

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITEABDERAHMANE MIRA-Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

MEMOIRE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en

GENIE CHIMIQUE

Présenté par

-BORDJAH LEILA

-BOUDBOUZ LALDJA

Thème

Elaboration et caractérisation d'un alliage Ni-Co sur un substrat de cuivre

Soutenu le 10/09/2020

Devant un jury composé de

Mr. L.SOUALAH	Professeur à l'université de Bejaïa	Président
Mr.M. AZOUG	Maitre de conférences à l'université de Bejaïa	Examineur
Mme.N. ALLIOUANE	Maitre de conférences à l'université de Bejaïa	Encadreur
Mme. N.AIT.AHMED	Maitre de conférence à l'université de Béjaïa	Co-encadreur

Promotion Septembre 2020

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (L.E.C.V.E), Département Génie des Procédés-Faculté de Technologie -Université de Bejaia.

Nous tenons à remercier premièrement Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces longues années.

Nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à notre promotrices **Dr. N. ALIOUANE** et **Dr. AIT AHMED** pour leurs conseils, leur disponibilité et la confiance qu'ils nous ont accordés.

Nous remercions les membres du jury, **mesieur Azoug** et **mesieur Soualah** d'avoir accepté examiner notre travail ; et tous les enseignants qui ont fait de leur mieux pour former les futurs cadres que nous sommes.

Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire surtout à la doctorante **M^{lle} N. SAIT** ainsi à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à accomplissement de ce travail.

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

Dédicaces

je dédie ce modeste travail :

A ceux que j'ai tant aimés et respectés, qui m'ont
donnés de l'amour, de la tendresse et de la force et dont
je suis fière et reconnaissante d'avoir comme parents.

A mes chères frères : ABED ALHAMID,
BEZA, SOUFIANE.

A tout la famille et tout les amis (es)
ma chère copine : Leila

Laldja

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes chères parents

A ma petite seoure Chahina

A mon frère Yanis

A mes chères amies : Ryma, Djadja, Sabah et Dhohra

Et a toute ma famille.

Leila

Liste des abréviations et symboles

μm : micromètre.

cm: centimètre.

m: mètre.

A: ampère.

s: seconde.

$^{\circ}\text{C}$: degré Celsius.

K: kelvin.

W: watt.

V: volt.

Hz: hertz.

mL: millilitre.

ENH: electrode de reference à hydrogen.

ESS : electrode au sulfate mercurieux saturé.

ECS: électrode au calomel saturé.

XPS: la spectroscopie des photoélectrons.

MEB: microscopie électronique à balayage.

ALSV: voltamétrie à balayage linéaire anodique.

SIE: spectroscopie d'impédance électrochimique

DRX: diffraction des rayons X.

S: la surface d'électrode de travail.

ER: électrode de référence.

CE: contre électrode.

ET: électrode de travail.

Ω : ohm.

β_a : pente de Tafel anodique.

β_c : pente de Tafel catodique.

Liste des abréviations et symboles

C_{dc} : la capacité de la double couche.

M: unite de concentration (mol/l).

V_{corr} : la vitesse de corrosion.

EI_I : l'efficacité inhibitrice d'impédance.

f_c : la fréquence au sommet du demi-cercle.

EI_p : l'efficacité inhibitrice dpolarisation.

R_t : la résistance au transfert de charge.

R_p : la résistance de polarisation.

E_{corr} : le potentiel de corrosion.

I_{corr} : la densité de courant de corrosion.

V_b : la vitesse de balayage.

Liste des figures

Chapitre.I

Figure I.1. Consommation industrielle mondiale du cuivre et ses alliages7

Figure I.2. Diagramme de pourbaix du cuivre à 25°C.....9

Figure I.3. Diagramme tension-ph de système nickel-eau.....22

Figure I.4. Diagramme tension-ph de système cobalt-eau.....23

Chapitre.II

Figure II.1. Diffractogramme d'une plaque de cuivre33

Figure II.2. Cellule électrochimique.....35

Figure II.3. Schéma d'une electrode de reference ESS.....35

Figure II.4. Dispositif experimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....36

Figure II.5. Dispositif expérimental AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique.....37

Chapitre.III.

Figure III.1. Voltampérogramme du substrat de cuivre dans l'électrolyte support à 10mV/s.....40

Figure III.2. Voltampérogramme du substrat de cuivre plongé dans : a) 0.2M CoSO₄ et b) 0.2M NiSO₄ avec l'électrolyte support (1M Na₂SO₄ + 0.4M H₃BO₃ + 0.05M citrate), pH =4.5 et V_b=10mV/s.....41

Figure III.3. Voltampérogramme du substrat de cuivre plongé dans : 1) 0.2M CoSO₄, 2) 0.2M NiSO₄ et 3) 0.2M CoSO₄ + 0.2M NiSO₄ avec l'électrolyte support (1M Na₂SO₄+ 0.4M H₃BO₃+0.05Mcitrate),pH=4.5et V_b=10mV/s.....42

Figure III.4. Voltampérogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de Co-Ni. Influence de la vitesse de balayage....43

Figure III.5. Influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt de 0.2M CoSO₄ + 0.2M NiSO₄ avec l'électrolyte support (1M Na₂SO₄+ 0.4M H₃BO₃ + 0.05Mcitrate)àpH=4.5; v=10mV/s.....44

Figure III.6. a) Courbes I(t) de cuivre dans (1) 0.2M CoSO₄ et (2) 0.2M NiSO₄ avec l'électrolyte support (1M Na₂SO₄ + 0.4 M H₃BO₃), à E= -1.6V/cm² et pH 4.5. b) ALSV de

Liste des figures

dissolution de cobalt et Nickel in situ déposés par chronopotentiométrie, vitesse de dissolution $v = 1\text{mV/s}$	45
Figure III.7. Courbe de Tafel pour l'alliage Co-Ni à -1.9V d'électrodeposition dans une solution de 0.5M HCl et $V_b=10\text{mV/s}$	46
Figure III.8. Diagrammes d'impédance du Co-Ni dans une solution de 0.5M HCl en représentation de Nyquist.....	48

Chapitre .I

Tableau.I.1. Conditions influençant les caractéristiques des revêtements.....19

Tableau.I.2. Les principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel.....21

Tableau.I.3. Les principales caractéristiques physiques et mécaniques du cobalt.....23

Chapitre.II

TableauxII.1. Composition du bain d'électrodéposition.....34

Chapitre.III

Tableau III.1. Paramètres électrochimiques de corrosion de l'alliage dans une solution de 0.5M HCl aérée extraits des courbes de Tafel.....46

Tableau III.2. Paramètres électrochimiques obtenus par les diagrammes d'impédance de corrosion de l'alliage élaboré à -1.9V dans une solution de 0.5M HCl aérée.....48

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I: Synthèse bibliographique	4
I.1. Introduction	4
I.2. Généralités sur le cuivre et ses alliages.....	5
I.2.1. Le cuivre pur	5
I.2.2. Domaines d'application du cuivre et ses alliages.....	6
I.3. Corrosion.....	7
I.3.1. Corrosion du cuivre et de ses alliages.....	8
I.3.1.1. Dans des environnements acides	9
I.3.1.1.1. Solution d'acide chlorhydrique	10
I.4. Protection contre la corrosion	11
I.4.1. Protection par revêtements.....	11
I.4.1.1. Protection par revêtement métalliques.....	11
I.4.1.2. Revêtement inorganique non métallique	12
I.4.1.3. Revêtement organique	13
I.4.1.4. Protection par inhibition	13
I.5. Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	13
I.5.1. La gravimétrie.....	13
I.5.2. Méthodes électrochimiques	14
I.5.3. Techniques d'analyses de surface	14
I.5.3.1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS)	14
I.5.3.2. La microscopie électronique à balayage	14
I.6. Traitement des surfaces.....	14
I.6.1. Dégraissage	14
I.6.2. Décapage.....	15
I.6.3. Polissage	15
I.6.4. Lavage, rinçage, égouttage, séchage.....	16
I.7. L'électrodéposition	16
I.7.1. Définition	16
I.7.2. Principe	17
I.7.3. Mécanismes de l'électrodéposition.....	17

I.7.3.1. Transport de masse	17
I.7.3.2. Transfert de charge	18
I.7.3.3. Cristallisation	18
I.7.4. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition.....	18
I.8. Elaboration et Caractérisation des alliages Co-Ni	19
I.8.1. généralités sur le nickel.....	21
I.8.1.1. L'électrodéposition de nickel.....	22
I.8.2. Généralités sur le cobalt.....	22
I.8.3. Rappels bibliographiques sur le comportement à la corrosion des revêtements à base de nickel et de cobalt sur des substrats de cuivre.....	24
Références bibliographiques	26
Chapitre II: Méthodes d'étude et conditions opératoires	30
II.1. Introduction	30
II.2. Méthodes expérimentales électrochimiques	30
II.2.1. La voltampérométrie cyclique	30
II.2.2. Chronoampérométrie	31
II.2.3. Méthode de dissolution anodique (ALSV).....	31
II.2.4. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	31
II.2.5. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel (Tafel)	32
II.2.6. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	32
II.3. Conditions expérimentales	33
II.3.1. Matériaux.....	33
II.3.2. Les milieux électrochimiques	33
II.3.2.1. Solution corrosive.....	33
II.3.2.2. Bain d'électrodéposition.....	34
II.3.3. Préparation des surfaces	34
II.3.4. Cellule électrochimique	35
II.4.5. Les électrodes	35
II.4.5.1. électrode de référence	36
II.4.5.2. Contre électrode.....	36
II.4.5.3. Electrode de travail.....	36
II.4.6. Dispositifs expérimentaux	36
Références bibliographiques	38

Chapitre III: Résultats et discussions	39
III.1. Introduction	39
III.2. Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition.....	39
III.2.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition de cobalt, nickel et l'alliage Co-Ni.....	39
III.2.2. Influence de vitesse de balayage	43
III.2.3. Influence du potentiel des bornes cathodiques.....	43
III.2.4. Etude chronopotentiométrique et ALSV	44
III.2.4.1. Formation et dissolution des revêtements de cobalt, nickel pur et l'alliage Co-Ni ...	44
III.3. Etude du comportement à la corrosion de l'alliage Co-Ni.....	45
III.3.1. Tracé des courbes de polarisation (courbes de Tafel)	45
III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	47
III.4. Conclusion.....	48
Références bibliographique.....	50
Conclusion générale	51

Introduction générale

Dans l'industrie, les acides sont utilisés dans le décapage et le nettoyage des métaux. La nature de l'acide utilisé dans cette opération est fonction du métal et du type de pollution. D'une manière générale, les oxydes métalliques présentent un caractère basique ou amphotère pour certains (cas de cuivre par exemple). C'est la raison pour laquelle les solutions de décapage sont essentiellement acides et plus particulièrement composées d'acides minéraux, peu onéreux et faciles à retraiter. Le cuivre et ses alliages sont les plus concernés pour ces traitements de surfaces. Le choix de ce métal se justifie par ses propriétés mécaniques, électriques et thermiques élevées [1].

Les études sur les phénomènes de corrosion du cuivre sont devenues indispensables [2]. Cela est dû aux applications croissantes des solutions acides [3–5]. Cependant, le cuivre peut subir une corrosion sévère dans les milieux acides contenant de l'oxygène [6].

En raison de l'importance des dommages causés par la corrosion, de nouveaux défis se présentent aujourd'hui, à savoir le développement de technologies de protection plus sûres non nuisibles à l'environnement et économiquement rentables.

Depuis une dizaine d'années, l'électrodéposition d'alliages fait l'objet d'un nombre de publications très élevé. La raison provient du nombre important de combinaisons possibles d'alliages et des applications pratiques potentielles très diverses. Cette technique est relativement simple à mettre en œuvre et elle permet, non seulement, de modifier les propriétés de surface des métaux, mais aussi de créer des structures variées de nanostructures ayant des propriétés spécifiques et de revêtir des substrats de formes complexes [7-8]. L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans l'électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode [9].

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 cobalt-Nickel sont utilisés par différents constructeurs comme revêtement anti-usure ou comme dépôt résistant à l'oxydation à hautes températures.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'obtenir un matériau de haute performance et multifonctionnel, plus exactement, l'obtention d'un film de surface ayant une bonne

résistance à la corrosion comparé à la couche métallique classique. Pour cela nous avons élaboré des nano-particules possèdent des propriétés particulières qui peuvent être transmises Jusqu'à la surface du dépôt, et confèrent aux dépôts des propriétés physico-chimiques difficilement atteintes avec des particules de dimension plus grande.

Le travail que nous présentant dans ce manuscrit est subdivisé en trois chapitre avec une conclusion générale et perspectives:

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les notions de base de la corrosion de cuivre et ces alliages, les différentes méthodes utilisée pour lutter contre la corrosion, les traitements des surfaces, et sur l'électrodéposition de l'alliage Ni-Co.
- Le second chapitre est consacré à la description des conditions expérimentales et des différentes techniques électrochimiques mises en œuvre dans le présent travail.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus.
- Une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail avec des perspectives, termine cette etude.

Références bibliographiques

- [1] A. Jmiai, B. El Ibrahimi, A. Tara, R. Oukhrib, S. El Issami, O. Jbara, L. Bazzi, M. Hilali, Chitosan as an eco-friendly inhibitor for copper corrosion in acidic medium : protocol and characterization, *Cellulose* (2017).
- [2] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M.G. Hosseini, EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3363–3370.
- [3] A. Ehsani, M.G. Mahjani, M. Hosseini, R. Safari, R. Moshrefi, H. Mohammad Shiri, Evaluation of *Thymus vulgaris* plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 444–451.
- [4] A.S. Fouda, H.E. Megahed, N. Fouad, N.M. Elbahrawi, Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M hydrochloric acid solution by aqueous extract of *Thevetia peruviana*, *J. Bio-Tribo-Corros.* 2 (2016) 16.
- [5] A.A. Nazeer, K. Shalabi, A.S. Fouda, Corrosion inhibition of carbon steel by Roselle extract in hydrochloric acid solution: electrochemical and surface study, *Res. Chem. Intermed.* 41 (2015) 4833–4850.
- [6] D.Q. Zhang, L.Xin, G.H. Wu, Synergistic inhibition effect of l-phenylalanine and rare earth Ce(IV) ion on the corrosion of copper in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics* 133 (2012) 981– 986.
- [7] E. Chassaing, Alliages électrodéposés, disponible dans le technique d'ingénieur M 1 620 – 1 (2006) 37-38.
- [8] E. Gomez, X. Alcobe, E. Vallès *Journal of Electroanalytical Chemistry* N°505 : pp 54-61 (2001)
- [9] N. Lebozec, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence du biofilm sur les processus de corrosion». Thèse de doctorat. Paris, (2000) 7-10.

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Le cuivre de couleur orange rougeâtre est le cinquième métal le plus utilisé dans la croûte terrestre, qui est très utile sous forme pure ou alliée. Le laiton, le cuivre-nickel et le bronze sont les principaux cuivre alliages. Le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans les industries en raison de certaines propriétés favorables telles qu'une bonne résistance à la corrosion, une conductivité électrique et thermique élevée, une ouvrabilité mécanique et une malléabilité [1,2]. Le cuivre et ses alliages sont très appréciés en raison de leur large application dans la production de fils, de feuilles et de pipelines dans les industries électroniques, les industries marines, les centrales électriques, les échangeurs de chaleur et les tours de refroidissement [3,4]. Le cuivre est connu comme un métal noble qui offre une résistance à la corrosion appropriée dans l'atmosphère et dans certains environnements chimiques en raison de la formation d'un film protecteur passif (oxyde) ou d'une couche non conductrice de produits de corrosion à sa surface [5,6]. Cependant, selon les conditions environnementales, la corrosion par piqûres peut se produire sur la surface du cuivre en présence d'oxygène et de certains anions agressifs tels que les ions chlorure et sulfate [7,8]. La corrosion du cuivre et la formation de produits de corrosion à sa surface ont un effet négatif sur les performances d'un système construit à partir de cuivre et peuvent réduire son efficacité [9]. Selon l'utilisation répandue du cuivre dans différentes industries, le problème de la corrosion et de la protection contre la corrosion du cuivre a attiré beaucoup d'attention et de nombreuses études ont été menées à ce jour et sont toujours en cours. Malgré ses propriétés résistantes à la corrosion, le cuivre en tant que métal stratégique dans les domaines industriels et universitaires souffre de corrosion aqueuse par de nombreux ions agressifs. La protection contre la corrosion du cuivre est donc une question très importante et difficile.

Il existe diverses méthodes pour lutter contre la corrosion, parmi lesquelles, les revêtements protecteurs et particulièrement ceux obtenus par électrodéposition. Cette dernière est considérée comme une technique performante et pluridisciplinaire, faisant appel principalement à l'électrochimie des solutions, la physicochimie des surfaces et la métallurgie [10]

I.2. Généralités sur le cuivre et ses alliages

Les alliages de cuivre font partie des métaux et alliages non ferreux. L'utilisation industrielle des matériaux sidérurgiques, laisse une très grande part aux alliages à base de fer (acier, fonte). Ces matériaux se mettent en forme facilement, ils ont des propriétés mécaniques intéressantes (surtout les aciers) et ont un coût de production faible (sauf les aciers alliés). Ce sont ces raisons qui expliquent que ce sont les alliages les plus utilisés (production 20 fois plus élevée que celle de tous les autres métaux réunis). Leur principal inconvénient est une très grande faiblesse aux attaques de la corrosion. Il existe certains remèdes (aciers alliés) mais restent chers.

On peut trouver à moindre prix des matériaux qui résistent bien à la corrosion: les métaux et alliages non ferreux. Leur résistance à la corrosion n'est pas le seul motif de leur emploi : On peut rechercher d'autres paramètres comme la facilité au moulage ou la conduction thermique ou électrique (ou la non conduction), la masse volumique plus faible que celle des aciers... etc [11].

I.2.1. Le cuivre pur

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, il appartient au groupe 11 et de période 4. Sa masse atomique est de 63,546g /mole, il est représenté sur notre planète par deux isotopes stables : ^{63}Cu (69.17%), ^{65}Cu (30.83%).

Le cuivre est un métal malléable et ductile, et présente sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, très peu altéré dans ses propriétés fonctionnelles par l'exposition à l'air sec. Il existe dans la croûte terrestre avec une concentration d'environ 50mg /Kg.

Les principaux minerais du cuivre sont : soit des sulfures, comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu_2S), la chalcopyrite (CuFeS_2) et la bornite (Cu_3FS_3), soit des oxydes, comme la malachite [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$], la chrysocolle ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la chalcantite ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Les métaux non ferreux les plus utilisés pour former des alliages du cuivre sont : le zinc (laiton), l'étain (bronze), le nickel (maillechort), l'aluminium, l'or, le plomb, le cadmium, le chrome, le béryllium et le silicium [12].

Le cuivre est intéressant pour plusieurs raisons:

- sa faible résistivité électrique (cuivre pur : $\rho_e = 16.8 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$) ;
- sa faible température de fusion ($T_f = 1\,084^\circ\text{C}$) ;

- sa grande conductivité thermique ($\lambda = 401 \text{ W/ (m.K)}$) ;
- sa faible limite élastique (cuivre pur recuit : 7 MPa), et sa grande formabilité : c'est un métal cubique à faces centrées ;
- sa résistance naturelle à la corrosion : il réagit avec le dioxygène de l'air pour former une couche d'oxyde Cu_2O compacte et protectrice, de couleur noire ; il réagit également avec le dioxyde de carbone pour former le Vert-de-gris [13].

I.2.2. Domaines d'application du cuivre et ses alliages

Les propriétés du cuivre (haute conductibilité électrique et thermique, résistance à la corrosion, recyclabilité) font de ce métal une ressource naturelle très utilisée. Dans l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture), dans l'architecture, les transports (composants électromécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), les machines-outils, des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine) mais aussi des pièces de monnaie comme l'euro [14].

Le domaine d'application des alliages de cuivre et en particulier du laiton est immense:

- Les laitons sont utilisés sous forme de tôles, bandes, barres, profilés, tubes, fils et pièces moulées.
- Toutes les propriétés des bronzes qui s'ajoutent à une bonne conductibilité électrique, les désignent naturellement pour la fabrication de tous les ressorts, bagues, rondelles et contacts pour les industries mécaniques, électriques ou électroniques.
- L'utilisation des cupro-aluminiums les plus fréquentes concernent des pièces ou ensembles destinés à évoluer en milieu marin (hélices de navire, gouvernails, pompes...).
- L'ensemble de propriétés destinent les cupro-nickels à des utilisations en milieu marin, comme la protection des coques de navires, les unités de dessalement, les canalisations, les parcs à huîtres et cages à poissons pour l'aquaculture.
- Les maillechorts sont très utilisés en orfèvrerie et décoration (plats, couverts, boîtiers de montre...) [15].

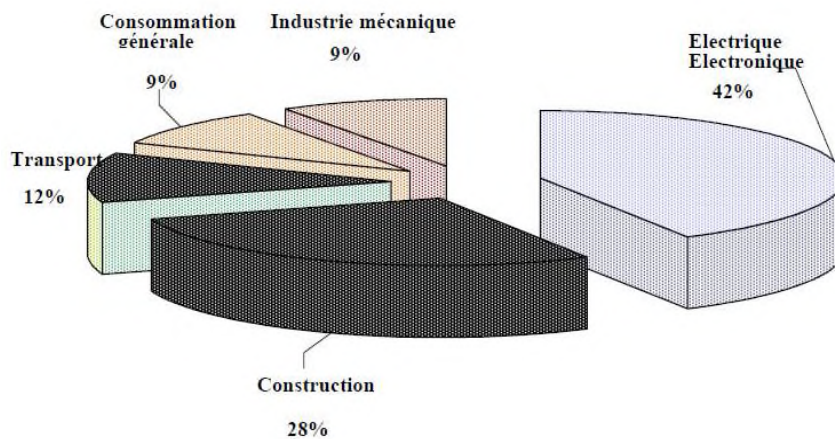


Figure I.1. Consommation industrielle mondiale du cuivre et ses alliages [16].

I.3. Corrosion

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [17,18]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible. Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège le métal de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [18,19]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion:

- ❖ Corrosion chimique,
- ❖ Corrosion électrochimique,
- ❖ Corrosion bactérienne.

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de cuivre. La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes:

- ❖ Applications de revêtements,
- ❖ Emploi d'alliage passivable,
- ❖ Protection par inhibition.

I.3.1. Corrosion du cuivre et de ses alliages

Le cuivre et ses alliages sont plus nobles (cathodiques) que la plupart des autres métaux vis-à-vis de la corrosion ce qui leur confère une remarquable tenue dans de nombreux milieux corrosifs. Mais cela n'empêche pas qu'ils soient sujets à la corrosion.

Le diagramme potentiel-pH (ou diagramme de Pourbaix) de la figure I.2 permet de distinguer divers domaines correspondant aux différents composés stables du cuivre vis-à-vis de la corrosion [20]:

- un domaine de corrosion :

en solution acide, le diagramme prévoit de la dissolution du cuivre avec la formation d'ions cuivreux Cu^+ instables qui se transforment ensuite par dismutation en Cu^{2+} , tandis qu'en solution alcaline, le cuivre est sous forme d'ions bicuprites HCuO_2^- , ou cuprites HCuO_2^{2-} .

- Un domaine de passivité:

la corrosion du cuivre permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ce métal en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.

- Un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal.

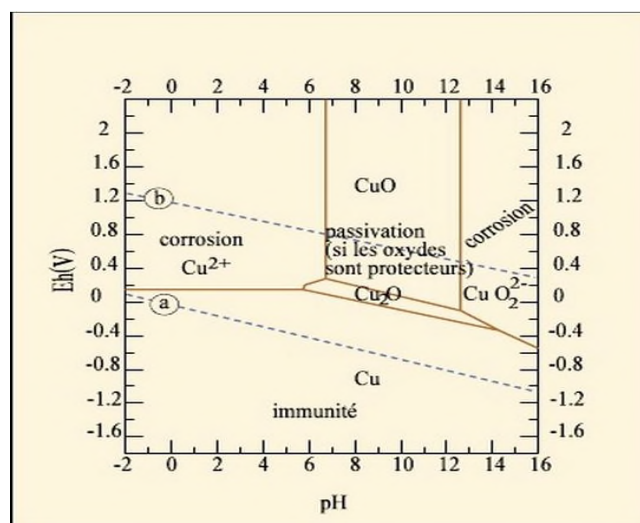


Figure I.2. Diagramme de Pourbaix du cuivre à 25°C.

Ce diagramme a été tracé en tenant compte des espèces Cu, Cu₂O et CuO. Les droites *a* et *b* délimitent le domaine de stabilité de l'eau. (Concentration du cuivre en solution : 10⁻⁶M).

D'une façon générale les corrosions en milieu aqueux sont de type électrochimique, et toute hétérogénéité peut conduire à la corrosion par juxtaposition de surfaces de potentiels différents. Citons entre autres :

- les hétérogénéités de structure (inclusions, présence de plusieurs phases) ;
- les hétérogénéités de surface (défauts, rayures, abrasion par des matières solides, et plus généralement par tout ce qui détruit localement le film protecteur) ;
- les hétérogénéités énergétiques (tensions internes, externes, permanentes ou périodiques) ;
- les hétérogénéités du milieu (aération différentielle, variations de concentration, bactéries,...).

I.3.1.1. Dans des environnements acides

Selon la littérature, de nombreuses études ont été menées sur la corrosion du cuivre dans les milieux acides. Les produits de corrosion (écailles et précipités) ont un effet atténuateur sur les performances des systèmes (tels que les échangeurs de chaleur) et diminuent leur efficacité. Pour surmonter ces problèmes, les écailles et les précipités sont retirés de la surface du métal en utilisant un procédé de décapage acide avec des solutions de HCl ou de H₂SO₄. Le décapage à l'acide est utilisé dans divers processus tels que le nettoyage à l'acide des métaux et l'élimination du tartre de la surface du métal, l'acidification des puits de pétrole, etc.[21]. Le processus de nettoyage à l'acide est couramment utilisé pour éliminer les écailles et les oxydes de la surface des métaux, mais certains des autres processus tels que la galvanisation, la coloration, la galvanoplastie et le laminage à froid peuvent également être utilisés à cette fin [22]. L'absence d'agents dépolarisants (tels que l'oxygène) dans les acides non oxydants diminue la vitesse de corrosion du cuivre. Par conséquent, le taux de corrosion du cuivre dans HCl (en particulier à concentration modérée) est supérieur à H₂SO₄, ce qui est dû à la formation de composés solubles tels que CuCl₂. D'un autre côté, les acides oxydants tels que l'acide nitrique et l'acide chromique augmentent le taux de corrosion du cuivre. La présence de l'oxygène dans la solution acide provoque une augmentation des attaques de corrosion sur la surface du cuivre. Dans ce cas, la réaction de corrosion totale du cuivre est la suivante:



Cependant, le taux de corrosion du cuivre n'augmente pas linéairement avec une augmentation de la teneur en oxygène, probablement en raison de la formation d'une couche protectrice à la surface du cuivre [23].

I.3.1.1.1. Solution d'acide chlorhydrique

Le processus de décapage de cuivre à l'acide dans l'industrie fonctionne en solution HCl, donc la corrosion du cuivre est plus étudiée dans ce milieu. Selon la littérature [24], la réaction de dissolution anodique du cuivre dans HCl, se produit rapidement par oxydation du cuivre métallique en ion cuivreux (I.2) :



L'ion cuivreux réagit ensuite avec l'ion chlorure de la solution pour précipiter le CuCl insoluble à la surface:



Le CuCl formé ne donne pas suffisamment de protection à la surface du cuivre en raison d'une mauvaise cohésion, donc en se combinant avec un autre ion Cl^- , il se transforme en complexe de chlorure cuivreux soluble, $CuCl_2^-$:



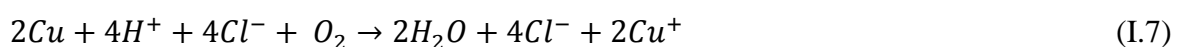
Ainsi, la dissolution du cuivre se produit. Cependant, ce complexe résolu peut s'oxyder en ions cuivriques (I.5) [25]:



La réaction cathodique dans une solution de chlorure acide aérée est (I.6) :



La réaction de corrosion totale du cuivre dans les solutions de chlorure acide est donc la suivante (I.7);



L'un des milieux agressifs du cuivre est l'acide chlorhydrique et la protection du cuivre contre les attaques de corrosion dans ce milieu acide est donc importante.

I.4. Protection contre la corrosion

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourrait influencer le comportement du système métal/milieu.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [26].

I.4.1. Protection par revêtements

I.4.1.1. Protection par revêtement métalliques

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques, On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques [27]:

- Ceux plus nobles que le substrat (revêtements cathodiques).
- Ceux moins nobles que le substrat (revêtements anodiques).

a) Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cobalt sur le substrat du cuivre.

En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

b) Les revêtements anodiques

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

I.4.1.2. Revêtement inorganiques non métallique

Les revêtements inorganiques non métalliques sont deux types [28]:

- Les couches de conversion :

Ces couches 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,
- La phosphatation,
- La sulfuration.
- Les couches étrangères au substrat :

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a :

Ceux plus nobles que le substrat,

- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires.

I.4.1.3. Revêtement organique

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles [29]:

- Les peintures et vernis,
- les bitumes,
- Les revêtements polymériques.

I.4.1.4. Protection par inhibitions

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

I.5. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

I.5.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis

enjeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \quad (I.8)$$

V_{corr} peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante:

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (I.9)$$

Où V_{corr} et V_{inh} sont les vitesses de corrosion dans la solution sans et avec inhibiteur.

I.5.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- ❖ Méthodes stationnaires,
- ❖ Méthodes transitoires.

I.5.3. Techniques d'analyses de surface

Il existe plusieurs méthodes permettant l'analyse de la surface d'un matériau. On peut citer deux techniques couramment utilisées.

I.5.3.1. La spectroscopie des photo-électrons (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons (**XPS**) (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou (**ESCA**) (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est considérée comme la méthode la plus adéquate pour étudier le mécanisme d'adsorption et déterminer la nature du film adsorbé sur la surface métallique. Son principe est basé l'exploite de l'effet photoélectrique découvert par Einstein. La spectroscopie des photoélectrons consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX.

I.5.3.2. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (**MEB**) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Son principe de travail consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les

microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

I.6. Traitement des surfaces

I.6.1. Dégraissage

C'est une opération nécessaire pour éliminer les traces de saleté ou de graisse (molécules organiques, carbone essentiellement) de la surface de la pièce en cuivre avant de la soumettre à quelque traitement thermique que ce soit (soudure par exemple) ou de finition Superficielle (satinage, polissage électrolytique, etc.).

L'opération de dégraissage peut s'effectuer par l'intermédiaire des méthodes suivantes :

- Lavage à l'aide de solvants organiques,
- Application de détergents à base d'acides dilués,
- Jets de vapeur, d'eau chaude sous pression,
- Application d'ultrasons.

Toutes ces méthodes pourront être appliquées ; Elles seront départagées par le temps de l'application et par les facilités qu'offrent chacune d'elle [30].

I.6.2. Décapage

C'est une opération destinée à éliminer les couches d'oxyde qui couvrent une surface métallique. Ces dernières ne confèrent pas au métal à déposer une bonne adhérence sur la surface à protéger, ce qui nécessite leur élimination totale par décapage chimique avant de passer aux opérations des électrodépositions. On utilise souvent l'acide chlorhydrique à température ambiante [31].

I.6.3. Polissage

➤ **Polissage chimique**

On utilise principalement des mélanges d'acide nitrique, acétique et phosphorique concentrés. La durée d'immersion varie de 15 secondes à 10 minutes, selon la pièce. On opère à température ambiante [32].

➤ **Polissage électrolytique**

Le polissage électrolytique offre, par rapport au polissage purement chimique l'avantage d'une plus grande souplesse d'application par suite de possibilité d'agir sur deux paramètres supplémentaires : tension et intensité du courant d'électrolyse [33].

➤ **Polissage mécanique**

Le polissage mécanique est utilisé soit comme « prétraitement », pour éliminer les imperfections géométriques de la surface (rugosité), soit en finition pour lui conférer un aspect ou un « brillant » particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée...), il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus [33].

➤ **Polissage électrochimique**

Pour le polissage électrochimique, la pièce constitue l'anode et les paramètres opératoires (composition de l'électrolyte, température et agitation du bain, conditions et durée de polarisation,..) sont choisis pour conduire à une dissolution préférentielle des aspérités et donc à une surface plane sans ondulation. Il convient de signaler que les procédés de polissage, tout particulièrement le polissage mécanique perturbent la surface et peuvent induire des transformations structurales ou des modifications mécaniques locales [34].

I.6.4. Lavage, rinçage, séchage

Les lavages éliminent les éléments solubles ou les particules peu adhérentes de la surface. Après un traitement en phase liquide, les rinçages arrêtent la réaction et évitent le transfert de matière [35].

I.7. L'électrodéposition

Depuis une dizaine d'années, l'électrodéposition d'alliages fait l'objet d'un nombre de publications très élevé. La raison provient du nombre important de combinaisons possibles d'alliages et des applications pratiques potentielles très diverses. Cette technique est relativement simple à mettre en œuvre et elle permet, non seulement, de modifier les propriétés de surface des métaux, mais aussi de créer des structures variées de nano structures ayant des propriétés spécifiques et de revêtir des substrats de formes complexes [36,37].

Ce procédé consiste en l'immersion de la structure à protéger dans une solution contenant les cations du métal à déposer et de faire passer un courant entre cette structure et une autre électrode. Le substrat conducteur d'électricité ou rendu superficiellement conducteur, est branché comme cathode dans la cellule d'électrolyse [38].

I.7.1. Définition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux Electrodes ou trois électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt [39].

Cette méthode de synthèse est souvent utilisée car elle présente plusieurs avantages : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence d'additifs. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée [40].

I.7.2. Principe

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple : c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydoréduction), qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique. L'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction (I.10) [34]:



I.7.3. Mécanismes de l'électrodéposition

L'électrodéposition d'un métal sur un substrat est un phénomène complexe composé d'une succession d'étape élémentaire en série, dont la plus lente détermine la vitesse globale du processus. Les processus d'électrodéposition comprennent les étapes suivantes :

I.7.3.1. Transport de masse

Dans ce processus, les substances consommées ou produites durant la réaction à l'électrode sont transportées de l'électrolyte vers la surface de l'électrode ou de la surface vers l'électrolyte. Le transport des ions en solution peut résulter de:

- La diffusion qui est un déplacement d'espèces chargés ou non sous l'effet d'un gradient de concentration.
- La migration qui est un transport d'espèces chargées, créé par un gradient de potentiel électrique.
- La convection est un déplacement forcé ou naturel de fluide [41].

I.7.3.2. Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van DerWaals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimie sorption. Ces ions, solvates, situés proches de l'interface électrode/électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'anions. Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces anions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [35,39].

Il explique que les anions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les anions se dissolvent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'anion supérieure à celle de l'atome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des anions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure II.5 résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris [39,42].

I.7.3.3. Cristallisation

Les atomes vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de nucléation (germination), le dépôt sera constitué de petits cristaux [43].

I.7.4. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système, tableau I.1. Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré [44].

Tableau I.1. Conditions influençant les caractéristiques des revêtements [44]:

Conditions initiales	Conditions temporelles
-nature du substrat - préparation du substrat -type d'anode -électrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, ...) - paramètres électriques - distance entre cathode et anode - agitation - température du bain - autres conditions	- électrolyte (concentration, pH ...) - évolution de la surface - paramètres électriques - réactions parasites - autres conditions

I.8. Elaboration et Caractérisation des alliages Co-Ni

L'alliage est un solide obtenu par cristallisation d'un mélange d'au moins 2 métaux liquides. Après solidification, on obtient un solide polycristallin et dans ce réseau, on va trouver des atomes des deux métaux. Lorsque les deux éléments sont mélangés, le matériau résultant peut être un alliage à une phase ou un alliage à plusieurs phases. Celui qui est formé dépend de la solubilité d'un des éléments, est ceci est gouverné par la nature cristalline des éléments et par leur taille relatives [45].

Le dépôt électrolytique des alliages est un sujet très important car les alliages fournissent souvent des propriétés physiques différentes et complémentaires que celles obtenues à partir de métal simple [46].

La formation d'un alliage par électrodéposition n'est possible que si ce procédé répond à certaines conditions:

- Les potentiels de déposition des espèces métalliques, présentes sous forme ionique dans l'électrolyte, doivent être proches l'un de l'autre (différence de potentiels $\Delta E=0.2V$).

- Deux métaux pourront être codéposés s'il existe un potentiel E où les intensités partielles de dépôt de chacun des métaux sont non nulles.
- Le dépôt de l'alliage doit se faire dans un domaine de potentiels où les réactions parasites sont négligeables comme le dégagement de dihydrogène (le rendement cathodique doit être suffisant).

Deux réactions peuvent prendre place à la cathode lors de l'électrodéposition d'un alliage binaire : la réduction simultanée des deux espèces électroactives et la réduction du proton. Le courant mesuré peut être exprimé par les courants partiels de chacune de ces réactions.

Dont le cas où il n'y a pas réduction de proton :

La proportion de chaque espèce peut être déterminée en fonction de ces courants partiels I_A et I_B :

$$X_B = (I_B/n_B) / ((I_B/n_B) + (I_A/n_A)) \text{ en pourcentage molaire de B} \quad (\text{I.11})$$

Où : n_B et n_A les nombres d'oxydation des espèces A et B.

Et la masse théorique de l'alliage déposé m_t peut être exprimée suivant la loi de Faraday :

$$m_t = [(M_A * J_A * S * t) / (n_A * F)] + [(M_B * J_B * S * t) / (n_B * F)] \quad (\text{I.12})$$

Où : M_A et M_B , les masses moléculaires des espèces A et B en (g/mol)

J_A et J_B , les densités de courants partielles des éléments A et B en (A/cm²)

S : la surface de l'électrode de travail (cm²)

t : le temps de déposition en (s)

n_A et n_B , le nombre d'électrons échangés durant la réduction des espèces A et B.

Les vitesses de réductions individuelles des éléments sont généralement assez éloignées, c'est pourquoi la codéposition n'est possible que si l'on rapproche les potentiels cathodiques des métaux par :

- En diminuant la concentration de l'espèce métallique la plus noble dans l'électrolyte, ce qui permet d'abaisser sa potentielle thermodynamique (en rapprochant les potentiels d'équilibre des métaux).

- En augmentant la surtension du métal le plus électroactif (en modifiant la cinétique de dépôt du métal par ajout d'additifs complexant, par exemple)
- En diminuant la surtension du métal le moins noble.
- L'utilisation de courant pulsé.

Selon les potentiels normaux d'oxydoréduction, des métaux dont les potentiels d'équilibre sont proches, sont déposés plus facilement que d'autres métaux présentant des potentiels éloignés. On peut citer, par exemple, la codéposition de Ni-Sn et Ni-Co[47].

I.8.1. généralités sur le nickel

Le nickel de symbole chimique (Ni) est un métal de forte masse volumique, avec une très bonne résistance à la corrosion (il forme une couche d'oxyde NiO compacte, adhérente et protectrice). Il a une structure cubique à faces centrées, c'est un métal ductile. Il est ferromagnétique. Toutefois, il présente un problème d'allergie de contact, et une exposition chronique et cancérigène. Il est utilisé en plaquage de l'acier et des alliages de cuivre [48].

Tableau I.2. Les principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel [49]:

Symbole	Ni
Masse atomique (u)	58,71
Masse volumique (g/cm ³)	8,907
Température de fusion (°C)	1453
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	12,8.10 ⁻⁶ à 20°C
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	94 à 0°C
Résistivité électrique (μ.Ω.cm)	7,2 à 20°C
Résistance à la rupture R (MPa)	350
Limite d'élasticité R (MPa)	150
Allongement (%)	30 à 40
Dureté (HV)	150
Température de curie (°C)	359
Cristallisation	Cubique à faces centrées
Champ coercitif H (A/m)	280 à 480
Alimentation à surtension (T)	0,61

I.8.1.1. L'électrodéposition de nickel

Le nickel forme des composés dans lesquels, il a la valence 0, 2, 3,4 ; la valence 2 étant la valence normale. C'est un métal légèrement noble dont le potentiel standard de couple Ni/Ni^{2+} est de (-0.25) V/ENH et il peut former nombreux complexes par ordre de stabilité croissante : chlorés, oxalique, thiocyanurés, pyrophosphorique et cyanurés.

D'après le diagramme de pourbaix, le domaine de stabilité thermodynamique de nickel possède une zone commune avec celui de l'eau, ce qui fait que ce métal est considéré légèrement noble.

Le rendement cathodique de déposition de Ni est compris entre 95% à $\text{ph}=2$ et 97% à $\text{ph}=6$. Cette diminution de rendement est due à la réaction simultanée et parasite du dégagement d'hydrogène.

La sélection d'un bain de la galvanoplastie dépend à l'origine sur les caractéristiques requises du nickel dépôt (EX : Electrolyse au sulfate de Nickel ; Electrolyse au sulfatame ; ...)

Chao-Qun et al ont développé nouvelles solutions convenables pour électrodéposer le nickel ; ils ont trouvé que les conditions optimum pour déposer Ni sont : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (350 g/l), à $\text{ph}=4$ et à $T=45^\circ\text{C}$.

Le dépôt est examiné par MEB et X-RAY, ils ont obtenu un dépôt compact, des grains et cristaux fins [50].

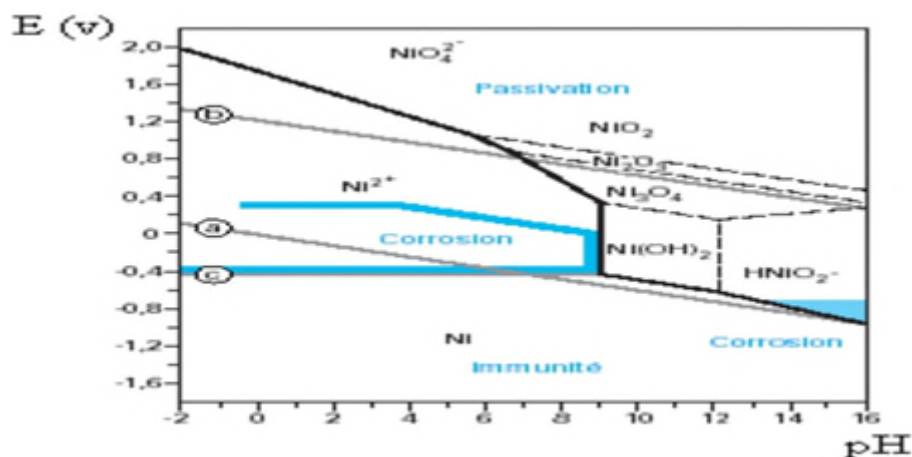


Figure I.3. Diagramme tension-ph de système nickel-eau.

I.8.2. Généralités sur le cobalt

Le cobalt de symbole chimique (Co) est un métal de transition qui se situe entre le fer et le nickel à la 27^{ème} position dans le tableau périodique des éléments de couleur blanc-gris argenté. C'est un élément ferromagnétique stable dans l'air et dans l'eau à température

ordinaire. Il s'oxyde à chaud en Co_3O_4 , qui se transforme en CoO au-delà de 900°C . Ses degrés d'oxydation les plus communs sont 0, 2,3[51].

Tableau I.3. Les principales caractéristiques physiques et mécaniques de cobalt [51]:

Symbole	Co
Masse atomique	58,93
Abondance dans la croûte terrestre (ppm)	25 à 29
Densité (g/cm^3)	8,9
Dureté de Mohs	5
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	1495
Point d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	2927
Le point de Curie ($^\circ\text{C}$)	1111

I.8.2.1. Electrodeposition de cobalt

Le potentiel standard de couple (Co^{2+}/Co) est (-0.28) V/ENH ; la stabilité thermodynamique de Co avec l'eau s'étend sur une gamme de pH allant de 0 à 6,3 pour une solution molaire en Co^{2+} . Pour une surtension suffisante par rapport au potentiel d'équilibre, la réduction $\text{Co}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$ est possible pour toute cette gamme [52].

L'électrodeposition de cobalt à $\text{pH}>4$ se produit avec une réaction de détachement d'hydrogène. Pour le $\text{pH}>4$, l'électrodeposition de cobalt se fait par l'intermédiaire de $\text{Co}(\text{OH})_2$ formant dans la solution d'électrode d'interface. Dans le procédé d'électrodeposition au cobalt la solution d'électrode d'interface devient alcaline en raison de la réduction de l'eau. L'alcalinisation locale qui se produit dans la solution d'électrode d'interface peut provoquer la précipitation du $\text{Co}(\text{OH})_2$ comme montré dans le diagramme suivant [53]:

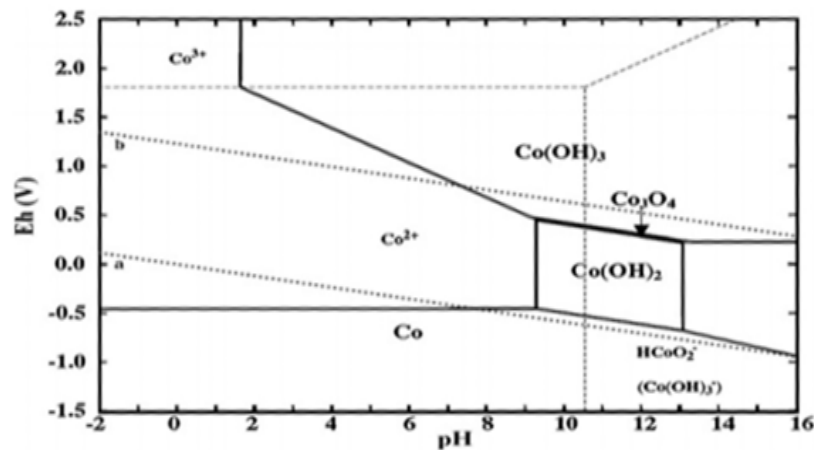


Figure I.4. Diagramme tension-pH de système cobalt –eau.

I.8.3. Rappels bibliographiques sur le comportement à la corrosion des revêtements à base de nickel et de cobalt sur des substrats de cuivre

Ces dernières années beaucoup d'efforts ont été entrepris pour trouver des revêtements plus respectueux des normes environnementales. Les alliages à base de nickel et de cobalt pourraient être potentiellement efficaces. Les alliages binaires ont fait l'objet de nombreuses études en raison de l'intérêt qu'elles présentent dans l'industrie.

Nous décrivons les travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection de cuivre contre la corrosion en milieu acide en utilisant des alliages binaires.

En 2015, L'effet de concentration de Ni Sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Ni-Zn a été étudié par LAARBI Lehlali et al. Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats cuivre et de bain de sulfate acide et les conditions d'élaboration pour obtenir les meilleurs dépôts a une durée de 10 min un pH=4, une densité de courant $I=10 \text{ A/dm}^2$ et une température 30°C , ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, telles la diffraction par rayons X, la mesure de micro-duretés. Les résultats obtenus montrent que les revêtements en alliage adhérents lumineux, compacts et de bons ont été obtenus avec des conditions galvanostatiques. Les résultats DRX indiquent tous les revêtements en alliage Zn-Ni ont composition de phase similaire (la structure de γ -phase cubique simple). L'étude par la méthode potentiodynamique à partir des courbes de polarisation a montré que les valeurs de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent, le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) augmentent avec l'augmentation de la concentration de sulfate de Nickel dans le bain électrolyte. Ces résultats indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion considérable

dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Zn pur. Le meilleur revêtement étant observé dans le cas des dépôts composites Zn-Ni, pour la concentration de 0.2 mol/l Ni.

En 2016, L'effet de densité du courant sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zinc-Cobalt sur des substrats de cuivre a été étudié par BEN AISSA Abderrezak et al. Les différentes couches électrodéposés ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse à savoir : la qualité d'adhérence, la tenue à la corrosion par la méthode de masse perdue ainsi que la polarisation potentiodynamique, la morphologie des dépôts sont homogènes et compacts, DRX. Les dépôts composites élaborés ont une bonne adhérence, bonne dureté (morphologie) et qui résistent mieux à la corrosion dans les milieux agressifs (NaCl 0,6M).

En 2017, MARMI Saida et al ont étudié des revêtements composites nickel-Chrome. Ces revêtements ont été réalisés par électrodéposition sur des pièces cylindriques en Cuivre. L'influence des différentes conditions expérimentales a été considérée en faisant varier de la concentration ainsi que le type du bain électrolytique (sulfaté ou Watts) et ceci en présence ou non de ZrO_2 ou de Cr_2O_3 . Les différentes couches électrodéposés ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse à savoir : la qualité d'adhérence, la tenue à la corrosion dans l'eau de mer, la microdureté Vickers, la diffraction des rayons X, la morphologie par microscopie électronique à balayage suivie d'une microanalyse (EDS). Les revêtements préparés ont une très bonne adhérence, résistent mieux à la corrosion, une bonne dureté, une morphologie homogène, compacte et présente un haut degré de codéposition de particules incorporées dans la matrice de Nickel-Chrome.

En 2019, MAIZI RAFIK et al ont élaboré de dépôts de Ni et l'alliage Ni-Fe sur des plaques de cuivre pur et dense en milieu sels fondus. Les propriétés du dépôt : épaisseur, morphologie et adhérence des couches déposées dépendent des paramètres expérimentaux, le potentiel appliqué, la durée d'électrolyse, la composition des bains, la concentration des sels et le pH de la solution. Ils ont rencontrés des difficultés majeurs pour déposer les dépôts de Ni, de Fe et de l'alliage Ni-Fe sur la surface du substrat en cuivre. L'une de ces difficultés se manifeste par la réaction de dégagement d'hydrogène qui se déroule concurremment avec la réaction de dépôt dans le bain sulfates. En milieu sulfate, nous avons remarqué que l'intensité du pic anodique est proportionnelle à la vitesse de balayage. Dans toutes les conditions de dépôts, la quantité du Nickel est déterminée par EDX dans les différents échantillons électrodéposés était autour de 80%. La qualité des dépôts électrodéposés est très bonne

d'après le MEB et les propriétés des analyses à l'aide des rayons-x montrent que l'alliage NiFe élaboré est de phase Ni₃Fe.

D'après cette synthèse bibliographique, l'exploitation de l'inhibition de la corrosion par utilisation des alliages binaires en milieu acide reste modeste.

Dans ce sens, nous nous proposons de faire une étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide (HCl) par l'élaboration d'un revêtement à base de nickel et de cobalt sur substrat de cuivre.

Cette étude consiste à évaluer le pouvoir des revêtements de l'alliage Co-Ni par différentes méthodes : courbe intensité-potentiel et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Références bibliographiques

- [1] M.A. Amin, K.Khaled, Copper corrosion inhibition in O₂-saturated H₂SO₄ solutions. *Corrosion science* 52 (2010) 1194-1204.
- [2] J.R.Davis, Copper and copper alloys, ASM international, 2001.
- [3] B.Duran, G. Bereket, M. Duran, Electrochemical synthesis and characterization of poly (m-phenylenediamine) films on copper for corrosion protection, *Progress in organic coatings* 73 (2012) 162-168.
- [4] E.-S.M. Sherif, R. Erasmus, J. Comins, a corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1, 2, 4-triazole-5-thiol, *Journal of colloid and interface science* 306 (2007) 96-104.
- [5] S. Adeloju, H. Hughes, The corrosion of copper pipes in high chloride-low carbonate mains water, *Corrosion science* 26 (1986) 851-870.
- [6] T. Suter, E.Moser, H.Bohni, The characterization of the tarnishing of Cu-15Ni-8Sn and Cu-5Al-5Sn alloys, *Corrosion science* 34 (1993) 1111-1122.
- [7] K. Habib, In-situ monitoring of pitting corrosion of copper alloys by holographic interferometry, *Corrosion science* 40 (1998) 1435-1440.
- [8] R. Souto, M.P. Sanchez, M. Barrera, S.Gonzalez, R. Salvarezza, A. Arvia, The kinetics of pitting corrosion of copper in alkaline solutions containing sodium perchlorate. *Electrochimica acta* 37 (1992) 1437-1443.
- [9] A.A. Attia, E.M. Elmelegy, M. El-Batouti, A.-M.M. Ahmed, Anodic corrosion inhibition in presence of protic solvents. *Asia Journal of Chemistry* 28 (2016) 267.
- [10] B. Moufida, tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn-Sn sur acier inoxydable, mémoire de magister, université Ferhat Abbas de Sétif, 09/11/2014.
- [11] Alliage de Cuivre, lycée Raymond LOEWY.
- [12] Mme Amirouche Leila Epouse Outioua, mémoire de magister, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre(II), du Zinc(II) et des poly phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou.
- [13] Métallurgie générale, Introduction à la science des matériaux, les métaux et alliages non ferreux, le cuivre et ses alliages.
- [14] a, b, c, d et e Repères : le cuivre, des mines chiliennes aux puces électroniques [archive] sur lesechos.fr, 2 mars 2010.

- [15] la brochure « Propriétés générales du cuivre et ses alliages », édition par le Centre d'information Cuivre, Laitons, Alliages, Rue Hamelin 75016 PARIS dans : www.copperbenelux.org.
- [16] Hayat Brahim Ladouani, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène, thèse de magister, Université Mentouri de Constantine, 2011.
- [17] W.F.WAYNE, G.H.SONALD, "Green inhibitors- development and applications for aqueous systems", corrosion 2004, paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX (2004).
- [18] DJENNELBAROUD Abderrahmen et BOUKABOUYA Hicham, Synthèse et étude des propriétés inhibitrices de la corrosion des hétérocycles azotés à cinq chaînons, Mémoire de Licence, Université Dr Moulay Tahar de Saida, (2014).
- [19] S.NESIC, G.T.SOLVI, S.SKJERVE, « comparaison of rotating cylinder and loop methods for testing CO₂ corrosion inhibitors », British corrosion journal, 32 (1997) 269.
- [20] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques. Ed. Gauthier-Villars & Cie (Paris) 1963.
- [21] R. Ravichandran, S. Nanjundan, N. Rajendran, Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion and dezincification of brass in neutral chloride solution, Journal of applied electrochemistry 34(2004) 1171-1176.
- [22] W.Deng, P. Lin, Q. Li, G. Mo, Ultrafine-grained copper produced by machining and its unusual electrochemical corrosion resistance in acidic chloride pickling solutions, Corrosion Science 74 (2013) 44-49.
- [23] S. Sathiyarayanan, S. Manoharan, G. Rajagopal, K. Balakrishnan, Characterisation of passive films on copper, British corrosion Journal, 2013.
- [24] O. Barcia, O. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, Mass-Transport Study for the Electrodeposition of Copper in 1M Hydrochloric Acid Solution by Impedance. Journal of the electrochemical Society 140 (1993) 2825-2832.
- [25] E.-S.M. Sherif, Corrosion Behavior of copper in 0.05M Hydrochloric Acid Pickling Solutions and its inhibition by 3-Amino-1, 2, 4-triazole and 3-Amino-5-mercapto-1,2, 4-triazole. Int. J. Electrochem. Sci 7(2012a) 1884-1897.
- [26] A. Fialathèse, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du S et N, Etudes de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition.

- [27] Cours Matériaux Métalliques – phénomènes de corrosion V: protection et lutte contre la corrosion.
- [28] H. EL BAKOURI, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide Orthophosphorique par un Antibiotique Organique.
- [29] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses polytechniques et Universitaires de Romandes, Lausanne, 1993.
- [30] J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, Electrodeposition of nickel on vitreous carbon: influence of potential on deposit morphology, *chem.*134, (1982).
- [31] J. Tang, Z. Han, Y. Zuo, Y. Tang, A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminium alloy 2024 prepared by brush plating, *Appl. Surf. Sci.* 257, (2011).
- [32] NGUYENQ., Contribution à l'étude de la diffusion et de transfert de spin à une interface ferromagnétique-normal mesurés sur des nanofils électrodéposés, Thèse de doctorat, Université de France, (2009).
- [33] DJOUDER Wahid & BOUFASSA Khaled, Electrodeposition de l'alliage Zn-Mn en milieu citrate Application dans le béton armé, Mémoire de master, Université de Bejaïa, (2015).
- [34] B. BOUZIDI, Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces, mémoire de Magister, Université de Sétif, (2011).
- [35] Fekih Zakia, électrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux, thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaid- TLEMCEM, (2013).
- [36] Elisabeth Chassaing, Alliages électrodéposés, disponible dans le technique d'ingénieur M1 620 – 1 (2006) pp37.38.
- [37] E. Gomez, X. Alcobe, E. Vallés, *Journal of electroanalytical Chemistry* N°505 :(2001) pp54-61.
- [38] G. Fontana, *Corrosion Engineering* Mc Grau-Hill 3ed Edition, USA, (1985).
- [39] J. Bockris, G.A. Razumney, *Fundamentals aspects of electrocrystallization*, New_york, (1967)
- [40] AZIZI Faiza, Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Co, Thèse de doctorat, Université de Sétif, (2016).
- [41] P. Allongue, F. Maroun, *J. phys. Self-ordred electrochemical growth on single crystal electrode surfaces*, *condens. Matter*, S97, 18, (2006).

Références bibliographiques

- [42] M. Paunovic, M. Schlesinger, John Wiley, corrosion protection of iron alloy using peganumharmala extract as inhibitor in acidic solution, Fundamentals of electrochemical deposition, (2006).
- [43] Y. Dahmane, Elaboration et propriétés de nanofils de Co-Pt et Fe-Pt électrodéposés, Thèse de doctorat, Université de Joseph Fourier-Grenoble1, (2007).
- [44] MALOU Natacha, Etude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal : cas de dépôt de jetée nord, Université de Dakar, (2003).
- [45] A. Raskin, rappels atomiques, structure des métaux, des alliages et des céramiques, document Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009-2010.
- [46] G. GOVINDARJAN et ALL, bulletin of Electrochemistry, 6,422, juin 1989.
- [47] Charline Meudre, Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec l'ajout d'additifs organiques base de gélatine, thèse de doctorat, institut UTINAM, 28/08/2015.
- [48] O.A.J. YACOUB, Cours : Technologies Matériaux et Composants électriques, EAMAC/DEI, 2011
- [49] Y. Badé, revêtement métalliques par voie Electrochimique, Nickelage, M 1610, Techniques de l'ingénieur, 2000.
- [50] Asseli Rabah, Synthèse par voie électrochimique et caractérisation d'alliage Ni W. comportement électrochimique en milieu alcalin concentré, mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Sétif1, 06/11/2014.
- [51] A.-S. Audion, C. Hocquard, j.-F. Labbé, J.-J. Dupuy, Panorama 2013 du marché du cobalt, BRGM/RP-63626-FR, mai 2014.
- [52] Jeremet Mallet, Electrodeposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage $\text{Co}_x \text{Pt}_{1-x}$, thèse de doctorat, Université REIMS CHAMP AGNE-ARDENNE, 2004.
- [53] Wael Ben Mbarek, Synthèse, caractérisation et application des alliages à base de Mn-X-Y (X=Al ; Y=Fe ; Co) et Ca-Al dans la dégradation d'un colorant azoïque 'Black 5' utilisé dans l'industrie de textile, thèse de doctorat, Université de Sfax Tunisie, 2018.

Chapitre II: Méthodes d'étude et conditions opératoires**II.1. Introduction**

Le dépôt par électrolyse est une méthode pour produire un revêtement sur un métal pour le protéger à l'oxydation à haute température ou à la corrosion dans des milieux agressifs. Le dépôt élaboré dans l'ensemble de nos tests est un dépôt composite Ni-Co. Les éléments Ni, Co appartiennent au même groupe de la classification périodique, ce qui leur confère des propriétés voisines, cela permet de les codéposer dans un électrolyte de sels simples [1].

Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des revêtements métalliques. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux.

II.2. Méthodes expérimentales électrochimiques**II.2.1. La voltampérométrie cyclique**

La voltampérométrie est une méthode potentiodynamique ou potentiocinétique dont le principe consiste à tracer des courbes courant-potentiel avec variation continue du potentiel d'électrode selon une vitesse de balayage en potentiel constant et un domaine de potentiel à explorer programmé, allant d'une valeur de départ à une valeur final de potentiel. On peut distinguer trois modes opératoires suivant le programme de variation imposé au potentiel [2]:

- La voltampérométrie linéaire qui correspond à un balayage «aller».
- La voltampérométrie triangulaire simple qui correspond à un balayage «aller» suivi d'un alliage «retour».
- La voltampérométrie triangulaire cyclique qui correspond à plusieurs balayages « aller » et « retour ».

L'intérêt de cette technique repose sur le fait qu'elle fournit rapidement de l'information concernant la thermodynamique des processus redox, la cinétique de réactions hétérogènes de transfert d'électron, les réactions chimiques couplées. Dans une étude électrochimique, cette technique est la première à être utilisée, car elle permet rapidement l'évaluation du potentiel redox des espèces électroactives et de l'effet du milieu sur les processus redox ayant lieu dans un système spécifique [3].

II.2.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution au cours du temps de la densité de courant i qui résulte d'un potentiel E imposé à l'électrode de travail. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les revêtements métalliques, car elle permet de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline. L'analyse de la partie ascendante des transitoires permet de déterminer [4]:

- Le nombre de germes et la cinétique de leurs formations (instantanée ou progressive),
- La nature et la géométrie de la croissance des germes: croissance 2D (couche par couche), croissance 3D ou croissance 2D+3D (couche bidimensionnelle puis tridimensionnelle),
- Le contrôle cinétique (transfert de charge ou de masse),
- Le recouvrement des centres de croissance.

II.2.3. Méthode de dissolution anodique (ALSV)

ALSV est une méthode physico-chimique qui veut dire une voltamétrie à balayage linéaire anodique. elle se réalise juste après la synthèse des dépôts en utilisant une vitesse de 1 mV/s dans le balayage de potentiel anodique (depuis la valeur du potentiel d'abandon du revêtement jusqu'à sa dissolution complète). On dépose tous les revêtements à peu près à la même épaisseur. La dissolution s'effectue dans le même milieu servi à l'élaboration de revêtements. Lorsque les revêtements sont polarisés anodiquement les composants se dissolvent à des potentiels différents en fonction de leur morphologie et leur structure. Les différentes phases et structures présentes dans l'alliage produisent différents pics de courant, par conséquent une dissolution de pointe qui caractérise une structure particulière permet d'évaluer la nature des phases présentes dans les alliages [5].

II.2.4. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}) ou potentiel d'abandon.

Dans notre cas la stabilisation du potentiel d'abandon de l'électrode de travail étudiée (substrat de Cuivre) est atteinte après 30min d'immersion dans la solution d'électrolytique à, l'état stationnaire.

II.2.5. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel (Tafel)

Elle est considérée parmi les méthodes les plus employée pour déterminer la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion et la nature de l'influence de l'alliage sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Elle permet aussi de déterminer la valeur de la densité de courant de corrosion par l'extraction des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Dans notre étude, les courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues par la variation automatique du potentiel de -1500 à 1500mV/ESS à une vitesse de balayage de 10mV/s. L'équation suivante a été utilisée pour déterminer l'efficacité d'inhibition obtenue à partir des courbes de polarisation (η_p (%)) [6]:

$$\eta_p (\%) = \frac{i^{\circ}corr - i_{corr} (inh)}{i^{\circ}corr} * 100 \quad (\text{II.1})$$

Où :

$i^{\circ}corr$ et $i_{corr}(inh)$: sont les valeurs de la densité de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur étudié, respectivement.

Les valeurs du taux de recouvrement de surface (Θ) sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$\Theta = \frac{i^{\circ}corr - i_{corr} (inh)}{i_{corr}} \quad (\text{II.2})$$

II.2.6. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Cette technique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Elle permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice [7].

Lors de notre étude, les mesures d'impédances électrochimiques (EIS) ont été effectuées autour du potentiel à circuit ouvert dans la gamme de fréquences allant de 100KHz à 10mHz, avec un signal de 10mV d'amplitude sinusoïdale. L'efficacité de l'inhibition obtenue à partir

de la spectroscopie d'impédance électrochimique (η_R (%)) est calculée en utilisant la relation II.3:

$$\eta_R (\%) = \frac{Rt(\text{inh}) - Rt(0)}{Rt(\text{inh})} * 100 \quad (\text{II.3})$$

Ou $Rt(0)$ et $Rt(\text{inh})$ sont les valeurs de la résistance de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur étudié, respectivement.

II.3. Conditions expérimentales

II.3.1. Matériaux

Les échantillons utilisés dans cette étude sont découpés à partir de feuilles de cuivre pur à 99.9% (Figure II.1) [8]. Il a des propriétés remarquables et nombreuses. La grande majorité des applications du cuivre se réfère à l'un des deux propriétés dominantes : sa conductibilité électrique et thermique d'une part et sa résistance à la corrosion d'autre part [9,11].

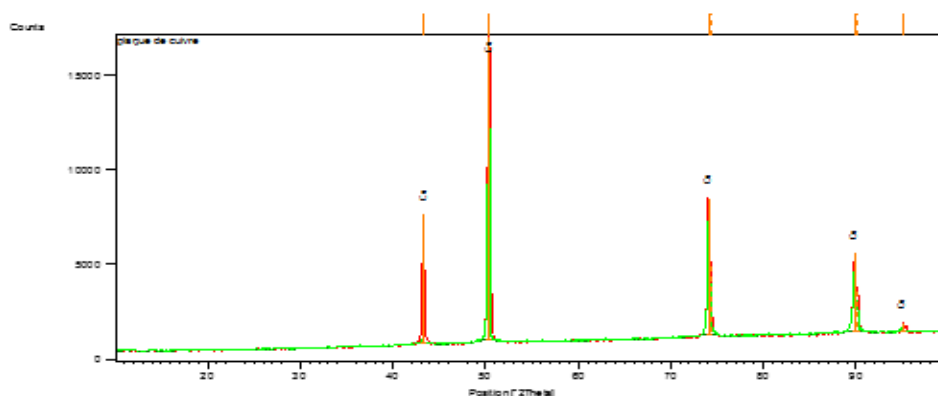


Figure II.1 : Diffractogramme d'une plaque de cuivre.

II.3.2. Les milieux électrochimiques

II.3.2.1. Solution corrosive

Afin d'étudier et de caractériser l'efficacité de le revêtement de Co-Ni sur la protection de cuivre contre la corrosion, une solution contenant de chlorure d'hydrogène (HCl 0.5M) préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée est testée comme milieu corrosif. Le volume de la solution considérée est égal à 50 ml.

II.3.2.2. Bain d'électrodéposition

A l'heure actuelle plusieurs types de bains sont utilisés pour l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni. Dans cette étude, nous avons étudié l'électrodéposition de Co-Ni à partir d'un bain sulfate-citrate. Les différentes concentrations utilisées sont données dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Composition du bain d'électrodéposition

	Composition de la solution
Electrolyte support	0.4M H ₃ BO ₃ + 1M Na ₂ SO ₄ + 0.05M citrate
Electrolyte d'alliage binaire	0.2M NiSO ₄ .6H ₂ O + 0.2M CoSO ₄ .7H ₂ O + 0.4M H ₃ BO ₃ + 1M Na ₂ SO ₄ + 0.05M citrate
Ph des electrolytes	4.5
Temperature	Ambiante (25°C)

Sans agitation.

- L'acide borique (H₃BO₃) agit comme solution tampon dans les électrolytes de cobalt et de nickel. Son action fait réguler le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde, son effet est maximal autour de pH = 4±1 [12]. Il est faiblement ionisé en H₂BO₃⁻. Comme il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode.
- Le citrate : comme agent complexant, il permet de maintenir l'espèce électroactive sous forme ionique (en influençant la solubilité de l'espèce active) et modifie le potentiel de décharge.
- Sulfate de sodium (Na₂SO₄) : est un solide ionique blanc utilisé comme sels de fonds.
- L'eau distillée : utilisé pour la préparation, des électrolytes et pour le lavage.

II.3.3. Préparation des surfaces

Les échantillons de cuivre destinés aux revêtements du Co, Ni et Co-Ni ont subi, avant chaque dépôt, un polissage avec du papier abrasif de carbure de silicium (Sic), de granulométries décroissantes (de 800 jusqu'à 1200), ensuite, la surface des échantillons a été nettoyée dans un bain d'acétone sous agitation ultrasonique durant 2minutes puis rincées avec de l'eau distillée afin d'éliminer les grains de suspensions qui pourrait éventuellement rester à la surface.

II.3.4. Cellule électrochimique

L'électrodéposition de l'alliage Co-Ni est réalisée dans une cellule en verre (cristalliseur). La cellule (Figure II.2) contient l'électrolyte et trois électrodes ; l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (ER) et contre électrode (CE) appelée parfois l'électrode auxiliaire.

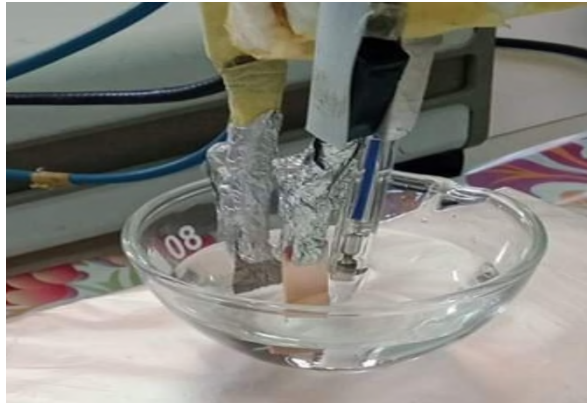


Figure II.2. Cellule électrochimique.

II.4.5. Les électrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

II.4.5.1. Electrode de référence

L'électrode de référence (ER) est au sulfate mercurieux saturé (ESS: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{K}_2\text{SO}_4$) (Figure II.3). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25°C est égal à $0.651 \text{ V}/\text{ENH}$.

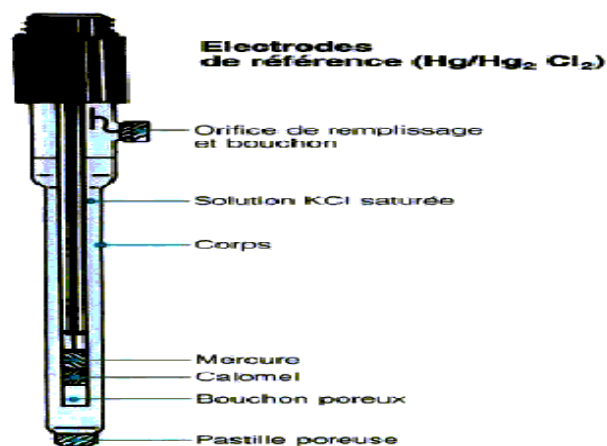


Figure II.3. Schéma d'une électrode de référence ESS.

II.4.5.2. Contre électrode

La contre électrode est constitué d'une plaque en platine. Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique. Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique, très dense au voisinage de l'électrode de travail.

II.4.5.3. Electrode de travail

Pour réaliser le processus d'électrodéposition, nous avons utilisé une électrode de travail en plaque de cuivre de forme rectangulaire dont la surface est de 2.3cm^2 . Le contacte électrique est assuré par une pince métallique

II.4.6. Dispositifs expérimentaux

Les essais sont réalisés à l'aide de différents appareils. Le premier est constitué d'un système d'asservissement Potentiostat/Galvanostat de type Voltalab PGP 201. Cet appareil est relié à un micro-ordinateur avec le logiciel Voltmaster 4. L'électrodéposition de l'alliage Co-Ni et les mesures des tests de corrosion, ont été réalisées sur ce système qui permet d'effectuer les différentes expériences en maintien galvanostatique, potentiostatique ou en recyclage de potentiel (Figure II.4).



Figure II.4. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.

Le second est constitué d'un seul appareil de mesure de marque Autolab intégrant à la fois un Potentiostat/Galvanostat, commandé par le logiciel GPES et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel FRA pour les mesures d'impédance électrochimique (Figure.II.5).



Figure.II.5 : Dispositif expérimentales AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique.

Références bibliographiques

- [1] Liping Wang, Yan Gao, QunjiXue, Huiwen Liu, Tao Xu, Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits, *Applied Surface Science* 242 (2005) 326–332.
- [2] J. W. DINI, 'Electrodéposition of alloys, vol.2, Academic Press, New York, (1963).
- [3] L. Ikhenache, « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du zinc métallique dans un milieu salin type pile leclanché », Mémoire d'ingénieur d'état, université de Bejaia, (2011).
- [4] B. Benfedda « Préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nanofilms de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique » Thèse de doctorat, Université de Tizi Ouzou (2011).
- [5] J.C. Ballesteros, E. Chainet et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* N°645: (2010) pp94-10.
- [6] Tao Z, Zhang S, Li W, Hou B, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by oxotriazole derivatives. *Corros Sci*, 51(2009) :2588-95.
- [7] A. Fiala, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, Thèse de doctorat d'état en chimie, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [8] fiche ASTM.
- [9] T.T. Qin, J. Li, H.Q. Luo, M. Li, N.B. Li, *Corrosion Science* 53 (2011) 1072–1078.
- [10] W. Liu, Q.J. Xu, J. Han, X.H. Chen, Y.L. Min, A novel combination approach for the preparation of super hydrophobic surface on copper and the consequent corrosion resistance, *Corros. Sci.* 110 (2016) 105–113.
- [11] Y. Liu, S.Y. Li, J.J. Zhang, J.A. Liu, Z.W. Han, L.Q. Ren, Corrosion inhibition of biomimetic super-hydrophobic electrodeposition coatings on copper substrate, *Corros. Sci.* 94(2015) 190–196.
- [12] S. Andreia, J. Popescu, films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par MOCVD : microstructure et biocompatibilité. PhD, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2008) <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000805/>.

Chapitre III: Résultats et discussions**III.1. Introduction**

Au cours des dernières années, la fabrication de couches minces d'alliages binaires Co-Ni se fait par différentes techniques telles que l'électrodéposition [1]. L'électrodéposition est une méthode répandue parmi les techniques de production de films en alliage métallique [2] car la méthode est économique [3] avec une large gamme d'applicabilité industrielle [3]. Dans la méthode d'électrodéposition, des paramètres expérimentaux comme les potentiels d'électrodéposition [4] et l'état de l'électrolyte (composition, température, additif et pH) peuvent modifier les propriétés du produit de dépôt. De plus, l'électrodéposition peut être effectuée en utilisant une technique galvanostatique ou potentiostatique pour produire de fines particules de substances métalliques.

Dans notre cas nous avons choisi de travailler en mode potentiostatique car l'application d'un potentiel de dépôt de nickel entraîne le dépôt de cobalt donc on aura une codéposition de l'alliage Co-Ni. La variation du potentiel de dépôt induira une variation en composition de l'alliage en espèces cobalt et nickel.

Dans ce chapitre nous exposons les résultats, obtenus grâce aux caractérisations électrochimiques des échantillons d'alliage Co-Ni préparés par l'électrodéposition potentiostatique, sur un substrat de cuivre dans un bain sulfate-citrate. Les différentes concentrations utilisées sont de 0.2M de sulfate de cobalt (CoSO_4) et 0.2M de sulfate de nickel (NiSO_4) et de 0.05M en citrate avec un pH entre 4 et 5.

En second lieu, on étudiera l'influence de potentiel sur les propriétés des revêtements synthétisé par l'électrodéposition et enfin nous allons essayés de présenter un exemple d'application réalisé au laboratoire par l'équipe de recherche contre la corrosion du cuivre recouvert par l'alliage Co-Ni dans le milieu d'acide chlorhydrique 0.5M.

III.2. Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition**III.2.1. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de l'électrodéposition de cobalt, nickel et l'alliage Co-Ni**

Les auteurs pensent que la variation des paramètres d'électrolyse (densité de courant, pH du bain, granulométrie des particules, l'agitation et la température) peut améliorer la

qualité du dépôt (l'adhérence, l'épaisseur et la dureté), pour cela nous avons essayé de trouver les conditions optimales qui satisfont à cet objectif [5].

Les voltampérogrammes obtenus nous permettent de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique de notre substrat de cuivre et de déterminer son domaine de stabilité.

La figure III.1 présente le voltampérogramme de notre substrat plongé dans une solution contenant seulement l'électrolyte support (1M Na₂SO₄, 0.4M H₃BO₃ et 0.05M de citrate) avec un pH entre 4 et 5.

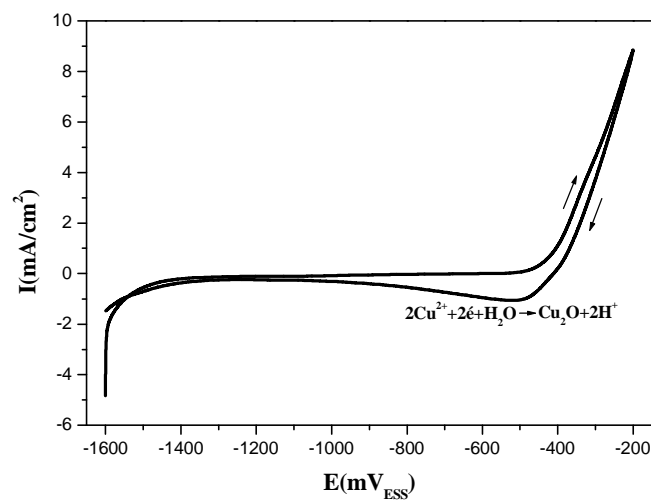


Figure III.1. Voltampérogramme du substrat de cuivre dans l'électrolyte support à 10mV/s.

On voit bien sur cette courbe que notre substrat est stable dans la gamme de potentiel entre (-1.6 et -0.2V_{ESS}) en absence des ions métalliques dans la solution, aucune réaction ne se produit à la surface de l'électrode à l'exception de celle de réduction d'ions cuivre en Cu₂O quand en diminuant le potentiel puis le courant tend à revenir à zéro car les espèces mettent plus de temps à parvenir à la surface de l'électrode.

Avant de passer à l'étude de l'alliage Co-Ni, une étude par voltammétrie cyclique de notre substrat dans des bains contenant respectivement des ions Co²⁺ et Ni²⁺ semblerait nécessaire.

La figure III.2 montre les voltammogrammes cycliques stabilisés pour le dépôt d'un élément individuel d'alliage Co et Ni à une vitesse de balayage potentielle de 10mV/s. Les potentiels ont été balayés de -1,6V à -0,2V, dans le sens positif, puis inversés au potentiel de départ et obtenus sur un substrat de cuivre plongé dans l'électrolyte a) et b) respectivement.

a) 0.2M CoSO₄ et b) 0.2M NiSO₄ plus l'électrolyte support composé de 1M Na₂SO₄ + 0.4M H₃BO₃ + 0.05M citrate.

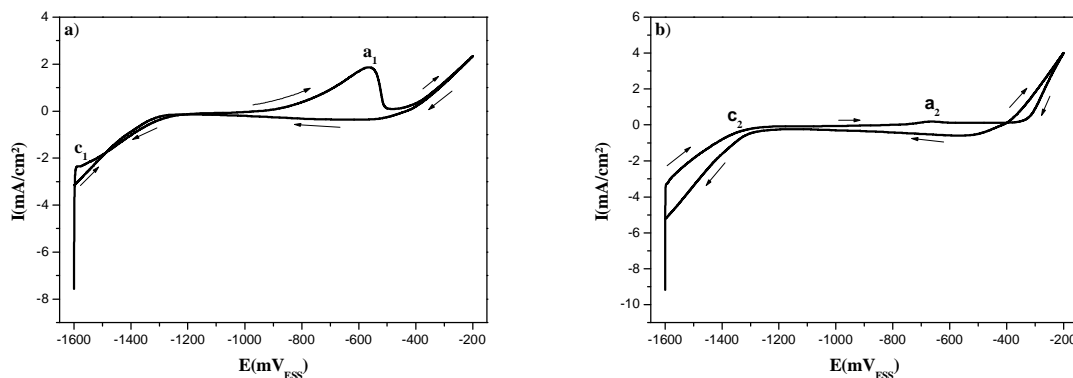


Figure III.2. Voltampérométrie du substrat de cuivre plongé dans : a) 0.2M CoSO₄ et b) 0.2M NiSO₄ avec l'électrolyte support (1M Na₂SO₄+ 0.4M H₃BO₃+ 0.05M citrate), pH =4.5 et $V_b=10\text{mV/s}$.

Le résultat de voltampérométrie cyclique pour une solution contenant 0,2M de CoSO₄ est présenté sur **la figure III.2. (a)**. Un seul pic anodique (a1) a été observé autour de -0.56V ce qui correspond à l'oxydation du cobalt métal en Co²⁺. Au cours du balayage inversé, un pic cathodique (c1) est apparu à -1,56V, ce qui correspond à la réduction de Co²⁺ en cobalt métal. Cela a été suivi d'une réduction de H⁺ aux potentiels moins négatifs. Ce résultat est cohérent avec une étude précédente sur le dépôt électrochimique de Co²⁺ sur des électrodes de cuivre dans des solutions aqueuses de sulfate [6,7].

La figure III.2. (b) montre la courbe voltampérométrique du nickel à une concentration de 0,2M où le pic d'oxydation (a2) est à peine détecté, tandis que le pic de réduction (c2) apparaît à -1.32V. Une observation similaire a été rapportée par Afshar et Al. [7,8].

Par comparaison avec **la figure III.1**, on observe l'apparition d'un seul pic situé dans la partie anodique de la courbe (a) et (b) respectivement correspondant au pic de dissolution de cobalt et nickel déjà formé dans le balayage aller. La réduction massique de Co²⁺ et Ni²⁺ est commencée à (-1.56V) et à (-1.32) respectivement.

➤ **Dans le cas l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni sur le substrat de cuivre**

La Figure III.3 présente un voltampérogramme cyclique de réaction d'oxydoréduction de l'ensemble de Co, Ni et Co-Ni à 10mV/s.

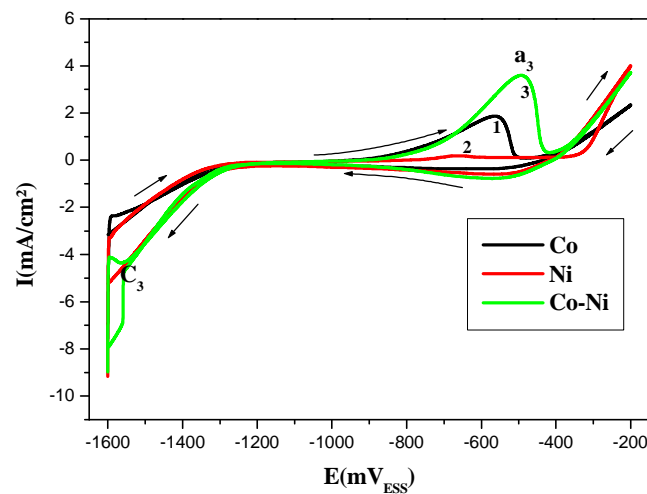


Figure III.3. Voltampérométrie du substrat de cuivre plongé dans : 1) 0.2M CoSO_4 , 2) 0.2M NiSO_4 et 3) 0.2M CoSO_4 + 0.2M NiSO_4 avec l'électrolyte support (1M Na_2SO_4 + 0.4M H_3BO_3 + 0.05M citrate), pH =4.5 et $V_b = 10\text{mV/s}$.

Pour Co-Ni, dans le balayage cathodique, on observe l'apparition de pic cathodique c_3 ont été observés à -1.55V. Le pic cathodique c_3 indique vraisemblablement la caractéristique d'un dépôt de Co-Ni sur les surfaces de cuivre.

La différence avec le pic cathodique des solutions à un composant est probablement due au fait que Co et Ni commencent à se déposer sur le substrat de cuivre [4.7].

Sur le scan anodique, un pic anodique clair a_3 avec une épaulement est observé. La présence de cet épaulement est liée à la dissolution de l'hydrogène [9]. Le pic clair de a_3 correspond à la dissolution de Co-Ni qui a été déposé précédemment lors du scan cathodique. Ceci est en bon accord avec les travaux de Gómez et al. [10].

Le pic de dissolution de l'alliage semble se situer entre ses pics de dissolution de composants uniques, ce qui n'est pas en accord avec la découverte d'Azizi et al. [4] qui ont rapporté que le pic de dissolution de l'alliage est à un potentiel plus noble que ceux des pics attribués au Co et Ni.

Cela pourrait être dû à des différences dans la composition des électrolytes dans la littérature rapportée. Différents facteurs cinétiques pourraient être associés à l'existence du pic d'alliage qui fait que le pic s'est éloigné de sa position réversible dans le sens positif [11]. On observe

dans toutes les courbes que le croisement actuel, et la présence d'une telle boucle d'hystérésis est une caractéristique d'une nucléation et d'une progression de croissance [12].

III.2.2. Influence de vitesse de balayage

La figure III.4 représente les voltamétries cycliques obtenus à partir d'électrolyte 3 à différents vitesses de balayage (10-20mV/s).

On observe que lorsque la vitesse de balayage diminue les potentiels des pics anodiques se décalent à des valeurs plus positives, alors que les potentiels des pics cathodiques sont inchangés. Par conséquent l'augmentation de la vitesse de balayage, la distance entre le pic anodique et le pic cathodique augmente, cette augmentation est liée à la perte de chute ohmique [13].

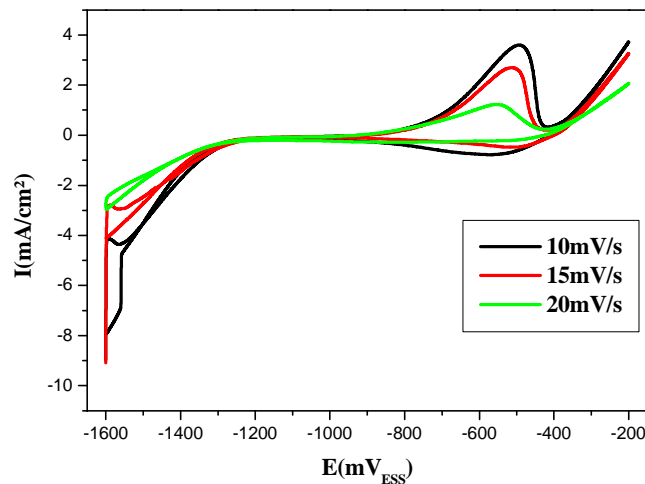


Figure III.4. Voltampérogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de Co-Ni.
Influence de la vitesse de balayage.

III.2.3. Influence du potentiel des bornes cathodiques

Pour voir l'effet du potentiel des bornes cathodiques sur la cinétique d'électrodéposition de l'alliage Co-Ni, nous avons effectué une série des mesures des voltammogrammes sur notre substrat avec une vitesse de balayage de 10mV/sec. La figure III.5 représente les voltammogrammes cycliques pour les solutions contenant les deux composants, Co et Ni, qui correspondent aux limites cathodiques de -1,60, -1,70, -1,80 et -1,90V, respectivement.

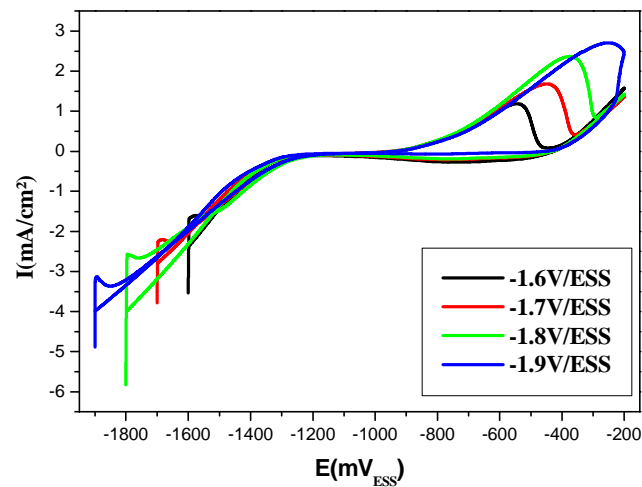


Figure III.5. Influence du potentiel des bornes cathodiques sur le comportement anodique de dépôt de $0.2\text{M CoSO}_4 + 0.2\text{M CoSO}_4$ avec l'électrolyte support ($1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0.05\text{M citrate}$) à $\text{pH} = 4.5$; $v = 10\text{mV/s}$.

Tous les voltammogrammes cycliques montrent un schéma presque similaire à celui de la **figure III.4**. Les résultats montrent que lorsque les potentiels d'électrodéposition ont augmenté, les pics de dissolution se sont déplacés vers des potentiels plus positifs. De plus, l'existence d'un épaulement au potentiel plus élevé, $-1,90\text{V}$, indique qu'une dissolution d'hydrogène s'est produite.

III.2.4. Etude chronopotentiométrique et ALSV

III.2.4.1. Formation et dissolution des revêtements de cobalt, nickel pur et l'alliage Co-Ni

La **figure III.6 (a)** représentent la chronopotentiométrie de cobalt, nickel et de l'alliage cobalt-nickel sur le cuivre à -1.6V potentiel d'électrodéposition. On remarque que le courant devient de plus en plus stable à ce potentiel, qui peut expliquer par le fait que la vitesse de dépôt tend de plus en plus à devenir constante. D'autre part on observe une augmentation du courant enregistré dans le cas de présence les deux éléments (cobalt et nickel) qui se traduit par une augmentation de la vitesse de dépôt de Co-Ni accompagné d'une forte décharge des ions H^+ .

La dissolution anodique par la technique ALSV des revêtements de cobalt, nickel et de l'alliage Co-Ni déposés à potentiel -1.6V sont respectivement présentés dans la **figure III.6**

(b), les allures des courbes de dissolutions des revêtements déposés sont assez semblables (même allure de la partie anodique de voltampérogramme (figure III.3)). On observe aussi que les dépôts métalliques de Co, Ni et Co-Ni se dissolvent respectivement aux potentiels -0.43, -0.6 et -0.32V.

Le nombre de pics correspond aux nombres des phases formées [14, 15] donc les courbes ALSV confirment bien le dépôt des éléments (Co, Ni et Co-Ni) sur le substrat de cuivre.

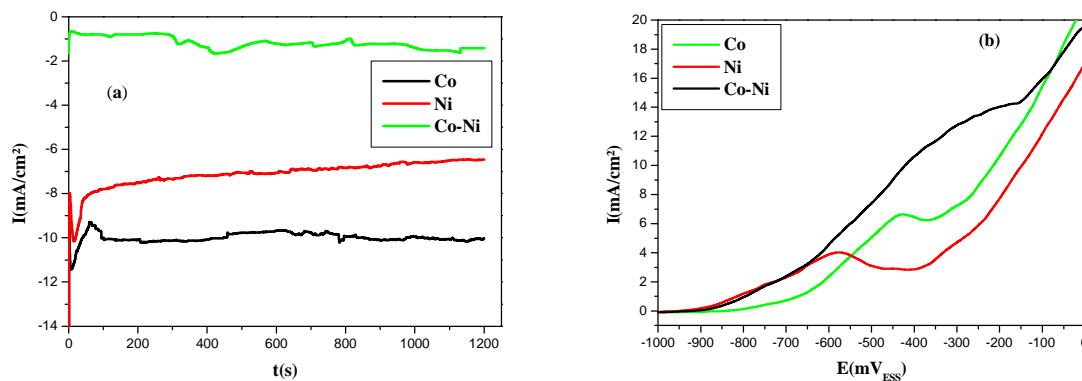


Figure III.6. a) Courbes $I(t)$ de cuivre dans (1) 0.2M CoSO_4 et (2) 0.2M NiSO_4 avec l'électrolyte support (1M Na_2SO_4 + 0.4 M H_3BO_3), à $E = -1.9\text{V}$ et pH 4.5. b) ALSV de dissolution de cobalt et Nickel in situ déposés par chronopotentiométrie, vitesse de dissolution $v = 1\text{mV/s}$.

III.3. Etude du comportement à la corrosion de l'alliage Co-Ni

Pour montrer l'efficacité de ce dépôt sur la surface du cuivre contre la corrosion, nous allons présenter un exemple d'application réalisé par l'équipe de recherche de notre laboratoire qui se résume par des courbes de Tafel et des diagrammes d'impédances;.

III.3.1. Tracé des courbes de polarisation (courbes de Tafel)

La Figure III.7 présente l'allure des courbes de polarisation de l'alliage Co-Ni à -1.9V après stabilisation du potentiel dans une solution de 0.5M HCl à température ambiante. Les résultats, prélevés à partir de ce courbe sont reportés dans le **Tableau III.1**. L'allure de la courbe de polarisation de l'alliage Co-Ni présente un potentiel de corrosion mixte plus cathodique par rapport à l'électrode de cuivre sans dépôt avec une diminution de la densité de courant de corrosion.

Ce résultat peut être lié à l'effet de potentiel de dépôts sur la qualité de l'alliage Co-Ni qui est confirmée par les courbes de polarisation (**Figure III.7**). Ainsi, l'amélioration de la résistance

à la corrosion du dépôt d'alliage s'explique par le potentiel du dépôt plus négative (-1.9V). Ces résultats concordent avec ceux d'une autre étude, dans laquelle les potentiels plus négatives de dépôt dans la matrice d'électrodépositions de l'alliage binaire entraîne une amélioration de la résistance à la corrosion du revêtement dans les solutions d'acide chlorhydrique aérées. Donc la propriété d'inhibition de la corrosion du revêtement d'alliage Co-Ni ayant un potentiel de dépôt plus négative est bien résistant à la surface du cuivre.

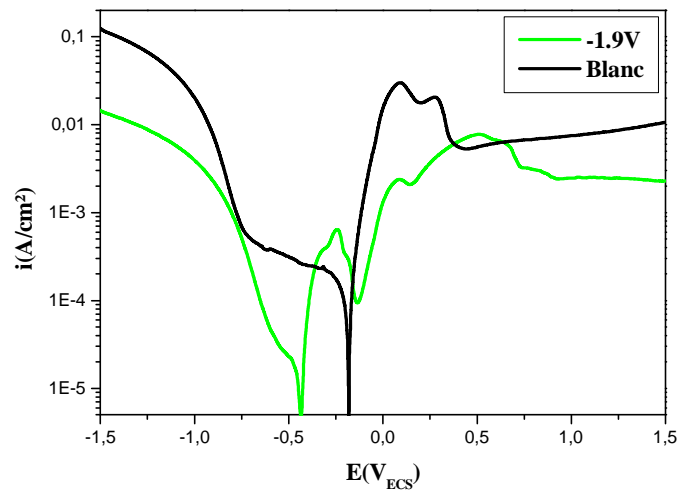


Figure III.7. Courbe de Tafel pour l'alliage Co-Ni à -1.9V d'électrodéposition dans une solution de 0.5M HCl et $V_b=10\text{mV/s}$.

Tableau III.1. Paramètres électrochimique de corrosion del'alliage dans une solution de 0.5M HCl aéré extraits des courbes de Tafel.

Potentiel de dépôt	Polarisation					
	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI_p (%)
	-180.595	138.534	81	669.2	226,766	/
-1.9V	-445.611	13.311	64.4	272.2	1701,066	90.391

D'après les résultats obtenus dans le Tableau III.1, nous constatons que la densité de courant de corrosion obtenu pour l'alliage est nettement plus faible par rapport à celui obtenu pour le cuivre seul ce qui nous mène à conclure que l'alliage Co-Ni protège le cuivre dans le milieu agressive 0.5M HCl aéré. L'augmentation de la valeur R_p est attribuée à la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique qui isole le métal de la dissolution [17,18]. L'augmentation observée de l'efficacité d'inhibition du cuivre dans une solution de HCl 0,5 M,

peut s'expliquer par élaboration d'un film résistant à la surface du cuivre et atteint 90.391% à -1.9V. les résultats ci-dessus infèrent qu'avec une potentiel de dépôt plus négative, le film productif est de plus en plus protecteur.

III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'étude de l'impédance électrochimique a été réalisée pour le cuivre seul et à -1.9V potentiel de dépôts après immersion pendant 30min dans une solution HCl 0.5M. Les spectres d'impédance électrochimique sont donnés par **la Figure III.8** en représentation de Nyquist.

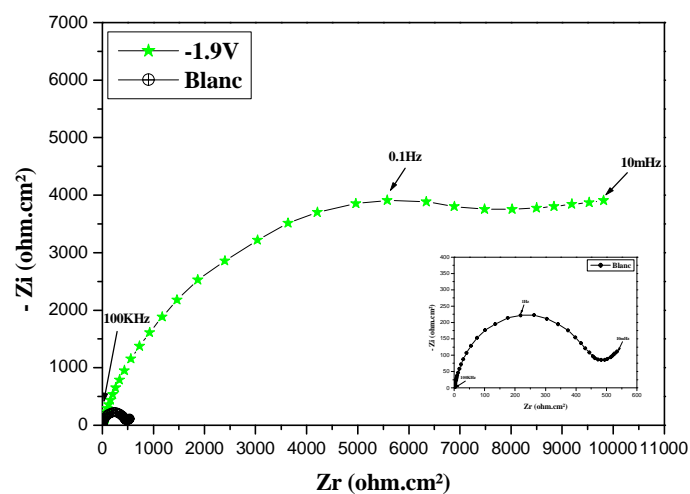


Figure III.8.Diagrammes d'impédance du Co-Ni dans une solution de 0.5M HCl en représentation de Nyquist.

Le comportement à la corrosion de dépôt de Co-Ni dans une solution de HCl à 0.5M a été évalué par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour le tracé de Nyquist, la courbe de dépôt obtenue à -1.9V montre deux demi-cercles, le premier demi-cercle à haute fréquence (HF) peut être lié à la résistance de la couche poreuse de produit de corrosion, tandis que le second à basse fréquence (LF) était attribué au transfert de charges [16]. Alors que le courbe de dépôt montre un demi-cercle dont le diamètre représente la résistance au transfert de charge (R_{ct}). De plus, Le diamètre du demi-cercle augmente avec un potentiel de dépôt plus négatif. Ainsi, le dépôt obtenu au potentiel de dépôt de -1,9 V présente la résistance à la corrosion la plus élevée. L'ensemble des paramètres R_{tc} et C_{dc} obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour le dépôts est rassemblé dans **le tableau III.2**.

Potentiel de dépôt	Impedance			
	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	f_c ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F cm^{-2}$)	EI_I (%)
	470	222.200	1,525	/
-1.9V	7500	3923.371	0.005	93.733

Tableau III.2. Paramètres électrochimique obtenus par les diagrammes d'impédance de corrosion de l'alliage élaboré à -1.9V dans une solution de 0.5M HCl aéré.

La diminution de la capacité C_{dc} ainsi que l'augmentation de la résistance R_{tc} , dans le potentiel de dépôt plus négative montre de surface de moins en moins active et un transfert de charge à l'interface métal-solution de plus en plus difficile. Indique que la résistance à la corrosion en milieu HCl de l'alliage Co-Ni augmente et à mesure que le potentiel d'élaboration plus faible. Les résultats obtenus à partir de l'analyse des diagrammes de Nyquist sont conformes aux les courbes de Tafel (figure III.7).

III.4. Conclusion

L'effet du potentiel de dépôt le plus négative sur la structure de la phase, la morphologie et le comportement à la corrosion de l'alliage Co-Ni obtenu à partir d'un bain de sulfate-citrate a été étudié. Résultats obtenus à partir de la voltampérométrie de stripping linéaire anodique montrent que les pics de décapage liés à la structure de phase de dépôt se déplace vers une direction plus positive avec un potentiel de dépôt plus négatif. Les tracés de Tafel et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que le dépôt obtenu à un potentiel plus négatif présente une meilleure résistance à la corrosion. En conclusion, la structure, la composition, la morphologie et le comportement à la corrosion peuvent être contrôlés en faisant tester le potentiel de dépôt plus négative.

Références bibliographique

- [1] FMF. Rhen ,P. McCloskey ,T. O'Donnell , et al , J MagnMagn Mater (2008) 320-819.
- [2]L. Sziraki ,E. Kuzmann ,M. El-Sharif , et al, Appl Surf Sci (2010) 256-7713.
- [3] I. Gurrappa , L. Binder , SciTechnolAdv Mat (2008) 9-1.
- [4] A. Azizi, MR. Khelladi , A.Beniaiche , et al, Int J Nanosci (2013) 12-1250038.
- [5]H. Marmi, « Elaboration et Caractérisation des dépôts composites Ni-Co par Voie Electrolytique », Mémoire magister, université –M.Khider –Biskra ,23-06-2008.
- [6] A. Afshar ,AG. Dolati ,M. Ghorbani , Mater Chem Phys, (2003) 77-352.
- [7]Ismail Hanafi et al , Potentiostatic Electrodeposition of Co-Ni-Fe Alloy Particles Thin Film in a Sulfate Medium, *PortugaliaeElectrochimica Acta 35(1) (2017) 1-12.*
- [8]D. Grujicic, B. Pesic , Electrochim Acta (2004) 49-4719.
- [9] M. Palomar-Pardave ,B.R. Scharifker ,E.M. Arce , et al. ElectrochimActa (2005) 50-4736.
- [10] E. Gomez ,A. Labarta ,A. Llorente , et al, J ElectroanalChem, (2001) 517-63.
- [11] S.S. Abd El Rehim , K. Khaled ,A.M.S. Abulkibash , et al. TransInst Met Finish (2000) 78-41.
- [12] J.O.M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White, Modern aspects of electrochemistry.Springer, 1990.
- [13] M. HeydariGharahcheshmeh , M. HeydarzadehSohiJ ApplElectrochem 40 (2010) 1563–1570.
- [14]. J.L. Ortiz-Aparicio , Y. Meas , G. Trejo , R. Ortega , T.W. Chapman , E. Chainet b, P. Ozil Electrochimica Acta 52 (2007) 4742–4751.
- [15].E.Gomez, X. Alcobe, E. Vallès Journal of ElectroanalyticalChemistry N°505 (2001) pp 54-61.
- [16] H. Faid et al. Deposition potential effect on surface properties of Zn–Ni coatings, Surface Engineering, 2017.
- [17] I. B. Obot et al, Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mildsteel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol. MaterialsChemistry and Physics, 177 (2016) 266-275.
- [18] Y. Tang et al, Novelbenzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mildsteel in the acidic media, Part I: gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies, Corrosion Science 74 (2013) 271-282.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Electrochimie, de Corrosion et de Valorisation Energétique, Département Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université A-Mira Bejaia.

Le travail a porté sur l'élaboration d'alliage Co-Ni dans un milieu sulfate-citrate sur un substrat du cuivre par l'électrodéposition.

L'intérêt donné à cette étude, vient du fait que les particules de tailles nanométriques présentent des propriétés physico-chimiques très prometteuses. L'objectif de ce stage est la synthèse des nanoparticules de l'alliage binaire Co-Ni de forme et de taille contrôlées qui pouvant assurer une protection efficace contre la corrosion.

La première étape de notre travail consiste à la caractérisation électrochimique et la cinétique d'électrodéposition d'alliage Co-Ni dans un milieu sulfate-citrate a pour but de rechercher les conditions optimales d'élaboration de revêtements Co-Ni.

Les mesures électrochimiques : voltamétrie cyclique, chronopotentiométrie et ALSV des alliages Co-Ni obtenus ont permis de conclure que Les meilleures conditions d'élaboration d'un revêtement qui a un pouvoir protectrice contre la corrosion sont : 0.2M CoSO_4 + 0.2M NiSO_4 avec l'électrolyte support (1M Na_2SO_4 + 0.4M H_3BO_3) +0.05M citrate, $E=-1,9\text{V}$, température ambiante et sans agitation.

Les tracés de Tafel et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que le dépôt obtenu à un potentiel plus négatif (-1,9V) présente une meilleure résistance à la corrosion.

Enfin, nous souhaitons que ce travail s'approfondisse d'avantage afin d'ouvrir la voie à des travaux ultérieurs pour apporter plus de détails sur l'étude des alliages.

Résumé

L'objet de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des revêtements composites Cobalt-Nickel dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion des dépôts. Ces revêtements sont obtenus par la technique d'électrodéposition à partir d'un bain de sulfate-citrate sur substrat du cuivre préalablement traités.

La caractérisation est faite par des tests de corrosion dans une solution de 0,5M HCl. Les techniques utilisées sont celles de la polarisation et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus ont révélé une résistance à la corrosion élevée des revêtements composites élaborés à potentiel plus négative.

Mots-clés : Corrosion, Cobalt-Nickel, électrodéposition, polarisation, SIE.

Abstract

The objective of this work is the elaboration and characterisation of the composite coatings Cobalt-Nickel, in order to improve the corrosion resistance of the deposits. These coatings are obtained by electrodeposition technique from bath of sulphate-citrate on substrate copper pretreated.

The characterisation has been carried out by corrosion tests in 0,5M HCl solution. The techniques used are the polarisation and electrochemical impedance spectroscopy measurements. The results have revealed a higher corrosion resistance of the composite coatings developed at more negative potential.

Key words : Corrosion, Cobalt-Nickel, electrodeposition, polarisation, EIS.