

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ HADJ LAKHDAR DE BATNA

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE MECANIQUE

MEMOIRE DE MAGISTER

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME

DE MAGISTER

Spécialité : Mécanique

Option : Science et Engineering de la Corrosion

PAR

M^{me} REZGUI Imane

***Résistance à la Corrosion des Dépôts Composites nickel-alumine
en Présence d'Additifs.***

Soutenu le 08 Décembre 2010

Devant le jury :

<i>Dr. A. ABBASSI</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Batna</i>	<i>Président</i>
<i>Dr. A. MIHI</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Batna</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Dr. R. BENBOUTA</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Batna</i>	<i>Examineur</i>
<i>Dr. H. DJEBAILI</i>	<i>MCA</i>	<i>Centre Universitaire Khenchela</i>	<i>Examineur</i>

ANNEE UNIVERSITAIRE 2009 / 2010

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon encadreur Dr. A.MIHI d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier Dr. A. ABBASSI 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.

Mes remerciements vont également aux Drs. H. DJEBAILI, et R. BENBOUTA pour s'être intéressé à ce travail et d'avoir bien voulu m'honorer de leur présence dans ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à tous ce qui m'ont aidé et m'ont permis de faire aboutir ce travail, en particulier: Mme BOUZEGHAYA NORA pour sa contribution et son soutien durant la réalisation des dépôts, des essais, et de la préparation du manuscrit, sans oublier le concours de Mr M. BENAOUF, des techniciens du hall de technologie et du technicien chargé du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra.

Enfin, mes remerciements vont tout particulièrement à mon époux BELLOUFI Abderrahim pour son apport inconditionnel et sans lequel ce mémoire n'aurait jamais pu être mené à bien.

Table des Matières

Introduction générale 1

Chapitre I

Corrosion et Moyens de Protection.

I.1	Introduction	3
I.2	Définition.....	3
I.3	Origine et types de corrosion.....	4
I.3.1	Corrosion électrochimique.....	4
I.3.1.1	Bases électrochimiques de la corrosion des métaux	5
I.3.1.2	Mécanisme de la corrosion électrochimique.....	6
I.3.1.3	Double couche	7
I.3.2	Types de corrosion électrochimique	8
I.3.2.1	La corrosion uniforme.....	8
I.3.2.2	La corrosion galvanique.....	9
I.3.2.3	La corrosion par piqûre	9
I.3.2.4	La corrosion caverneuse	10
I.3.2.5	La corrosion sélective	10
I.3.2.6	Corrosion sous contrainte	11
I.4	Potentiel de corrosion	12
I.5	Vitesse de corrosion	12
I.6	Essais de corrosion	12
I.6.1	Méthode potentiodynamique	13
I.6.2	Méthode de la masse perdue.....	14
I.7	Protection contre la corrosion.....	14
I.7.1	Mesures préventives	14
I.7.1.1	Choix des matériaux	14

I.7.1.2	Amélioration de la conception	15
I.8	Moyens de protection	16
I.8.1	Modification du milieu	16
I.8.1.1	Inhibiteurs de corrosion	16
I.8.2	Traitement de surface.....	17
I.8.2.1	Protection électrochimique (active)	17
I.8.2.2	Protection passive	21

Chapitre II

Dépôts Electrolytiques

II.1	Introduction	30
II.2	Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques.....	30
II.2.1	Transport de Masse	31
II.2.1.1	Migration	31
II.2.1.2	Convection.....	32
II.2.1.3	Diffusion.....	32
II.2.2	Transfert de charge et intégration au réseau cristallin.....	32
II.2.2.1	Anciennes théories.....	32
II.2.2.2	Théories actuelles	33
II.3	Facteurs d'un dépôt électrolytique.....	33
II.3.1	Nature de l'électrolyte	33
II.3.2	Agitation de l'électrolyte	34
II.3.3	Conductibilité de l'électrolyte	34
II.3.4	Le pH du bain.....	34
II.3.5	Température	34
II.3.6	Densité de courant.....	34
II.3.7	Concentration	35
II.3.8	Métal de base.....	35

II.4	Nickelage électrolytique	35
II.4.1	Caractéristiques physico - chimiques du nickel	36
II.4.1.1	Propriétés physiques	36
II.4.1.2	Propriétés électrochimiques.....	36
II.4.2	Electrolytes de nickelage.....	37
II.4.2.1	Réactions aux électrodes lors du nickelage	37
II.4.2.2	Types d'électrolytes	37
II.5	Propriétés et structure des dépôts	42
II.6	Caracteristiques du métal déposé électriquement.....	42
II.7	Méthode coulométrique (dissolution anodique).....	43
II.7.1	Loi de Faraday.....	43
II.8	Théories de codéposition.....	43
II.9	Dépôts composites métal –particules	45
II.10	Dépôt composites en présence d'additifs	45
II.11	Conclusion.....	45

Chapitre III

Procédure Expérimentale

III.1	Introduction	46
III.2	Substrat utilisé	46
III.3	Composition chimique.....	46
III.4	Réalisation des éprouvettes	46
III.5	Préparation de l'état de surface de l'éprouvette	47
III.5.1	Polissage.....	47
III.5.2	Mesure des dimensions des pièces	47
III.5.3	Dégraissage	47
III.6	Electrodéposition.....	47
III.6.1	Composition des bains d'électrodéposition	48

III.6.2	Incorporation de l'alumine	48
III.6.2.1	Préparation des bains.....	49
III.6.3	Dispositif expérimental	49
III.6.4	Réalisation des dépôts	50
III.6.4.1	Conditions opératoires.....	50
III.7	Techniques de caractérisation des dépôts.....	53
III.7.1	Tests de corrosion.....	53
III.7.1.1	Méthode de la masse perdue	53
III.7.2	Tests de polarisation.....	54
III.7.3	Examens par rayons X.....	55
<i>Chapitre IV</i>		
<i>Résultats et Interprétation</i>		
IV.1	Introduction	57
IV.2	Calcul de l'épaisseur des dépôts	57
IV.3	Tests de corrosion.....	59
IV.3.1	Tests de masse perdue	59
IV.3.1.1	Calcul du taux de corrosion	59
IV.3.1.2	Calcul de la densité du courant de corrosion	60
IV.3.1.3	Résultats et interprétation.....	63
IV.3.2	Tests potentiostatiques	64
IV.3.2.1	Résultats et interprétation.....	76
IV.3.3	Analyse par rayons X	77
<i>Conclusion générale</i>		82
<i>Références bibliographiques</i>		83

Introduction Générale

Introduction générale

Les revêtements composites électrodéposés connaissent un développement industriel croissant grâce aux propriétés particulières qui leur sont conférées par l'incorporation de particules solides.

Les dépôts nickel / particules solides sont utilisés par différents constructeurs comme revêtements anti-usure ou comme dépôt résistant à l'oxydation à hautes températures. Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique. Un certain nombre de paramètres sont toutefois imposé au choix de ces particules.

Ces restrictions sont entre autres leur réactivité chimique au pH du bain qui doit être de sorte à prévenir toute dissolution excessive des particules, la granulométrie de ces dernières doit être sélectionnée en fonction de leur densité afin d'en permettre une mise en suspension aisée, leur pureté doit permettre de limiter tout apport externe de contaminant dans le bain d'électrolyse.

A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine et la silice, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium, et aussi des polymères. L'évolution du degré de codéposition de particules solides sur une électrode dépend des principaux paramètres d'électrolyse tels que l'hydrodynamique le long de l'électrode, la densité de courant et la concentration en particules dans le bain.

Au niveau de la tenue des particules en suspension, une agitation du bain est nécessaire dès que les particules ont tendance à sédimenter.

Ces techniques de codéposition sont développées pour un grand nombre de matériaux comprenant, l'alliage, le semi-conducteur, les oxydes supraconducteurs et les polymères conducteurs.

Le présent travail consiste à élaborer des dépôts électrolytiques de nickel et des dépôts composites nickel-alumine en présence d'additifs organiques sur des substrats en acier préalablement traité.

Des tests de tenue à la corrosion dans une solution de 3,5 % NaCl ont été réalisés pour caractériser les dépôts de nickel et les couches composites nickel alumine en présence

d'additifs organiques, en utilisant les techniques de la masse perdue et de polarisation potentiostatique , ainsi que l'analyse par RX.

Ce manuscrit se subdivise en quatre chapitres. Le premier chapitre discute les notions de base de la corrosion et les moyens de protection. Les dépôts électrolytiques sont abordés dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente les différentes méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Les résultats obtenus ainsi que leur interprétation sont exposés au quatrième chapitre. Enfin une conclusion générale parachève cette étude.

Chapitre I

Corrosion et Moyens de Protection

I.1 Introduction

Corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Observé depuis toujours, ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830. Les progrès de la technique, qui ont amené l'utilisation sans cesse croissante des matériaux, ont entraîné aussi une augmentation grandissante des pertes par corrosion et ont conduit à en chercher les causes et à en trouver les solutions.

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

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

La corrosion ne s'étudie pas isolément, car elle fait intervenir plusieurs principes rattachés à la chimie, à l'électrochimie, à la métallurgie, à la physique et à la thermodynamique.

Chacune de ces sciences apporte une définition à un aspect de la corrosion, une explication à ce phénomène, mais aucune ne circonscrit entièrement la corrosion. En effet, ces disciplines ne décrivent qu'une facette de ce phénomène. Elles sont donc toutes nécessaires pour comprendre totalement celui-ci. Ainsi la corrosion est l'affaire de chacune, quelle que soit sa formation [1].

I.2 Définition

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

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

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

La réaction qui se produit est de la forme :



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

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

- les protons solvatés,
- l'oxygène dissous.

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

I.3 Origine et types de corrosion

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

Il faut souligner que la tendance à la corrosion n'est pas une mesure de la vitesse de réaction. Un grand ΔG° négatif peut être ou non accompagné d'une grande vitesse de corrosion.

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

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

I.3.1 Corrosion électrochimique

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

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

I.3.1.1 Bases électrochimiques de la corrosion des métaux

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

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

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

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

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

- l'atome du métal s'oxyde sous forme d'ions M^{n+} libérés dans la phase aqueuse, créant ainsi à l'interface du métal un flux d'électrons dans le sens solution \longrightarrow métal. Le courant d'oxydation anodique qui en résulte, i_a , est orienté dans le sens :
métal \longrightarrow solution.
- l'ion ou la molécule de la phase aqueuse vient d'être réduit, c'est-à-dire capter des électrons du métal pour se transformer en une autre espèce chimique, crée ainsi un flux d'électrons à l'intérieur du métal dans le sens : métal \longrightarrow solution et donc un courant cathodique i_k dans le sens : solution \longrightarrow métal.

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

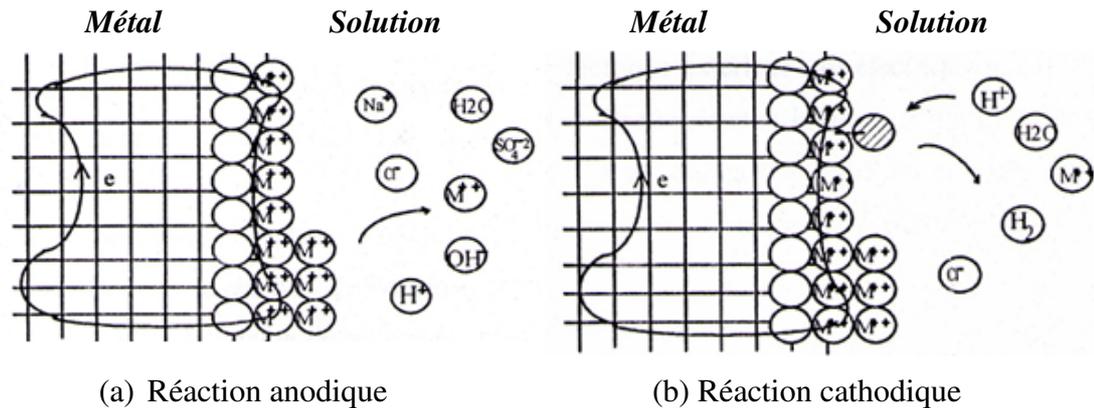
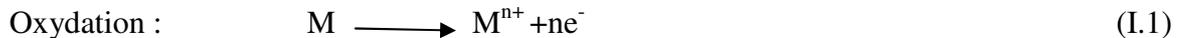


Figure I.1 Réactions électrochimiques à l'interface métal – solution [6].

I.3.1.2 Mécanisme de la corrosion électrochimique

Une réaction d'électrochimique est une réaction mettant en jeu un transfert d'électrons entre deux processus appelés oxydation et réduction.

- L'oxydation correspond à une libération, perte d'électrons par une entité chimique (ion, atome ou molécule), elle a lieu sur un site anodique dit anode.
- La réduction est un gain d'électrons qui a lieu sur un site cathodique ou cathode.



M^{n+} : forme oxydée

M : forme réduite du métal

L'ensemble (M/ M^{n+}) est dit couple oxydo-réducteur ou système rédox .

La réaction de corrosion électrochimique combine simultanément une ou des réactions d'oxydation et une ou des réactions de réduction, c'est réaction de pile.

Toute pile comporte :

- Un électrolyte : milieu aqueux conducteur ionique.
- Une anode : métal siège de la réaction d'oxydation (perte d'électrons).
- Une cathode : siège d'une réaction de réduction (gain d'électrons) d'une espèce présente dans l'électrolyte.
- Un circuit électrique extérieur : fil électrique reliant anode et cathode. Il y a une double conduction : électronique et ionique , il y a transfert d'électrons de l'anode à la cathode à l'origine d'un courant électrique qui, par définition , circule en sens inverse,

et il y a absence d'accumulation de charges grâce à la simulation des semi-réactions [5].

I.3.1.3 Double couche

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

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

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

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

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

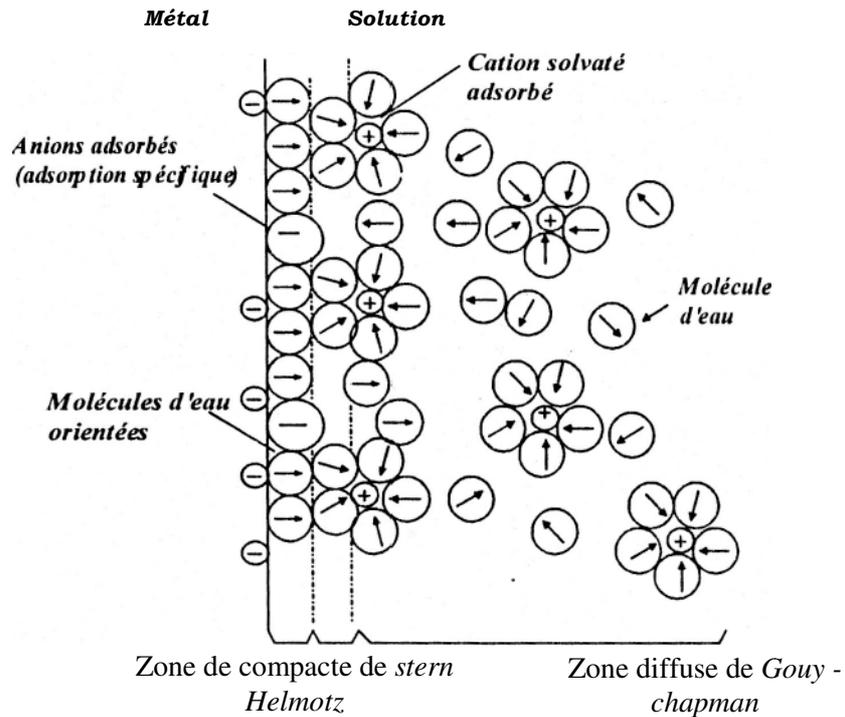


Figure I.2 La double couche. Interface métal-solution [7].

I.3.2 Types de corrosion électrochimique

I.3.2.1 La corrosion uniforme

C'est une forme de corrosion dans laquelle la perte de métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu. Elle peut se produire sur une surface nue et l'on parle alors de surface active ou de métal actif, la dégradation peut alors être rapide.

Elle se produit souvent sur une surface protégée par une couche superficielle d'oxydes (film passif). La vitesse de dégradation du matériau est alors faible voire négligeable mais non nulle [8].

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

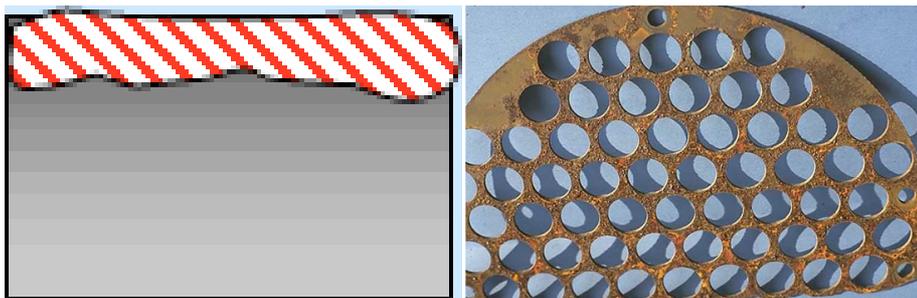


Figure I.3 Corrosion uniforme.

I.3.2.2 La corrosion galvanique

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

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

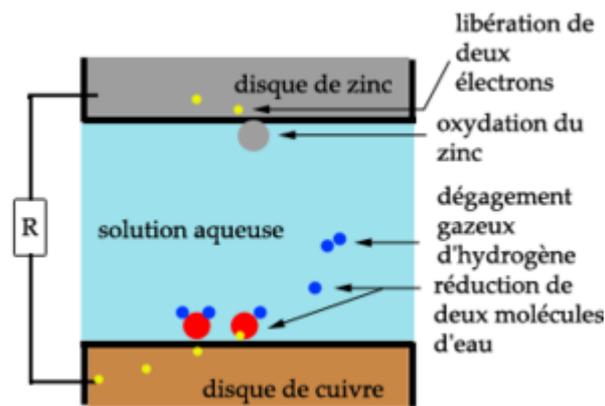


Figure I.4 Exemple de Corrosion galvanique.

Cas d'une pile constituée du couple zinc-cuivre [8].

I.3.2.3 La corrosion par piqûre

La piqûration est une autre forme de corrosion très localisée, qui se manifeste par de petites piqures ou de petites cavités sur le métal. Elle s'amorce habituellement sur la partie supérieure d'une surface horizontale et se propage presque verticalement vers le bas. Cette forme de corrosion est extrêmement insidieuse puisque elle peut passer inaperçue et ne causer qu'une très faible perte de matériaux avant que ne survienne la défaillance. La figure I.5 donne un exemple de piqûration.

Le mécanisme de la piqûration est probablement le même que celui de la corrosion cavernueuse, car l'oxydation se produit dans la cavité elle-même et est assortie d'une réduction complémentaire à la surface. On suppose que la cavité favorisant la croissance de piqûre devient de plus en plus concentrée et dense à mesure que la piqûre s'étend. Celle-ci s'amorce souvent sur un défaut de surface localisé tel qu'une rayure ou suite à une légère variation de composition. De ce fait, on a constaté que les échantillons à surface polie résistaient mieux à la piqûration. Les aciers inoxydables sont quelque peu sujets à cette forme de corrosion, mais l'ajout d'environ 2% de molybdène en accroît beaucoup la résistance [8].

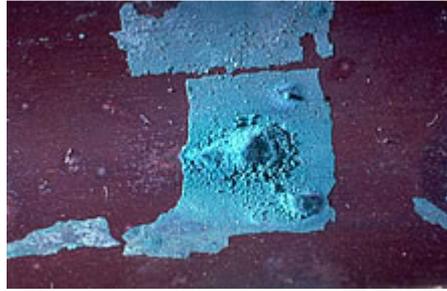


Figure I.5 Corrosion par piqûre.

I.3.2.4 La corrosion caverneuse

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

Le processus de développement de la corrosion caverneuse n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûre, cependant la cinétique et la morphologie de l'attaque s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt et non pas en profondeur comme corrosion pour les piqûres [8].

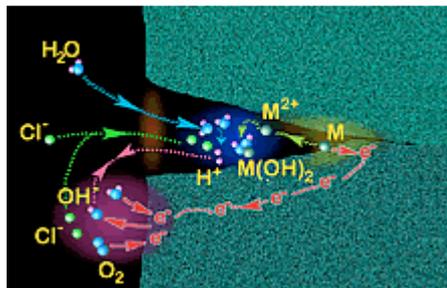


Figure I.6 Corrosion caverneuse.

I.3.2.5 La corrosion sélective

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

Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés : dézincification des laitons, corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre). Le laiton prend la teinte rouge du cuivre.

Graphitisation des fontes : corrosion du fer, le graphite n'étant pas attaqué.

Avec les fontes à graphite lamellaire, l'attaque progresse en profondeur sans dégradation visible à l'œil nu [8].



Figure I.7 Corrosion sélective.

I.3.2.6 Corrosion sous contrainte

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

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

Les fissures sont initiées par des défauts de surface, elles peuvent être intergranulaires ou transgranulaires, simples ou branchées suivant l'environnement et la structure du métal. Leur propagation est perpendiculaire à la direction de la contrainte. La corrosion sous contrainte est influencée par certains facteurs métallurgiques [2]

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

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

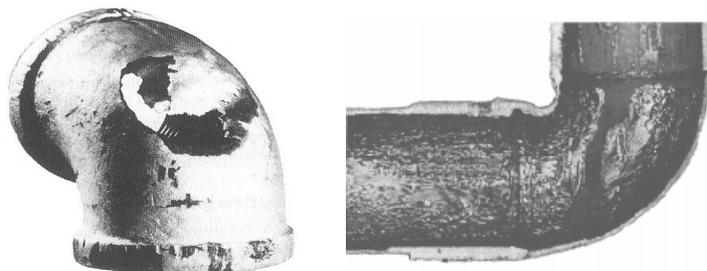


Figure I.8 Corrosion sous contrainte.

I.4 Potentiel de corrosion

C'est le potentiel mixte pris par un métal plongeant dans un électrolyte qui est le milieu corrosif. C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur par la loi de Butler-Volmer ou sous certaines conditions par la loi de Tafel appliquée au système métal – électrolyte [8].

I.5 Vitesse de corrosion

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

$$V_c = \frac{KM}{St\rho} \quad (\text{I.3})$$

Où M est la perte de masse, et K est une constante.

La vitesse s'exprime en millimètres par an (mm/an), M en milligrammes, ρ en grammes par centimètre cube, S en centimètre carrée, t en heure, et $K = 87,6$. Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0.50 mm/an est acceptable.

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

$$V_c = \frac{J}{nF} \quad (\text{I.4})$$

Où n est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal et F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) [8].

I.6 Essais de corrosion

Comme tout autre essai, les essais de corrosion sont d'une importance vitale aux yeux des spécialistes dans le domaine. D'une façon générale, ils permettent d'évaluer différents métaux et alliages vis-à-vis de la corrosion pour différents milieux considérés. Il existe plusieurs types d'essais de corrosion, mais une chose importante à retenir c'est qu'il n'existe pas un essai unique pour évaluer un alliage ou un milieu donné. Le plus souvent, on doit recourir au moins à deux essais différents.

Dan ce présent travail, deux techniques ont été utilisées à savoir la méthode électrochimique et la méthode dite de masse perdue.

I.6.1 Méthode potentiodynamique

La méthode la plus utilisée pour le phénomène de corrosion électrochimique est la méthode du potentiel constant (stable) ou méthode potentiodynamique.

La polarisation anodique dans les tests potentiodynamiques est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux et peut être considérée comme des tests accélérés de corrosion lorsqu' un courant est appliqué, le débit des réactions anodiques et cathodiques change de façon à amener la différence de potentiel à la même la valeur que celle du courant appliqué, le potentiel varie du potentiel naturel fixe, cette différence de potentiel favorise les réactions d'oxydo –réduction [9].

Cette méthode est extrêmement utile pour étudier le phénomène de corrosion ; elle est basée sur le fait que dans le domaine compris entre 10 mV et 20mV autour du potentiel de corrosion E_{corr} , ce dernier varie linéairement avec le courant appliqué, (figure I.9). La pente de la courbe $(\Delta E/\Delta I)$ représente la résistance de polarisation, qui peut être liée à la densité du courant de corrosion, représenté par les droites de Tafel D et D' pour les processus anodique et cathodique respectivement.

Les valeurs b_a et b_c peuvent être déterminées à partir des courbes expérimentales de polarisation. Dans le cas d'un transfert de masse contrôlé, par exemple : réduction de l'oxygène, la théorie ci –dessus à été extrapolée afin d'inclure la détermination de la vitesse de corrosion sous diffusion contrôlée ,c'est à dire $b_c \rightarrow \infty$ et $i_{\text{corr}}=i_{\text{lim}}$, ainsi :

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a}{(2.3)R_p} \quad (\text{I.5})$$

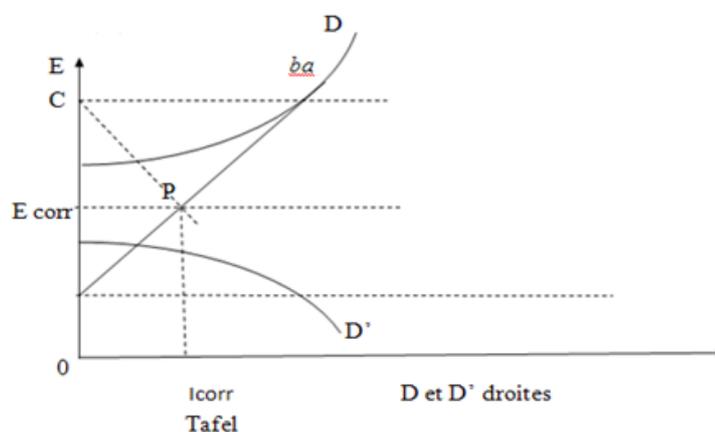


Figure I.9 Détermination de la densité de courant de corrosion à partir du diagramme d'Evans.

I.6.2 Méthode de la masse perdue

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

- le processus est très lent et difficilement perceptible,
- les cations métalliques libres lors de l'oxydation réagissent avec les anions provenant de l'électrolyte et forment des composés insolubles pouvant adhérer à la surface du matériau.

Le milieu d'immersion doit être en permanence renouvelé de façon à garder une vitesse de réaction constante [10].

I.7 Protection contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification .En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de pour garantir une certaine durée de vie à un objet, pour un coût minimal comprenant tous les frais [1].

I.7.1 Mesures préventives

Des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela sans frais supplémentaires [1].

I.7.1.1 Choix des matériaux

La méthode la plus usuelle de lutte contre la corrosion, quelles que soient ses formes, consiste en un choix de matériaux appropriés.

Le choix d'un matériau nécessite la prise en compte de nombreux facteurs :

- domaine d'utilisation avec ses spécificités,
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques auxquelles le matériau peut être soumis,
- prix et disponibilité des matériaux et traitements sélectionnés [11].

a) Résistance à la corrosion des alliages métalliques

Le comportement à la corrosion des alliages s'apparente souvent à celui du métal principal qu'ils contiennent. Ainsi, la résistance à la corrosion des aciers courants (acier au

carbone) ressemble à celle du fer, la résistance de l'aluminium à celle des alliages d'aluminium, etc [12].

– **Acier au carbone**

Les aciers au carbone rouillent au contact de l'air humide et doivent être protégés par des revêtements. En milieu aqueux, leur résistance à la corrosion dépend du pH. Aux pH bas, il y a réduction de protons et la corrosion est d'autant plus élevée que le milieu est acide. En milieu neutre, le transport de l'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie pas en fonction du pH. Enfin, en milieu alcalin, on observe une passivation spontanée et une forte réduction de la vitesse de corrosion [4].

I.7.1.2 Amélioration de la conception

a) Prévention par une forme adaptée des pièces

En donnant une forme adaptée aux objets, le concepteur peut diminuer les risques de corrosion. En effet, la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante [12].

Les formes les plus simples permettent une meilleure protection, car on peut les entretenir plus facilement, considérons quelques exemples :

✓ ***Zone humides***

La corrosion nécessite la présence d'humidité, le concepteur fera donc en sorte d'éliminer l'humidité ou, du moins, l'empêcher de s'accumuler dans des endroits parfois inaccessibles. Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, certains éléments d'une structure métallique étant exposés périodiquement aux eaux de pluie. De même, dans l'industrie chimique il faut assurer une vidange complète des récipients de toute sorte pendant les phases de non – utilisation.

✓ ***Contraintes***

La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Elle dépend entre autres de la géométrie. L'usinage introduit souvent des contraintes dans les pièces, un traitement thermique adéquat permet alors de les réduire, indépendamment de la forme.

✓ ***Ecoulement des fluides***

Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit la corrosion –érosion, entre autres, il faut éviter les changements brusques de direction. Le rayon de coude d'une conduite d'eau, par exemple, doit être égal ou supérieur à trois fois le diamètre de celle –ci.

✓ ***Elimination de la corrosion galvanique***

Un contact électrique entre différents métaux permet la formation de piles galvaniques, causant une corrosion accélérée du métal moins noble. Par un choix adapté de matériaux, ou en séparant différents matériaux par un isolant, on peut éviter ce type de corrosion.

Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement différents métaux .L'emploi de pièces sacrificielles, peu couteuses et facilement remplaçables, permet de résoudre le problème dans certains cas.

I.8 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 en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires.

I.8.1 Modification du milieu

En ce qui concerne l'environnement, la plupart du temps impossible de modifier sa nature, seule l'addition en faible quantité d'une substance appelée inhibiteur de corrosion peut être faite [1].

I.8.1.1 Inhibiteurs de corrosion

Substances chimiques qui, introduites en très petites quantités dans l'électrolyte, diminuent considérablement la vitesse de la réaction de corrosion [1]. Ils sont dits :

- anodiques quand ils forment sur les anodes des composées insolubles protecteurs,
- cathodiques quand ils forment sur les cathodes des hydroxydes insolubles,
- ils peuvent être de caractère mixte.

a) Inhibiteurs anodiques

Ils ne modifient pas l'apparence du métal, mais un film mince s'y installe .Ils comportent des agents oxydants tels que les chromates et les nitrites, ou d'autres sels comme : les

hydroxydes, les silicates, les borates, les phosphates, les carbonates et les benzoates .Ces types d'inhibiteurs nécessitent de l'oxygène .Lorsque leur teneur en oxygène est insuffisante, les inhibiteurs anodiques peuvent augmenter la corrosion [4].

b) Inhibiteurs cathodiques

Ils réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger. Les sels de magnésium, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent les taux de corrosion de l'acier et du fer.

Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque, ils sont donc moins efficaces que les inhibiteurs anodiques [4].

c) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques, ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [12].

✓ *Domaine d'application*

Souvent, on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application.

En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieu neutre servent surtout à protéger les circuits d'eau de refroidissement.

Les inhibiteurs pour phase gazeuse sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc [12].

I.8.2 Traitement de surface

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

I.8.2.1 Protection électrochimique (active)

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

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

- La protection anodique est réservée aux métaux passivables que l'on porte alors dans leur domaine de passivité [12].

a) Protection cathodique

La protection cathodique se définit comme une méthode de protection où les surfaces anodiques sont rendues cathodiques et où le métal est déplacé dans sa zone d'immunité [1]. Deux méthodes sont utilisées pour rendre un ouvrage cathodique par rapport à une anode extérieure :

- L'anode sacrificielle appelée encore anode réactive,
- Le soutirage de courant ou dispositif à courant imposé.

✓ *Protection cathodique par anode sacrificielle*

On couple électrochimiquement le métal à protéger de potentiel d'équilibre E_1 , à un métal plus facilement oxydable de potentiel d'équilibre E_2 de sorte que $E_1 > E_2$.

Le système par anode sacrificielle utilise en fait les propriétés électrochimiques intrinsèques des métaux. Il fonctionne en utilisant une anode connectée à la structure. L'anode est faite d'un métal moins noble que celui de la structure à protéger. Ceci se traduit par le fait que le métal le moins noble se consomme en déchargeant du courant assurant ainsi la protection cathodique de la structure [12].

✓ *Protection cathodique par courant imposé*

Le système à courant imposé fonctionne en utilisant des anodes constituées d'alliages de métaux nobles, assurant ainsi une longévité du système, et d'un redresseur de courant alimenté par une source de courant alternatif. Par l'intermédiaire de ce dernier, un voltage est appliqué à la structure à protéger, ce qui génère une différence de potentiel entre l'anode et la structure à protéger. On ajuste la tension générée de telle sorte que l'intensité de l'énergie de protection soit supérieure à celle de la corrosion. Techniquement cela se traduit par la polarisation de la structure. La structure à protéger se trouve portée à un potentiel électrochimique qui inverse le processus de corrosion. Dans ces conditions, l'oxydation anodique du métal ne peut se produire et le métal se voit ainsi protéger contre la corrosion.

La tension est fixée à une valeur telle que le potentiel du métal à protéger correspond au domaine d'immunité du métal [12].

L'application de la protection cathodique comme moyen de lutte contre la corrosion est utilisée pour des structures dont les surfaces à protéger baignent dans un milieu

conducteur, comme le sol, le béton, l'eau ou toutes autres substances conductrices [12].

b) Protection électrochimique par passivation

✓ *Passivation*

La passivation est une suspension des réactions pour certaines conditions du milieu. Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, le film passif, qui sépare le milieu de l'électrolyte contrairement aux métaux actifs, qui conservent un contact direct avec la solution. La plupart des métaux et des alliages résistant bien à la corrosion sont à l'état passif : acier inoxydables, alliages spéciaux à base de nickel et de chrome, aluminium, etc [14].

La passivation d'un métal n'a lieu que si son potentiel dépasse la potentiel de passivation : $E > E_p$

On peut atteindre cette condition de deux façons :

- par polarisation anodique (passivation imposée) ;
- par réaction d'un oxydant (passivation spontanée).

Dans un milieu peu oxydant, le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif, $E_{corr} < E_p$. Pour passer le métal, il faut lui imposer un potentiel anodique $E > E_p$, en le branchant comme anode dans une cellule électrochimique.

Ce mode de passivation est appelé passivation imposée ou passivation anodique. Dans ce cas, le métal perd généralement sa passivité dès qu'on déclenche le circuit électrique. Dans un milieu oxydant (b) l'oxydant provoque une passivation spontanée, ou passivation chimique du métal, dès qu'on l'immerge dans l'électrolyte. Le potentiel de corrosion se situe alors dans le domaine passif : $E_p < E_{corr} < E_b$ [12].

✓ *Potentiel de passivation*

Le potentiel de passivation d'un métal est égale ou supérieur au potentiel réversible correspondant à la réaction entre le métal et le milieu.

$$E_p \geq E_{rev, oxyde} \quad (I.6)$$

$$E_{rev} = E^0 - 0.59pH \quad (I.7)$$

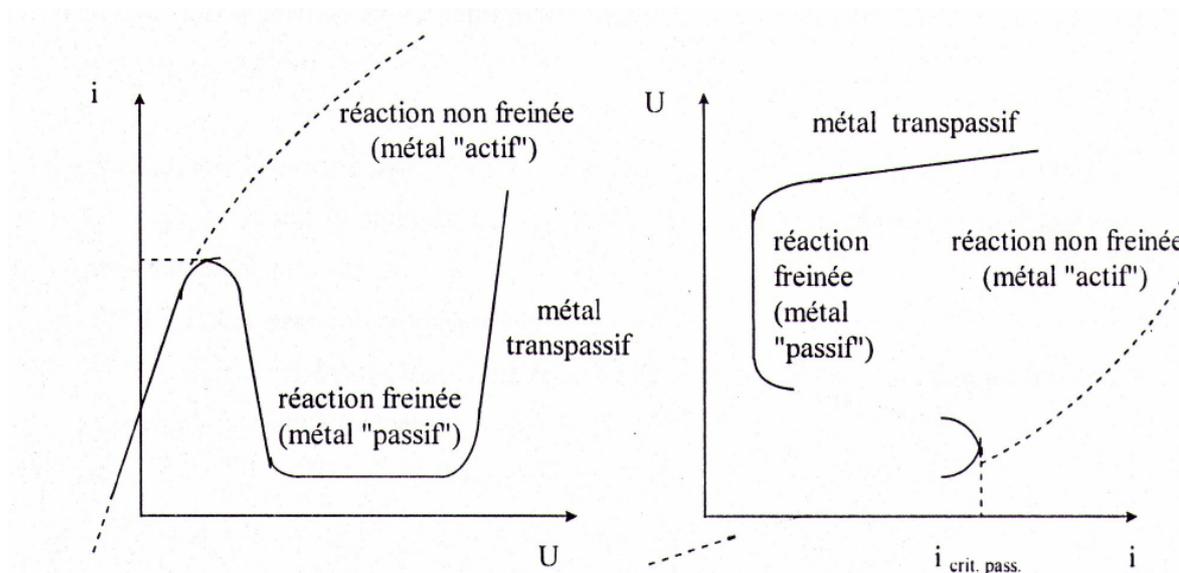


Figure I.10 Représentation schématique de la passivation.

✓ Mécanisme de protection

Le domaine de passivité stable (domaine passif) s'étend du potentiel de passivation E_p au potentiel de transpassivation (potentiel de piqûre) E_b . La vitesse de dissolution des métaux dans ce domaine de potentiel, pourvu que le milieu ne soit pas trop agressif, est très faible, voire nulle. Pour protéger un métal passivable contre la corrosion il suffit donc de lui imposer un potentiel tel que :

$$E_p < E < E_b \quad (I.8)$$

Selon la valeur du potentiel de corrosion E_{corr} , il faut appliquer une polarisation anodique ou cathodique pour satisfaire ces critères [12].

➤ Protection anodique

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_p$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité de courant passif i_p , est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant, même en l'absence de revêtement organique. 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 i_p [12].

➤ Protection cathodique passivante

On peut protéger les métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine transpassif (corrosion par piqûres), par une polarisation

cathodique qui déplace leur potentiel vers le domaine de passivité stable : on parle alors de protection cathodique passivante [12].

I.8.2.2 Protection passive

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif par un revêtement isolant.

a) Revêtements protecteurs

Ces revêtements isolent le matériau de l'électrolyte. Ils peuvent être métalliques, non métalliques et chimiques, (tableau I.1) [1,12].

✓ Revêtements non métalliques

Ils peuvent être organiques ou inorganiques :

➤ Revêtement organiques

Les revêtements organiques sont appliqués sur des matériaux métalliques en vue de certains buts précis .Il s'agit le plus souvent de protéger les matériaux contre la corrosion, mais parfois aussi de leur donner un aspect et une couleur convenable. D'autres qualités des revêtements peuvent être demandées, comme par exemple le fait d'être conducteur électrique.

Il convient de remarquer que les produits organiques sont stables à des températures inférieures à 150°C et qu'ils ne protègent pas contre la corrosion sèche qui se produit à chaud .Il s'agit essentiellement de corrosion électrochimique.

Par ailleurs, en ce qui concerne la qualité de la protection qu'apporte un revêtement organique, il adhère sur les matériaux métalliques et principalement à cause de la rugosité de ces derniers .Aussi, ils sont étanches (absence de porosité) non seulement juste après l'application de ces revêtements, mais à terme [12].

Classement des revêtements organiques

On classe les revêtements organiques pour la protection des métaux contre la corrosion en trois familles :

- les revêtements en bitume ;
- les revêtements polymériques ;
- les peintures et vernis.

- Revêtements en bitume

On utilise ce type de revêtements pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Le bitume contient différents hydrocarbures appartenant aux résidus de la distillation du pétrole. L'épaisseur des revêtements en bitume peut atteindre 5 mm. Leur plasticité réduit considérablement les risques d'endommagement mécaniques.

- Revêtements polymériques

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre la corrosion :

- les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE, etc.)
- les caoutchoucs (naturels ou synthétiques) ;
- les thermodurcissables (polyuréthanes, époxydes, polyesters, etc.).

- Les peintures et les vernis

Ils se distinguent des revêtements polymériques par des couches plus minces (< 100 μm) et par une mise en œuvre qui, le plus souvent implique l'utilisation d'un véhicule : l'eau ou un solvant organique. Pourtant, il existe des exceptions à cette règle, ainsi, l'application en couches minces de certaines peintures et vernis séchés au four ne nécessite pas de véhicule.

Le rôle des peintures est d'isoler une surface pour la protéger d'un milieu corrosif, sans oublier l'aspect décoratif. Les métaux peints comportent en général plusieurs couches.

L'importance économique des peintures et vernis dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. En effet, la plupart des objets en acier et de nombreux objets d'autres matériaux sont protégés par des peintures et vernis [12].

Mécanisme de protection des métaux

Les peintures protègent un substrat métallique par différents mécanisme :

- effet barrière ;

- inhibition des réactions électrochimiques ;
- suppression des piles de corrosion ;
- effet électrochimique.

L'importance relative des différents mécanismes dépend de la nature chimique et de l'épaisseur du revêtement, et aussi de la présence ou non de défauts de contamination de surface.

➤ **Revêtements inorganiques non métalliques**

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques, on distingue deux types :

- les couches de conversion ;
 - les couches étrangères au substrat.
- Les couches de conversion

Elles sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

L'anodisation : pratiquée surtout sur l'aluminium, consiste à renforcer le film d'oxyde naturel par une oxydation anodique. L'anodisation de l'aluminium sert à des fins décoratives (coloration) et augmente la résistance à la corrosion atmosphérique [15].

Pour réaliser l'anodisation de l'aluminium, on l'immerge dans une solution appropriée, par exemple l'acide sulfurique, et on applique une tension de 15 à 25 V durant 30 à 60 minutes.

La phosphatation : s'applique surtout aux aciers au carbone. Ce procédé renforce l'adhésion des peintures.

On fabrique les couches de phosphate par immersion de l'objet dans une solution acide, qui contient des ions de phosphate, provoquant une corrosion de l'acier. Des produits de réaction précipitent à la surface, formant ainsi une couche de phosphate.

La chromatisation : s'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement préalable de phosphatation ou d'anodisation, dont elle renforce l'effet. Toutefois, la toxicité des chromates envers l'environnement naturel constitue un inconvénient majeur.

Pour réaliser une chromatisation, on immerge l'objet dans une solution qui contient des ions chromates ou bichromates.

Les couches de chromatisation forment une barrière entre le métal et l'environnement. De plus, les chromates piégés dans le film protègent le substrat par un effet chimique : ils maintiennent des conditions oxydantes et facilitent la passivation du métal dans les pores et les défauts du film.

- Les couches étrangères au substrat. Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants :

Émaillage : les revêtements d'émail, de verre ou de porcelaine sont tous des dépôts de verre à coefficient de dilatation approprié, fondus sur les métaux. Les dépôts d'émail sont surtout utilisés sur l'acier, mais certains dépôts sont également réalisables sur le cuivre, le laiton et l'aluminium.

En plus de son intérêt décoratif, l'émaillage protège les métaux de base contre la corrosion dans de nombreux milieux. Bien que la présence de pores dans le dépôt soit tolérée lorsque la protection cathodique complète la protection par émaillage, le dépôt doit être parfait et sans aucun défaut pour d'autres applications.

Les dégâts mécaniques ou la rupture par choc thermique constituent les inconvénients principaux des dépôts de verre [4].

Dépôts de ciment de Portland: les dépôts de ciment de portland ont l'avantage d'être bon marché, d'avoir un coefficient de dilatation de $(1,0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C})$ proche de celui de l'acier $(1,2 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C})$ et une grande facilité d'application et d'entretien. Les dépôts peuvent s'appliquer par coulée centrifuge (comme pour l'entretien des canalisations), à la truelle ou par projection.

L'épaisseur normale est de 0,5 à 2,5 cm, les dépôts plus épais étant généralement renforcés par du grillage.

Ces dépôts sont utilisés pour protéger les canalisations d'eau en fonte ou en acier contre l'eau ou le sol ou les deux à la fois avec un rendement excellent.

Les inconvénients des dépôts de ciment résident dans le fait qu'ils sont sensibles aux chocs mécaniques ou thermiques [4].

La céramique réfractaire : il existe de nombreux revêtements en céramique réfractaire : oxydes, carbures, nitrures, borures, carbone amorphe, diamant, etc. Ils protègent principalement contre l'usure ou contre la corrosion à haute température [12].

✓ **Revêtements chimiques**

L'oxydation et la phosphatation électrochimiques et chimiques forment ce type de revêtements.

L'oxydation : c'est l'application d'un film d'oxyde comme protection, (cas de l'anodisation de l'aluminium).

La phosphatation : C'est l'application d'un film protecteur de phosphate améliorant l'adhérence des peintures. Ce film bleu foncé à reflets verts est poreux et fragile. Il se détruit en eau basique et acide [1].

✓ **Revêtements métalliques**

Ils sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On les applique aussi sur d'autres substrats comme le cuivre et le laiton, à l'instar des revêtements de chrome sur les robinets d'eau ou les revêtements d'or sur les contacts électriques des circuits imprimés. Les revêtements métalliques, outre leur effet anticorrosion, remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure [4].

➤ **Classification des revêtements**

Tous les revêtements métalliques préparés sont poreux à un certain degré. En outre, les revêtements ont tendance à être détruits au cours du transport ou de l'utilisation. L'action galvanique à la base d'un pore ou d'une rayure devient donc un facteur important pour déterminer la valeur du revêtement. Selon la nature du couple substrat - revêtement, les revêtements métalliques se divisent en deux groupes [4]:

- **Les nobles** : dits aussi cathodiques, comme leur nom l'indique, les revêtements nobles de Ni, Ag, Cu, Pb ou Cr sur l'acier sont nobles dans la classification des potentiels de dissolution par rapport au métal de base. Il est important que les revêtements nobles soient toujours préparés avec un nombre minimum de pores et que de tels pores s'ils doivent exister soient aussi petits que possible pour empêcher l'accès de l'eau jusqu'au métal de base. Ceci implique souvent une augmentation de l'épaisseur du revêtement (figure I.11).
- **Les sacrificiels** : dits aussi anodiques ou consommables, tels que ceux de Zn ou de Cd, et également dans certains milieux ceux d'aluminium et d'étain sur l'acier. Le courant galvanique à travers l'électrolyte va du revêtement vers le

métal de base, ce qui provoque une protection cathodique du métal. Tant qu'un courant suffisant s'écoule et que le revêtement reste en contact électrique, la corrosion du métal de base ne se produit pas. C'est pourquoi le degré de porosité des revêtements sacrificiels, contrairement à ce qui se passe pour les revêtements nobles, n'a pas une grande importance. Par conséquent, plus le revêtement est épais, plus la protection cathodique est de longue durée (figure I.12).

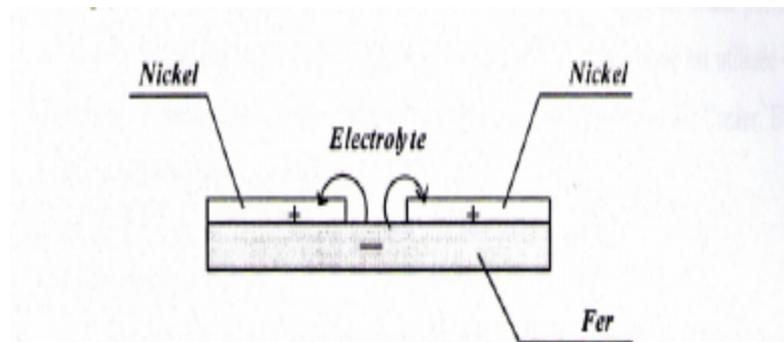


Figure I.11 Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer).

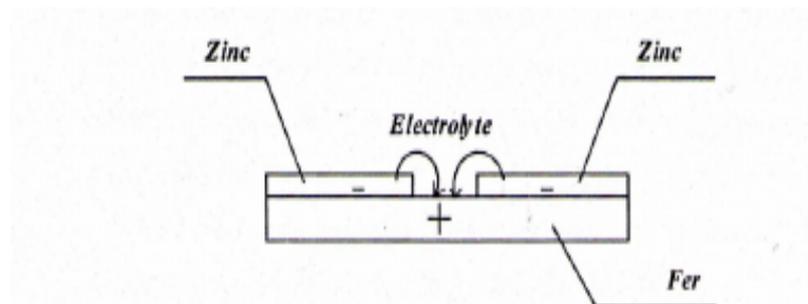


Figure I.12 Revêtement cathodique (cas du zinc sur fer).

➤ Procédés d'application des revêtements métalliques

Les revêtements métalliques peuvent être appliqués de plusieurs façons selon l'épaisseur voulue et les caractéristiques du support [16].

– Immersion dans un bain fondu

Le métal à protéger est plongé dans un bain de métal protecteur fondu. La couche formée est complexe car des phénomènes de diffusion interviennent. Cette méthode est utilisée en particulier pour le dépôt de zinc (galvanisation) ou d'étain (étamage).

– **Métallisation par pistolet**

Le métal fondu au chalumeau est projeté en fines gouttelettes sur la structure à protéger. Les revêtements présentent un aspect granuleux et ils sont très poreux, de plus, les pertes résultant de la pulvérisation peuvent être importantes (50%). Pour obtenir une bonne protection, le métal de base doit être décapé par sablage et le dépôt doit atteindre plusieurs dixièmes de millimètre d'épaisseur. Cette méthode est d'un emploi assez simple. Elle peut être utilisée pour projeter de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le nickel, le cuivre et même des alliages comme l'acier inoxydable 18.8.

– **Métallisation sous vide**

Il s'agit d'un revêtement obtenu par vaporisation sous vide d'un métal porté à haute température par chauffage électrique d'un support. Cette technique est utilisée en optique et en électronique, et par exemple pour déposer de l'aluminium sur l'acier. Elle n'est pas utilisée en anticorrosion.

– **Dépôt en phase gazeuse**

La pièce à revêtir est portée à une température légèrement supérieure à celle qui correspond à la décomposition ou à la réduction du composé métallique gazeux. Le dépôt est effectué sous pression réduite du composé. Son épaisseur peut être très grande, plusieurs dixièmes de mm. Cette méthode est utilisée en anticorrosion pour la protection des pièces de forme complexe.

La métallisation sous vide et le dépôt en phase gazeuse peuvent être utilisés pour revêtir des pièces non métalliques, par exemple, des réfractaires.

– **Dépôts par réduction chimique**

Les revêtements métalliques, homogènes en épaisseur, sont obtenus sur des pièces de formes diverses, sans source de courant extérieur et grâce à l'ionisation du métal qui sert de substrat (dépôt par déplacement) ou l'oxydation d'une espèce en solution (dépôt chimique autocatalytique).

Dépôt par déplacement : Les épaisseurs déposées sont faibles (< 0,2 mm) et seuls les revêtements sur des substrats moins nobles sont possibles. Cette technique est utilisée dans certaines gammes opératoires de traitement de surface (nickelage avant émaillage de l'acier, zingage ou étamage de l'aluminium avant dépôt électrolytique).

Dépôt autocatalytique : Très utilisé pour les couches de nickel, l'agent réducteur est soit de l'hypophosphite, soit un dérivé du bore (borohydrure ou amine-borane). Le

dépôt est en fait un alliage Ni-P (7 à 12 % de P) ou Ni-B (1 à 6 % de B). Un traitement thermique permet d'augmenter la dureté du revêtement. Après activation de la surface par un catalyseur puissant (palladium), on peut réaliser des dépôts chimiques sur supports isolants (cuvrage des matières plastiques); dorure et dépôt de palladium sont souvent effectués. Les dépôts d'alliages sont encore au stade du laboratoire.

– **Dépôts chimiques**

Ce procédé consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (halogénure, organométallique...) soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide. La température, souvent élevée dans ce procédé, favorise la diffusion; elle entraîne une modification des produits de la réaction et une bonne adhérence du revêtement, mais induit parfois une porosité gênante. De nombreux matériaux (métaux, alliages, composés intermétalliques tels que carbures, borures, oxydes...) peuvent être déposés sur des substrats divers en épaisseurs importantes. Des revêtements de Cr (chromisation), Al (aluminisation ou calorisation), Si (siliciuration), B (boruration), etc., sont couramment réalisés par ce procédé, par ailleurs également très utilisé dans l'industrie de la micro-électronique.

L'utilisation de dépôt basse pression ou de dépôt assisté par plasma permet d'améliorer la qualité des revêtements et le rendement de ce procédé.

– **Dépôts électrolytiques**

Réalisés généralement en solution aqueuse et plus rarement en solution organique ou en bain de sels fondus, ces dépôts s'effectuent en plaçant la pièce à recouvrir en situation de cathode dans un électrolyte contenant, sous forme de sels simples ou complexes, les ions du métal à déposer. La réaction s'effectue plus ou moins facilement selon la stabilité de l'ion et sa mobilité. L'adhérence du dépôt est souvent bonne mais dépend beaucoup de la qualité de la préparation préalable de la surface.

Diverses solutions électrolytiques sont utilisées et mises au point plus ou moins empiriquement pour chaque type de métal ou d'alliage à déposer. Chacune a pour objet d'obtenir des caractéristiques particulières du dépôt (pureté, brillance, adhérence, action nivelante, contraintes déterminées, dureté, finesse de grain, porosité, rendement, présence contrôlée d'inclusions d'oxydes ou de carbures, etc.). De nombreux métaux (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, métaux nobles...) ou alliages (base Cu, Ni, Sn...) peuvent être déposés en épaisseurs comprises entre 1 μm et quelques millimètres.

Chapitre II
Dépôts électrolytiques

II.1 Introduction

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple : la pièce à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse pour jouer le rôle d'une cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques (figure II.1). L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique et cela, aussi bien en ce qui concerne sa structure que ses propriétés [17].

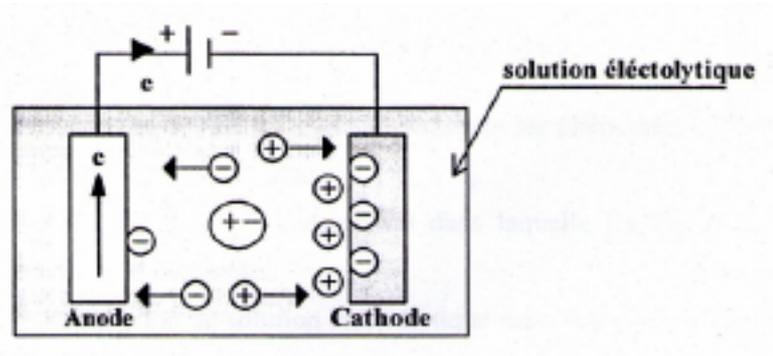


Figure II.1 Principe d'électrolyse.

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface [17], dont:

- Résistance à la corrosion.
- Aspect (mat, semi-brillant, brillant, satiné,...).
- Propriétés optiques.
- Soudabilité.
- Conductibilité, résistance de contact.
- Dureté.
- Ductilité.
- Résistance à l'usure, à l'abrasion, au frottement.
- Rugosité.
- Tenue au vide.
- Non-toxicité etc.

II.2 Mécanisme de formation des dépôts électrolytiques

La région interphase métal-solution peut se représenter selon le schéma de la (figure II.2) [17].

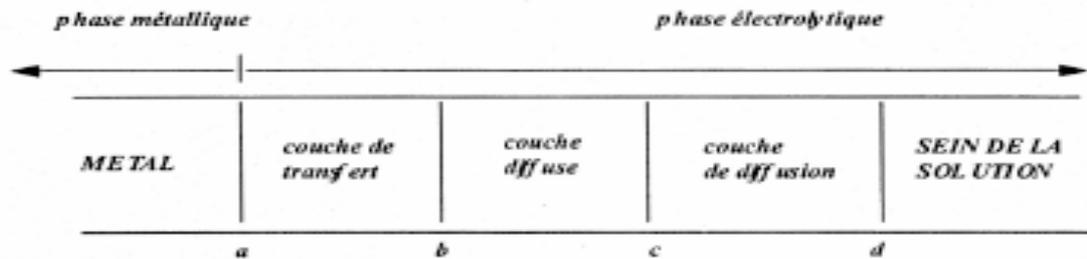


Figure II.2 Interphase métal – solution.

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

ab : couche de transfert, couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent aux réactions d'électrodes.

bc : couche diffuse, portion de solution électrolytique dans laquelle, tant à courant nul qu'à courant non nul, il existe en tout point une densité de charge et des gradients de potentiel électrique et de potentiel chimique.

cd : couche de diffusion, portion de solution électrolytique dans laquelle, en présence de courant, la composition est différente de celle de la phase II ; les gradients de potentiels électrique et chimique étant légèrement plus faibles que dans la couche diffuse bc , et la densité de charge étant en tout point pratiquement négligeable ou nulle.

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue :

- l'apport de l'ion hydraté, du sein de la solution jusqu'à l'électrode,
- le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin.

Ces deux mécanismes difficilement dissociables interviennent lorsque l'ion hydraté se trouve dans la zone ac , au niveau de l'électrode.

II.2.1 Transport de Masse

Le transport de masse peut se faire suivant trois modes: migration, convection et diffusion

II.2.1.1 Migration

Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique, ou le déplacement des

particules chargées sous l'influence de ce champ s'appelle la migration. Le mouvement des charges est équivalent à un courant I .

II.2.1.2 Convection

La convection peut être forcée si une agitation est créée, elle peut être naturelle en raison des différences de densité et de température qui engendrent un mouvement de la solution le long de l'électrode. En galvanotechnique, on favorise généralement le transport de masse par agitation.

II.2.1.3 Diffusion

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

II.2.2 Transfert de charge et intégration au réseau cristallin

II.2.2.1 Anciennes théories

Dans les travaux antérieurs, on considérait lors d'un processus de décharge les étapes suivantes [17] :

- Déshydratation de l'ion ou perte des molécules d'eau de solvation.

Neutralisation de l'espèce ionique par saut d'un ou plusieurs électrons du métal suivant la réaction : $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ (II.1)

- Fixation de l'atome sur un centre actif et réunion d'un certain nombre de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation sans aucune structure et finalement, à partir de ces germes, élaboration de l'édifice cristallin.

La formation cristalline d'un dépôt cathodique est le résultat de deux phénomènes:

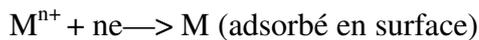
- Formation de germes ;
- Grossissement cristallin de ces germes.

Si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de production, le dépôt se fait sous forme de gros cristaux. Dans le cas contraire, il est constitué par une agglomération de petits cristaux.

II.2.2.2 Théories actuelles

Les théories actuelles sur la formation des dépôts infirment le processus dit de neutralisation. Il a en effet été remarqué que le centre de l'ion positif se trouve, lors de cette réaction, situé à plusieurs angströms du réseau cristallin. Au cours du transfert de charge, il ne se formerait pas d'atomes à proprement parler [18].

En fait, on schématise le mécanisme de transfert de charges à l'interface électrode-solution suivant :



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

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

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

II.3 Facteurs d'un dépôt électrolytique

II.3.1 Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [19].

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

Les dépôts de fer obtenus à partir d'une solution chlorhydrique sont plus grossiers que ceux obtenus à partir d'une solution sulfurique.

II.3.2 Agitation de l'électrolyte

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

II.3.3 Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [19].

II.3.4 Le pH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition de substances tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [12].

II.3.5 Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croissent aussi, cela accélère le processus de microcristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance de petits cristaux [20].

II.3.6 Densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [21].

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

II.3.7 Concentration

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

II.3.8 Métal de base

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

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, à côté du cuivre. 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 [22].

De ce fait, il existe des formules et de nombreux procédés 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 [23]:

- le dépôt chimique sans courant électrique ;
- et 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, découvert par *Cronstedt* en 1751, est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux: fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse, etc., mais par voie électrolytique, le nombre de métaux d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints: cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain.

Ses principales constantes physiques utiles sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel

Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel	
Symbole	Ni
Masse atomique (u)	58.71
Masse volumique(g/cm ³)	8.907
Densité	8.8
Température de fusion(°C)	1453
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	12.8 x 10 ⁻⁶ à 20 °C
Conductivité thermique (W.m-I.K-I)	94 à 0 °C
Résistivité électrique (iQ. cm)	7.2 à 20 °C
Résistance à la rupture Rm(MPa)	Supérieure ou égale à 350
Limite d'élasticité Re(MPa)	150
Allongement A (%)	30 à 40
Dureté Vickers(HV)	150
Température de Curie(°C)	359
Cristallisation	Cubique à faces centrées

II.4.1.2 Propriétés électrochimiques

Le nickel présente le degré d'oxydation + II et exceptionnellement + IV.

Métal légèrement noble, il se ternit à l'air par formation d'oxyde NiO qui le passive, alors que l'eau pure est sans action sur lui.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni⁺⁺ (- 0,250 V/E.H.N.) le rend plus noble que le fer (- 0,44 V), mais, du fait de la forte irréversibilité de la réaction :



et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel, le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH (milieux alcalins, neutres ou même légèrement acides) en l'absence d'oxydants et de complexants [23].

Les acides sulfurique et chlorhydrique dilués ne corrodent que lentement le nickel, au contraire des acides phosphorique et nitrique où l'attaque est accentuée.

Toutefois, la passivation est aisée en phase anodique (solution non chlorurée) ou en présence de certains oxydants.

II.4.2 Electrolytes de nickelage

Connus depuis presque 150 ans, les bains de nickelage, ne sont pas pour autant entièrement maîtrisés. De nombreux travaux ont permis d'améliorer ce procédé.

Les dépôts de nickel s'effectuent à partir des solutions de sels simples: sulfate, chlorure, sulfamate, fluoborate. Ces dépôts peuvent être mats ou brillants, durs ou tendres, ductiles ou tendus. De nombreux additifs, souvent brevetés, apportent une incomparable flexibilité au procédé [22].

II.4.2.1 Réactions aux électrodes lors du nickelage

Les sels simples fournissent une haute activité en cations Ni^{++} puisqu'entièrement dissociés [22].

Anode et cathode sont alors le siège de réactions symétriques assurant ainsi la constance de l'électrolyte:

Dissolution de nickel à l'anode :



Dépôt de nickel à la cathode :



La plupart des procédés de nickelage ont un rendement cathodique voisin de 95 à 97 % entre pH 2 et 6.

II.4.2.2 Types d'électrolytes

a) Electrolyte au sulfate de nickel

Cet électrolyte a servi et sert encore de base à la plupart des bains industriels modernes semi brillants et brillants, il est beaucoup plus connu sous l'appellation de *bain de Watts* et couvre une gamme de concentrations variant selon le tableau II.2.

Tableau II.2 Composition des électrolytes au sulfate de nickel.

Constituants	Gamme de teneurs	Teneur moyenne [g/l]
Sulfate de nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 à 400	260
Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 à 80	40
Ou équivalent en NaCl	10 à 40	
Acide borique H_3BO_3	15 à 60	40
pH	3 à 5	4

Le bain de nickelage sulfaté, quelque soit sa destination, doit contenir :

- Un sel générateur du métal qui est le sulfate de nickel, c'est la source principale d'ions Ni^{++} .
- Un sel facilitant la corrosion d'anode tels que le chlorure de nickel, le chlorure de magnésium ou le chlorure de sodium.
- Un ou plusieurs conducteurs de courant tels que le sulfate de magnésium, le sulfate de soude ou le sulfate d'ammonium.
- Un agent tampon qui est l'acide borique.

Eventuellement des agents d'addition divers [22].

✓ **Conditions opératoires**

Température 35 à 65 °C en moyenne 50 °C

Densité de courant cathodique 2 à 10 A/dm² 4 A/dm²

Rapport surfacique anode/cathode. 1/1 à 2/1 1/1

Agitation air surpressé mécanique

Les hautes températures permettent d'accroître les densités de courant maximales, la conductivité de l'électrolyte et, secondairement, la limite de solubilité des constituants et le pouvoir de répartition, et de réduire la tension nécessaire.

La baisse du pH peut permettre de plus grandes densités de courant de nickelage mais déséquilibre les rendements anodique (qui augmente) et cathodique (qui diminue).

L'agitation reste le moyen le plus approprié pour limiter l'appauvrissement en Ni^{++} près de la cathode (catholyte) et favoriser la diffusion de l'anolyte, on atteint ainsi plus de 15 A/dm² pour des agitations particulièrement efficaces.

Les dépôts de nickel ainsi obtenus sont mats, tendres et ductiles. Ils se polissent aisément.

b) Electrolytes à fortes teneurs en chlorure

L'amélioration de la conductivité, du pouvoir de répartition et des rendements apportés par les ions chlorurés sont caractéristiques de ce type d'électrolytes. De plus, dans le cas d'agitation médiocre, la densité de courant limite de dépôt est plus élevée qu'avec un électrolyte au sulfate (tableau II.3).

Si les dépôts réalisés avec de tels électrolytes sont avantageux du fait du gain de vitesse de dépôt et de sa meilleure répartition. En revanche, le surcoût et la corrosivité de l'électrolyte ajoutés à la relative fragilité des dépôts seront des éléments à prendre en considération.

Tableau II.3 Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes au chlorure de nickel.

Constituants et paramètres du bain	Chlorure / Sulfate	Chlorure	Chlorure/Acétate
Chlorure de nickel NiCl ₂ ,	200	300	135
Sulfate de nickel 6H ₂ O..... [g/l]	80 à 100	
Acétate de nickel Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ , 4H ₂ O.[g/l]		105
Acide borique H ₃ BO ₃ [g/l]	40	30
pH	3 à 3.5	2.0	4.5 à 4.9
Température (°C)	60	60	30 à 50
Densité de courant [A/dm ²]	2 à 10	2.5 à	2 à 10

c) Electrolytes au sulfamate de nickel

Utilisés récemment dans l'industrie, les bains au sulfamate de nickel, tableau II.4, se développent assez lentement surtout à cause de leur prix assez élevé. Les avantages que ce bain apporte sont assez nombreux, et l'influence des modifications qu'on lui applique à la suite des recherches récentes peuvent présager un avenir très positif. En plus de la vitesse très grande de déposition de la couche de nickel et de son pouvoir courant particulièrement élevé, c'est la qualité du métal déposé très ductile presque sans tension interne et de forte épaisseur, qui a permis un développement assez étendu de cette espèce de bain.

La qualité de nickel déposé à une vitesse trois fois plus grande que celle connue dans les bains au sulfate de nickel est incomparablement meilleure que celle que fournissent tous les autres bains de nickelage.

Les bains constitués avec ces sels ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$) hautement solubles permettent de hautes vitesses de nickelage et se caractérisent par une relative simplicité de maintenance et des dépôts de nickel peu tendus, ductiles et de bonne résistance.

Tableau II.4 Composition et caractéristiques de fonctionnement des électrolytes au sulfamate de nickel [24].

Constituants et paramètres du bain	Sans chlorure	Au chlorure
Sulfamate de nickel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, $4\text{H}_2\text{O}$ [g/l]	450	270 à 330
Chlorure de nickel NiCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$	15
Acide borique H_3BO_3 [g/l]	30	30 à 45
pH	3 à 5	3.5 à 4.2
Température (°C)	40 à 60	25 à 70
Densité de courant [A/dm^2]	15 à 32	2 à 15
Agitation	Indispensable	

d) Electrolytes au fluoborate de nickel

Le bain au fluoborate de nickel est connu depuis très longtemps mais une certaine agressivité de ce produit vis à vis du matériel de l'atelier de galvanoplastie et même des cuves le contenant, a tenu à l'écart l'utilisation de ce bain d'une façon industrielle.

Le fluoborate de nickel $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ sert de base à quelques bains de nickelage tableau II.5, mais son développement reste limité par son coût et le caractère très corrosif de l'électrolyte. Son pouvoir tampon est intrinsèquement très élevé, à quoi s'ajoutent une haute conductivité et une bonne dissolution anodique.

Tableau II.5 Composition et caractéristiques de fonctionnement de l'électrolyte au fluoborate de nickel.

Constituants et paramètres du bain	Teneur
Fluoborate de nickel $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ [g/l] (soit nickel Ni^{++}) [g/l]	300 à 450 75 à 115
Chlorure de nickel éventuellement NiCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ [g/l]	5 à 15
Acide borique H_3BO_3 [g/l]	22 à 40
Acide fluoborique HBF_4 [g/l]	5 à 40
pH	2,0 à 3,5
Température °C	40 à 80
Densité de courant cathodique (A/dm^2)	3 à 11 40 au maximum

e) Nickelage au tonneau

Dans le cas de petits objets, le procédé dit nickelage au tonneau, tableau II.6, permet d'éviter la fixation des objets (cathodes). Le tonneau contient les objets en vrac, il est en matière plastique isolante. Seul, l'ensemble des pièces est relié au pôle négatif du générateur. Le tonneau est animé d'un mouvement de rotation dans la cuve à électrolyse [25].

Tableau II.6 Composition et caractéristiques de fonctionnement d'un bain complexe de nickelage au tonneau.

Constituants et paramètres du bain		Teneurs
Sulfate de nickel NiSO ₄ , 6H ₂ O	[g/l]	270
Chlorure de nickel NiCl ₂ , 6H ₂ O	[g/l]	50 à 70
Acide borique H ₃ BO ₃	[g/l]	40
Sulfate de magnésium MgSO ₄ , 7H ₂ O	[g/l]	180 à 225
ou (Na ₂ SO ₄)	[g/l]	50
pH		4,0 à 5,6
Température	°C	50 à 55
Tension	V	16 à 21
Densité de courant cathodique apparente [A/dm ²]		0,2 à 0,5

Dans certains cas difficiles (pièces très compactes ou tonneau à faible perforation), on ajoute un sel neutre comme le sulfate de magnésium ou le sulfate de sodium, améliorant la conductivité du bain.

f) Nickelage dur

Ce type de nickelage fait le plus souvent usage d'un électrolyte au sulfate ou au sulfamate, auquel est ajouté un agent d'addition organique (paratoluène sulfonamide, par exemple) qui permet de régler la dureté du dépôt mais donne un codépôt de soufre limitant sa tenue à une température inférieure à 200 °C. C'est pourquoi on utilisera une composition à base de sel d'ammonium (I) ou de composés phosphorés (II), donnant ainsi un codépôt Ni - P (2 à 15 % en masse) dont la dureté est susceptible de croître par traitement thermique [26].

g) Nickelage noir

Ce procédé est largement tombé en désuétude depuis qu'est apparu le chromage noir, plus aisément contrôlable et qui donne un revêtement plus noir et de meilleure tenue au frottement et à la corrosion.

II.5 Propriétés et structure des dépôts

Ces caractéristiques dépendent de très nombreux paramètres, composition d'électrolyte, présence d'additifs spécifiques ou d'impuretés, conditions d'électrolyte (agitation, et parfois post traitement : thermique, usinage, autres dépôts.). La qualité et la stabilité d'un bain de dépôt chimique ne peuvent être obtenues que par un ajustage précis d'un certain nombre de paramètres [27].

II.6 Caractéristiques du métal déposé électriquement

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

Assez souvent, ces germes sont peu nombreux et vont se développer perpendiculairement à la surface de la cathode, car les filets de courant se dirigent de préférence vers eux car la distance anode – cathode est plus courte. Comme l'anode et la cathode sont toujours proches à quelques centimètres pour diminuer la résistance du bain, dans ces conditions on peut avoir un court-circuit. Les cristaux ont la forme de dendrites : le plus souvent ils se détachent assez facilement de la cathode.

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

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

- de l'augmentation de la concentration en impuretés dans le cas d'électrolyse à anode soluble ;
- de l'abaissement de la concentration en ions utiles dans le cas d'électrolyse d'une solution et évolution du pH quand il ya formation d'hydrogène ;
- de l'hétérogénéité due à l'appauvrissement cathodique et anodique, à l'apport d'eau par les ions hydratés tant à l'anode qu'à la cathode ;
- de la disparition de certains adjuvants du fait de leur électrolyse (sels d'ammonium par exemple) [28].

II.7 Méthode coulométrique (dissolution anodique)

II.7.1 Loi de Faraday

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

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (\text{II.5})$$

$$\text{Avec } m = \rho \cdot s \cdot e, \quad (\text{II.6})$$

ρ (g/cm³) masse volumique,

s (cm²) surface du substrat,

e (cm) épaisseur du revêtement,

F : constante de Faraday (96500 C/mole),

n : valence du métal,

I (A) : courant d'électrolyse.

t (s) : temps d'électrolyse,

M : masse molaire.

Alors, l'épaisseur (e) du dépôt donnée par la formule suivante [34] :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{s} \cdot t \quad (\text{II.7})$$

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

II.8 Théories de codéposition

Avant d'entamer l'historique de la codéposition électrolytique de particules, il paraît indispensable de définir cette codéposition le plus précisément possible.

Le terme codéposition est en fait un terme général propre à la galvanisation mais auquel on donne dans la littérature différents sens. Il s'emploie par exemple lors de la déposition électrolytique d'alliages. Au départ, de bains contenant des sels de métaux différents, un alliage est obtenu lorsque la réduction simultanée (codéposition) de différents ions métalliques a lieu.

L'incorporation d'ions complexés présents dans les bains est également rapportée dans la littérature sous la dénomination codéposition.

Le principe de la codéposition électrolytique repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique.

Le degré de cette incorporation est entre autres fonction de l'intensité de courant, de la concentration en particules dans le bain et du transport de masse le long de la cathode. Une telle codéposition est par exemple la codéposition de complexes de cobalt dans des dépôts électrolytiques d'or. Ceci a permis le développement de dépôts qui possèdent une excellente résistance à l'usure.

La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation de particules solides dans le dépôt cathodique.

A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine et la silice, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium et ainsi que des polymères. Au cours de l'électrolyse, ces particules sont incorporées dans le dépôt métallique obtenu à la cathode suite à la réduction des ions métalliques présents dans le bain d'électrolyse [29 – 31]. Le mécanisme du dépôt composité est représenté d'une façon schématisée dans la (figure II.3).

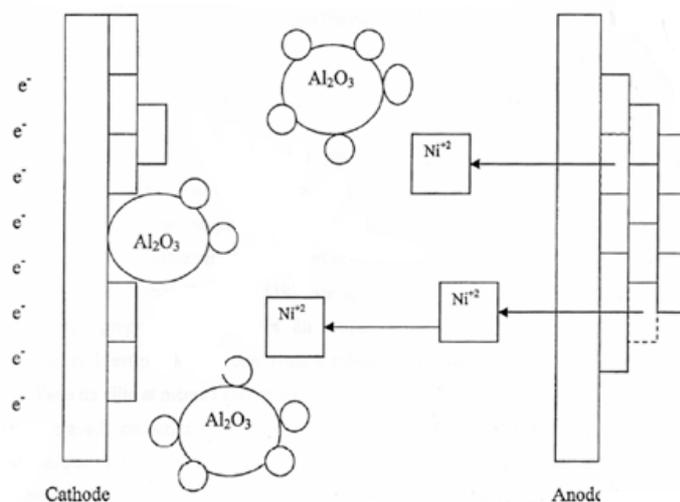


Figure II.3 Procédé de codéposition électrolytique Ni – Al₂O₃) [29].

II.9 Dépôts composites métal –particules

Des dépôts réalisés en régime électrodéposés en présence de particules minérales (oxydes, carbures...) ou organiques (téflon, PTFE...) en suspension dans l'électrolyte, confirment l'amélioration structurale des couches obtenues.

II.10 Dépôt composites en présence d'additifs

Les dépôts électrolytiques de nickel obtenus avec les bains décrits ci-avant sont normalement mats et, pour obtenir une finition brillante, doivent être polis mécaniquement. Les additifs incorporés aux solutions de nickelage pour produire des dépôts brillants se distinguent selon leur fonction : relaxation de contraintes (additifs I), brillance ou affineur de cristallisation (additifs II), nivelant, mouillabilité (additifs III) [27].

Les propriétés et la structure du nickel déposé dépendent de l'électrolyte et des agents d'addition, qui modifient largement la cristallisation et donc la finesse du grain, la brillance ou la porosité du dépôt [34].

II.11 Conclusion

Dans la littérature, on utilise des poudres de combinaison très résistantes qui améliorent la résistance à l'usure des dépôts métalliques. La combinaison Ni- Al_2O_3 offre des avantages particuliers par rapport aux autres combinaisons, car un tel revêtement de dispersion est réalisé à faible prix de revient et la capacité de produire un dépôt d'une taille de grain très petite par électrodéposition [33]. Aussi, elle permet l'obtention d'une amélioration importante des propriétés mécaniques du revêtement de nickel car le nickel s'oxyde difficilement et il est protégé par une couche mince et il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée, l'eau de ville et même l'eau de mer.

Dans notre travail, on parlera de la fabrication des couches de type Ni- Al_2O_3 par déposition électrochimique où les particules Al_2O_3 sont de diamètre de quelques micromètres dispersés dans la matrice de nickel. Ces particules forment alors une suspension stable et bien dispersée dans la solution.

Chapitre III

Procédure expérimentale

III.1 Introduction

L'électrodéposition est une méthode pour produire un revêtement sur un métal pour le protéger de l'oxydation à haute température ou de la corrosion dans des milieux agressifs. Un tel revêtement se compose de particules qui peuvent être dures d'oxyde ou de carbure tel que : Al_2O_3 , SiC , TiO_2 , SiO_2 ... [33].

La réalisation des dépôts de nickel, sur des substrats en acier de construction, ainsi que leur caractérisation ont été effectuées essentiellement au niveau du laboratoire de corrosion du département de mécanique de la faculté des sciences l'ingénieur de l'université de Batna.

III.2 Substrat utilisé

Comme substrat, nous avons utilisé le treillis soudé, de forme cylindrique, de 5 mm de diamètre et 6 cm de longueur.

III.3 Composition chimique

La composition chimique est donnée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 Composition chimique des aciers utilisés.

Eléments	Treillis Soudé [%]
C	0.0600
S	0.0200
Si	0.0300
Mn	0,3600
P	0.0030
Al	0.0080
Cu	0.0640
Ni	0.0200
Cr	0.0240
V	0.0080
Ti	0.0030
Nb	0.0050
Mo	0.0080
Sn	0.0083

III.4 Réalisation des éprouvettes

Toutes les éprouvettes ont été réalisées au niveau du hall de technologie du département de mécanique.

Les fils de treillis soudé sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse de sorte à obtenir des éprouvettes cylindriques de 60mm de longueur et de 4mm de diamètre (Figure III.1).

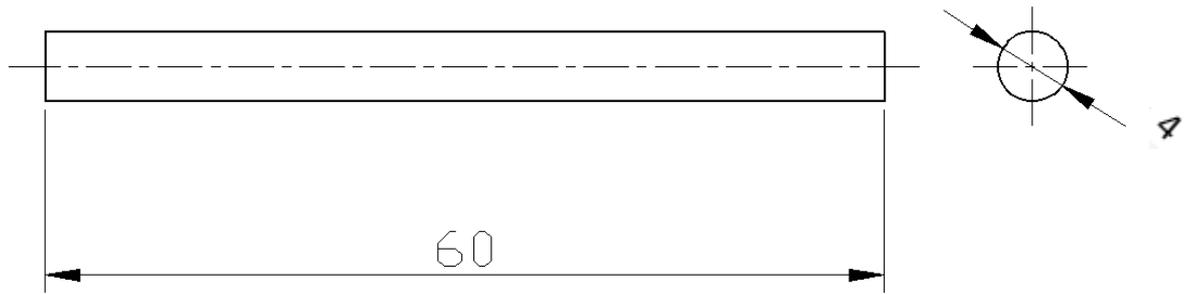


Figure III.1 Dimensions de l'éprouvette cylindrique en mm

III.5 Préparation de l'état de surface de l'éprouvette

III.5.1 Polissage

Les éprouvettes sont fixées sur le mandrin d'une perceuse cylindrique, où elles sont polies à l'aide de papier abrasifs de différentes granulométries : 180, 400, 600 et en fin 1000.

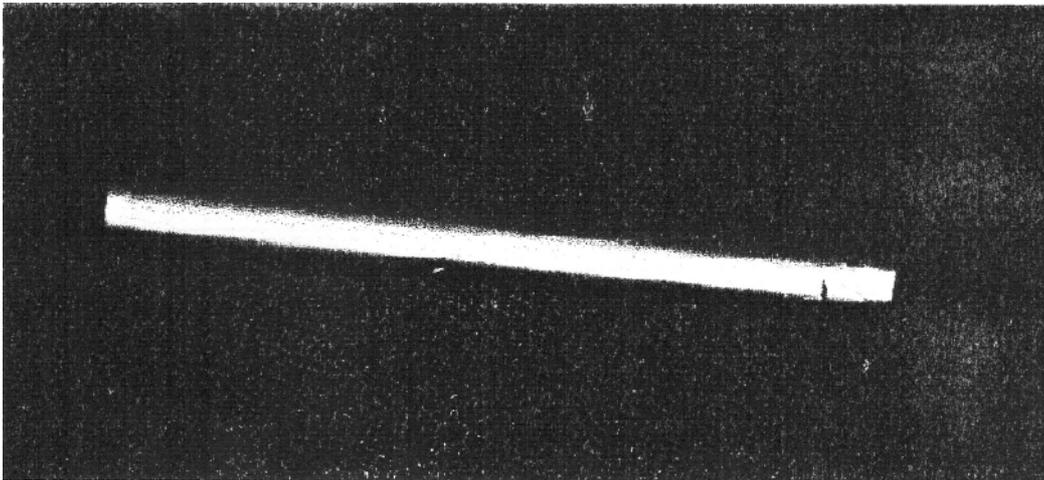


Figure III.2 Eprouvette cylindrique obtenue après polissage.

III.5.2 Mesure des dimensions des pièces

Les dimensions des éprouvettes ont été déterminées en utilisant un pied à coulisse pour la mesure de la largeur et un palmer pour la mesure de l'épaisseur et du diamètre.

III.5.3 Dégraissage

Les éprouvettes ont été dégraissées ultrasoniquement dans une solution d'acétone pendant 5mn ensuite rincées dans de l'eau distillée et puis séchées à l'air chaude.

III.6 Electrodeposition

L'élaboration des dépôts de nickel a été réalisée au niveau du laboratoire de corrosion du département de mécanique de l'Université de Batna.

III.6.1 Composition des bains d'électrodéposition

Le bain de nickel, utilisé durant ce travail, ont été préparés au niveau du laboratoire de l'hygiène et sécurité industriel de l'Université de Batna.

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

Tableau III.2 Composition du bain de nickel chlorurée [22].

Constituants	Teneur [g/l]
NiCl ₂ +6H ₂ O	11.885
NH ₄ Cl	12.303
NaCl	4.091
H ₃ BO ₃	6.183

III.6.2 Incorporation de l'alumine

L'alumine, ou oxyde d'aluminium (Al₂O₃), est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangé avec de l'oxyde de fer.

L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé *Bayer* inventé par l'autrichien Karl Josef Bayer. L'alumine est connue pour avoir de très bonnes propriétés et qui sont rappelées ci-dessous, à savoir [5]:

- Une bonne tenue mécanique aux températures élevées.
- Une bonne conductivité thermique.
- Une grande dureté.
- Une bonne résistance à l'usure.

Certaines propriétés physiques de l'alumine sont également mentionnées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.3 Propriétés physique de l'alumine.

Propriétés	Valeur
Masse volumique (g/cm^3)	3.9
Poids molaire ($g/mole$)	102
Température maximale d'utilisation sous air ($^{\circ}C$)	1700-18009
Dureté (Mohs)	9
Module de Young (GPa)	300-400
Coefficient de Poisson	0.25
Résistance à la flexion (MPa)	380
Ténacité ($MPa m^{1/2}$)	2-3

III.6.2.1 Préparation des bains

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

Bain de nickel chloruré sans Al_2O_3

Bains de nickel chloruré +des concentrations de Al_2O_3 :10 ,12.5 ,15 ,17.5 ,20 g/l.

Bains de nickel chlorure +des concentrations de Al_2O_3 +additif I : 0 ,12.5 ,15 (g/l)

Bains de nickel chlorure +des concentrations de Al_2O_3 +additif II : 0,12.5,15 (g/l)

Bains de nickel chlorure +des concentrations de Al_2O_3 +additif III : 0,12.5,15 (g/l)

Bains de nickel chlorure +des concentrations de Al_2O_3 +additif I, additif II, additif III
0 ,15 (g/l)

III.6.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour le revêtement électrolytique est composé de trois parties essentielle (Figure III.3).à savoir :

- Une source de courant (générateur de courant continu).
- Une cellule d'électrolyse, d'environ 300 ml de volume qui contient trois électrodes, deux d'entre elles constituent les anodes qui sont en nickel dans notre cas, et la troisième constitue la cathode qui est l'acier.
- Un ensemble d'appareils de mesure (multimètre, pH mètre, thermomètre).

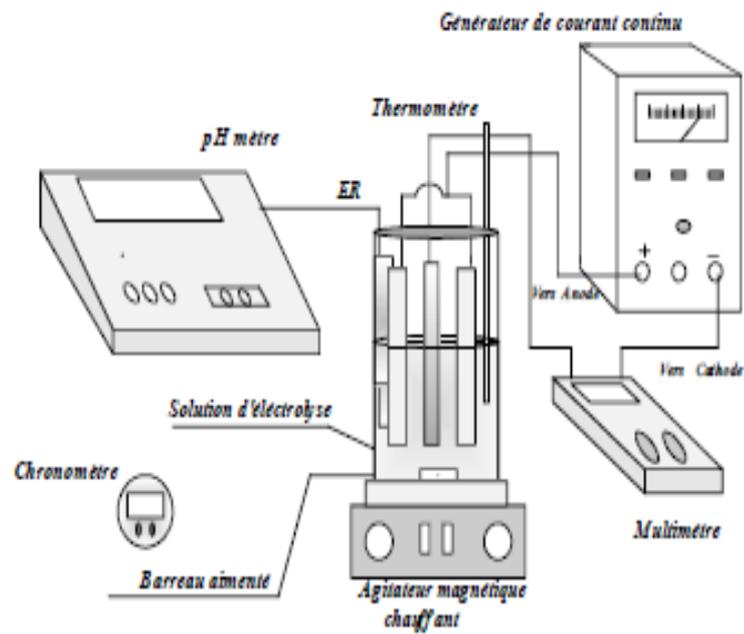


Figure III.3 Schéma du dispositif expérimental.



Figure III.4 Dispositif expérimental.

III.6.4 Réalisation des dépôts

III.6.4.1 Conditions opératoires

Température du bain = 40°C.

Agitation modérée

Intensité moyenne du courant =30mA

Tableau III.3 Paramètres d'électrodéposition du nickel pur et de la codéposition Ni/Al₂O₃.

N° de pièce	Diamètre (mm)	Concentration Al ₂ O ₃	Temps de dépôt (min)	Température °C	Intensité du courant (mA)	Hauteur du revêtement (mm)	pH
06	3.17	0	60	40	30	46	5.26
07	3.16	0	60	40	30	50	5.19
08	3.16	0	60	40	30	46	5.20
09	3.13	0	60	40	30	47	5.34
10	3.16	10	60	40	30	50	5.91
11	3.14	10	60	40	30	49	5.20
18	3.16	10	60	40	30	46	5.53
22	3.18	12.5	60	40	30	50	5.41
26	3.13	12.5	60	40	30	46	5.27
23	3.14	12.5	60	40	30	50	5.50
28	3.14	15	60	40	30	49	5.48
16	3.16	15	60	40	30	48	5.50
20	3.16	15	60	40	30	43	5.70
14	3.18	17.5	60	40	30	48	5.30
21	3.17	17.5	60	40	30	51	5.4
13	2.44	17.5	60	40	30	46	5.30
15	3.17	20	60	40	30	53	5.30
25	3.15	20	60	40	30	51	5.37
29	3.15	20	60	40	30	50	5.40

Nous avons ajouté les additifs suivants : sulfate de sodium, lauryl à sulfate de sodium et butyne2-diol 1-4aux bains de chlorure et aux bains de chlorure avec l'addition d'alumine.

Tableau III.3 Paramètres d'électrodéposition du nickel et de la codéposition Ni - Al₂O₃ en présence d'additifs.

N° de pièce	Diamètre (mm)	Concentration Al ₂ O ₃	Temps de dépôt (min)	Température °C	Intensité du courant (mA)	Hauteur du revêtement (mm)	pH
31	3.14	0+add I	60	40	30	48	5.99
34	3.16	0+add III	60	40	30	46	5.99
37	3.14	0+add II	60	40	30	45	4.72
30	3.16	15+add I	60	40	30	51	5.60
32	3.17	15+add III	60	40	30	47	5.70
41	2.39	15+add II	60	40	30	48	3.80
35	3.14	15+add I ,II,III	60	40	30	46	3.98
48	3.15	12.5+ add I	60	40	30	43	5.53
51	3.15	12.5+ add I	60	40	30	44	5.53
52	3.16	12.5+ add I	60	40	30	42	56.42
39	3.17	12.5+ add II	60	40	30	44	5.20
19	3.18	12.5+ add II	60	40	30	49	5.20
46	3.15	12.5+ add III	60	40	30	49	5.46
50	3.16	12.5+ add III	60	40	30	48	5.63
27	3.17	15+ add I ,II,III	60	40	30	46	5.50
61	3.12	15+ addI, II,III	60	40	30	47	4.63
62	2.39	15+ add II	60	40	30	43	5.56
54	2.45	12.5+ add I	60	40	30	45	5.24
44	3.16	15+ add II	60	40	30	48	5.60
62	2.39	15+ add II	60	40	30	43	5.56
45	3.14	15+ add I	60	40	30	50	5.96
12	3.16	15+ add I	60	40	30	58	5.25
42	3.16	15+ add III	60	40	30	49	5.14
24	3.15	15+ add III	60	40	30	50	5.98
49	3.15	0+ add I	60	40	30	50	5.72
33	3.14	0+ add I	60	40	30	48	5.57
61	3.12	0+ add II	60	40	30	47	4.63
57	3.10	0+ add II	60	40	30	50	4.66
63	3.10	0+ add III	60	40	30	49	5.13
59	3.14	0+ add I ,II,III	60	40	30	46	4.02
56	3.13	0+ add I ,II,III	60	40	30	45	4.10
58	3.13	0+ add I ,II,III	60	40	30	49	4.18
36	3.15	0+ add III	60	40	30	45	5.20
55	3.10	0+ add III	60	40	30	50	5.86
43	2.43	12.5+ add II	60	40	30	45	5.60
53	2.45	12.5+ add III	60	40	30	50	5.20

Les additifs I, II, III sont les suivants : Benzène sulfate de sodium (saccharinat de sodium), lauryl sulfate de sodium (le sodium dodécyle sulfate) et Butyne2-diol 1-4 respectivement.

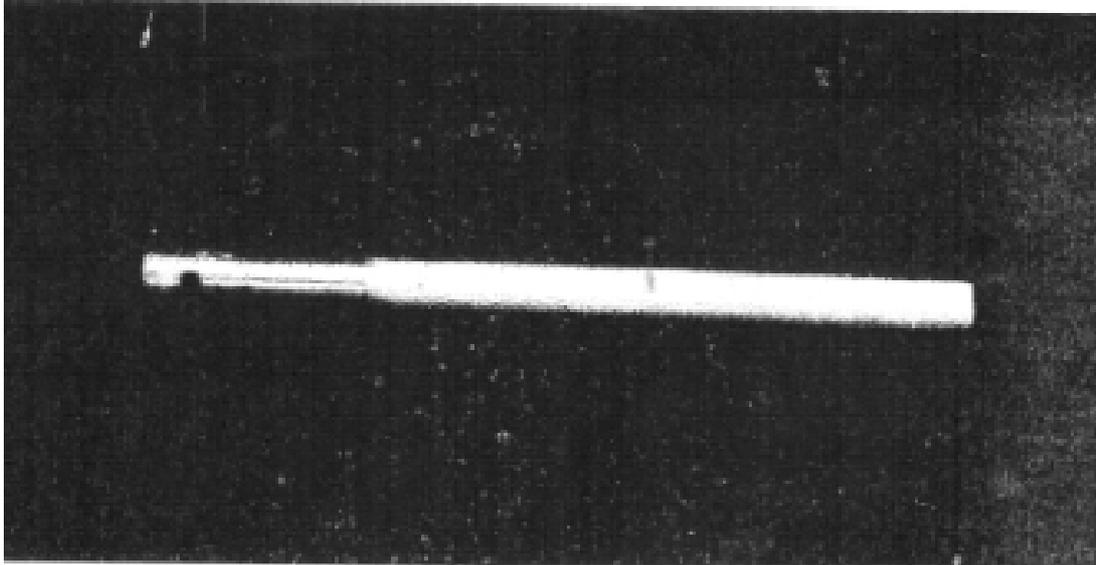


Figure III.5 Dépôt de nickel chloruré sur éprouvette cylindrique.

III.7 Techniques de caractérisation des dépôts

Dans ce qui suit, on va décrire brièvement les différentes techniques de caractérisation qu'on a utilisée pour étudier les revêtements réalisés.

III.7.1 Tests de corrosion

III.7.1.1 Méthode de la masse perdue

Cette méthode de caractérisation consiste à plonger dans chaque béccher contenant une solution de chlorure de sodium à 3.5 %, un échantillon de chaque bain pendant une durée de 15 jours, à la température ambiante. Les éprouvettes ont été pesées avant immersion, la surface devant être immergée est délimité par un vernis de bobinage qui joue le rôle d'un isolant, les éprouvettes ont été laissées pendant deux jours exposées à l'air libre pour que le vernis sèche correctement.

Après cette période d'immersion, les éprouvettes ont été retirées des bécchers, nettoyées à l'aide d'une brosse en nylon, pour enlever les produits de corrosion, ensuite immergées dans un béccher contenant de l'acétone et l'ensemble est nettoyé ultrasoniquement pour enlever le vernis d'isolation.

Finalement, les échantillons ont été rincés dans de l'eau distillée, séchées et ensuite pesées.

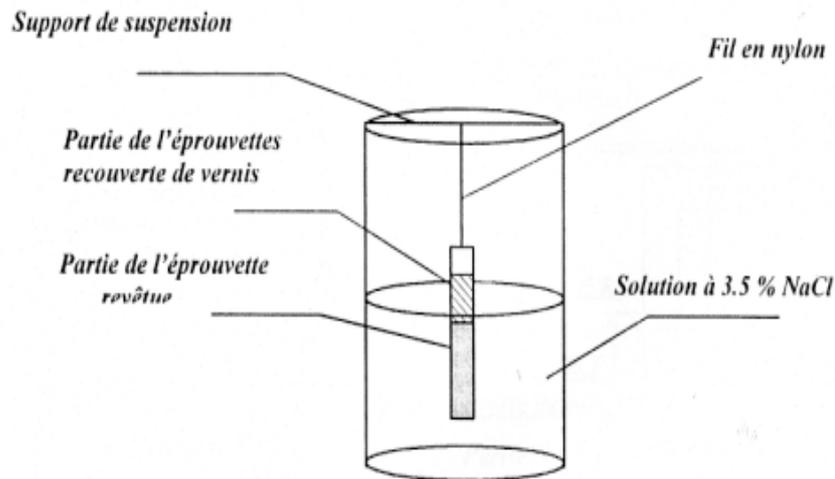


Figure III.6 Dispositif expérimental de la masse perdue.

III.7.2 Tests de polarisation

Une seule face, des échantillons devant être polarisés, est laissée nue, alors que le reste a été recouvert d'une couche de vernis.

Le réactif est une solution de NaCl à 35g/l.

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) (électrode 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), (Figure III.7)

Un potentiostat est une source de courant qui, au moyen d'un amplificateur, maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égal à la valeur désirée l'opérateur.

Le potentiostat est relié à un ordinateur, et à l'aide d'un logiciel (Voltalab 21), les courbes $i=f(E)$ (courant en fonction du potentiel) sont tracées.



b) Potentiostat.



a) Bécher.

Figure III.7 Dispositif de polarisation

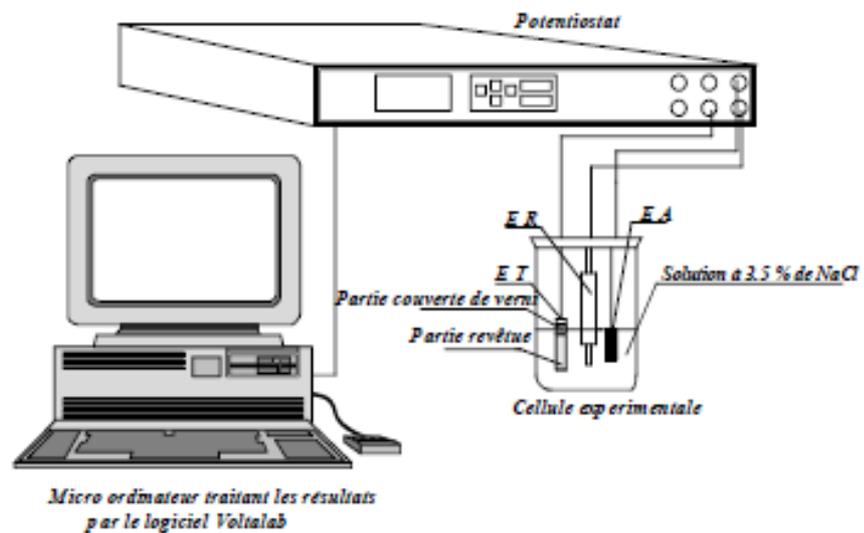


Figure III.8 Dispositif expérimental du test de polarisation (méthode potentiostatique).

III.7.3 Examens par rayons X

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

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

Par exemple la diffractométrie permet de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite ...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon /alumine α , δ , γ , θ ...)

Toutes les analyses de diffraction par rayons X ont été réalisées au niveau de la faculté des sciences et de la technologie de l'Université de Biskra.

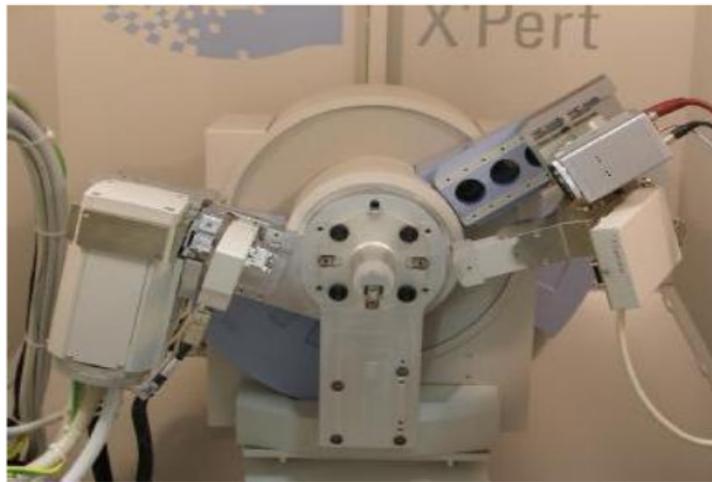


Figure III.9 Système de diffraction par rayon X.

Chapitre IV

Résultats et interprétations

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus après les essais expérimentaux sont présentés sous forme de tableaux et de graphes et puis discutés.

IV.2 Calcul de l'épaisseur des dépôts

Les épaisseurs des dépôts de nickel ont été calculées selon la loi de *Faraday*, qui stipule que: La masse m de substance formée à une électrode est proportionnelle à la quantité totale d'électricité Q qui a traversé la cuve à électrolyse:

$$m \approx Q \quad (\text{VI.1})$$

Si la cuve à électrolyse est traversée par un courant d'intensité constante I pendant un temps t , la quantité d'électricité Q est donnée par l'égalité suivante:

$$Q = I t \quad (\text{VI.2})$$

Les lois de *Faraday* peuvent être résumées par une unique relation (II.5). D'autre part la masse m déposée est exprimée par la relation (II.6).

$$e = \frac{1}{F} \frac{M}{n\rho} \frac{1}{S} t \quad (\text{VI.3})$$

Où :

S [cm²] : surface du dépôt;

Donc l'épaisseur e du revêtement est donnée par la formule (II.7).

Les valeurs des épaisseurs sont données dans les tableaux (IV. 1 et IV.2), ces valeurs ont été calculées à l'aide d'un programme réalisé en pascal.

La formule (2.7) donnant l'épaisseur du revêtement, e , est donnée dans le cas idéal (rendement du bain égale à 100 %), en réalité le rendement est inférieur à 100% ; donc l'épaisseur des dépôts est exprimée par la formule :

$$e = \eta \cdot e_{th} \quad (\text{VI.4})$$

Où:

$\eta = 0.98$ rendement d'un bain de nickel [23].

$\eta = 0.90$ rendement d'un bain de cuivre [34].

e_{th} : épaisseur théorique pour un rendement égal à 1

Tableau IV.1 Epaisseurs des dépôts.

Numéro de la pièce	Epaisseur du revêtement de Nickel [μm]
6	7.7873
7	7.2069
8	7.8128
9	7.7277
10	7.2069
11	7.3977
13	10.1953
22	7.1602
26	7.8902
20	8.3385
28	7.3977
16	7.4976
18	7.8128
14	7.4490
21	7.0469
23	7.2542
15	6.7887
25	7.0930
29	7.2305
31	7.5469
34	7.8128
37	8.0331
30	7.0698
32	7.6270
41	9.9908
35	7.8642
48	8.3660
51	8.1824
52	8.5299
39	8.1290
19	7.3017
46	7.3735
50	7.4976
27	7.7873
12	7.0698
53	9.3599
54	10.3723
44	7.4976
47	7.6270
45	7.2542
24	7.2305
42	7.3494
40	7.1835
49	7.2305
55	7.3507

61	7.7533
57	7.3507
63	7.4961
60	7.4712
59	7.8642
56	8.0596
58	7.4220
62	11.1211
33	7.5469
43	10.4599
36	8.0067

On constate que l'épaisseur des dépôts varie de 6 à 10 μm .

Les normes NF A 91-101 et A91-103 donnent, pour le nickelage sur acier, alliages de cuivre, d'aluminium et de zinc, des épaisseurs variant de 5 à 50 μm .

L'addition de l'additif I (nivelant) augmente l'épaisseur et donne un dépôt d'une même épaisseur en n'importe quel point du dépôt. Par contre, l'ajout de l'additif II (chasseur de bulles) permet un accroissement rapide dû dépôt et par conséquent une augmentation d'épaisseur. Cela est dû principalement au dégagement des bulles d'hydrogène. Les dépôts obtenus par addition de l'additif III (brillant) diminuent l'épaisseur du dépôt car cet additif est utilisé pour déposer des particules de faible granulométrie.

IV.3 Tests de corrosion

IV.3.1 Tests de masse perdue

IV.3.1.1 Calcul du taux de corrosion

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

$$Taux_{corr} = \frac{\Delta m \cdot 10}{p \cdot S_{imm} \cdot t} \times \frac{365}{t} \quad [\text{mm/an}] \quad (\text{IV.5})$$

Où :

$\Delta m = m_1 - m_2$ [g] différence de masse,

m_1 [g] : masse avant immersion,

m_2 [g] : masse après immersion,

P [g/cm^3] : masse volumique de l'acier,

t [jour] : temps d'immersion,

$S_{\text{imm}} [\text{cm}^2]$: surface immergée.

IV.3.1.2 Calcul de la densité du courant de corrosion

Ce calcul se fait selon une conversion qui donne la densité du courant de corrosion en fonction du taux de corrosion suivant la formule:

$$I_{\text{corr}} = \text{Taux}_{\text{corr}} \cdot 306 \cdot \frac{n\rho}{M} \quad (\text{IV.6})$$

Où :

n : nombre de charge adimensionnel;

ρ : masse volumique de l'acier [g/cm^3];

M : masse atomique de l'acier [g/mol].

Le tableau suivant donne le taux de corrosion ainsi que la densité du courant de corrosion.

Tableau IV.2 Taux de corrosion des éprouvettes revêtues dans un bain chloruré.

N° de pièce	Concentration de : Al_2O_3 [g/l]	Masse avant test [g]	Masse après test [g]	Différence de masse [g]	Surface immergée [cm^2]	Taux de corrosion [mm/an]	Densité du courant [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
7	0	3.9695	3.9605	0.0089	4.0473	0.06931	8.8858
11	10	4.0040	3.9984	0.0056	4.0212	0.04367	5.5984
26	12.5	4.012	4.0083	0.0037	4.0082	0.02873	3.6834
16	15	3.9936	3.99149	0.0021	4.0473	0.01607	2.0602
21	17.5	4.0434	4.0421	0.0013	4.0604	0.0104	1.3332
25	20	3.9143	3.9104	0.0039	4.0343	0.0308	3.9486
49	0+addI	3.9566	3.9462	0.0105	4.0343	0.0813	10.42305
57	0+addII	3.8445	3.8391	0.0054	3.969039	0.0427	3.7449
63	0+addIII	4.0573	3.8511	0.0122	3.969039	0.0963	12.34605
56	0+addI ,II,III	3.7865	3.7847	0.0018	4.008185	0.0145	1.85895
48	12.5+addI	3.9235	3.9182	0.0053	4.03429	0.0411	5.2692
19	12.5+addII	4.0361	4.0330	0.0031	4.073462	0.024	3.0768
50	12.5+addIII	3.9580	3.9463	0.0117	4.047347	0.0906	11.6154

45	15+addI	3.9665	3.9628	0.00372	4.021238	0.0289	3.70515
44	15+addII	3.8410	3.8395	0.00154	4.047347	0.0119	1.52565
42	15+addIII	4.0184	4.0073	0.0111	4.047347	0.0856	10.9743
27	15+addI,II,III	4.00409	4.0030	0.0036	4.060404	0.0084	1.07685

Les taux de corrosion du tableau VI.2 sont reportés respectivement sur les graphes de VI.1 à VI.5

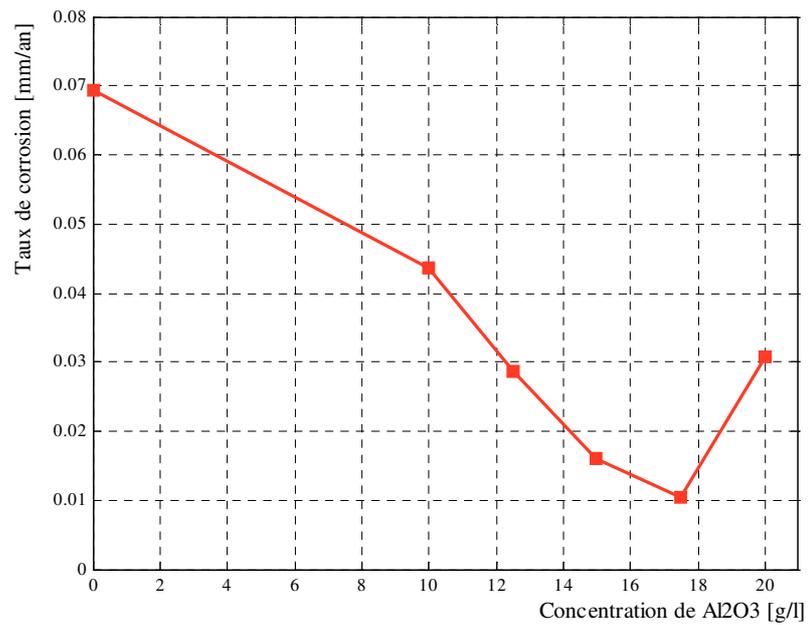


Figure IV.1 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃, des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

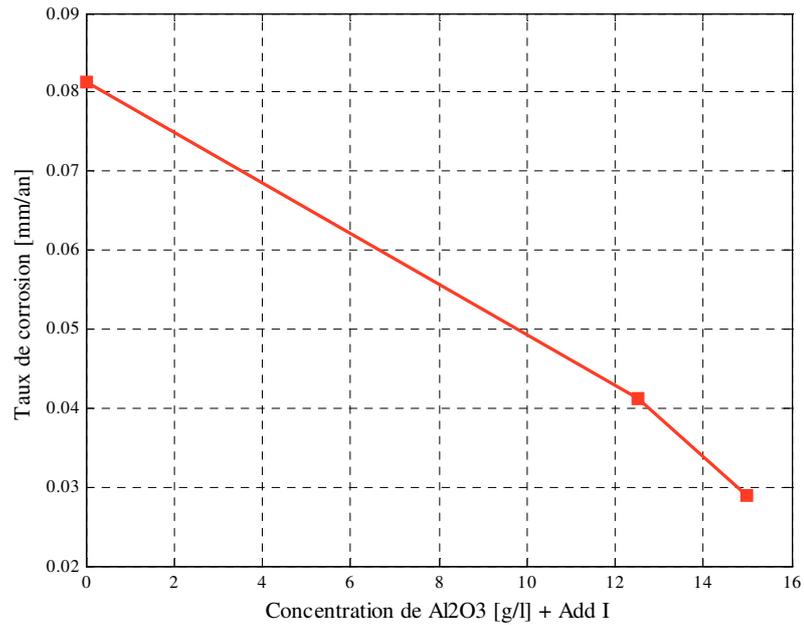


Figure IV.2 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ + Add I, des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

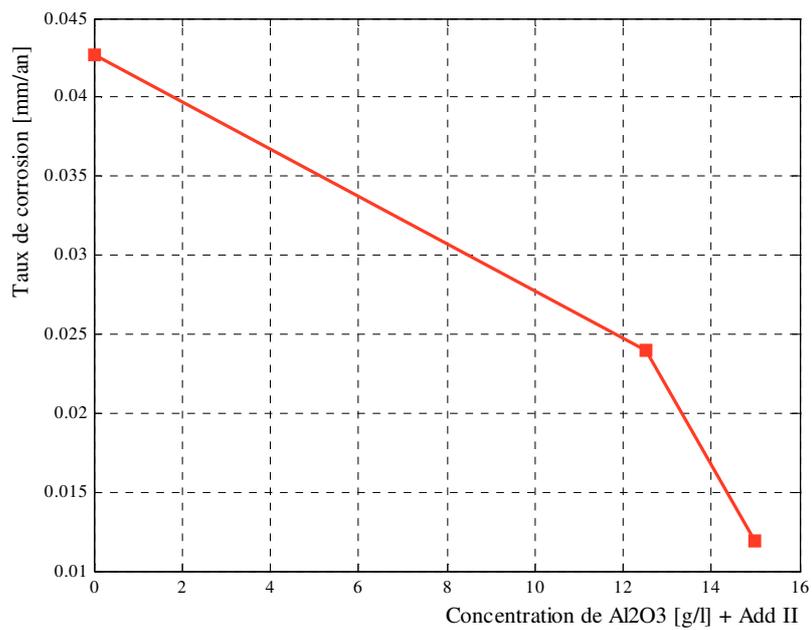


Figure IV.3 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ + Add II, des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

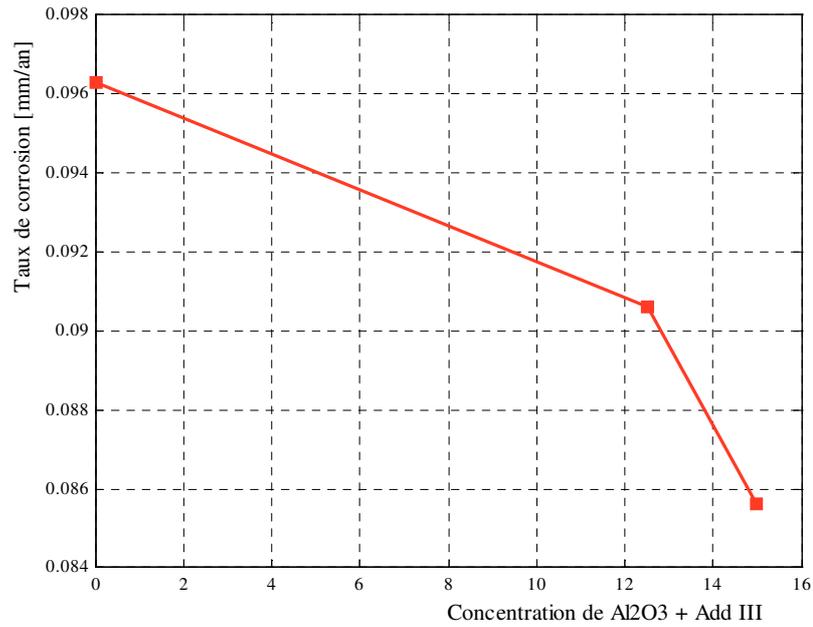


Figure IV.4 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ + Add III, des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

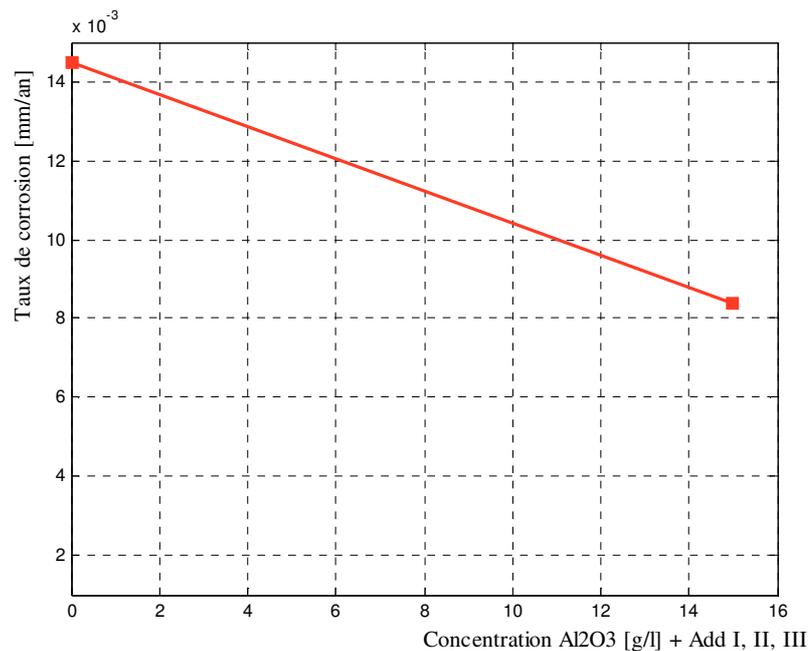


Figure IV.5 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ + Add I, II, III des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

IV.3.1.3 Résultats et interprétation

Suite aux observations à l'œil nu des échantillons, après immersion dans une solution à 3,5 % NaCl, et vue la nature des revêtements de nickel sur acier (revêtements cathodiques), la forme de corrosion rencontrée dans ce cas est la corrosion par piqûre ; elle consiste en des attaques locales du film passif dues à la présence de pores sur les dépôts effectués.

Tous les essais effectués sont résumés dans le tableau VI.2 et les résultats sont illustrés sur la figure VI.1 à VI.5. la figure VI.1 nous constatons, pour l'acier étudié, une décroissance progressive du taux de corrosion en fonction de la concentration d'alumine ajoutée et ce jusqu'à un optimum correspondant à une concentration de 17,5 g/l de Al_2O_3 . Au-delà de cette valeur, on observe une augmentation du taux de corrosion.

Ceci s'explique par la présence de particules d'alumine dans la matrice de nickel, qui remplissent les pores existant dans celle-ci et ce dans l'intervalle [0, 17.5] g/l. Au-delà de 17.5 gr/l, il y a une augmentation du taux de corrosion qui, on pense, est due à la présence excessive de particules de Al_2O_3 , dans la structure de nickel électrodéposé, la rendant, peut être, grossière, ce qui favorise l'intrusion des ions chlorurés dont la taille est assez petite, conduisant ainsi à la corrosion du système.

Les figure IV.2 et IV.3 montrent que l'action des additifs I et II fait diminuer le taux de corrosion en fonction de la concentration de l'alumine ajoutée jusqu'à 15g/l, cela est dû à la action des deux additifs I et II dont le rôle est l'obtention d'une épaisseur homogène ainsi que le dégagement des bulles d'hydrogène respectivement.

La figure IV.4 est presque semblable à la figure 5.1 cela montre que l'additif III n'a pas d'effet sur le taux de corrosion, dû au fait que celui-ci joue le rôle uniquement d'un brillanteur. .

La figure IV.5 montre que la combinaison des 3 additifs I, II et III (en même temps) assure une meilleure protection pour une concentration de 15g/l d'alumine.

IV.3.2 Tests potentiostatiques

Tableau IV.3 Taux de corrosion des éprouvettes revêtues dans un bain chloruré

N° de piece	Al_2O_3 [g/l]	Taux de corrosion [mm/an]	Densité de courant [$\mu A/cm^2$]
8	0	0.029	3.7
18	10	0.019	2.3957
23	12.5	0.017	2.1573
20	15	0.013	1.6121
13	17.5	0.008	0.9704
29	20	0.025	3.1748
33	0+add I	0.039	
36	0+add II	0.017	2.2123
55	0+add III	0.072	9.2243
58	0+add I, II, III	0.010	1.2746
47	12.5+add I	0.020	

43	12.5+add II	0.014	1.7765
53	12.5+add III	0.037	4.7827
12	15+add I	0.015	1.9427
62	15+add II	0.011	1.3563
24	15+add III	0.029	3.8
61	15+add I, II, III	0.005	0.6005

A partir des valeurs du tableau (VI.3) on construit les graphes ci-dessous.

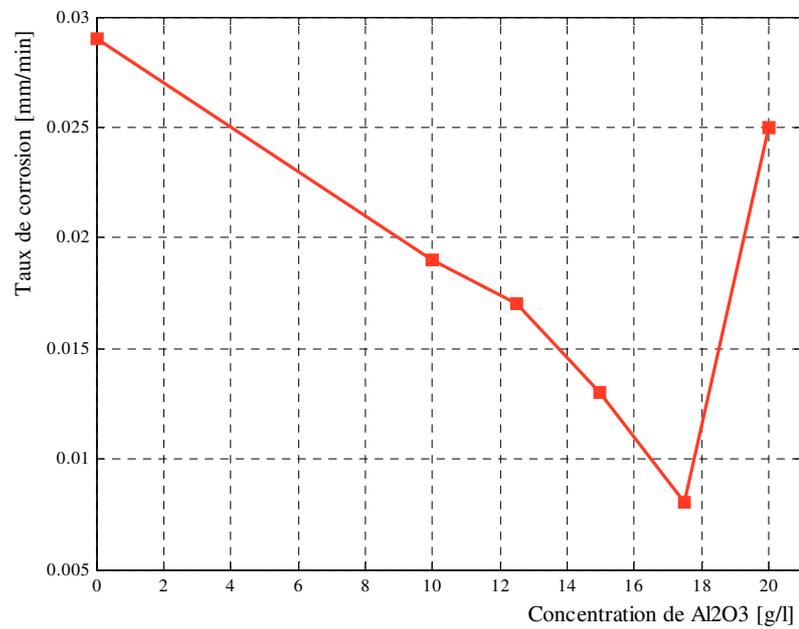


Figure IV.6 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

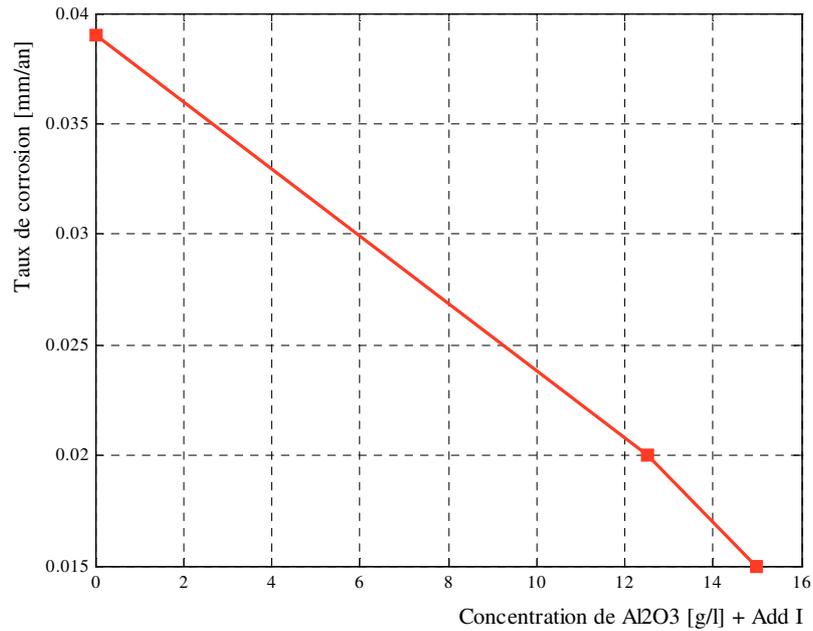


Figure IV.7 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ + Add I des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

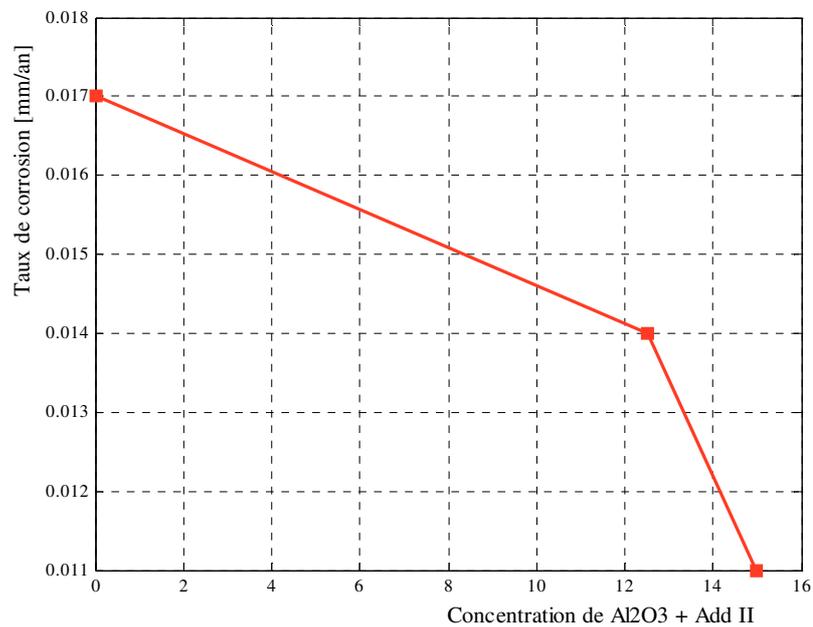


Figure IV.8 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ + Add II des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

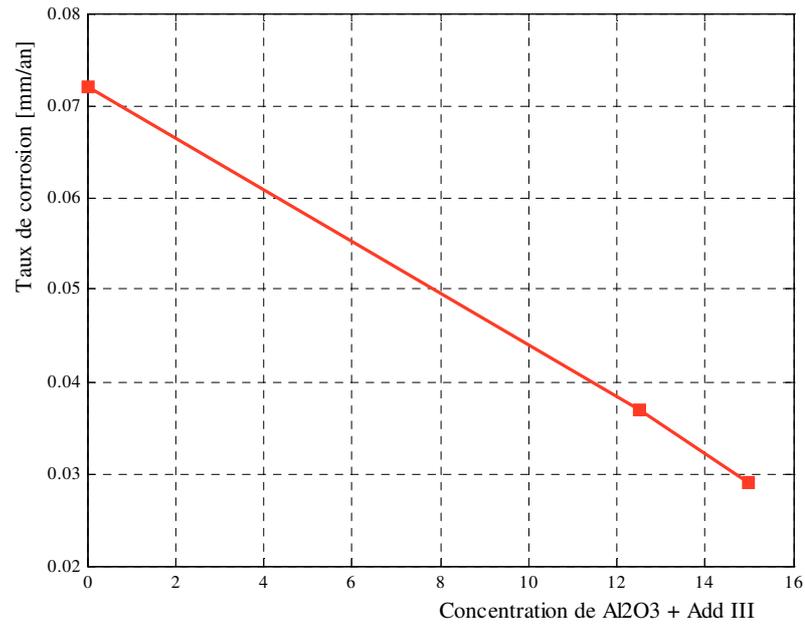


Figure IV.9 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ + Add III des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

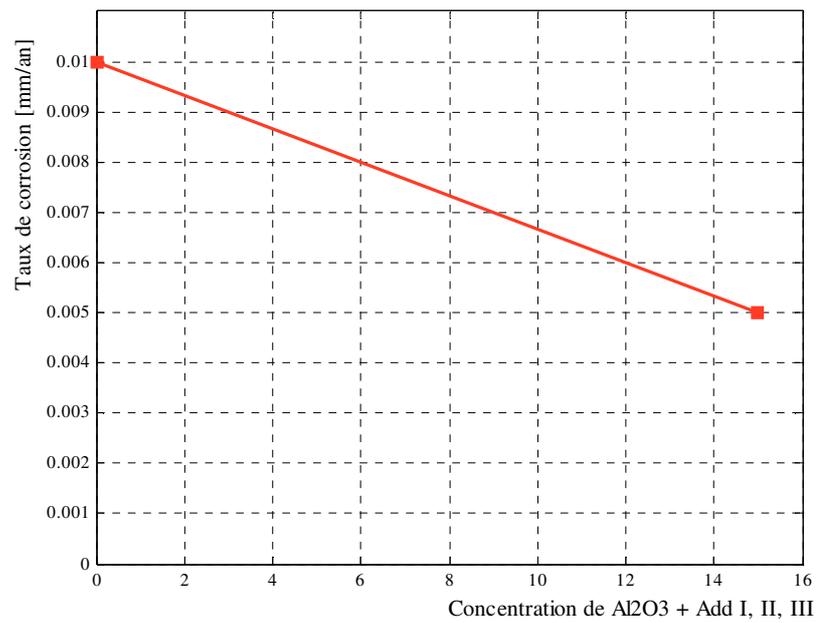


Figure IV.10 Taux de corrosion en fonction de la concentration d'Al₂O₃ + Add I, II, III des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

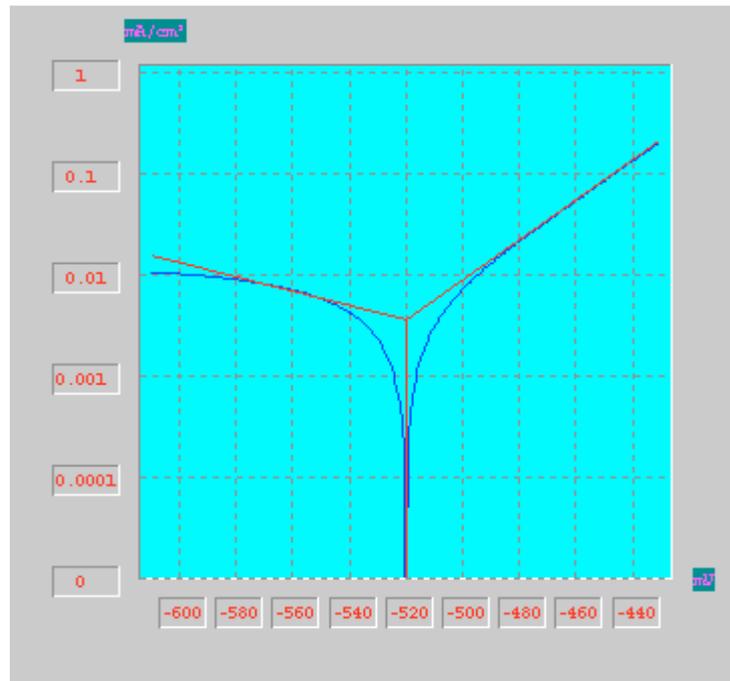


Figure IV.11 Courbe de polarisation d'une éprouvette non revêtue.

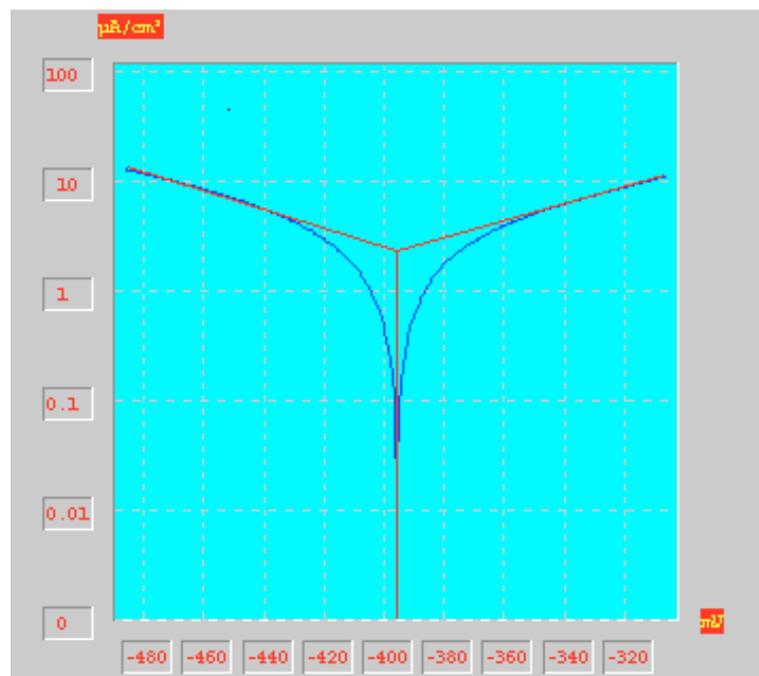


Figure IV.12 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 10g/l d'Al₂O₃.

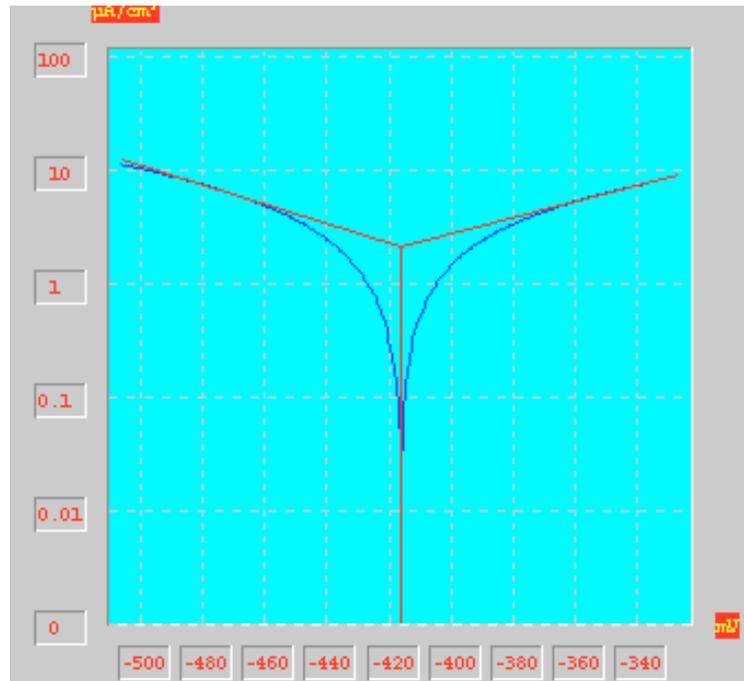


Figure IV.13 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 12.5g/l d' Al_2O_3 .

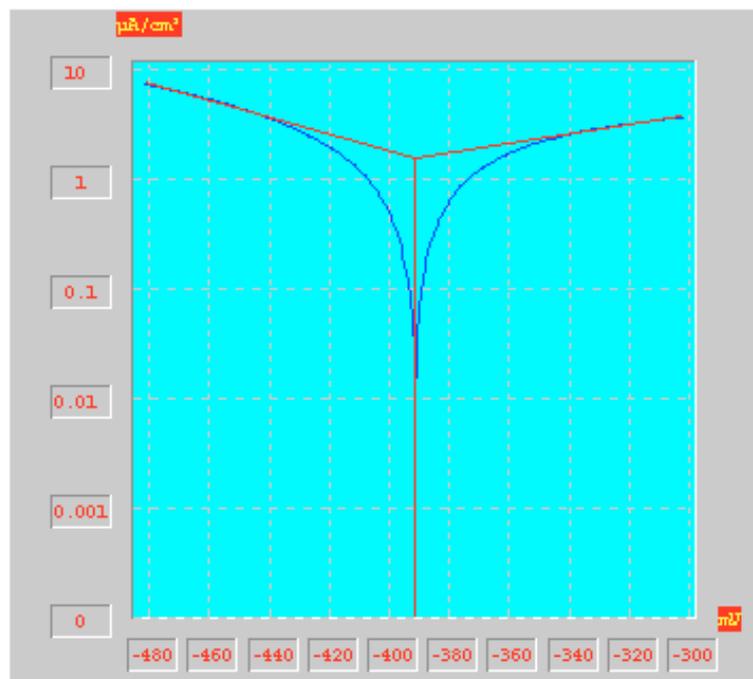


Figure IV.14 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 15g/l d' Al_2O_3 .

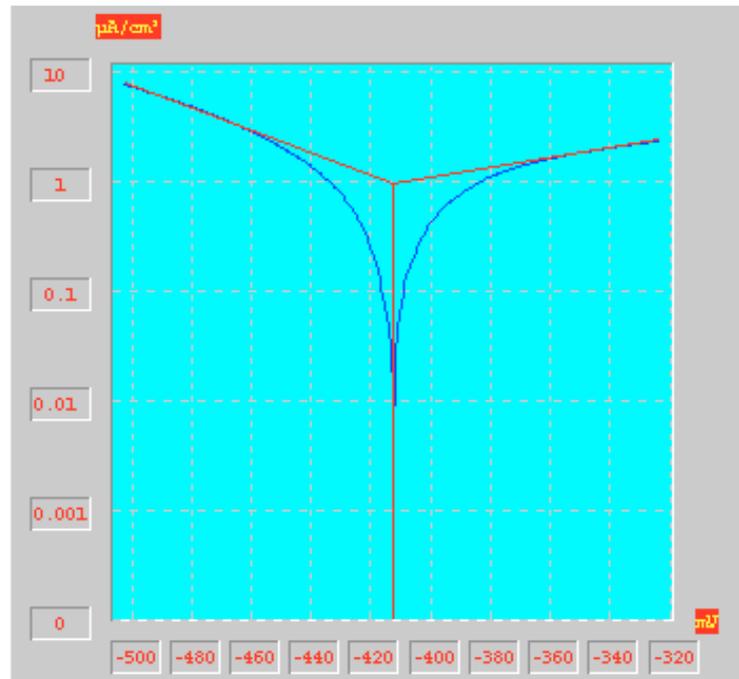


Figure IV.15 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 17.5g/l d' Al_2O_3 .

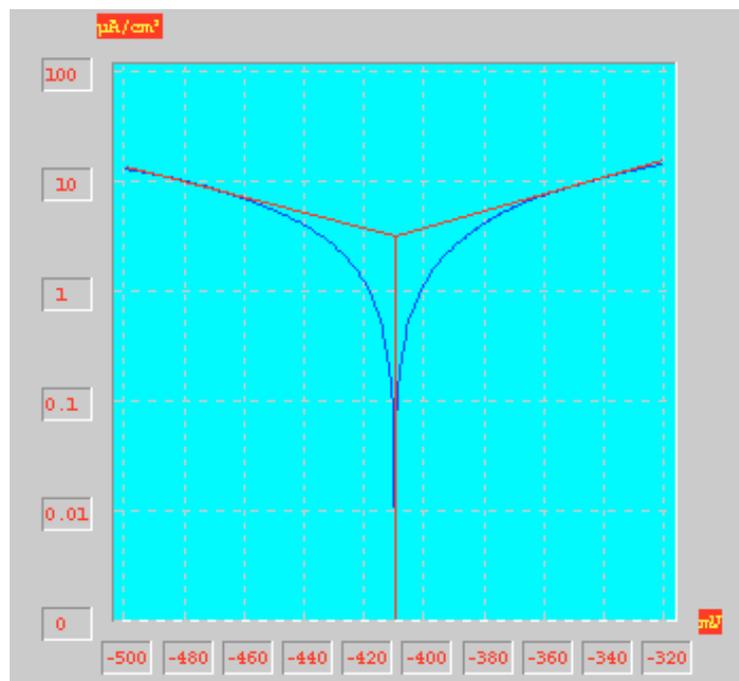


Figure IV.16 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 20 g/l d' Al_2O_3 .

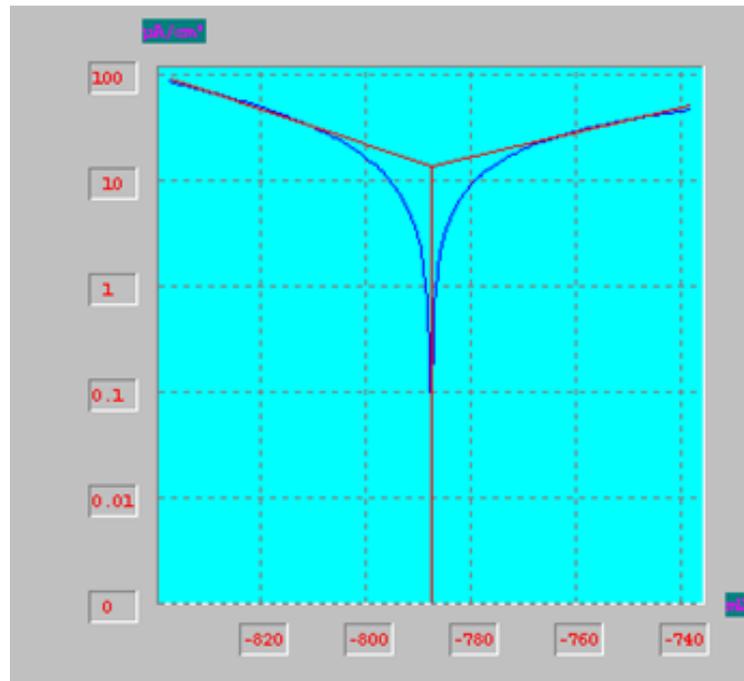


Figure IV.17 Courbe de polarisation d'une éprouvette non revêtue + Add I.

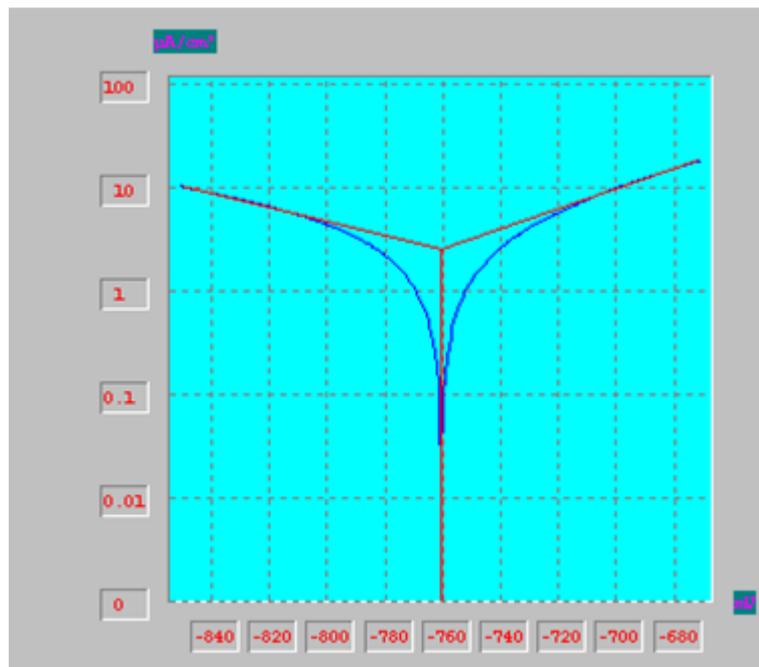


Figure IV.18 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 12.5g/l d' Al_2O_3 + Add I

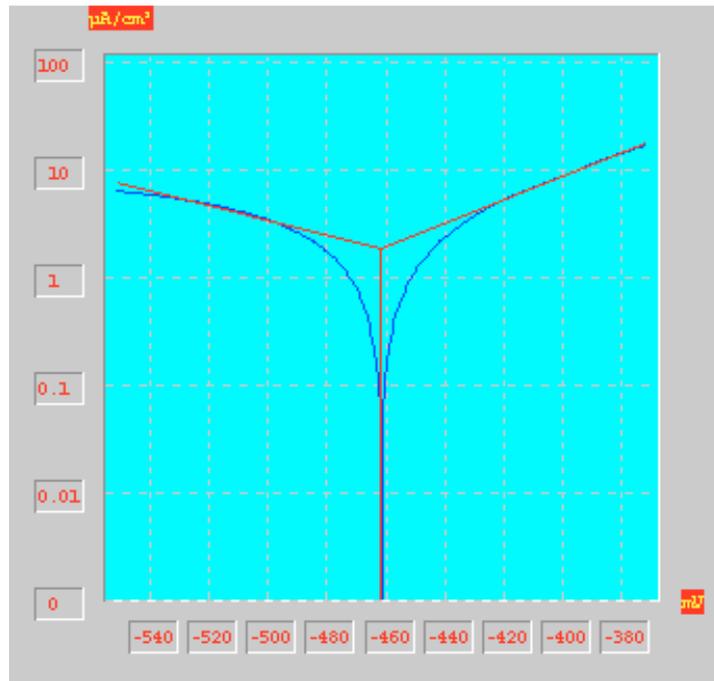


Figure IV.19 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 15g/l d' Al_2O_3 + Add I

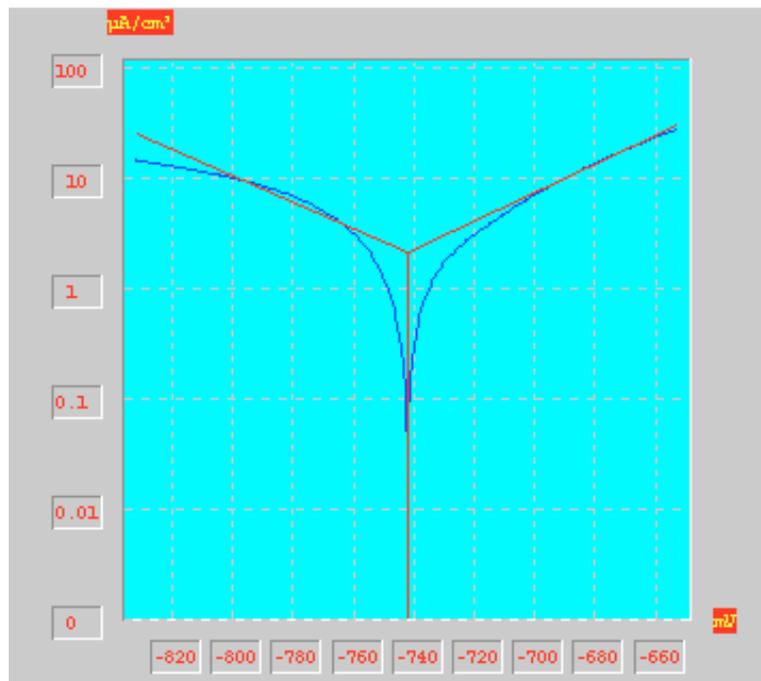


Figure IV.20 Courbe polarisation d'une éprouvette non revêtue + Add II.

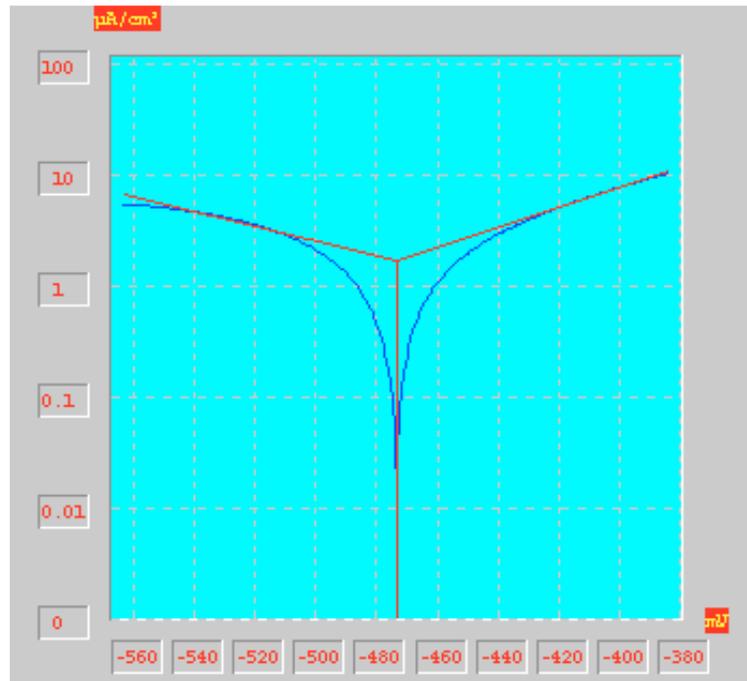


Figure IV.21 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 12.5g/l d' Al_2O_3 + Add II

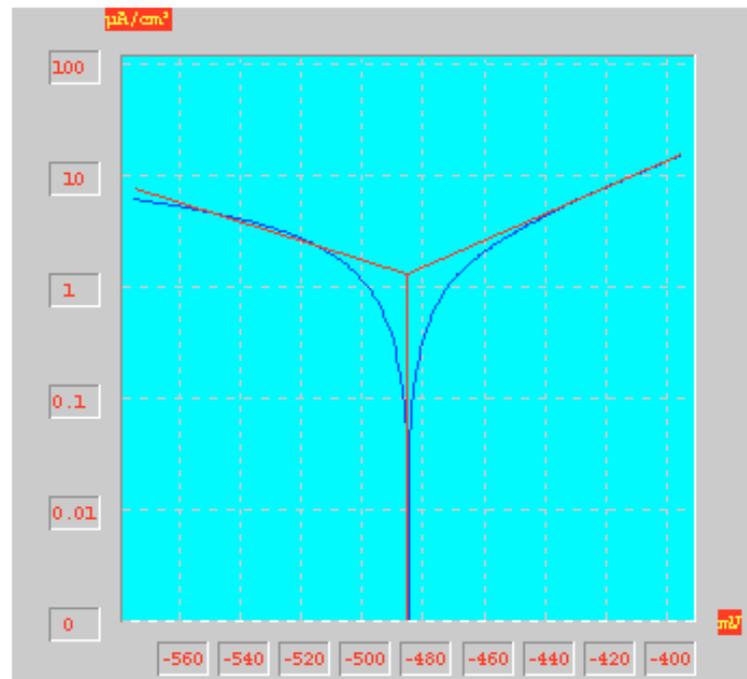


Figure IV.22 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 15g/l d' Al_2O_3 + Add II.

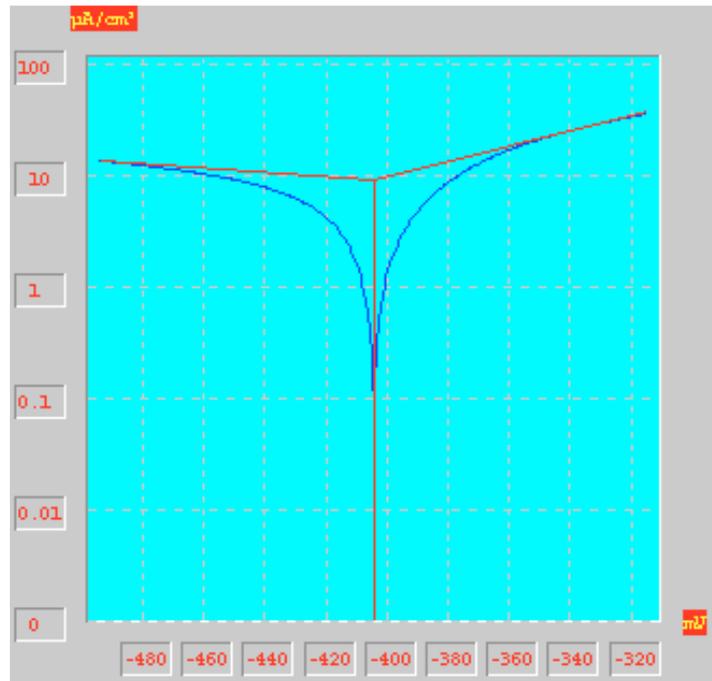


Figure IV.23 Courbe de polarisation d'une éprouvette non revêtue + Add III

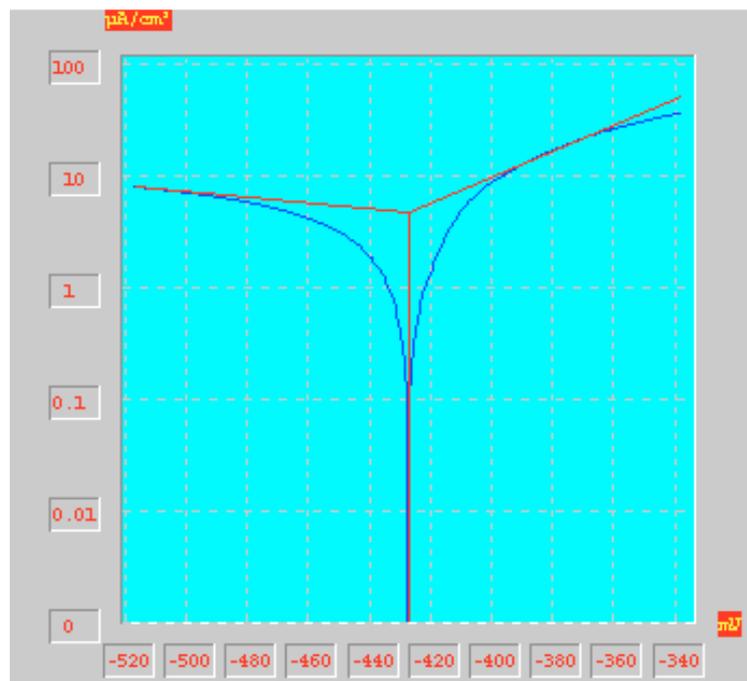


Figure IV.24 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 12.5g/l d' Al_2O_3 + Add III.

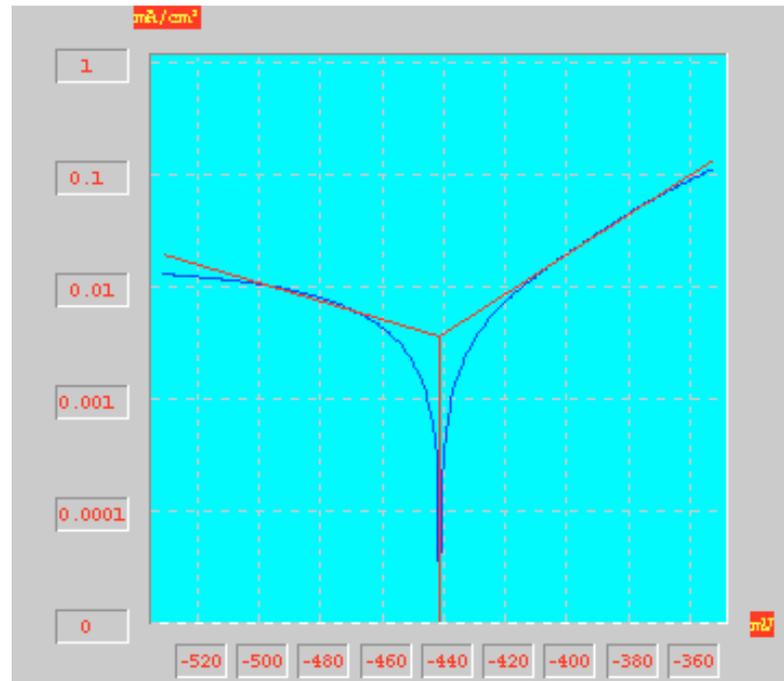


Figure IV.25 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 15g/l d' Al_2O_3 + Add III.

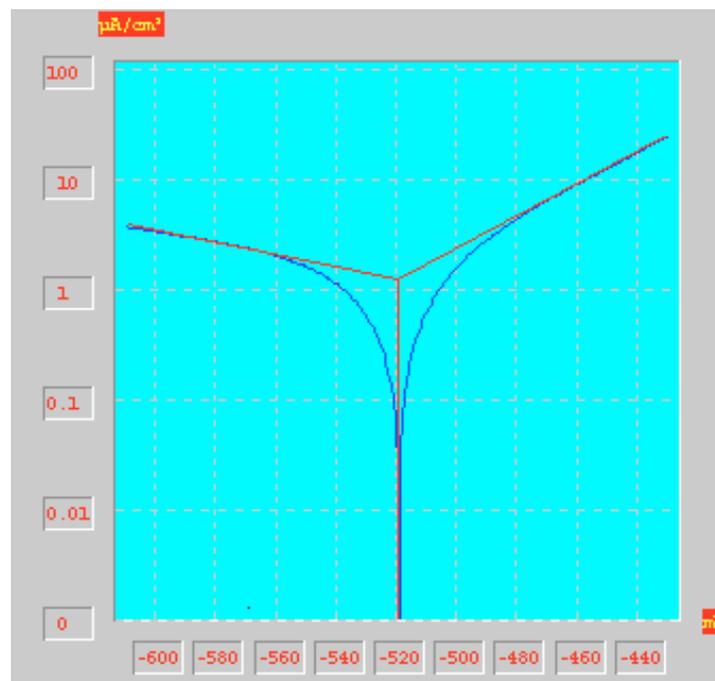


Figure IV.26 Courbe de polarisation d'une éprouvette non revêtue + Add I, II, III.

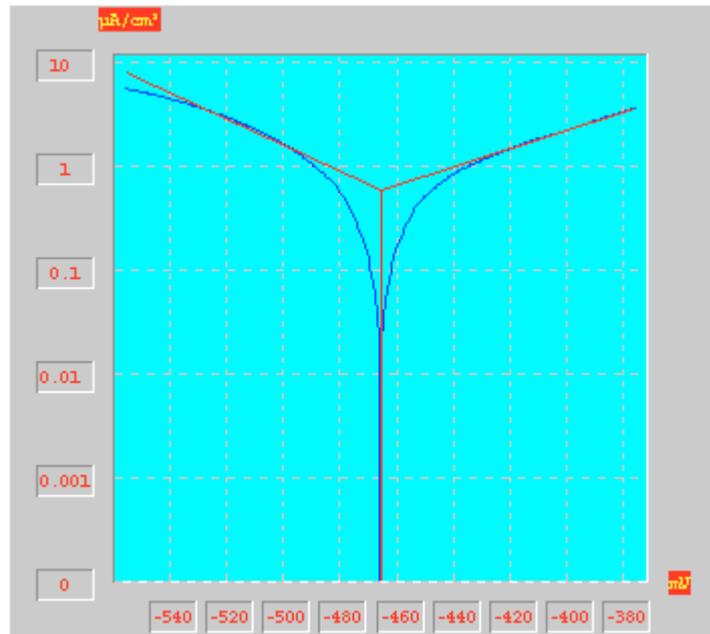


Figure IV.27 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 15g/l d' Al_2O_3 + Add I, II, III.

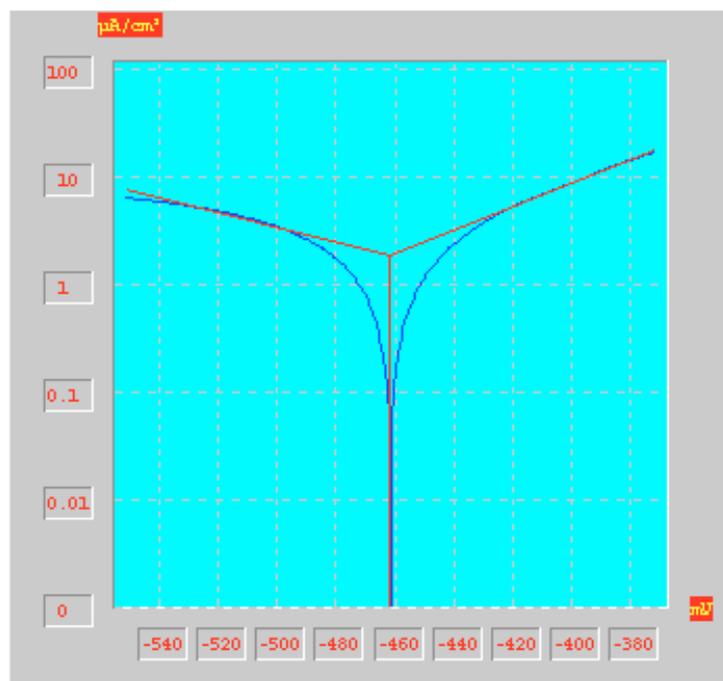


Figure IV.28 Courbe de polarisation d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré de 15g/l d' Al_2O_3 + Add I, II, III.

IV.3.2.1 Résultats et interprétation

Aussi, pour les tests de polarisation nous avons obtenus les mêmes résultats, du taux de corrosion, que ceux obtenus pour la masse perdue en présence d' Al_2O_3 et des additifs.

D'après les courbes de polarisation des éprouvettes revêtues dans un bain chloruré (figures IV.11 à IV.16) on peut constater une diminution de la densité du courant de corrosion en fonction de la concentration d'alumine ajoutée au bain de nickel.

D'après les(figures IV.11 à IV.16) on remarque une diminution progressive du taux de corrosion en fonction de la concentration d'alumine ajoutée au bain jusqu'à un optimum correspondant à la concentration de 17.5 g/l. Au delà de cet optimum, on constate une nouvelle augmentation progressive du taux de corrosion.

Ceci suppose que la diminution de la densité du courant de corrosion est liée à l'ajout d'alumine dans les bains d'électrodéposition, qui se dépose dans les pores du revêtement, conduisant ainsi à la réduction des attaques par piqûres des anions agressives de chlorure.

IV.3.3 Analyse par rayons X

Les éprouvettes revêtues dans les bains chlorurés avec une concentration de 12.5g/l de Al_2O_3 et en présence ou en absence d'un additif organique ont été analysées par les rayon X, les rayons sont d'une longueur $\lambda=1.54$

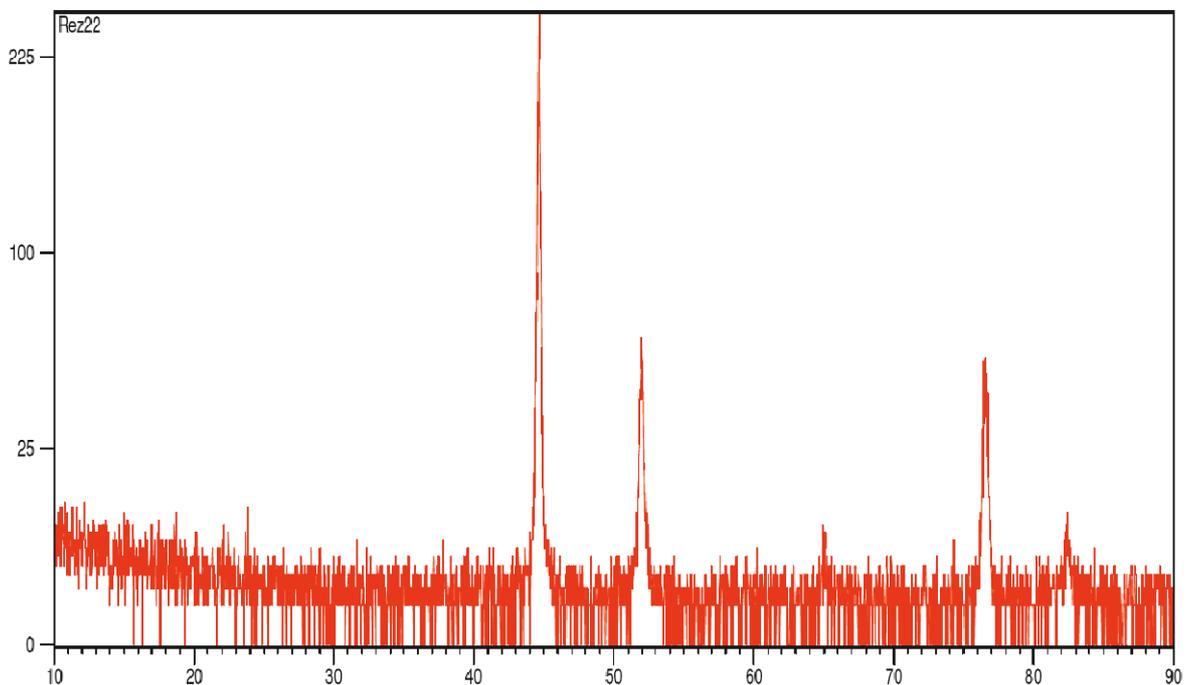


Figure IV.29 Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans un bain chloruré en présence de 12.5g/l d' Al_2O_3 .

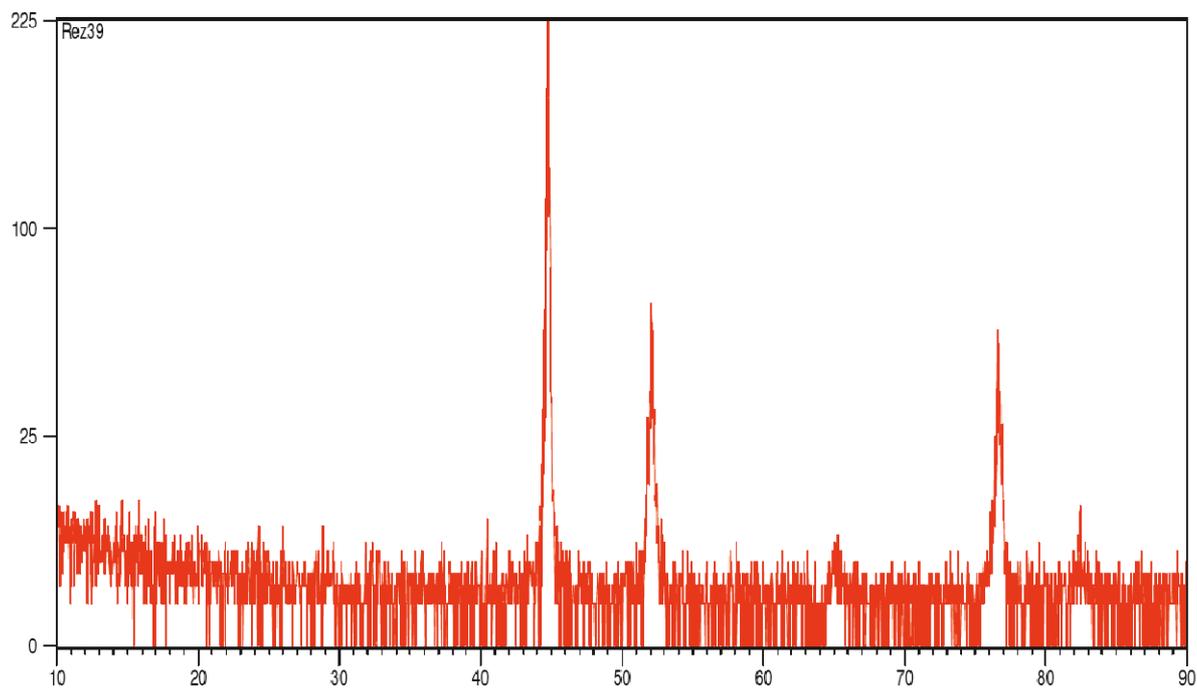


Figure IV.30 Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans un bain chloruré en présence de 12.5g/l d'Al₂O₃+AddII.

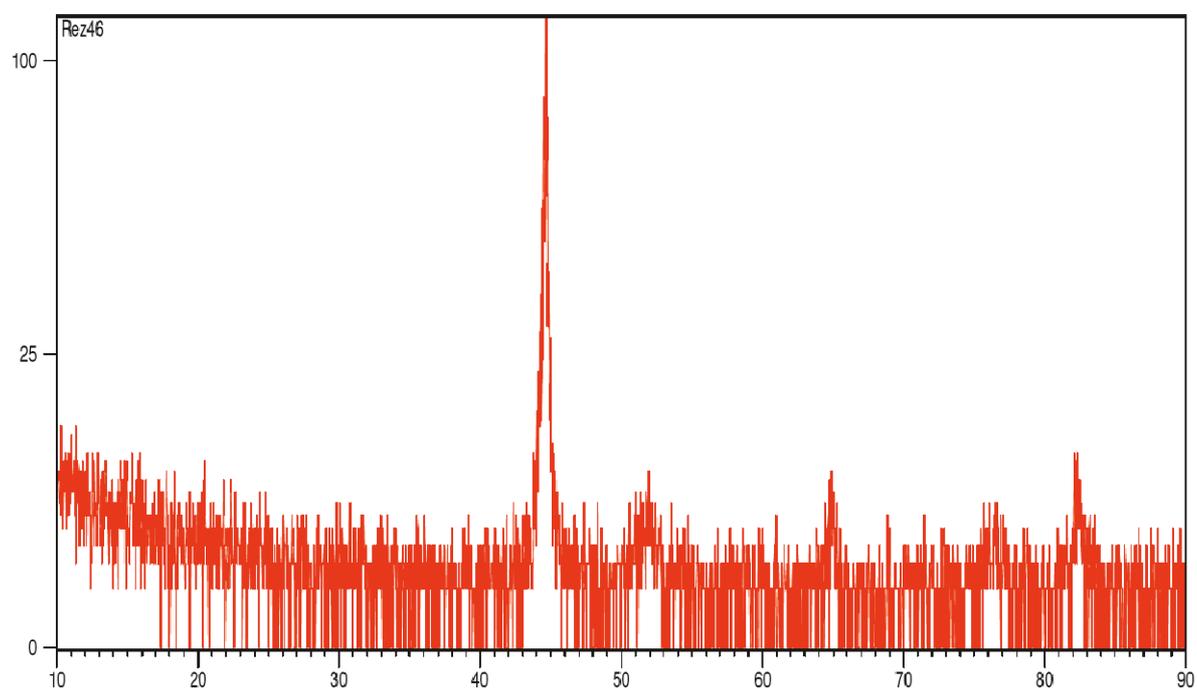


Figure IV.31 Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans un bain chloruré en présence de 12.5g/l d'Al₂O₃+AddIII

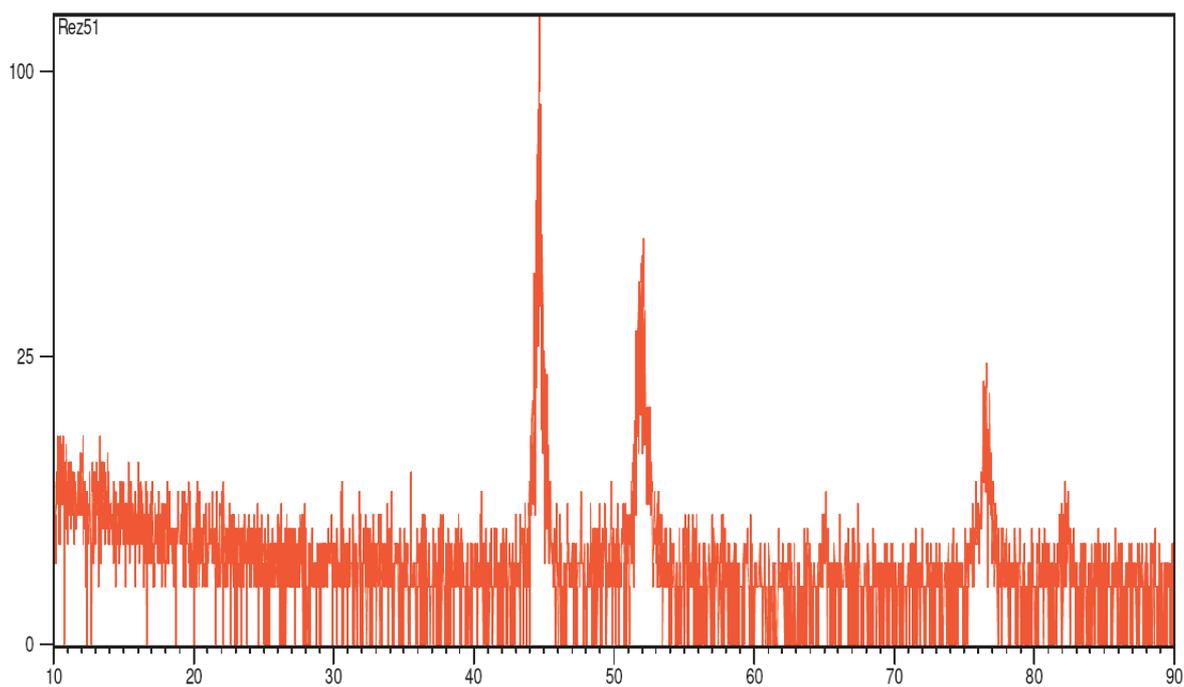


Figure IV.32 Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans un bain chloruré en présence de 12.5g/l d' Al_2O_3 +AddI

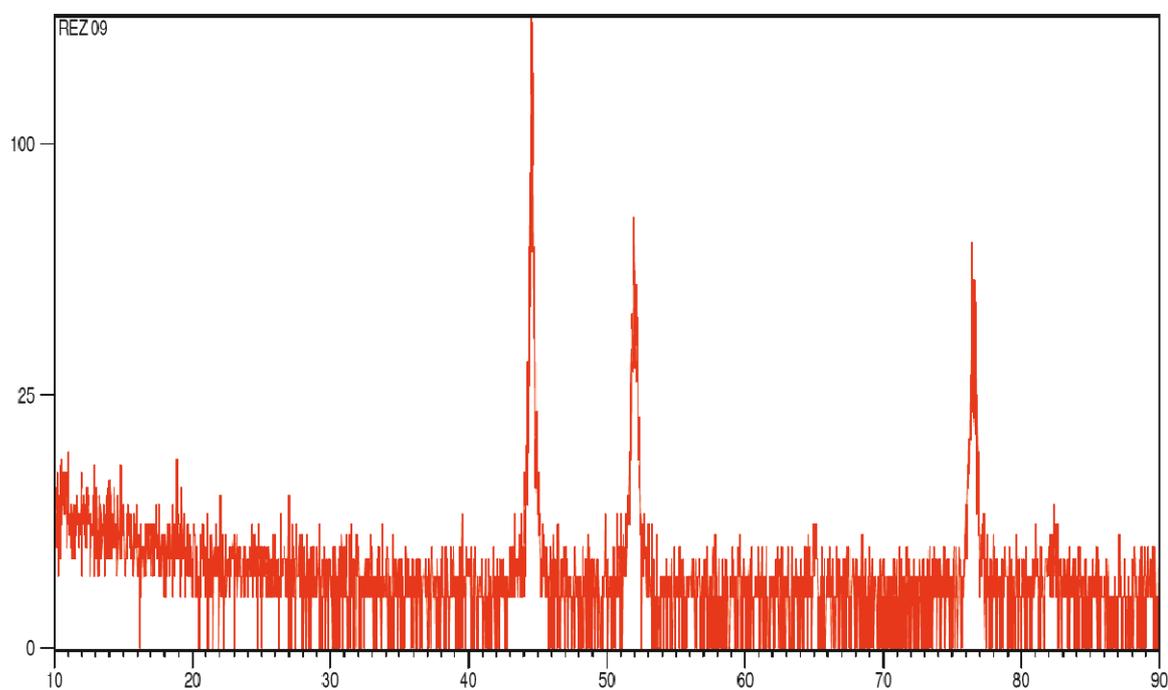


Figure IV.33 Analyse par diffraction X d'un échantillon revêtu dans un bain chloruré

Tableau IV.4 Eprouvette revêtue dans un bain chloruré +12.5g/l Al_2O_3 .

N° de tache	2θ	$d=n\lambda/2\sin \theta$	$N=h^2+k^2+l^2$	(hkl)
1	44.59	2.03	3	(111)
2	51.91	1.76	4	(200)
3	76.51	1.24	8	(220)
4	82.38	1.06	11	(311)

Tableau IV.5 Eprouvette revêtue dans un bain chloruré en présence de 12.5g/l d' Al_2O_3 +AddII.

N° de tache	2θ	$d=n\lambda/2\sin \theta$	$N=h^2+k^2+l^2$	(hkl)
1	44.59	2.03	3	(111)
2	51.91	1.76	4	(200)
3	76.51	1.24	8	(220)
4	82.38	1.06	11	(311)

Tableau IV.6 Eprouvette revêtue dans un bain chloruré en présence de 12.5g/l d' Al_2O_3 +AddIII.

N° de tache	2θ	$d=n\lambda/2\sin \theta$	$N=h^2+k^2+l^2$	(hkl)
1	44.59	2.03	3	(111)
2	51.91	1.76	4	(200)
3	76.51	1.24	8	(220)
4	82.38	1.06	11	(311)

Tableau IV.7 Eprouvette revêtue dans un bain chloruré en présence de 12.5g/l d' Al_2O_3 +AddI.

N° de tache	2θ	$d=n\lambda/2\sin \theta$	$N=h^2+k^2+l^2$	(hkl)
1	44.59	2.03	3	(111)
2	51.91	1.76	4	(200)
3	76.51	1.24	8	(220)
4	82.38	1.06	11	(311)

Tableau IV.8 Eprouvette revêtue dans un bain chloruré.

N° de tache	2θ	$d=n\lambda/2\sin \theta$	$N=h^2+k^2+l^2$	(hkl)
1	44.59	2.03	3	(111)
2	51.91	1.76	4	(200)
3	76.51	1.24	8	(220)
4	82.38	1.06	11	(311)

Détermination de la distance interréticulaire d_{hkl}

Selon la loi de Bragg on a : $n\lambda=2d_{hkl} \sin \theta$ (IV.7)

Où :

n : entier ; ordre de détraction égale à 1 ;

λ : longueur d'onde des rayons X ;

d_{hkl} : équidistance des plans (hkl) ;

θ : angle entre les plans (hkl) et le rayon réfléchi.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (\text{IV.8})$$

En résolvant le système d'équation résultant des deux tableaux nous aboutissons aux résultats :

- $a=3.88$
- $b=3.88$ donc a, b et c
- $c=3.85$

Ce qui correspond à un réseau cristallin cubique à faces centrée (CFC), identique à celui du nickel pur.

Tous les spectres obtenus par rayon X sont presque les mêmes, et sont semblables au spectre sans alumine et sans additifs, car les quantités de l'alumine et les additifs sont très petites.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude que nous avons menée nous a permis de conclure que :

- L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) composé stable, dure et adhérent, est un oxyde protecteur qui, ajouté aux bains d'électrodéposition de nickel chloruré, a tendance à diminuer la corrosion des dépôts résultants.
- La diminution du taux de corrosion est due à l'incorporation de particules d' Al_2O_3 dans les pores du revêtement.
- Il existe un optimum de protection pour les revêtements chlorurés à une valeur de concentration de 17.5 g/l d' Al_2O_3 .
- La présence d' Al_2O_3 dans les dépôts de nickel, et ce jusqu'à une concentration de 17.5 g/l pour les bains chlorurés, est inversement proportionnelle au taux de corrosion.
- Il convient de noter qu'une concentration d' Al_2O_3 supérieure à 17.5 g/l pour les bains chlorurés, induit une augmentation du taux de corrosion.
- Les deux techniques utilisées, pour nos essais, ont montré une bonne concordance entre les résultats.
- L'addition du saccharinate de sodium rend le dépôt de nickel homogène et de même épaisseur (additif I).
- Le revêtement en présence de l'additif de sodium dodécyl-sulfate est homogène, compact et ne présente pas de pores de bulles.
- L'apport de l'additif butyne 2-diol 1-4, au revêtement Ni- Al_2O_3 , a rendu ce dernier très brillant.
- La présence des 3 additifs, dans le même bain a donné une meilleure protection contre la corrosion, et ce à une concentration de 15g/l d'alumine.

Références bibliographiques

- [1]. J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, MASSON, 1994.
- [2]. D. Brasher et al, British Corrosion Journal, 3, N° 5, 1968.
- [3]. H. Uhlig and R. Revie, Corrosion and Corrosion Control, third edition, 1984
- [4]. H. Uhlig, Corrosion et Protection, DUNOD, 1970.
- [5]. C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, DUNOD, 1999.
- [6]. J.L. Crolet, Présentation des Phénomènes de Corrosion et des Différents Moyens de Lutte Disponibles, Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 34, 1979, p. 929-946.
- [7]. I. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Coinbrade, Métallurgie : du Minerai au Matériau, MASSON, Paris, 1998.
- [8]. D. William, Jr. Callister, Science et Génie des Matériaux, Modulo Editeur, 2001, pp 505-520.
- [9]. A. Caprani, Applications des Méthodes Electrochimiques à l'Etude des Inhibiteurs de Corrosion, 4ème symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrar, p. 571, 1975.
- [10]. L. L. Shreir, Electrochemical Principles of Corrosion, 1982.
- [11]. M. Jean Reby, Le Choix des Matériaux en Anticorrosion, Critères à Prendre en Compte, Conférence du CETIM, 1997.
- [12]. D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [13]. H. Davy, Philosophical Trans. Royal Soc, 1824.
- [14]. H. H. Uhlig, Corrosion Handbook, John Wiley and Sons, New York, 1948.
- [15]. E. H. Hollingsworth, H. Y. Ilunsicker, ASM Metals Handbook, 9th Edition, Vol. 13, ASM Metals, Park, Ohio, 1987.
- [16]. J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 3ème Edition, Paris, MASSON et CIE, 1969.
- [17]. P. PAUMELLE, Optimisation des Epaisseurs de Dépôt Electrolytique par Simulation, Corrosion et Anticorrosion, Journées Techniques, Bordeaux, CETIM, 1997.
- [18]. L. Lacroucelle, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, M 1591, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [19]. B. Conway et J. Bockris, Electrochemical Acta, 3, p. 340, 1961.

- [20]. L. Antropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965.
- [21]. S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Felix Alcan, Paris, 1936.
- [22]. R. H. Rousselot, Réparation du Potentiel et du Courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [23]. Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, Nickelage, M 1610, Technique de l'Ingénieur, 2000.
- [24]. M. Pourbaix, Atlas d'Equilibre Electrochimique, 1963.
- [25]. INCO, Brevet Français 13 94 677.
- [26]. Encyclopédie des Sciences Industrielles Quillet (Nouvelle Encyclopédie Pratique de Mécanique, d'Electricité et d'Electronique), 1974.
- [27]. F. Lowenheir, Modern Electroplating, Wiley. 1974.
- [28]. Y. Bade, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique «Nickelage », Technique de l'Ingénieur, 4-1989, M 1610.
- [29]. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2ème Edition, Masson, Paris, 1991.
- [30]. J. P Celis, J. Fransear, J. R Roos, La Synthèse et le Comportement Trichologique de Revêtements Electrolytiques de Nickel-Composite Contenant de l'Huile, Matériaux et techniques, Vo.1-2, pp5-8,1995.
- [31]. J. P Cellis, J. R Roos, Les Perspectives d'Avenir des Dépôts Composites, Oberflache Surface 24, Heft 10, pp352-357,1993.
- [32]. Electrodéposition of Alloys, Academic Press, New York, 1963.
- [33]. W. Paatsh, Matalloberflache 40 (1986). 387
- [34]. Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique, Cuivrage M 1605 Technique de l'Ingénieur, 2000.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de la résistance des dépôts composites nickel-alumine en présence des additifs, sur des substrats en trille soudée, obtenus à partir de bain d'électrodéposition chlorure, par des tests de corrosion, dans une solution de 3.5% NaCl, et des analyse par RX .les technique utilisées sont celles de masse perdue et de polarisation.

Les différents tests réalisées ont révélé que les particules d' Al_2O_3 et la présence des additifs I, II, III, ajoutées au bain diminuent la tendance à la corrosion des trilles soudées revêtus .Ils ont permis, également, de déterminer les concentrations d' Al_2O_3 ajoutées au bain qui assurée une protection optimale contre la corrosion.

Mots clés : *Corrosion, Al_2O_3 , additif, dépôt composite, électrodéposition.*

Abstract

The objective of this work is the study of the resistance of nickel-alumina composite coatings in the presence of additives on substrate trill welded obtained from plating bath chloride by corrosion tests in a solution of 3.5% NaCl, and X-ray analysis. The techniques used are those of mass loss and polarization.

The various tests showed that business of Al_2O_3 particles and the presence of additives I, II, III, added to the bath decreased the corrosion tendency trills welded coated. They have, also, to determine the concentration of Al_2O_3 added to the bath, which provided protection against corrosion optimal.

Key words: *corrosion, Al_2O_3 , additive, composite deposit, electrodeposition.*

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة مقاومة التغليف المعدني المركب نيكل-أكسيد ألومنيوم في وجود المحفزات , هذا التغليف ناتج من حمام كلورات النيكل بطريقة التغليف الكهروكيميائي.

تمت هذه الدراسة من خلال اختبارات التآكل منها طريقة الكتلة الضائعة وتقنية الاستقطاب الساكن و من خلال تحليل الأشعة السينية لسطح التغليف.بينت التجارب المختلفة بان جزيئات Al_2O_3 و المحفزات I, II, III, خفضت قابلية الفولاذ المغلف للتآكل و سمحت لنا بتحديد تركيز جزيئات Al_2O_3 المضافة للحمام التي تسمح بأقصى حماية ممكنة ضد التآكل.

الكلمات المفتاحية: *التآكل، Al_2O_3 ، تغليف معدني، التغليف الكهروكيميائي.*