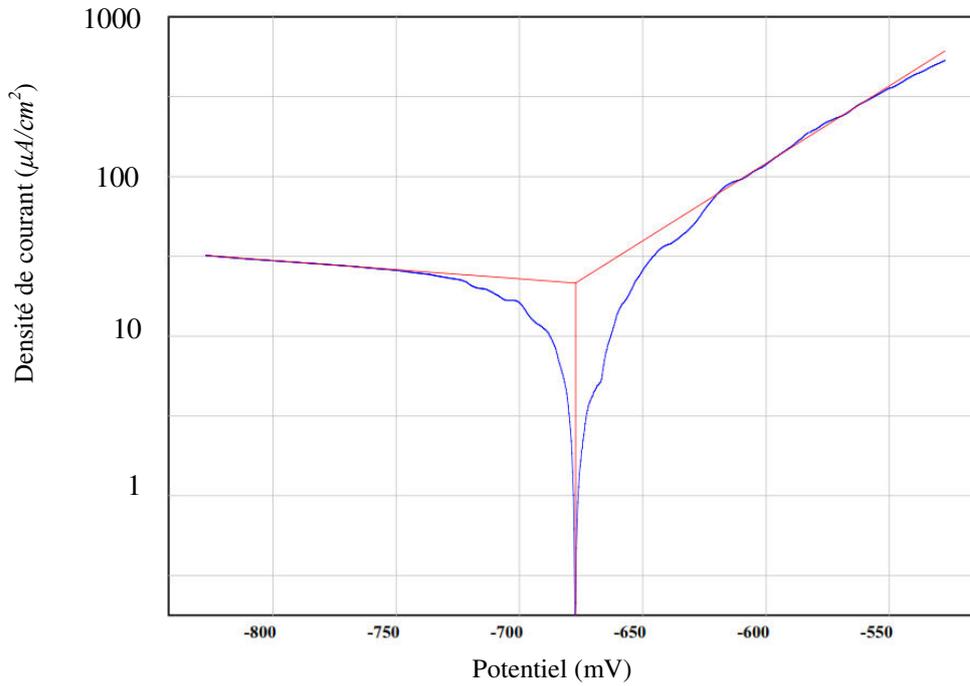
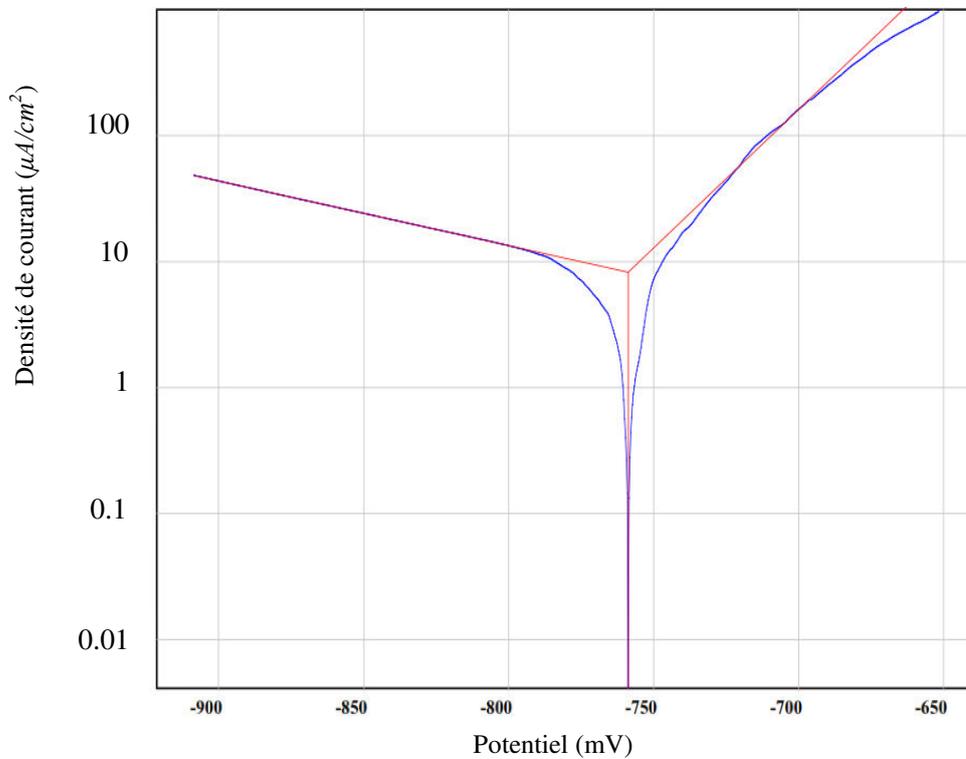
a. En absence d' Al_2O_3 

Figure IV.34 Courbe de polarisation obtenue pour un revêtement de nickel pur.

b. En présence d' Al_2O_3 Figure IV.35 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (5 g/l Al_2O_3).

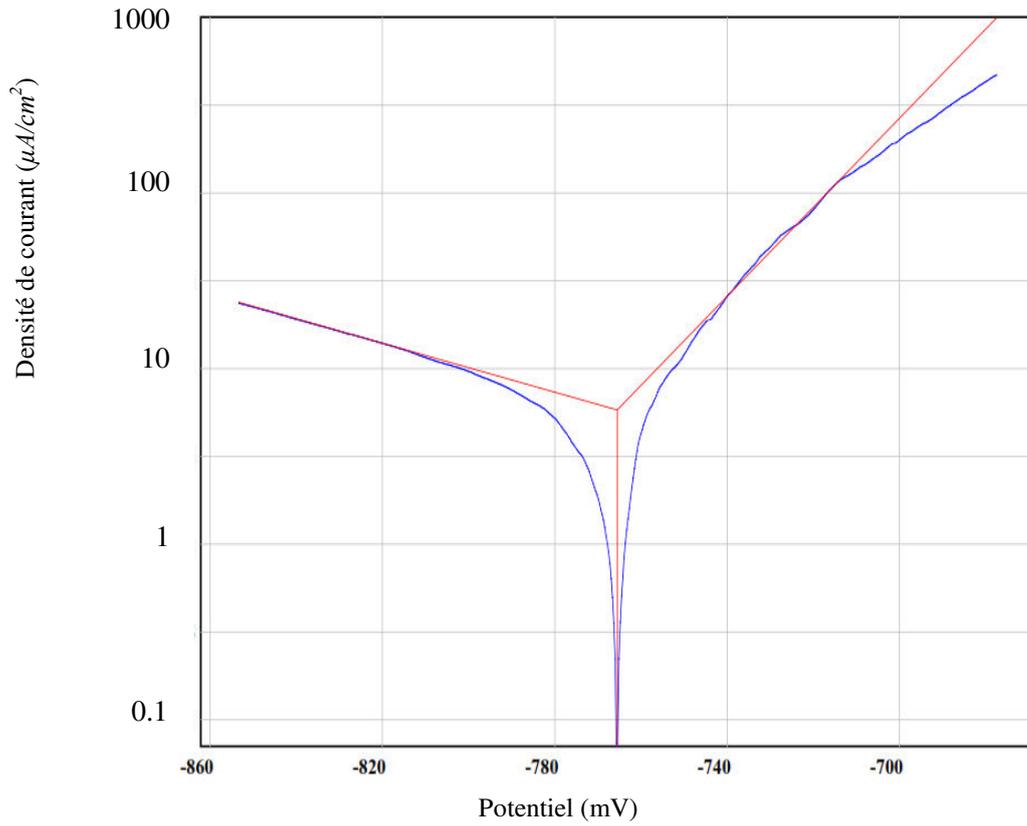


Figure IV.36 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (10 g/l Al_2O_3).

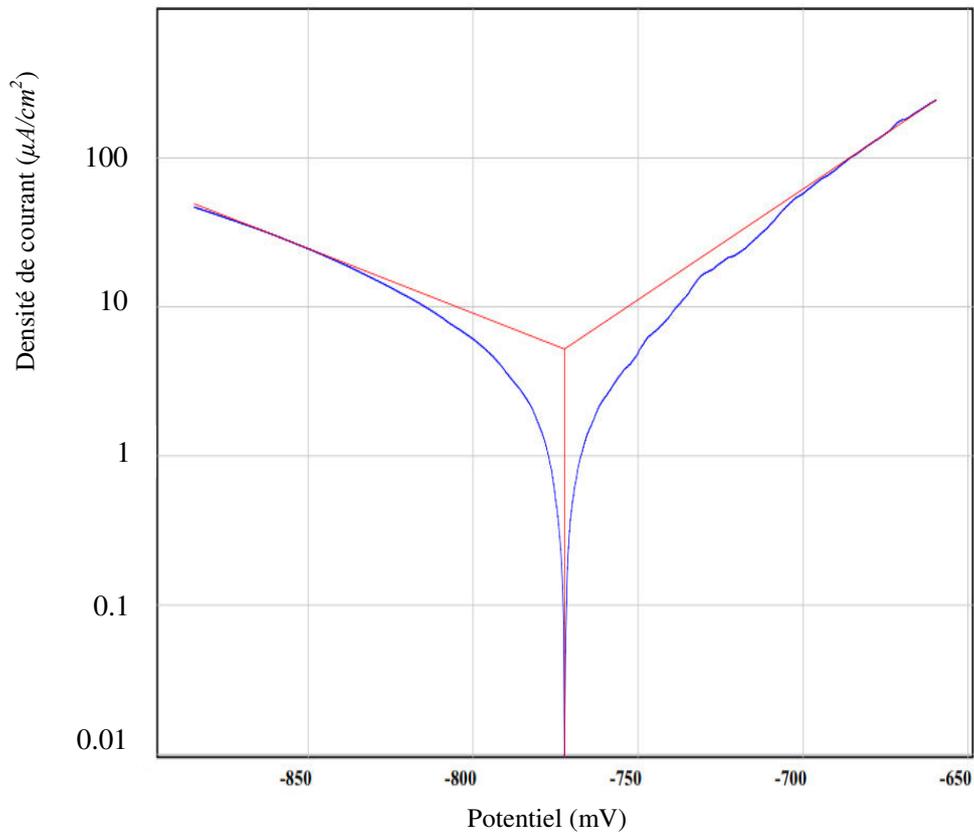


Figure IV.37 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (15 g/l Al_2O_3).

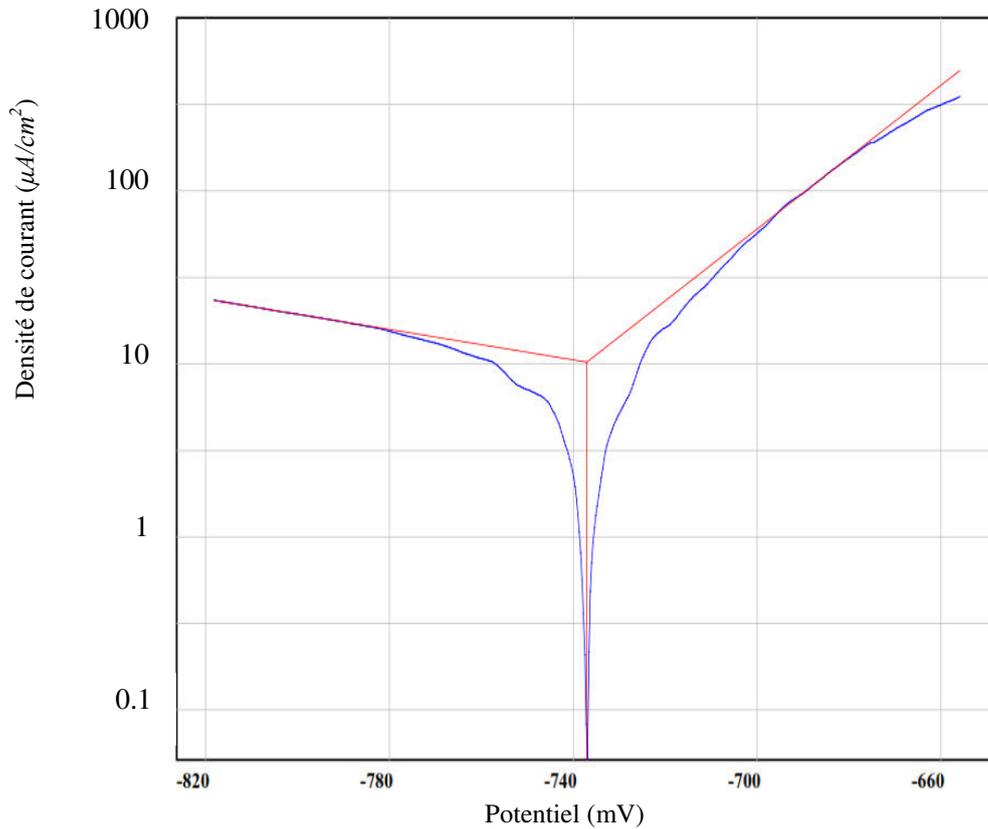


Figure IV.38 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni-Al₂O₃ (20 g/l Al₂O₃).

La figure IV.7 représente l'ensemble des courbes de polarisation des dépôts obtenus dans un bain de nickel sulfaté à différentes concentrations d'Al₂O₃, testés dans un milieu de 3,5 %NaCl.

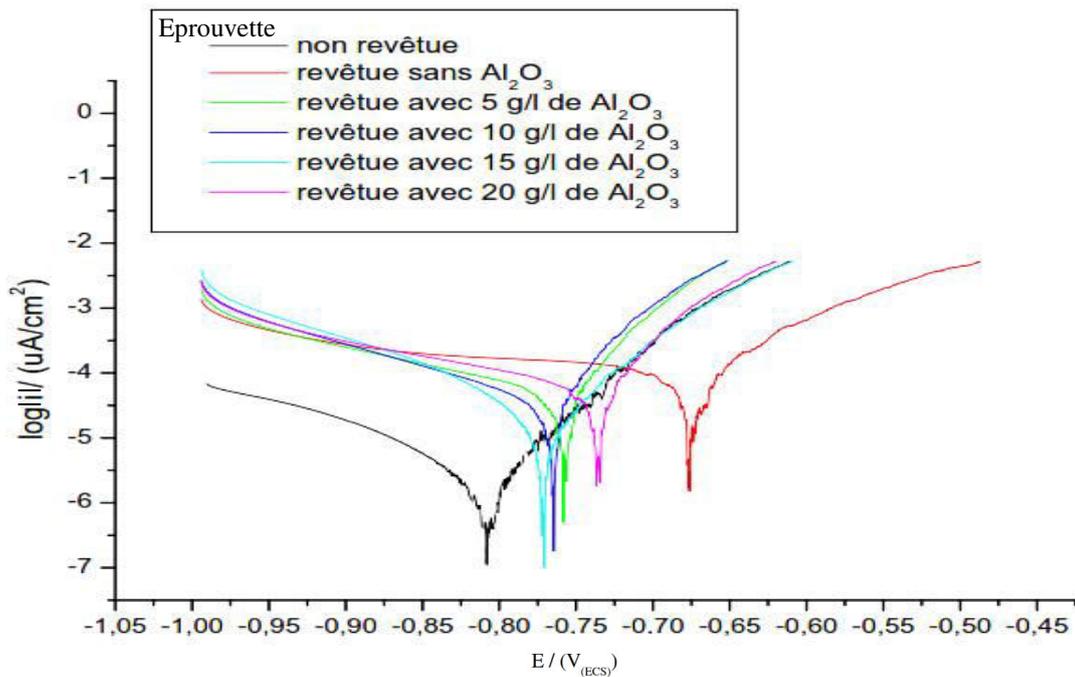


Figure IV.39 Courbes de polarisation obtenues pour Ni pur et pour les revêtements composites Ni-Al₂O₃ dans une solution de 3,5 %NaCl.

Le taux de corrosion, la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation, figures [(IV.33), (IV.34), (IV.35), (IV.36), (IV.37) et (IV.38)], sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.5 Taux de corrosion des éprouvettes en aluminium, revêtues dans un bain de nickel sulfaté.

<i>Concentration Al₂O₃ (g/l)</i>	<i>Taux de corrosion (µm/an)</i>	<i>Densité de courant (µA/cm²)</i>	<i>E_{Corr/ECS} (mV)</i>
Non revêtue	3.654	0.3125	-813.6
0	251.7	21.5220	-677.2
5	96.59	8.2589	-758.8
10	68.03	5.8165	-765.5
15	60.99	5.2151	-772.3
20	119.7	10.2378	-737.1

A partir des valeurs du tableau IV.5, on construit le graphe ci-dessous.

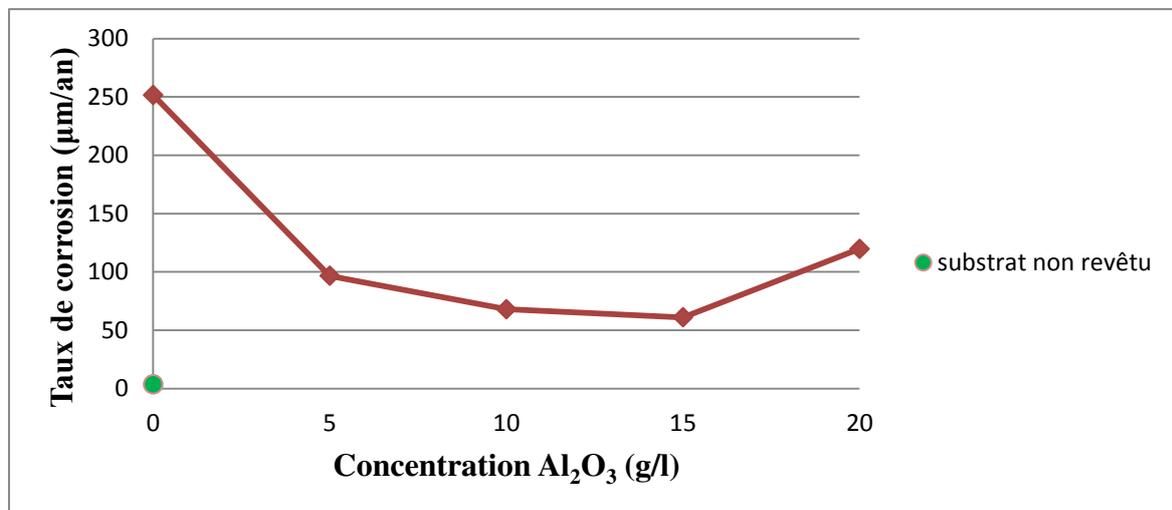


Figure IV.40 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ des substrats, en aluminium, revêtus dans un bain de nickel sulfaté.

D'après la figure (IV.39), on observe un déplacement des courbes de polarisation vers des valeurs plus positives du potentiel de corrosion, et ce par rapport à celle obtenue dans le cas du substrat non revêtu. Dans le domaine des potentiels considérés, les branches anodiques présentent la même allure et ne contiennent pas de palier comme dans le cas des substrats en cuivre (revêtu et non revêtu) et ceux en acier inoxydable 304L (revêtu et non revêtu).

D'après la figure (IV.40), on observe, que le taux de corrosion du revêtement de nickel pur, comparativement à ceux des revêtements composites Ni-Al₂O₃, est assez élevé. Ceci peut s'expliquer par une présence accrue de pores dans la matrice de nickel. On outre, on remarque que l'ajout d'Al₂O₃ conduit à une diminution du taux de corrosion par l'intrusion des particules d'Al₂O₃ dans les pores, mais toujours restant supérieure à celui du substrat nu et ce jusqu'à une concentration de 15g/l d'Al₂O₃. Au-delà de cette concentration, on constate une augmentation accrue du taux de corrosion et ce jusqu'à la valeur de concentration de 20g/l d'Al₂O₃ considérée.

La forte augmentation du taux de corrosion s'explique par une faible adhérence du revêtement sur le substrat, ainsi que la répartition accrue et non-uniforme des nanoparticules d'Al₂O₃ dans le dépôt, qui pourrait conduire à l'apparition des défauts dans le réseau cristallin d'où leur comportement comme des sites de corrosion (corrosion galvanique).

IV.2.1.3 Eprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré

a. En absence d'Al₂O₃

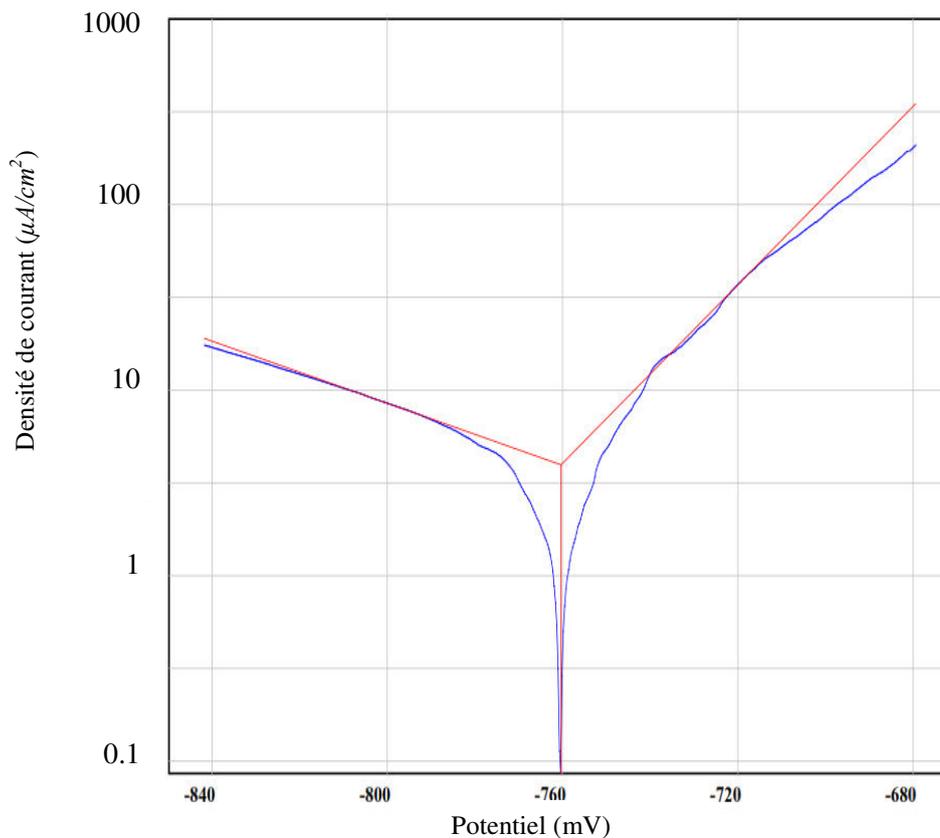


Figure IV.41 Courbe de polarisation obtenue pour un revêtement de nickel pur.

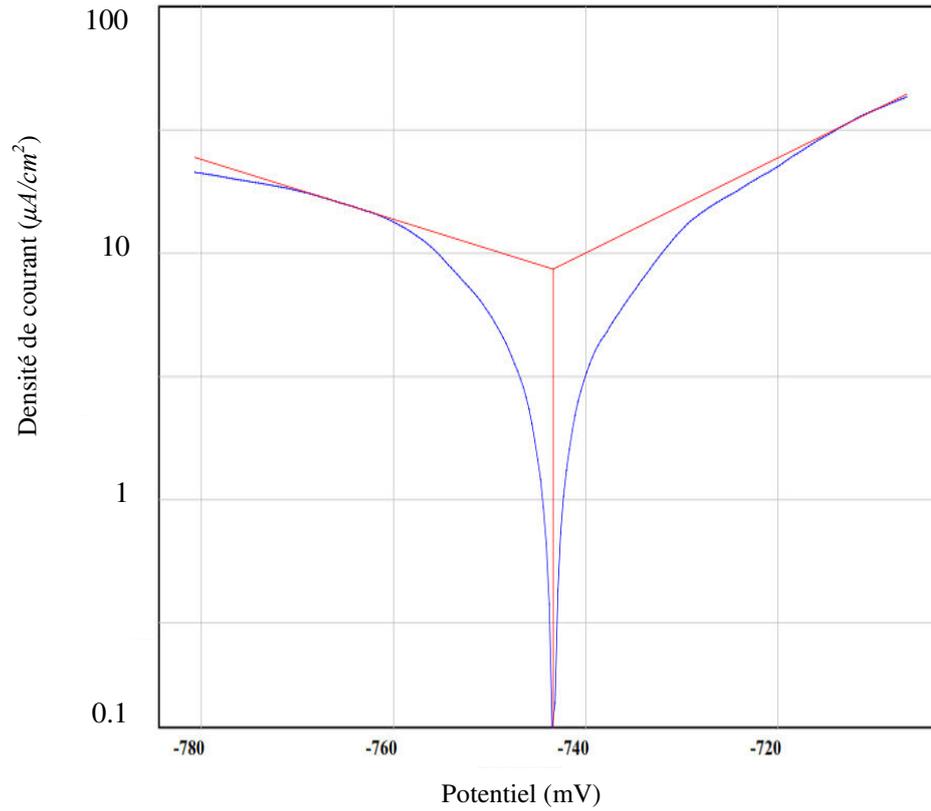
b. En présence d' Al_2O_3 

Figure IV.42 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (5 g/l Al_2O_3).

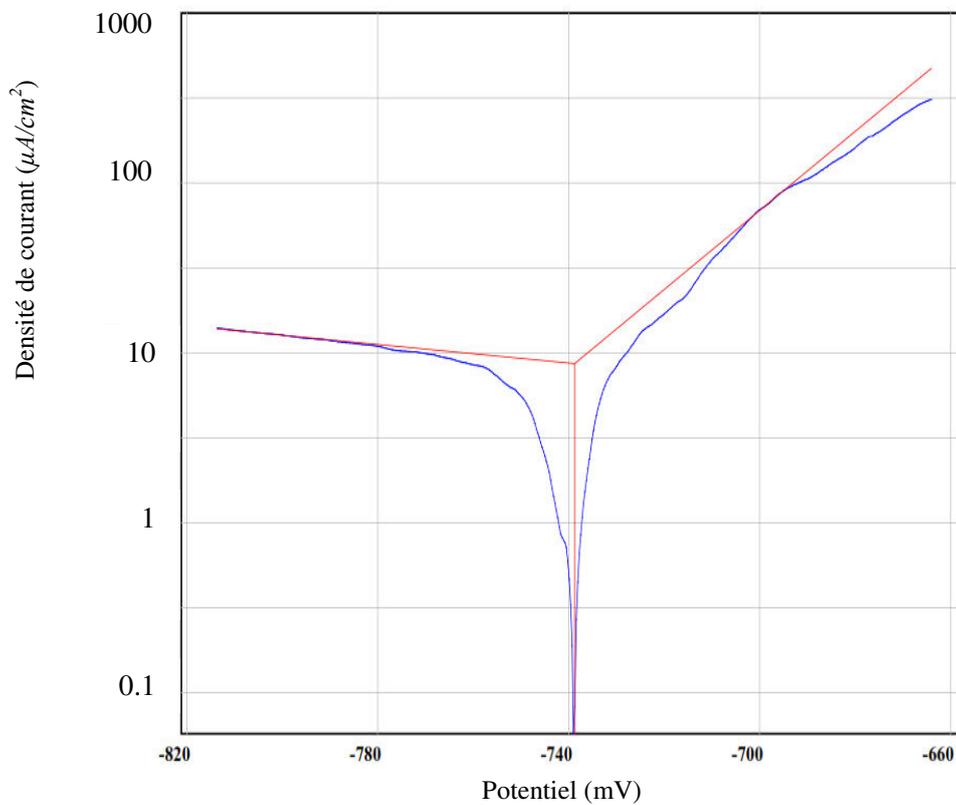


Figure IV.43 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni- Al_2O_3 (10 g/l Al_2O_3).

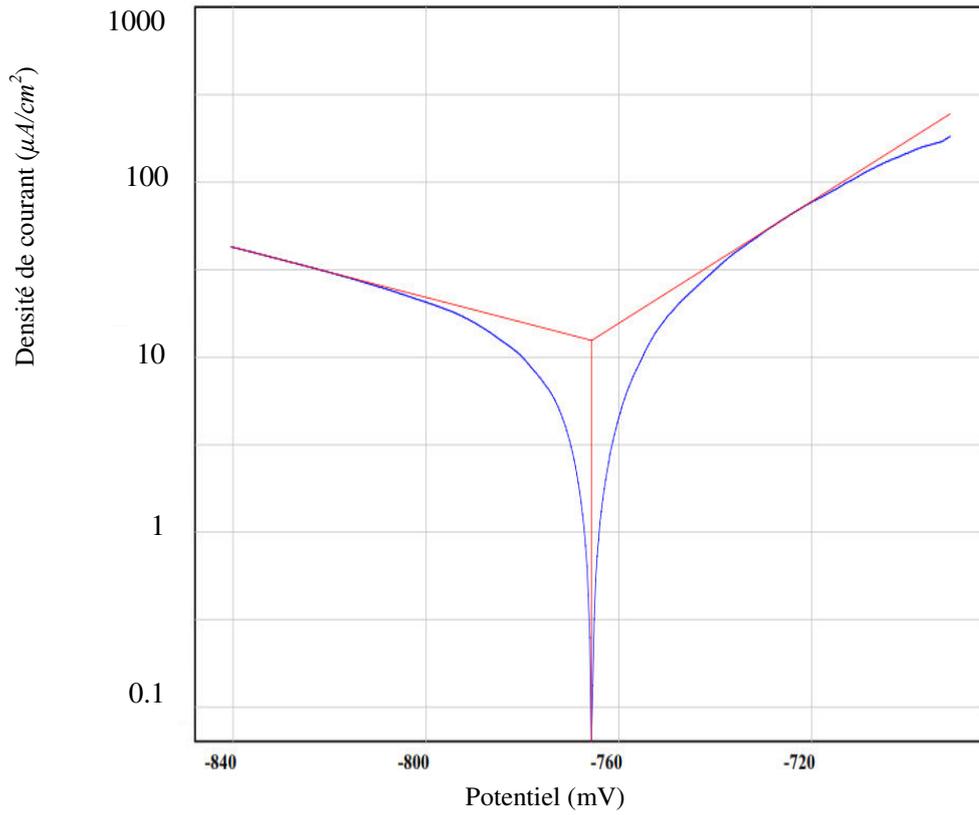


Figure IV.44 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni-Al₂O₃ (15 g/l Al₂O₃).

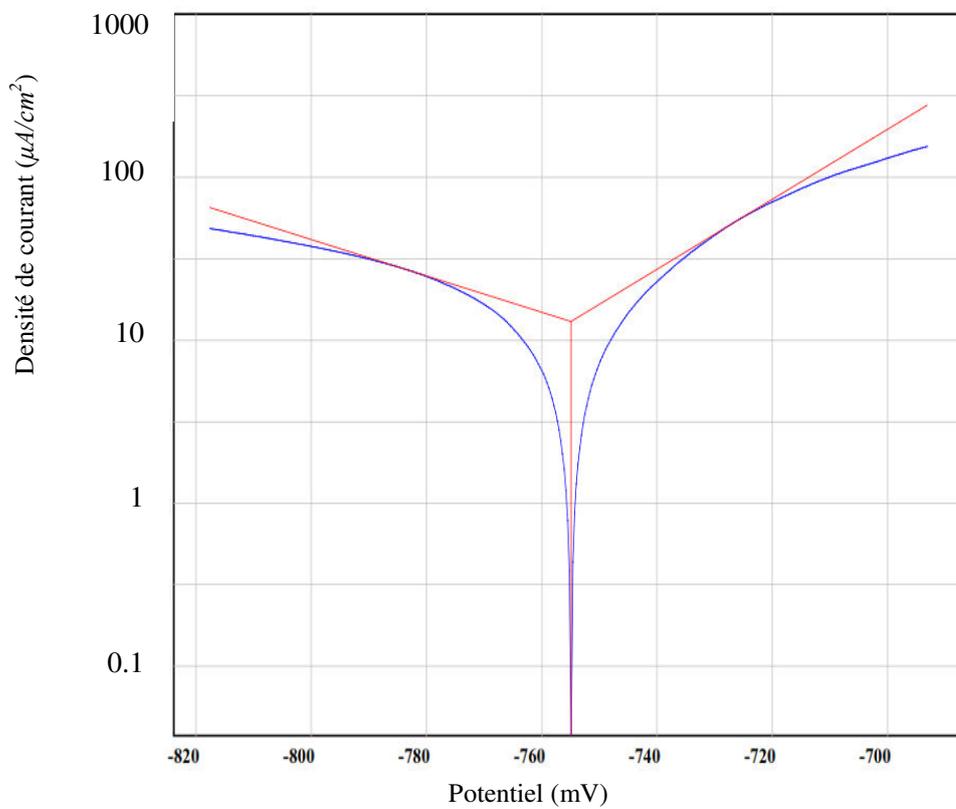


Figure IV.45 Courbe de polarisation obtenue pour le revêtement composite Ni-Al₂O₃ (20 g/l Al₂O₃).

La figure IV.46 représente l'ensemble des courbes de polarisation des dépôts obtenus dans un bain de nickel chloruré à différentes concentrations d' Al_2O_3 , testés dans un milieu de 3,5 %NaCl.

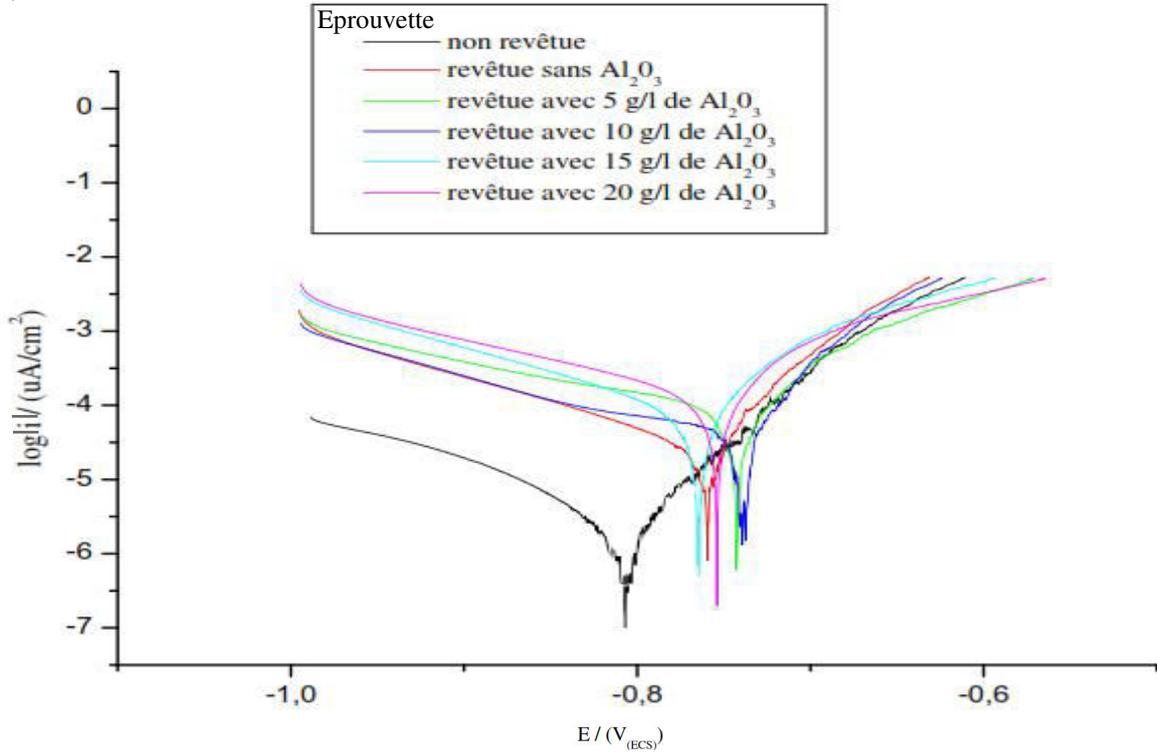


Figure IV.46 Courbes de polarisation obtenues pour Ni pur et pour les revêtements composites Ni- Al_2O_3 dans une solution de 3,5 %NaCl.

Le taux de corrosion, la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation, figures [(IV.33), (IV.41), (IV.42), (IV.43), (IV.44) et (IV.45)], sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.6 Taux de corrosion des éprouvettes en aluminium, revêtues dans un bain de nickel chloruré.

<i>Concentration Al_2O_3 (g/l)</i>	<i>Taux de corrosion ($\mu\text{m/an}$)</i>	<i>Densité de courant ($\mu\text{A/cm}^2$)</i>	<i>$E_{\text{Corr/ECS}}$ (mV)</i>
Non revêtue	3.654	0.3125	-813.6
0	46.38	3.9654	-760.4
5	100.8	8.6234	-743.4
10	101.3	8.6632	-738.8
15	147.8	12.4673	-765.6
20	152.1	13.0125	-754.9

A partir des valeurs du tableau IV.6, on construit le graphe ci-dessous.

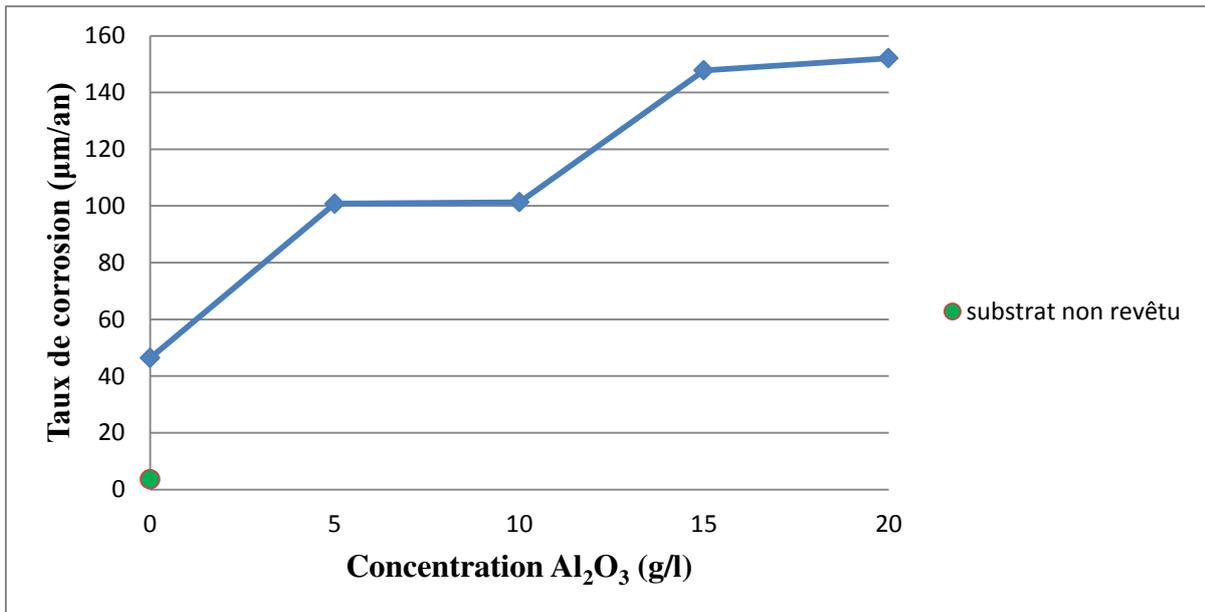


Figure IV.47 Taux de corrosion en fonction de la concentration d' Al_2O_3 des substrats, en aluminium, revêtus dans un bain de nickel chloruré.

IV.2.3.4 Comparaison des taux de corrosion des substrats en aluminium

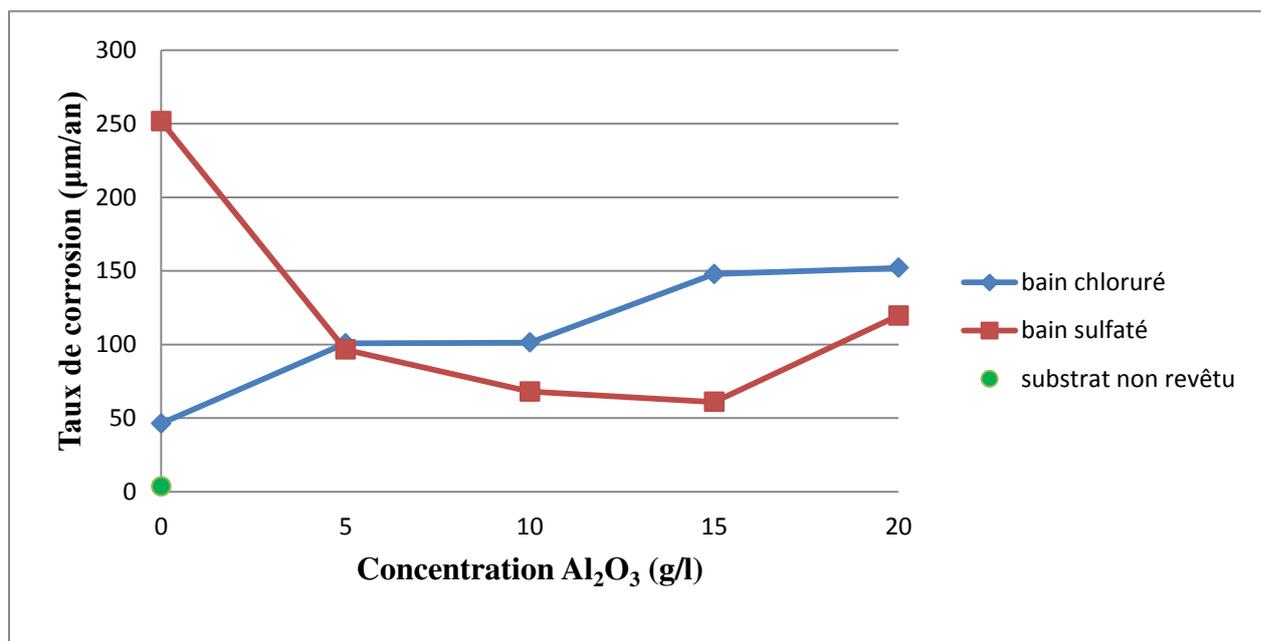


Figure IV.48 Taux de corrosion en fonction de la concentration d' Al_2O_3 des substrats, en aluminium, revêtus dans les bains de nickel sulfaté et de nickel chloruré.

D'après la figure (IV.47) on constate que le taux de corrosion du revêtement de nickel pur est supérieur à celui obtenu pour le substrat en aluminium non revêtu. Contrairement aux résultats obtenus pour les revêtements composites Ni-Al₂O₃ réalisés dans un bain de nickel sulfaté, l'ajout d'Al₂O₃ au revêtement de nickel induit une augmentation du taux de corrosion, et ce, pour toutes les concentrations considérées. Cette augmentation du taux de corrosion est liée en grande partie à la mauvaise qualité du dépôt liée au problème d'adhérence du revêtement sur le substrat.

IV.3 Méthode de la masse perdue

Les taux de corrosion exprimés en (g.cm⁻².an⁻¹) sont donnés dans les tableaux suivants.

IV.3.1 Substrat en cuivre

La surface immergée des éprouvettes en cuivre est $S = 5,93761 \text{ cm}^2$.

Tableau IV.7 Taux de corrosion d'une éprouvette en cuivre non revêtu.

<i>Masse avant test (g)</i>	<i>Masse après test(g)</i>	<i>Différence de mass(g)</i>	<i>Taux de corrosion (g.cm⁻².an⁻¹)</i>
13.9022	13.9002	0.0020	0.0153

IV.3.1.1 Bain de nickel sulfaté

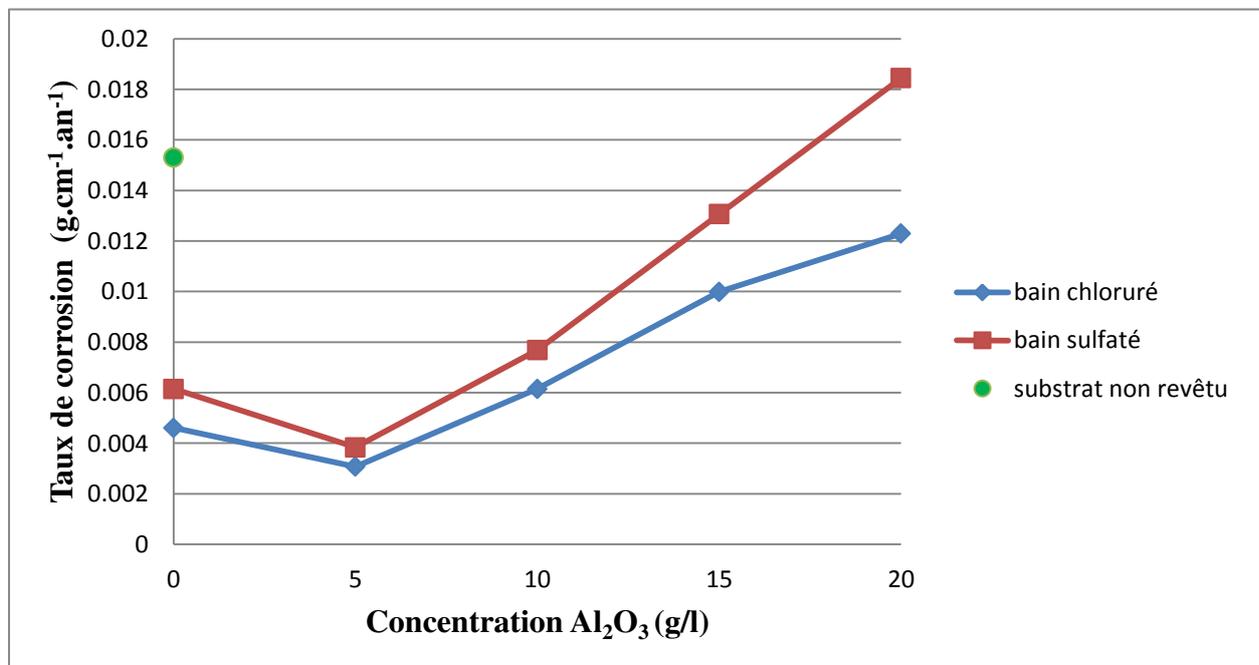
Tableau IV.8 Taux de corrosion des éprouvettes, en cuivre, revêtues dans un bain de nickel sulfaté.

<i>Al₂O₃ (g/l)</i>	<i>Masse avant test (g)</i>	<i>Masse après test(g)</i>	<i>Différence de mass(g)</i>	<i>Taux de corrosion (g.cm⁻².an⁻¹)</i>
0	16.0306	16.0298	0.0008	0.0061
5	13.4027	13.4022	0.0005	0.0038
10	15.3476	15.3466	0.0010	0.0076
15	14.6099	14.6082	0.0017	0.0130
20	14.1779	14.1755	0.0024	0.0184

IV.3.1.2 Bain de nickel chloruré

Tableau IV.9 Taux de corrosion des éprouvettes, en cuivre, revêtues dans un bain de nickel chloruré.

Al_2O_3 (g/l)	Masse avant test (g)	Masse après test(g)	Différence de mass(g)	Taux de corrosion ($g.cm^{-2}.an^{-1}$)
0	13.5179	13.5173	0.0006	0.0046
5	13.3445	13.3441	0.0004	0.0030
10	14.0579	14.0571	0.0008	0.0061
15	13.5872	13.5859	0.0013	0.0099
20	13.8182	13.8166	0.0016	0.0122

**Figure IV.49** Taux de corrosion en fonction de la concentration d' Al_2O_3 des substrats, en cuivre, revêtus dans les bains de nickel sulfaté et de nickel chloruré.

D'après la figure (IV.49), et ce pour les deux bains considérés, on constate que le revêtement du substrat en cuivre par le nickel pur induit une diminution du taux de corrosion. Aussi, on observe que le maximum de protection du revêtement composite est obtenu pour une concentration de 5g/l d' Al_2O_3 . Au-delà de cette valeur, on remarque une augmentation continue du taux de corrosion pour toutes les valeurs des concentrations d' Al_2O_3 considérées.

IV.3.2 Substrat en acier inoxydable 304L

La surface immergée des éprouvettes en acier inoxydable 304L est $S = 4.90873 \text{ cm}^2$.

Tableau IV.10 Taux de corrosion d'une éprouvette en acier inoxydable 304L non revêtue.

<i>Masse avant test (g)</i>	<i>Masse après test(g)</i>	<i>Différence de mass(g)</i>	<i>Taux de corrosion (g.cm⁻².an⁻¹)</i>
8.9918	8.9908	0.0010	0.0092

IV.3.2.1 Bain de nickel sulfaté

Tableau IV.11 Taux de corrosion des éprouvettes, en acier inoxydable 304L, revêtues dans un bain de nickel sulfaté.

<i>Al₂O₃ (g/l)</i>	<i>Masse avant test (g)</i>	<i>Masse après test(g)</i>	<i>Différence de mass(g)</i>	<i>Taux de corrosion (g.cm⁻².an⁻¹)</i>
0	8.6251	8.6243	0.0008	0.0074
5	8.6180	8.6174	0.0006	0.0055
10	8.8841	8.8835	0.0006	0.0055
15	9.3312	9.3305	0.0007	0.0065
20	8.6804	8.6798	0.0007	0.0065

IV.3.2.2 Bain de nickel chloruré

Tableau IV.12 Taux de corrosion des éprouvettes, en acier inoxydable 304L, revêtues dans un bain de nickel chloruré.

<i>Al₂O₃ (g/l)</i>	<i>Masse avant test (g)</i>	<i>Masse après test(g)</i>	<i>Différence de mass(g)</i>	<i>Taux de corrosion (g.cm⁻².an⁻¹)</i>
0	9.4645	9.4641	0.0004	0.0037
5	8.1135	8.1133	0.0002	0.0018
10	9.0091	9.0087	0.0004	0.0037
15	9.3651	9.3641	0.0010	0.0092
20	9.0642	9.0631	0.0011	0.0102

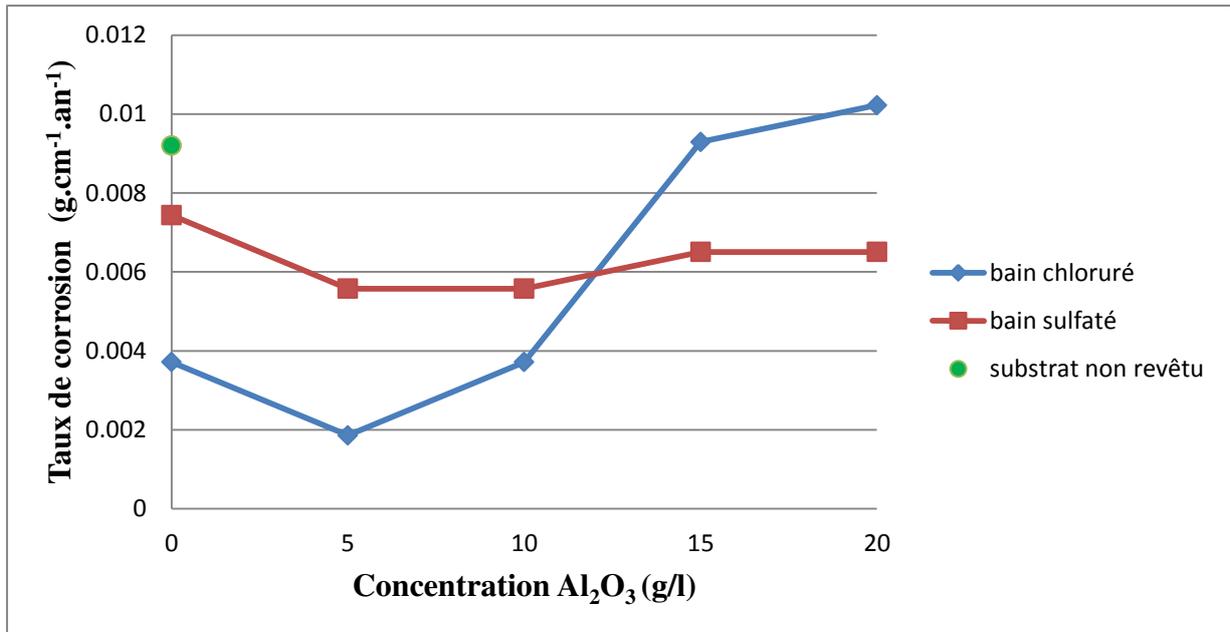


Figure IV.50 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ des substrats, en acier inoxydable 304L, revêtus dans les bains de nickel sulfaté et de nickel chloruré.

D'après la figure (IV.50) on constate que le maximum de protection du revêtement composite est obtenu pour une concentration de 5g/l d'Al₂O₃, et ce, pour les deux bains considérés, Au-delà de cette valeur, on remarque une augmentation croissante du taux de corrosion pour toutes les valeurs des concentrations d'Al₂O₃ considérées.

IV.3.3 Substrat en aluminium

La surface immergée des éprouvettes en cuivre est $S = 5,93761 \text{ cm}^2$.

Tableau IV.13 Taux de corrosion d'une éprouvette en aluminium non revêtu.

<i>Masse avant test (g)</i>	<i>Masse après test(g)</i>	<i>Différence de mass(g)</i>	<i>Taux de corrosion (g.cm⁻².an⁻¹)</i>
6.5473	6.5468	0.0005	0.0038

IV.3.3.1 Bain de nickel sulfaté

Tableau IV.14 Taux de corrosion des éprouvettes, en aluminium, revêtues dans un bain de nickel sulfaté.

Al_2O_3 (g/l)	Masse avant test (g)	Masse après test(g)	Différence de mass(g)	Taux de corrosion ($g.cm^{-2}.an^{-1}$)
0	6.5701	6.5689	0.0012	0.0092
5	6.4598	6.4576	0.0022	0.0169
10	6.3080	6.3058	0.0022	0.0169
15	6.5067	6.5050	0.0017	0.0130
20	6.4441	6.4415	0.0026	0.0199

IV.3.3.2 Bain de nickel chloruré

Tableau IV.15 Taux de corrosion des éprouvettes, en aluminium, revêtues dans un bain de nickel chloruré.

Al_2O_3 (g/l)	Masse avant test (g)	Masse après test(g)	Différence de mass(g)	Taux de corrosion ($g.cm^{-2}.an^{-1}$)
0	6.3787	6.3772	0.0015	0.0115
5	6.4017	6.3996	0.0021	0.0161
10	6.4491	6.4465	0.0026	0.0199
15	6.3747	6.3717	0.0030	0.0230
20	6.5232	6.5132	0.0100	0.0768

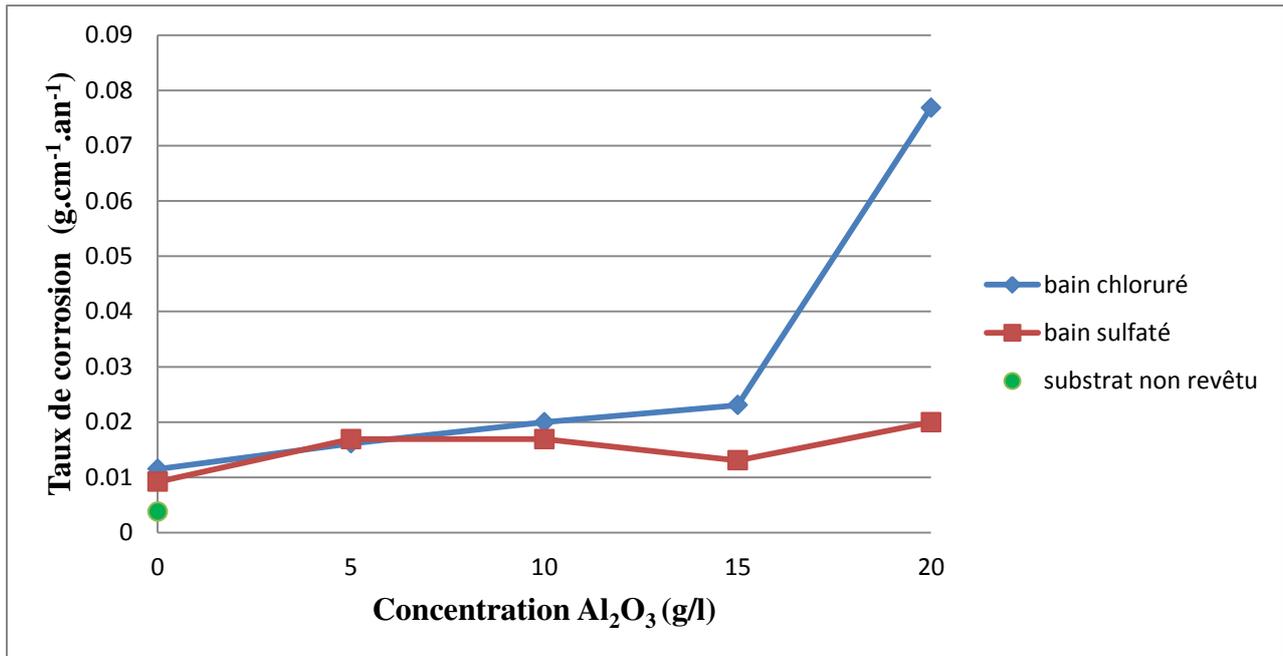


Figure IV.51 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ des substrats, en aluminium, revêtues dans les bains de nickel sulfaté et de nickel chloruré.

D'après la figure (IV.51) on observe que le taux de corrosion le plus faible est obtenu pour le substrat en aluminium non revêtu, ce qui confirme une fois de plus la mauvaise qualité du revêtement de nickel et des revêtements composites respectivement, figures [(IV.52) et (IV.53)].

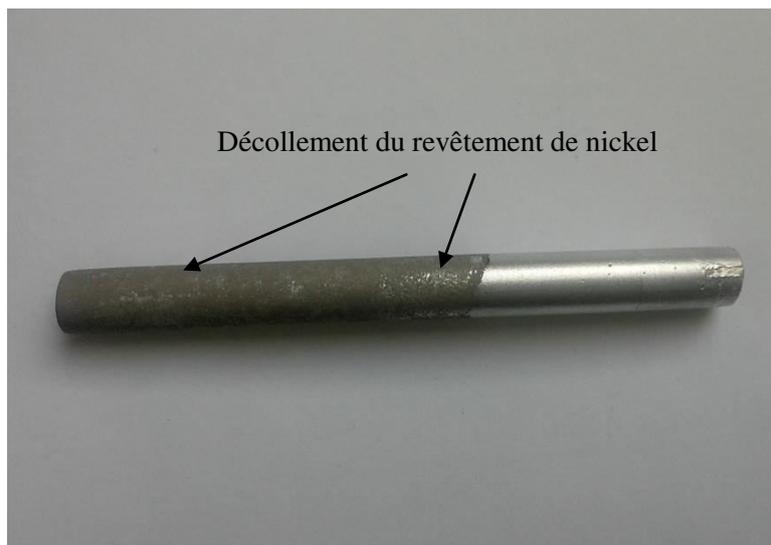


Figure IV.52 Photographie du substrat en aluminium revêtu par le nickel pur après huit jours d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl.

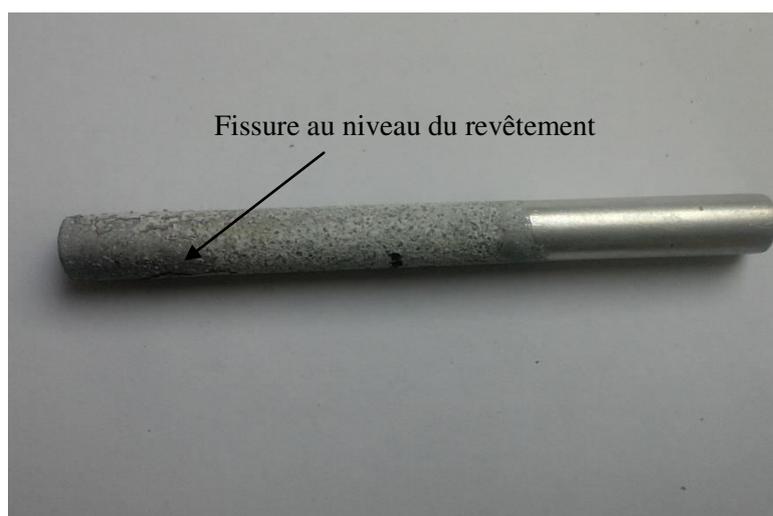


Figure IV.53 Photographie du substrat en aluminium revêtu par le nickel-alumine (20g/l Al_2O_3) après huit jours d'immersion dans une solution de 3.5% NaCl.

Conclusion Générale

L'investigation de ce présent travail concerne l'étude de la qualité d'adhérence du revêtement de nickel sur trois types de substrats métalliques à savoir le cuivre, l'acier inoxydable 304 L et l'aluminium, obtenu par électrodéposition à partir des bains de nickel chloruré et sulfaté. Aussi, la résistance à la corrosion des revêtements composites Ni-Al₂O₃ électrodéposés à été étudiée dans un milieu de 3,5% NaCl, en utilisant les techniques de polarisation et celle de la masse perdue.

Cette étude nous a permis de conclure que :

- 1) Une bonne qualité d'adhérence a été obtenue pour les dépôts de nickel (sulfaté et chloruré) sur les substrats en cuivre et en acier inoxydable 304L.
- 2) Une mauvaise qualité d'adhérence a été obtenue pour le revêtement de nickel pur sur les substrats en aluminium et ce, pour les deux bains de nickel sulfaté et chloruré.
- 3) La concentration de 5 g/l d'Al₂O₃ assure une meilleure protection des revêtements composites réalisés sur les substrats en cuivre et en acier inoxydable 304L.
- 4) Les revêtements composites Ni-Al₂O₃ obtenus à partir d'un bain de nickel chloruré assurent une meilleure protection contre la corrosion que ceux obtenus à partir d'un bain de nickel sulfaté.

Suggestions Pour des Travaux Futurs

Pour les travaux futurs, nous suggérons:

- Refaire les mêmes tests en utilisant la technique de l'impédance et la caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB).
- Refaire la même étude en considérant d'autres conditions opératoires, par exemple d'effectuer un pré-dépôt (cuvrage) dans le cas de l'aluminium.

Références Bibliographiques

- [1] : J.Benard, A.Michel, J.Philibert et J.Talbot, *Métallurgie Générale*, Masson Editeurs, 1969.
- [2]: D. Landolt, *Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*, 1ère Edition, CH-1015 Lausanne 1993.
- [3]: J.M.Dorlot, J.P.Bailon, J.Masounave, *Des Matériaux*, 2ème Edition Revue de l'Ecole Polytechnique de Montreal, 1986.
- [4]: A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris, 1983.
- [5] : L.Antropov, *Electrochimie Théorique*, Edition MIR-MOSCOU, 1979.
- [6] : M.Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Ed. Gauthiers- Villars, Paris 1963.
- [7] : M.Pourbaix, *Corrosion Science*, 14 (1974) 25-82. Pergamon Press.
- [8] : H.Uhlig, *Corrosion et Protection*, Dunod Paris, 1970.
- [9] : H.Uhlig, *Corrosion. Science*, 19 (1979), 777.
- [10] : K.Sieradski, R.C.Newman, *J.Electrochem.Soc.* 1986, 1980.
- [11] : C.Y.Chao, L.F.Lin,D.D.Macdonald *J.Electrochem.Soc.* (128)1981, 1187.
- [12] : N.Sato, M.Cohen, *J.Electrochem.Soc.*111(1964), 512.
- [13] : W.Forker,H.Worch,D.Raner, *Werk. u. Korr.* 32 (1981), 545.
- [14] : G.Okamoto, *Cor. Sci.* 13 (1973), 471.
- [15] : J.M.Defranoux, *Mem. Sci. Rev. Met.* LXVI, 9 (1969), 641.
- [16] : H. Uhlig, *Corrosion et Protection*, DUNOD, Paris (France 1970).
- [17]: J. Catonné, L. Lacourcelle, *les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe - Applications – Choix*, CAST LYON, 1977.
- [18]: A.Campa, *Protection des Surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les Mécaniciens, Tome 2*, Paris, les Editions Foucher, 1971.
- [19] : C. Fiaud, *Inhibiteurs de Corrosion*, M160, *Technique de l'Ingénieur*, 2000.
- [20] : Nace Glossary of Corrosion Terms, *Mat.Prot*, 4,(1965), 79 .
- [21] : C.Fiaud, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques*, M160, 1990.
- [22] : P.Lorbeer,W.J.Lorenz, *Electrochim. Acta*, 25 (1980), 375.
- [23] : G.H.Nancollas, *Corrosion*, 39, 3, (1983), 77.
- [24] : A.M.Schwartz, L.H.Perry, *Chimie et Technologie des Agents Tensio- Actifs*, Rober E. Krieger Publishing Co, INC USA (1977), 6-22.
- [25] : F.H.Karman, E.Kalman, I.Cserny, L.Kover, *Electrochim.Acta*, 43 (1998), 69.

[26] :W. Safranek, The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys, Elsevier,1974.

[27] :Y.Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique «Nickelage », M 1610, Technique de l'Ingénieur,1989.

ملخص

في عملنا هذا قمنا بإجراء دراسة تجريبية خاصة بالتغليفات المعدنية المركبة نيكل-اوكسيد الألمنيوم. هذه التغليفات تم الحصول عليها باستعمال طريقة كهرو كيميائية في نوعين من الحمام (كلورات النيكل وسولفات النيكل)، و هذا بوجود أو غياب اوكسيد الألمنيوم، على قطع اسطوانية من الفولاذ، النحاس و الألمنيوم. بعد ذلك قمنا بوضع هذه القطع تحت محلول شديد الملوحة و ذلك بهدف معرفة مقاومة هذه التغليفات للتآكل ومدى التصاقها بالقطع المعدنية باستعمال تقنية الاستقطاب عند جهد كهرو ديناميكي وتقنية الكتلة الضائعة. بينت الاختبارات أن نوعية التصاق التغليفات بقطع الألمنيوم سيئة كما أن إضافة تركيز كتلي بمقدار خمسة غرامات في اللتر لاوكسيد الألمنيوم إلى الحمام يؤدي الى تحسين نوعية الغلاف في حد ذاته و ذلك على كل من القطع المعدنية للنحاس و الفولاذ.

Abstract

In the present work, adherence and corrosion resistance of composite nickel electrodeposits with Al_2O_3 embedded in the nickel matrix prepared in sulfate and chloride bath, on different substrate types, have been studied. As corrosion environment 3.5% NaCl solution has been tested.

The characterization has been carried out using two techniques, polarization and weight loss. Coating adherence of aluminum substrate was too bad. The addition of 5g/l of Al_2O_3 concentration to nickel matrix could provide adequate corrosion protection to composites coatings of copper and 304L stainless steel substrates.

The chloride type of deposits was more resistant in the corrosive environments studied than the sulfate ones.

Résumé

Dans ce présent travail, l'adhérence et la résistance à la corrosion des revêtements composites Ni- Al_2O_3 électrodéposés à partir d'un bain de nickel sulfaté et d'un bain de nickel chloruré, sur différents substrats, ont été étudiées. Le milieu agressif choisi est une solution de 3.5% NaCl.

Deux techniques de caractérisation de la résistance à la corrosion ont été utilisées à savoir la technique de polarisation et celle de la masse perdue. L'adhérence du revêtement de nickel sur les substrats en aluminium est de très mauvaise qualité. L'ajout de 5g/l d' Al_2O_3 à la matrice de nickel pourrait assurer une protection adéquate contre la corrosion des revêtements composites des substrats en cuivre et en acier inoxydable.