



Mémoire de Master

Présenté par :

- **FERCHOULI Ines**
- **MOUHOUS Thiziri**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

**Elaboration électrochimique pour la
protection de l'acier et son comportement à la
corrosion**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M^{me} Djerada Farida	Chimie	Président
M^r Moulai fatsah	Chimie	Examineur
M^{me} AIT AHMED Nadia	Chimie	Encadrant
M^{elle} NASRI Katia	Chimie	Co-encadrant

2022-2023

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) à l'université Abderrahmane Mira de Bejaia. En le menant à son terme, il nous est très agréable de remercier toutes les personnes qui ont contribué à sa réalisation, soit par leur enseignement, leurs conseils, ou par leurs encouragements.

Au terme de ce travail, nous remercions Dieu de nous avoir donné le courage et la volonté de mener à bien ce mémoire.

*Nous tenons à remercier en premier lieu Madame **Ait Ahmed** professeur à l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia, pour nous avoir accueillis et pour avoir assuré la direction de notre mémoire. Nous exprimons également toute notre reconnaissance à la doctorante **Nasri Katia** pour avoir assuré le suivi de ce travail. Sa patience, ses conseils et son encouragement nous ont permis de concrétiser ce travail.*

*Nous tenons à remercier Mme **Djerada Farida** pour avoir accepté de présider le jury. Nos vifs remerciements à Mr **Moulai Fatsah** pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Nous adressons aussi nos remerciements à tous nos **enseignants**, l'encadrement et le personnel du Département de Chimie, à tous ceux qui nous ont soutenues de près ou de loin et à tous ceux qui ont participé à notre formation du primaire jusqu'à l'université.*

*Nos vifs remerciements aussi et surtout à nos **parents** qui nous ont beaucoup aidées par leur précieux soutien moral durant toute notre formation.*

Un grand merci aussi à toutes les personnes qui ne sont pas citées et qui ont néanmoins contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

*Je tiens à dédier ce travail avec amour, reconnaissance et respect à mes chers **parents**, source de tendresse, noblesse et affection. Ils ont sacrifié leur vie pour ma réussite, et je tiens à les remercier du fond du cœur. Leur soutien indéfectible a fait de moi la personne que je suis aujourd'hui.*

*Je souhaite également exprimer ma gratitude à ma sœur **Katia**, mon frère **Ghilas** et à toute ma famille qui m'ont toujours soutenu.*

*À ma binôme **Thiziri**, je tiens à te remercier pour cette belle aventure que nous avons vécue ensemble. Ton travail acharné, ton esprit d'équipe et ta créativité ont été des éléments clés de notre réussite.*

*À **Katia**, ma co-encadrante, tu as été une source inépuisable de soutien, d'inspiration et de guidance. Tu as toujours pris le temps de répondre à mes questions, de discuter mes idées et de partager tes conseils précieux.*

*À mes chères **copines**, votre présence a rendu mon parcours d'études plus significatif. Je suis reconnaissante d'avoir eu la chance de vous avoir à mes côtés.*

*Enfin, à la personne qui m'a donné la force d'avancer, **Abdeslam**
Je suis reconnaissante de t'avoir à mes côtés.*

Ines

Dédicaces

*Je dédie ce travail à mes chers **parents**, merci d'avoir toujours été là pour moi, un soutien précieux tout au long de mes études. Vous avez été et vous serez toujours un exemple à suivre pour vos qualités humaines, votre persévérance et votre patience.*

*Je tiens également à remercier mon cher fiancé **Massi** et ma chère sœur **Loucia** pour leur présence marquante dans ma vie, leur aide et leur soutien en toutes circonstances.*

*À mon **grand-père**, mes chères **tantes** et mes chers **oncles**, en particulier **Ahmed**.*

*Je souhaite exprimer ma gratitude à notre chère co-encadrante **Katia** pour son accompagnement et son soutien indéfectibles tout au long de notre parcours ensemble.*

*Je tiens également à remercier toutes mes chères **copines** ainsi que toutes les personnes que j'aime.*

*Enfin, je remercie ma chère amie et binôme **Ines** qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.*

Thiziri

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Références bibliographiques

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie I : Généralités sur le phénomène de corrosion des métaux et les moyens de protection

I.1.1. Introduction.....3

I.1.2. Définition de la corrosion.....3

I.1.3. Types de corrosion.....4

I.1.4. Aspect morphologique de la corrosion.....4

I.1.5. Facteurs de corrosion.....5

I.1.6. Importance économique de la corrosion.....6

I.1.7. Moyens de Protection contre la corrosion.....6

I.1.7.1. Revêtements protecteurs.....6

I.1.7.1.1. Protection par revêtements métalliques.....7

I.1.7.1.2. Dépôts électrolytiques.....7

I.1.7.1.3. Types de revêtements électrolytiques.....8

Partie II : Généralités sur l'électrodéposition, et les propriétés générales du nickel et ses composites

I.2.1. Introduction.....9

I.2.2. Principe de l'électrodéposition.....9

I.2.3. Nucléation et croissance électrochimique.....11

I.2.3.1. Nucléation.....11

I.2.3.2. Croissance.....13

I.2.4. Interface métal/solution électrolytique.....13

I.2.5. Avantages de l'électrodéposition.....14

I.2.6. Electrodéposition des alliages.....14

I.2.7. Dépôts composites métal –particules.....	15
I.2.8. Facteurs contrôlant les propriétés des dépôts.....	15
I.2.9. Propriétés des éléments étudiés.....	16
I.2.9.1. Nickel.....	16
I.2.9.2. Molybdène.....	19
I.2.9.3. Cobalt.....	20
I.2.9.4. Dioxyde de titane TiO ₂	20
I.2.9.5. Alumine Al ₂ O ₃	21
I.2.10. Revêtements binaires étudiés.....	22
I.2.11. L'alliage Ni-Mo.....	22
I.2.12. L'alliage Ni-Co.....	23
I.2.13.Effet des particules de TiO ₂ et Al ₂ O ₃ sur l'électrodéposition des alliages Ni-Co et Ni-Mo.....	24
I.3. Conclusion.....	24

Références bibliographiques

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

II.1. Introduction.....	26
II.2. Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires.....	26
II.2.1. Produits chimiques.....	26
II.2.2. Matériels utilisés.....	27
II.2.3. Matériau.....	28
II. 3. Mode opératoire.....	28
II.3.1. Préparation de la surface des échantillons.....	28
II. 3.2. Appareillage et montage électrochimique.....	29
II.3.2.1. Montage à trois électrodes.....	29
II.3.2.2. Electrodes.....	30
II.3.3. Solutions électrolytiques.....	31
II.4. Méthodes et techniques électrochimiques utilisées.....	32
II.4.1. Voltampérométrie cyclique.....	32
II.4.2. Chronoampérométrie.....	33
II.4.3. Chronopotentiométrie.....	34
II.4.4. Voltampérométrie.....	35

Références bibliographiques

Chapitre III : Résultats et interprétations

III.1. Introduction.....	36
III.2. Etude électrochimique de système Ni-Co.....	36
III.2.1. Etude par voltampérométrie cyclique.....	36
III.2.2. Etude par chronoampérométrie.....	38
III.2.3. Etude par chronopotentiométrie.....	40
III.2.4. Etude du comportement à la corrosion par piqûre des revêtements.....	42
III.2.4.1. Courbes de polarisation de Tafel.....	42
III.3. Etude électrochimique de système Ni-Mo.....	47
III.3.1. Etude par voltampérométrie cyclique.....	47
III.3.2. Etude chronoampérométrie.....	48
III.3.3. Etude par chronopotentiométrie.....	49
III.3.4. Etude du comportement à la corrosion par des revêtements.....	50
III.3.4.1. Courbes de polarisation de Tafel.....	50
III.4. Conclusion.....	55
Références bibliographiques	
III.4. Conclusion générale.....	56

Listes des figures

Figure.I.1 : Cycle de la corrosion de l'acier	3
Figure.I.2 : Une citerne corrodée.....	3
Figure.I.3 : Différentes formes de corrosion.....	5
Figure.I.4 : Synoptique des moyens usuels de lutte contre la corrosion	6
Figure.I.5 : Types des revêtements protecteurs.....	7
Figure.I.6 : Représentant le revêtement anodique.....	8
Figure.I.7 : Représentant le revêtement Cathodique.....	8
Figure.I.8 : Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère.....	10
Figure.I.9 : Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse.....	11
Figure.I.10 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée.....	12
Figure.I.11 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive.....	12
Figure.I.12 : Mécanismes de germination/croissance des grains.....	13
Figure.I.13 : Double couche électrochimique constituée d'ions et de molécules de solvant avec a)couche compact et b) couche compacte + couche diffuse et évolution du potentiel en fonction de la distance depuis l'interface métal/solution.....	14
Figure.I.14 : Mécanismes de codéposition des particules dans un dépôt métallique.....	15
Figure.I.15 : Représentation 3D des structures cristallines (A) rutile, (B) anatase et (C) brookite.....	21
Figure.II.1 : Balance électronique, Agitateur électrique.....	28
Figure.II.2 : Une polisseuse mécanique.....	28
Figure.II.3 : Ensemble Potentiostat/Galvanostat PGP201 associé au logiciel « Volta Master 4».....	29
Figure.II.4 : Montage a trois électrodes.....	29
Figure.II.5 : Électrode de référence (ECS).....	30
Figure.II.6 : Contre électrode en platine.....	30
Figure.II.7 : Électrode de travail (acier ordinaire)	31
Figure.II.8 : Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	33
Figure.II.9 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.....	34

Figure.II.10 : Détermination du courant i_{corr} et potentiel E_{corr} de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	35
Figure.III.1 : Voltampérogramme du substrat d'acier ordinaire plongé dans l'électrolyte support (0.3M Na_2SO_4 + 0.2M H_3BO_3 + 0.08M $Na_3C_6H_8O_7$) $V_b = 8$ mV/s.....	36
Figure.III.2 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'acier ordinaire dans un Electrolyte contenant 0.3M Na_2SO_4 + 0.2M H_3BO_3 et 0.08M $Na_3C_6H_8O_7$ avec : (a) 0.3M $NiSO_4$; (b) 0.1 M $CoSO_4$; (c) 0.1M $CoSO_4$ + 0.3M $NiSO_4$ avec $V_b = 8$ mV/s à pH=6.....	37
Figure.III.3 : Chronoampérogrammes du Ni-Co a différents potentiel (-1V, -1.1V, -1.2V).....	38
Figure.III.4 : Chronoampérogrammes du Ni-Co/ Al_2O_3 à différentes concentrations de Al_2O_3 (0g/l, 10g/l, 20g/l, 30g/l, 40g/l).....	39
Figure.III.5 : Chronoampérogrammes du Ni-Co/ TiO_2 à différentes concentrations de TiO_2 : (a) :0g/l, (b) :10g/l, (c) :20g/l, (d) :30g/l, (e) :40g/l.....	39
Figure.III.6 : Chronopotentiogrammes pour les dépôts Ni-Co a différents potentiels (-1V, -1.1V, -1.2V).....	41
Figure.III.7 : Chronopotentiogrammes pour les dépôts Ni-Co à différentes concentrations : (a) TiO_2 ; (b) Al_2O_3	41
Figure.III.8 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, pour différentes concentrations de Co (pH=6).....	42
Figure.III.9 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, pour différents potentiels.....	43
Figure.III.10 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, à différents temps.....	44
Figure.III.11 : Courbes de polarisation des dépôts : (a) Ni-Co/ TiO_2 ; (b) Ni-Co/ Al_2O_3 dans une solution de 3,5% NaCl, en fonction de la concentration de TiO_2 et Al_2O_3	45
Figure.III.12 : Courbes de polarisation pour comparer entre les dépôts Ni-Co/ TiO_2 et Ni-Co/ Al_2O_3	47
Figure.III.13 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'acier ordinaire dans un électrolyte contenant 0.3M Na_2SO_4 + 0.2M H_3BO_3 et 0.08M $Na_3C_6H_8O_7$ avec : (a) 0.3M $NiSO_4$ (b) 0.08M Na_2MoO_7 ; (c) 0.3M $NiSO_4$ +0.08M Na_2MoO_7 avec $V_b = 8$ mV/s à pH=6.....	47
Figure.III.14 : Chronoampérogrammes du Ni-Mo à différents potentiel (-0.8V, -1V, -1.2V).....	49

Figure.III.15 : Chronopotentiogrammes pour les dépôts Ni-Mo à différentes concentrations : (a) TiO_2 ; (b) Al_2O_3	49
Figure.III.16 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Mo dans une solution de 3,5% NaCl, pour différentes concentrations de Mo (pH=6).....	50
Figure.III.17 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, pour différents potentiels.....	51
Figure.III.18 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, à différents temps.....	52
Figure.III.19 : Courbes de polarisation des dépôts : (a) Ni-Mo/ TiO_2 ; (b) Ni-Mo/ Al_2O_3 dans une solution de 3,5% NaCl, en fonction de la concentration de TiO_2 et Al_2O_3	53
Figure.III.20 : Courbes de polarisation pour comparer entre les dépôts Ni-Mo/ TiO_2 (30g/l) et Ni-Mo/ Al_2O_3 (30g/l).....	55
Figure.III.21 : Courbes de polarisation pour comparer les meilleurs dépôts des deux systèmes Ni-Co et Ni-Mo, avec et sans TiO_2 et Al_2O_3 (30g/l).....	55

Liste des tableaux

Tableau.I.1 : Facteurs principaux de la corrosion.....	5
Tableau.I.2 : Caractéristiques du nickel pur.....	17
Tableau.I.3 : Propriétés du Molybdène.....	19
Tableau.I.4 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cobalt.....	20
Tableau.I.5 : Caractéristiques physico-chimique de Dioxyde de Titane.....	21
Tableau.I.6 : Propriétés thermiques de l'alumine.....	22
Tableau.II.1 : les produits chimiques utilisés.....	26
Tableau.II.2 : Composition des bains à base de Ni, Co, TiO ₂ , Al ₂ O ₃	31
Tableau.II.3 : Composition des bains à base de Ni, Mo, TiO ₂ , Al ₂ O ₃	31
Tableau.III.1 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, pour différentes concentrations de Co.....	43
Tableau.III.2 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, pour différents potentiels.....	44
Tableau.III.3 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, à différents temps de dépôts.....	45
Tableau.III.4 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Co/TiO ₂ et Ni-Co/Al ₂ O ₃ dans une solution de 3,5% NaCl, en fonction de la concentration de TiO ₂ et Al ₂ O ₃	46
Tableau.III.5 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Mo dans une solution de 3,5% NaCl, à différentes concentrations de Mo.....	51
Tableau.III.6 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Mo dans une solution de 3,5% NaCl, à différents potentiels.....	52
Tableau.III.7 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Co/TiO ₂ et Ni-Co/Al ₂ O ₃ dans une solution de 3,5% NaCl, à différents temps de dépôt.....	53
Tableau.III.8 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Mo/TiO ₂ et Ni-Mo/Al ₂ O ₃ dans une solution de 3,5% NaCl, en fonction de la concentration de TiO ₂ et Al ₂ O ₃	54

Liste des notations et abréviations

Symbole	signification
E	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
CE	Contre Electrode
ECS	Electrode de référence au calomel saturé en KCl
ENH	Electrode normal a hydrogène
Pt	Platine
E	Potentiel Electrochimique
E_{eq}	Potentiel d'équilibre
E^0	Potentiel Standard
E_i	Potentiel initial
R	Constante des gaz parfaits
T	Température
F	Constante de Faraday
a	activité des ions dans l'électrolyte
V_t	Vitesse de balayage de potentiel
I_{pa}	Courant de pic anodique
I_{pc}	Courant de pic cathodique
E_{pa}	Potentiel de pic anodique
E_{pc}	Potentiel de pic cathodique
$E_{pa}/2$	Potentiel à mi-hauteur de pic anodique
$E_{pc}/2$	Potentiel à mi-hauteur de pic cathodique
i	Densité du courant
t	Temps
D	Coefficient de diffusion
C	Concentration
E_{corr}	Potentiel de corrosion

E_{ab}	Potentiel d'abondant
R_p	Résistance de polarisation
β_a	Pente anodique
β_c	Pente cathodique
I_{corr}	Densité du courant de corrosion
n	Nombre d'électrons chargés
Ox	Oxydant
Red	Réducteur
pH	Potentiel d'Hydrogène
Ω	Ohm
Vb	Vitesse de balayage
fcc	Cubique a face centré
hpc	Hexagonal compact

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme étant la détérioration dans le temps d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve [1-3]. Il s'agit d'un processus naturel puisque tout tend vers l'état d'énergie le plus faible [4]. La corrosion implique qu'il faut connaître l'environnement auquel sera exposé l'ouvrage. Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande échelle des métaux et alliages dans la vie moderne. L'étude de la corrosion se situe à la croisée de divers domaines : Electrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique... outre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important [5].

La recherche de moyens efficaces pour lutter contre la corrosion était et reste toujours le défi à relever aussi bien pour les industriels que pour les chercheurs et les scientifiques [6]. Les agressions dues à ce phénomène, constituent un problème récurrent en ingénierie, en raison des altérations du matériau et en particulier de ses propriétés fonctionnelles mécaniques, électriques, optiques ou autres [7]. Cependant, les méthodes utilisées pour empêcher ces attaques doivent tenir compte de plusieurs paramètres. Parmi ces méthodes, il y a le revêtement métallique ou l'emploi d'inhibiteurs de la corrosion [8,9].

La notion de traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée. Elle consiste à améliorer les propriétés à la surface par dépôt d'un film. Cette couche appelée revêtement, peut être utilisée afin d'augmenter la dureté [10], d'assurer la protection contre la corrosion ou d'améliorer les propriétés physiques particulières ou, en fin à usage décoratif.

Les revêtements à base du nickel et ses composites possèdent des propriétés très intéressantes ce qui leurs confèrent un domaine d'utilisation très large [11]. Le besoin d'améliorer ces revêtements pour des propriétés bien meilleures a permis le développement des dépôts électrolytiques composites, par l'incorporation de particules solides dans ces dépôts. A cet égard, les particules les plus utilisées sont des oxydes tels que l'alumine le titane et la silice, des carbures tels que le carbure de chrome et le carbure de silicium, et aussi des polymères.

Dans notre travail nous avons opté pour l'électrodéposition du Ni-Co et Ni-Mo avec et sans les nanoparticules TiO_2 et Al_2O_3 sur de l'acier ordinaire par chronoampérométrie. Plusieurs méthodes ont été réalisées pour caractériser ces dépôts et déterminer leur propriétés anti-corrosion telle que la voltampérométrie cyclique, chronopotentiométrie et la polarisation potentiostatique.

Le mémoire est structuré en trois chapitres, débutés par une introduction générale.

Introduction générale

- ✚ Le premier chapitre est constitué d'une partie théorique donnant une présentation générale de la corrosion et les moyens de protection et l'autre partie discute les notions de base de l'électrodéposition ainsi que les propriétés des composés utilisés.
- ✚ Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration de ces alliages étudiés ainsi que les techniques mises en œuvre pour leur caractérisation.
- ✚ Les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations sont exposés au troisième chapitre.
- ✚ Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] I.Milošev, Contemporary Modes of Corrosion Protection and Functionalization of Materials, Acta Chim. Slov., 66 (2019) 511–533.
- [2] D. Landolt, Traité des Matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux.. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne, 12 (1993).
- [3] A. SHORT, Introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, National Corrosion Service, (2003) 1-9.
- [4] D.Vignon, Le développement technologique dans le bâtiment (1975).
- [5] F. Abboud, Etude de la corrosion pour différents métaux (cuivre + aluminium) en utilisons les inhibiteurs, Mémoire master, Université Mohamed Khider de Biskra (2020)
- [6] O. Giarini, W.R. Stahel, Les limites du certain: affronter les risques dans une nouvelle économie de service. PPUR presses polytechniques (1990).
- [7] A. Sakhri, L. Tahri, Impact environnementald'additifs naturels dansl'électrodéposition d'un métal, Mémoire master, Universite Laarbi Tebessi Tebessa (2021).
- [8] B. Rannou, Slurry coatings from aluminium microparticles on Ni-based superalloys for high temperature oxidation protection, Thèse doctorat, Université de La Rochelle (2012).
- [9] J.Mater, Etude d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par 1,5-Benzodiazépine-2,4-dione, Environ. Sci. 7(4) (2016) 1386-1395.
- [10] A. Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II (2004).
- [11] J. Tientong,1 R.T. Casey, D. Nandika , A. Mohamed, D. Golden, Influence of Bath Composition at Acidic pH on Electrodeposition of Nickel-Layered Silicate Nanocomposites for Corrosion Protection, nternational Journal of Electrochemistry, vol (2013)(2013).

Chapitre I

Etude bibliographique

Partie I : Généralités sur le phénomène de corrosion des métaux et les moyens de protection

I.1.1. Introduction

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal, souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier [1-3].

Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples, la manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou retarder sa corrosion est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface ; généralement par voie électrochimique.

Cette partie donc est structurée de manière à assurer l'essentiel des connaissances sur le phénomène de corrosion et la protection des métaux avec beaucoup de simplicité.

I.1.2. Définition de la corrosion

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie attaquer. En effet, la corrosion est une attaque destructive plus ou moins rapide du matériau sous des actions différentes des milieux qui l'environnent [2, 4,5]. La corrosion se traduit par : Une diminution de poids, Une altération de la place attaquée, Un affaiblissement des propriétés mécaniques.

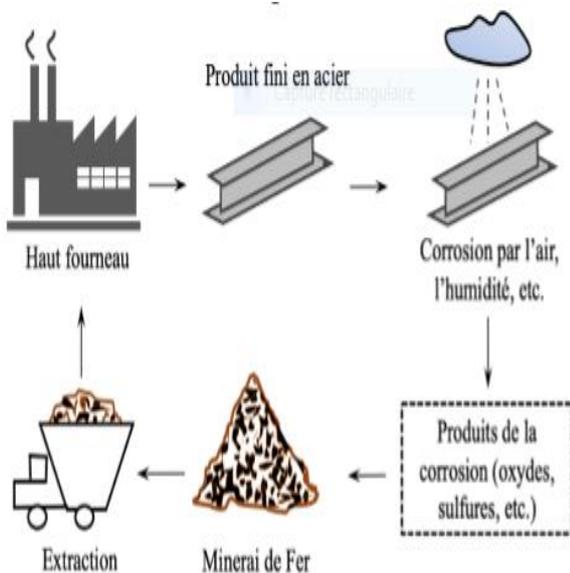


Figure I.1 : cycle de la corrosion de l'acier [6]



Figure I.2 : Une citerne corrodée

Les phénomènes qui engendrent la corrosion permettent de distinguer deux types de corrosion :

- **Corrosion sèche** : est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz.



- **Corrosion humide** : est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte. Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source extérieure, c'est-à-dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique. C'est ce qu'on appelle corrosion électrochimique. Elle diffère de la corrosion sèche par le fait que le milieu corrosif participe au déplacement d'ions de la solution vers le métal.

I.1.3. Types de corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, on distingue généralement trois types de corrosion :

▪ **Corrosion chimique** :

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide. On distingue deux types de dégradation :

- La corrosion sèche qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O_2 , S_2 , SO_2) à haute température.
- La corrosion chaude qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par les sels ou métaux fondus (Na_2SO_4 par exemple).

▪ **Corrosion bactérienne** :

Ce type de corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [7].

▪ **Corrosion électrochimique** :

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. La corrosion électrochimique fait appelle a un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal soit dans le milieu qui l'environne ou dans les deux. Cette hétérogénéité va produire une différence de potentiel entre différents points du métal immergé dans un milieu électrolysable.

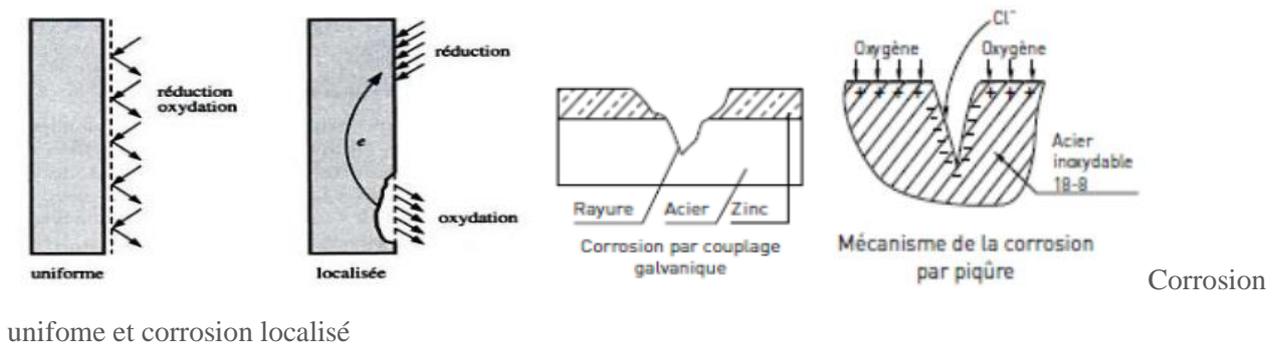
I.1.4. Aspect morphologique de la corrosion

La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme ; on parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d'oxyde protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l'on qualifie de passivité.

Mais les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée. Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement pas attaqué [9]. Cette attaque peut prendre

différentes formes (corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire, corrosion caverneuse, corrosion sous contraintes, etc.) [10].

On distingue ainsi les morphologies suivantes :



uniforme et corrosion localisé

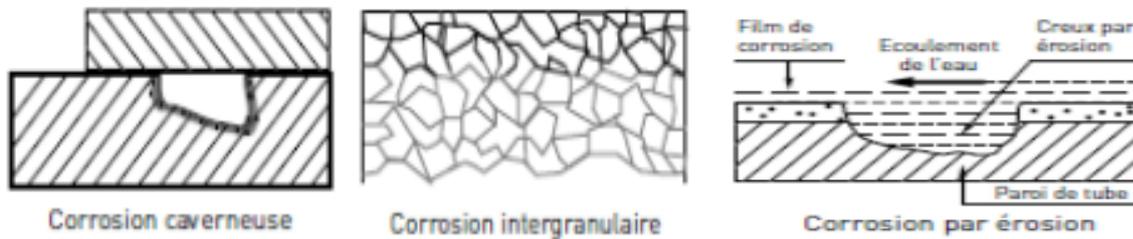


Figure I.3 : Différentes formes de corrosion [4,11].

I.1.5. Facteurs de corrosion [12,13]

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en trois groupes principaux tableau I.1

Tableau I.1: Facteurs principaux de la corrosion [14,15]

Liés au matériau	Liés à la surface	Liés au milieu
-Composition -Structure cristallographique -Taille des grains -Texture -Etat de déformation -Contraintes résiduelles -Gradient thermique	-Orientation des grains -Film superficiel -Composition de la surface -Précipités et inclusions émergeant en surface -Rugosité	-Composition -Teneur en oxygène -Différence d'aération -PH -Température -Gradient thermique -Agitation et écoulement -Bactéries

I.1.6. Importance économique de la corrosion

- **Pertes directes** : remplacement des matériaux et équipements corrodés ;
- **Pertes indirectes** : réparation, pertes de production ;
- **Mesures de protection** : utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion et plus chers, de revêtement et de protection cathodique ;
- **Mesures de préventions surdimensionnement** des structures porteuses inspection, entretien.

I.1.7. Moyens de Protection contre la corrosion

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, l'atmosphère et la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ses effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est la plupart du temps impossible de modifier sa nature, seule l'addition de faibles quantités d'un inhibiteur de corrosion pourra être faite. Il est en général plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement dans le milieu considéré.

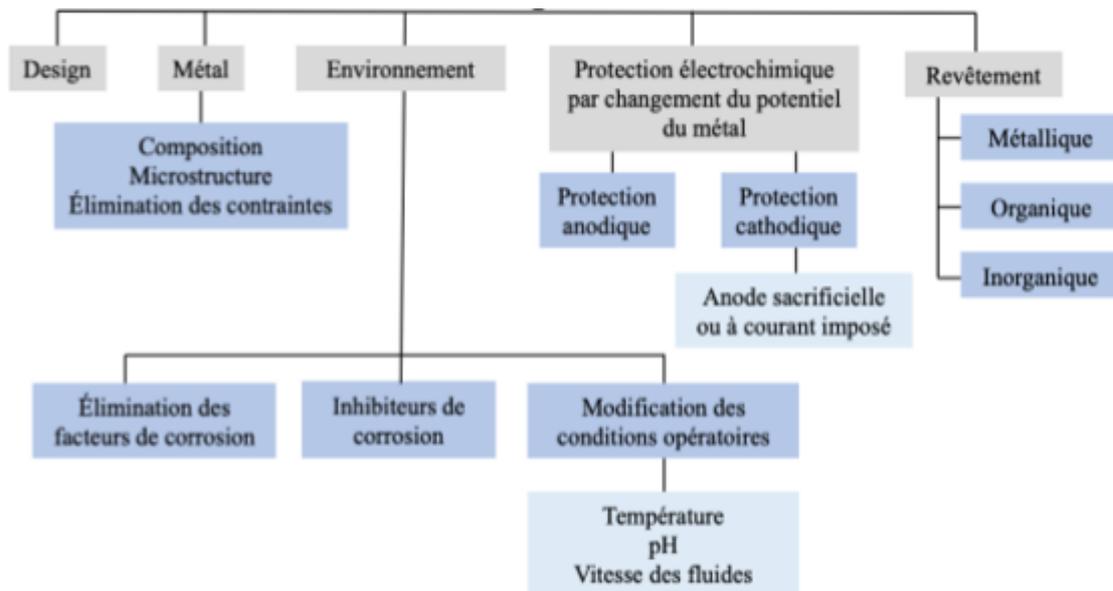


Figure I.4 : synoptique des moyens usuels de lutte contre la corrosion [6].

I.1.7.1. Revêtements protecteurs

Le traitement de surface par revêtement est une technique de plus en plus utilisée. Elle consiste à augmenter les propriétés à la surface par dépôt d'une couche très mince appelée revêtement, qui agit comme une barrière physique entre le métal et le milieu agressif afin de limiter l'intensité globale de la corrosion, d'augmenter la dureté, d'assurer la protection contre la corrosion ou d'améliorer les

propriétés physiques particulières. Ce type de revêtement ne fournit pas de protection absolue et définitive en raison des défauts susceptibles de se produire lors de la pose ou au cours de la vie de l'ouvrage. Afin d'être performant, le revêtement appliqué doit répondre à certaines spécifications dont, entre autres, l'adhérence, la bonne résistance à l'impact, le bon isolement électrique et aussi une stabilité durable de sa composition chimique.

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

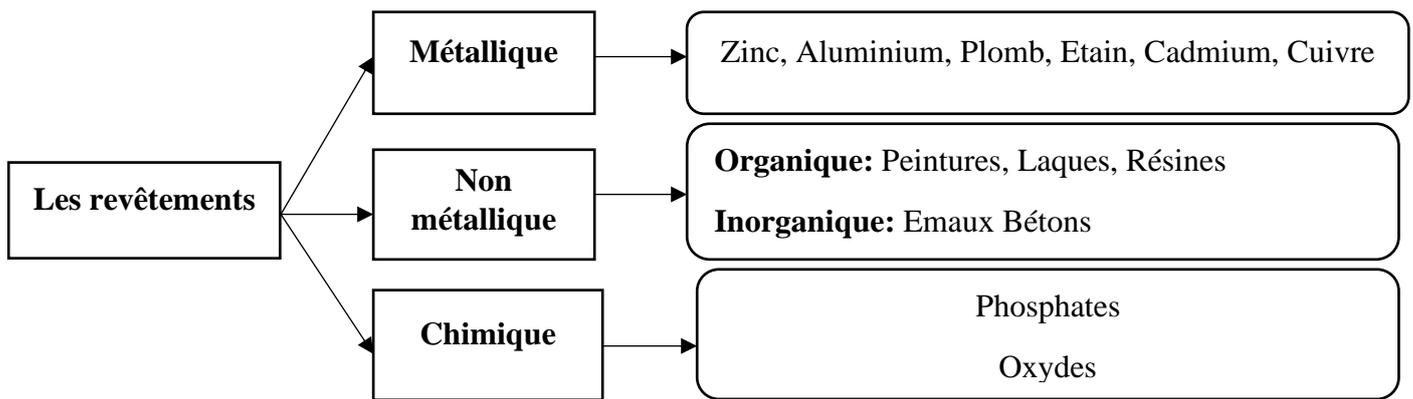


Figure I.5 : Types des revêtements protecteurs [17].

I.1.7.1.1. Protection par revêtements métalliques

Les revêtements métalliques, constitués par une couche d'un métal résistant à la corrosion dans le milieu considéré, apportent souvent une fonction mécanique supplémentaire, Le choix d'un matériau protecteur dépend de ses propriétés physicochimiques et essentiellement de sa tenue à la corrosion. L'adhérence, l'uniformité, l'épaisseur et suivant le cas de porosité sont les caractéristiques les plus importantes d'un revêtement métallique [18].

I.1.7.1.2. Dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal déposé ainsi que des agents complexants, des agents tampons ou des additifs visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence, etc.) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité du courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble) ou un matériau inerte [19]. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de la surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches [20].

I.1.7.1.3. Types de revêtements électrolytiques

a. Revêtement Anodique

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) qui consiste à appliquer une couche de zinc sur la surface du métal.

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, donc dans ce type de revêtement l'épaisseur joue un rôle important en général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .

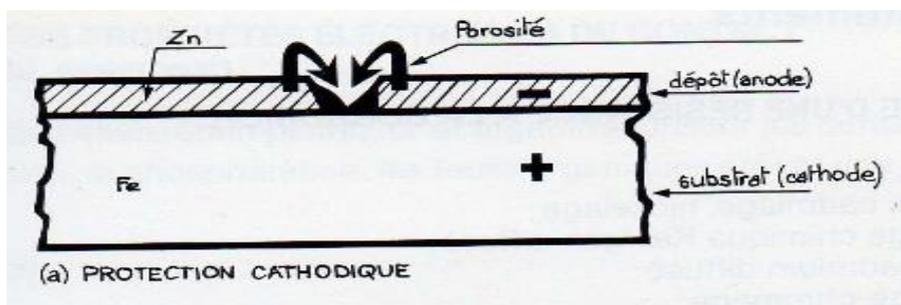


Figure I.6: Représentant le revêtement anodique [21].

b. Revêtement Cathodique

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

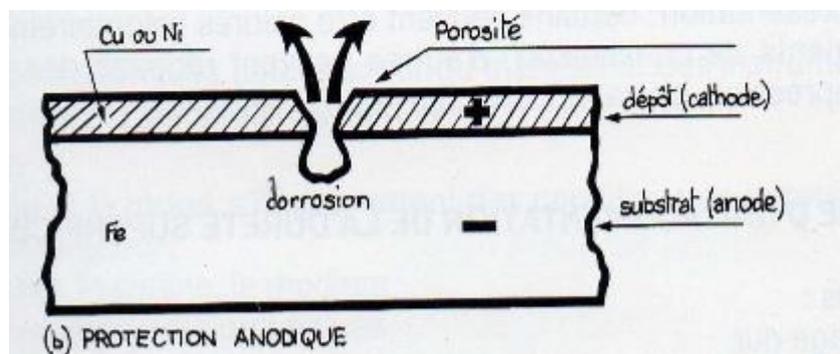


Figure I.7: Représentant le revêtement Cathodique [21].

Partie II : Généralités sur l'électrodéposition, les propriétés générales du nickel et ses composites

I.2.1. Introduction

Le choix de la technique d'élaboration des revêtements à son importance pour la synthèse de dépôts cristallisés mais aussi en termes de reproductibilité des propriétés des films. Cependant, il existe de multiples techniques et systèmes de dépôts de couches minces. On peut distinguer les techniques physiques et les techniques chimiques. Les techniques physiques nécessitent un équipement très lourd et des conditions de travail très particulières (le vide, la température du substrat, la vitesse de dépôt, etc.). Contrairement aux autres techniques d'élaboration, la voie électrochimique est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques. Par conséquent, nous avons choisi d'élaborer nos alliages, par voie électrochimique.

Dans cette partie on exposera premièrement des généralités sur l'électrodéposition (cinétique d'électrodéposition ; les différentes lois et relations de cette technique ;...). Puis nous allons citer les propriétés physico-chimiques et électrochimiques du nickel et ses composites.

I.2.2. Principe de l'électrodéposition

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.

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : de dureté, de résistance contre l'érosion ou la corrosion, de brillance, la ductilité [22]. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique [23,24]. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. L'électrode prend un potentiel d'équilibre E_{eq} défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple Mn^+/M , et de l'activité des espèces, Mn^+ dans l'électrolyte :

$$E = E^{\circ} + (RT/nF).log(a_{Ox}/a_{Red}) \quad (I.3)$$

Où : E_0 est le potentiel standard de couple redox (Mn^+/Mn), F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), n est le nombre d'électrons échangés est la constante des gaz parfait (8.315 J.K⁻¹mol⁻¹), T est la température, a est l'activité des ions, Mn^+ dans l'électrolyte.

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [25]. C'est ce que montre la figure I.8.

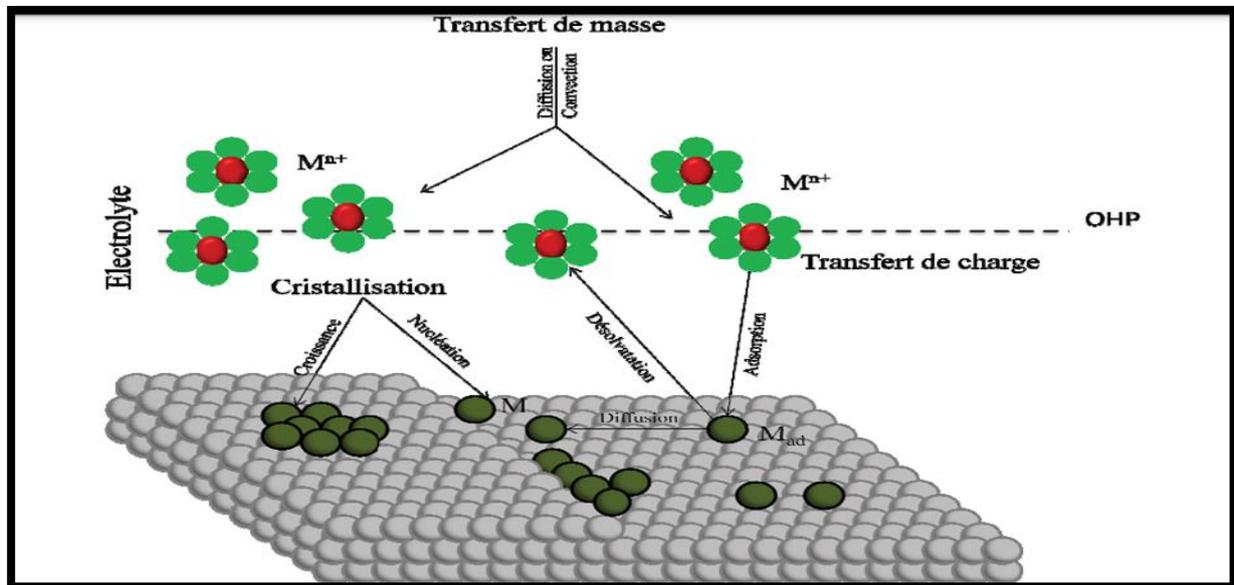


Figure I.8: Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère [29,30].

▪ Transfert de masse

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Il s'agit du transfert des ions hydratés

Depuis la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Trois facteurs conjugués déterminent Ce phénomène [26] :

- **Migration** : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes [27].
- **Diffusion** : Déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration [15].
- **Convection** : ou le déplacement des particules sous l'influence du mouvement du milieu (agitations mécanique, thermique etc.) [28].

▪ **Transfert de charge** : le transfert de charge se fait à partir de la double couche électrique vers la surface de l'électrode. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvatation.

- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

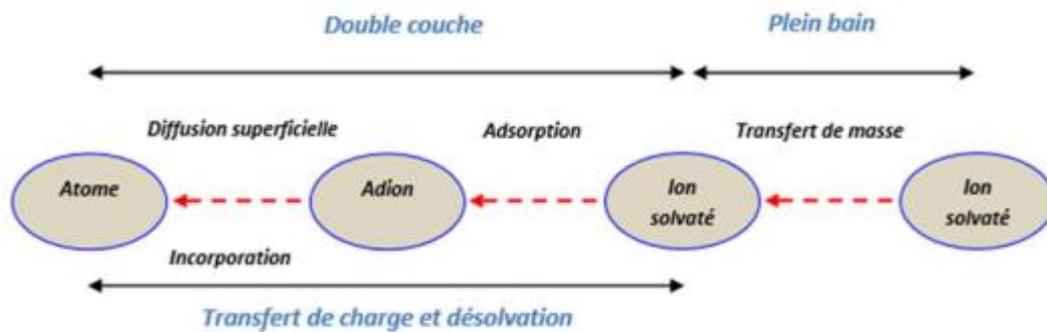


Figure I.9 : Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse

▪ **Cristallisation :** Le processus de cristallisation se produit sur la surface de l'électrode en trois étapes [26] :

- Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.
- La formation de cristaux à partir de germes produits sur la surface (nucléation).
- Le grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline). Tout d'abord, les cristaux existants grossissent par addition des nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline, c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis, pour donner naissance à de nouvelles cristallites à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de la germination, le dépôt sera constitué de petits cristaux.

I.2.3. Nucléation et croissance électrochimique

I.2.3.1. Nucléation

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance (figure I.8). La formation du dépôt électrolytique par électrocristallisation résulte d'une compétition entre la croissance des germes déjà formés et la formation de nouveaux germes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre, peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt [31]. De plus, la vitesse de formation et de croissance des germes à une influence sur la morphologie des dépôts. En effet, si la vitesse de grossissement des germes est plus grande que la vitesse de formation, le dépôt est formé de gros cristaux. Dans le cas contraire, le dépôt est constitué par des agglomérations de grains très fins.

La nucléation est un processus important de l'électrodéposition, c'est la première étape du dépôt qui consiste en la formation des germes. Les adatoms adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables, ils peuvent accroître leur stabilité en formant des clusters, après un processus de diffusion à la surface de l'électrode [32].

✚ **La nucléation progressive et instantanée**

Le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types : nucléation instantanée et nucléation progressive. Ainsi le processus de nucléation peut se produire à des vitesses différentes (rapide ou lente), en fonction du système (liquide ou gaz, cristaux dans un liquide, etc) Lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt, et les grains métalliques obtenus seront plus fins : on parle alors de nucléation instantanée (Figure I.10).

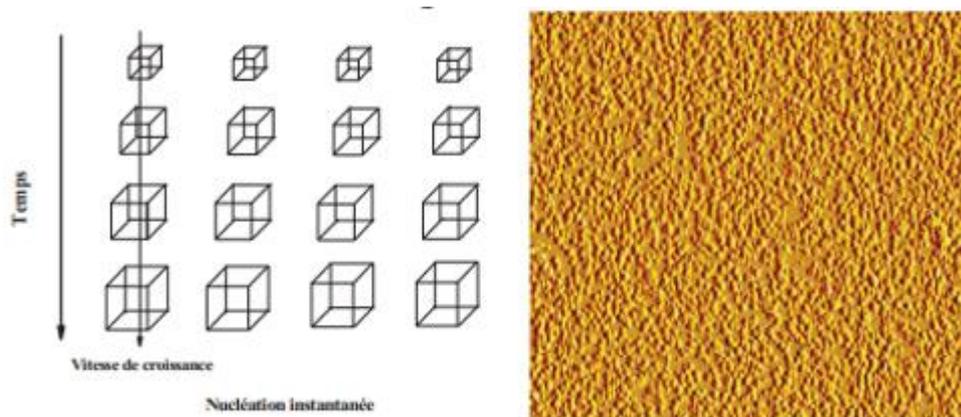


Figure I.10: mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée [33].

Lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps, et les grains métalliques obtenus seront de forme aléatoire ; dans ce cas la nucléation est dite progressive (Figure I.11).

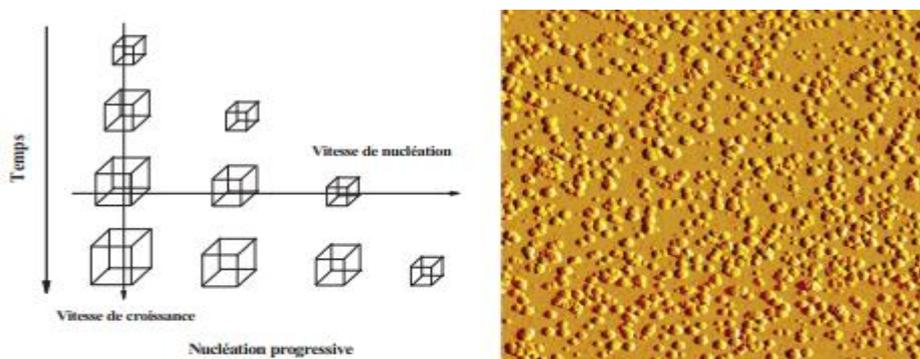


Figure I.11 : mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive [33].

I.2.3.2. Croissance

La dernière étape dans le procédé de l'électrodéposition est l'étape de coalescence dans laquelle les filots commencent à grossir et se regrouper. Sur des surfaces idéales, les étapes initiales de croissance cristalline d'un métal sur un substrat étranger (hétéro-épitaxie) sont fortement influencées par les énergies d'interactions métal-métal et métal-substrat, le désaccord paramétrique entre la couche déposée et le substrat et aussi par le surpotentiel imposé [34]. La croissance d'un métal sur un autre métal différent est généralement caractérisée par trois modèles possibles: le modèle de Frank Vander Merwe, le modèle de Volmer-Weber et le modèle de Stranski-Krastanov.

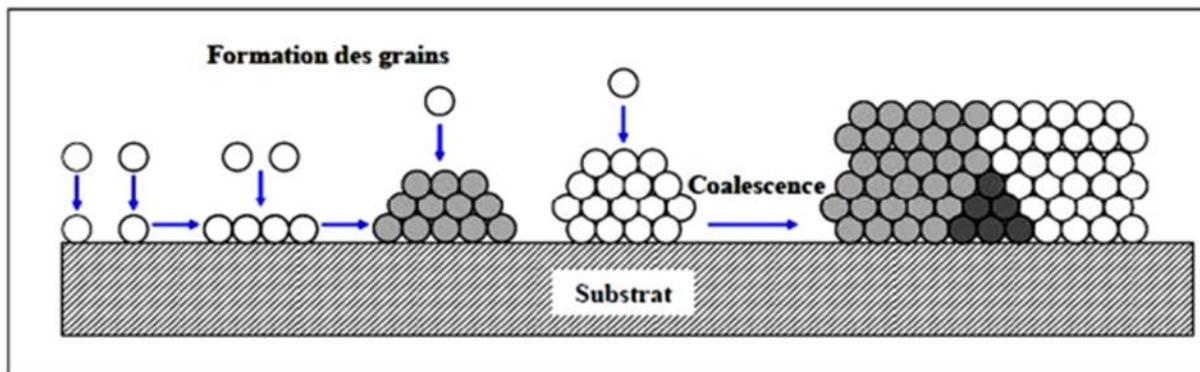


Figure I.12: Mécanismes de germination/croissance des grains [29].

I.2.4. Interface métal/solution électrolytique

Cette interface présente un comportement particulier car elle associe un conducteur électronique (un métal) à un conducteur ionique ou électrolyte liquide (solution aqueuse, organique) refermant des espèces chargées positivement, d'autres chargées négativement et éventuellement des molécules neutres constitutives en général d'un solvant. A cette interface, quelques particules de chacune des deux phases peuvent interagir. Par exemple, des cations en solution peuvent capter des électrons du métal, le métal prenant alors une charge positive qui attire des anions et/ou des molécules neutres dipolaires. Les anions en solution peuvent aussi réagir avec des atomes superficiels pour créer des liaisons. Des cations viennent alors se fixer à l'interface pour assurer l'électroneutralité. Finalement, il existe dans la solution une zone perturbée qui peut s'étendre sur quelques centaines d'angströms. Cette interface, appelée « **double couche électrochimique** ».

Il existe plusieurs modèles pour définir et expliquer cette interface. Les plus connus sont le modèle de Helmholtz, le modèle de Gouy-Chapman et le modèle de Stern [6]. Le plus ancien et le plus simple est le modèle de Helmholtz qui considère que l'interface se comporte comme un condensateur plan avec les charges positives et les charges négatives réparties distinctement de part

et d'autre de la surface sur une distance donnée. Le modèle suivant, le modèle de Gouy-Chapman, prévoit une double couche plus large que le modèle de Helmholtz. Dans ce modèle, la double couche est dite diffuse et dépend de la distribution des charges. Le dernier modèle, le modèle de Stern, est considéré comme la juxtaposition des modèles précédents. Il prévoit une couche compacte, comme Helmholtz, suivie d'une couche diffuse comme Gouy-Chapman. La couche compacte correspondrait aux ions adsorbés à la surface de l'électrode et la couche diffuse serait la zone où la solution neutralise les ions générés par la couche compacte.

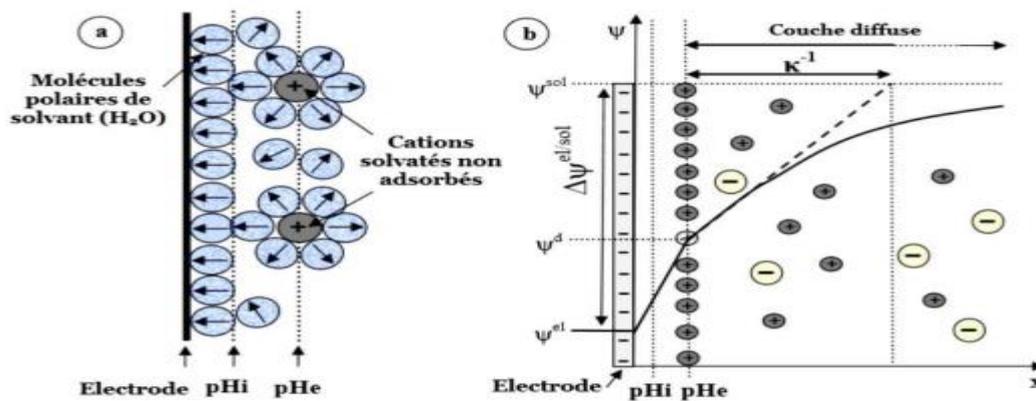


Figure I.13: Double couche électrochimique constituée d'ions et de molécules de solvant avec **a)** couche compacte et **b)** couche compacte + couche diffuse et évolution du potentiel en fonction de la distance depuis l'interface métal/solution [35].

I.2.5. Avantages de l'électrodéposition

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt [36]:

- La texture du matériel électrodéposé dépend de la composition de l'électrolyte.
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode [37], la simplicité, le bas coût, un état doux de croissance du film et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge ou le potentiel de dépôt.
- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats.

Les inconvénients de l'électrodéposition

Les problèmes qui limitent l'utilisation de cette méthode sont :

- Les tensions internes inter cristallines.
- La distribution non uniforme du métal.

I.2.6. Electrodeposition des alliages

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques tels qu'ils aient un potentiel de déposition pas trop éloigné. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiels d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexants (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minéraux).

Les processus d'électrodeposition de deux éléments peuvent être classés en deux types :

- **Co-déposition normale** : les deux éléments se déposent dans l'ordre de leurs potentiels thermodynamiques.
- **Co-déposition anormale** : les deux éléments ne se déposent pas suivant leurs potentiels mais le moins noble se dépose préférentiellement ; c'est le cas des alliages Ni-Co Zn-Co [38].

I.2.7. Dépôts composites métal –particules

Le principe de ces dépôts repose sur la possibilité d'incorporer dans des dépôts électrolytiques (ou catalytiques) des particules solides qui sont maintenues en suspension dans le bain électrolytique [39,40]. Le degré de cette incorporation est entre autres fonction de l'intensité du courant, la concentration en particules dans le bain et de transport de masse le long de la cathode (Figure I.14). La codéposition électrolytique qui nous intéresse dans notre travail est l'incorporation des nanoparticules TiO_2 et Al_2O_3 solides dans le dépôt cathodique. Ces particules solides sont ajoutées délibérément aux bains d'électrolyse et sont maintenues en suspension par agitation mécanique.

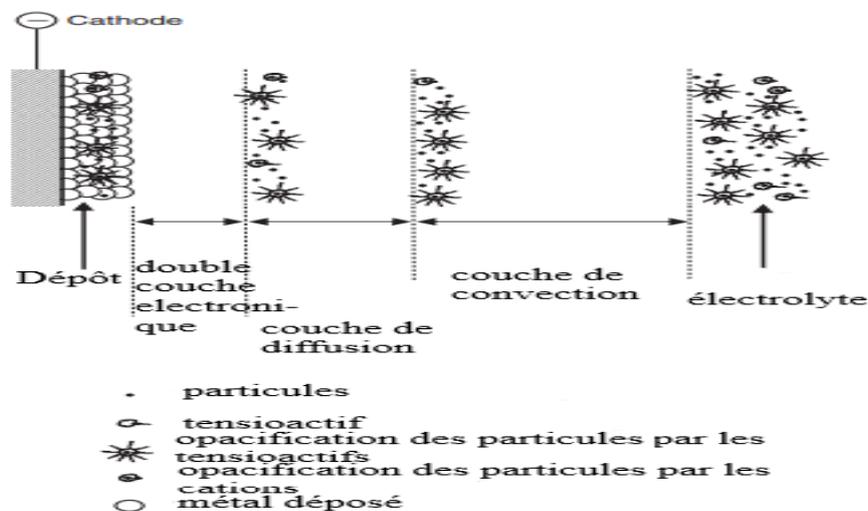


Figure I.14: Mécanismes de codéposition des particules dans un dépôt métallique [36].

I.2.8. Facteurs contrôlant les propriétés des dépôts

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 [41].

- **Nature du métal à déposer**, certains métaux ont tendance à donner des dépôts grossiers et d'autres donnent des dépôts de grains fins, dans les mêmes conditions.

- **L'augmentation de la densité de courant ou le potentiel appliqué**, favorise la germination qui par suite induit une amplification du nombre de germes et une diminution de leur croissance (vers une finesse des grains), mais à partir d'une certaine densité de courant, les dépôts deviennent spongieux ou poreux. Si la densité de courant est trop faible, le dépôt obtenu est mat (gros cristaux) [42].

- **La température ou l'agitation du bain**, peuvent accélérer la diffusion et le flux de matière vers la cathode, en favorisant la croissance et la diminution germination [43,44].

- **L'augmentation de concentration en ions électro-actifs**, accroît la quantité de matière et diminue la germination mais sa diminution donne une résistance plus élevée.

- **pH du bain**, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampon. Cela permet d'éviter les modifications de la qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [45].

- **Influence des additifs**, Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement ajoutés en faible quantité au bain d'électrolyse. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du revêtement. Chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve [26].

- **Temps d'électrolyse**, le temps d'électrolyse a une relation directe avec la qualité du dépôt, selon la loi de FARADAY.

- **Nature du substrat**, si le matériau à déposer est moins différent de celui du substrat, l'adhérence sera plus forte.

- **Etat de surface du matériau**, La liaison entre métaux ne se forme pas à cause de la couche d'oxyde passivée, Il est nécessaire donc de procéder à des traitements de surface préalables (dégraissage, décapage, etc.). De plus, il faut s'assurer qu'il n'y a pas incorporation d'éléments moins conducteurs et prendre des précautions concernant les tensions internes qui peuvent engendrer la fissuration des dépôts.

I.2.9. Propriétés des éléments étudiés

I.2.9.1. Nickel

Le Nickel est un élément chimique, de symbole Ni et de numéro atomique 28. A l'état naturel il se trouve selon deux formes, sulfurés (65% de la production du Nickel) et oxydé (35% de la production du Nickel) [46].

a)- Domaine d'utilisation

Le nickel est utilisé comme revêtement protecteur et ornemental pour les autres métaux, en particulier pour le fer et l'acier sensible à la corrosion. On utilise le nickel principalement sous forme d'alliages de grande résistance à la corrosion. Le Nickel est également utilisé dans les nouvelles technologies notamment avec le développement des voitures électriques qui se rechargent au moyen de batteries Nickel-cadmium.

b)- Caractéristiques physico - chimiques du nickel

Le nickel, est un métal blanc à reflet jaunâtre, assez ductile et tenace. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux : fer, cuivre, chrome, cobalt, manganèse, etc., mais par voie électrolytique, le nombre de métaux d'alliages et leurs applications sont considérablement plus restreints : cobalt, fer, phosphore, tungstène, étain. Ses principales constantes physiques utiles sont reportées dans le tableau I.2.

c)- Propriétés électrochimiques

-Le Nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation (+II). Il peut se présenter au degré (+III) et très exceptionnellement au degré (+IV). Au degré d'oxydation (+2), le Nickel donne de manière générale des composés verts de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau).

Les caractéristiques du nickel sont représentées dans le tableau.I.2

Tableau.I.2 : Caractéristiques du nickel pur [49].

Propriétés	Valeurs
Symbole	Ni
Masse volumique	8.9g/Cm ³ (dépôt électrolytique : variant de 8.85 à 8.93)
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²

Numéro atomique	28
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	58.6934
Rayon atomique (Å)	1.21
Température de fusion (°C)	1 455
Etats d'oxygène	2, 3,4
Coefficient de dilatation (°C) ⁻¹	13.6 10 ⁻⁶ a 20 °C
Conductivité thermique (w m ⁻¹ K ⁻¹)	74 à 95
Module Young d'élastique (GPa)	214
Dureté (MPa)	660
Résistivité électrique (μΩ.Cm)	6.85 (de 6.8 à 11.5 pour les dépôts électrolytiques)
Structure cristalline	Cubique faces centrées (a0=0.3524 nm)
Isotope stable	⁵⁸ Ni , ⁶⁰ Ni , ⁶¹ Ni , ⁶² Ni et ⁶⁴ Ni.

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



Et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel, le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH. Les acides sulfurique et chlorhydrique dilués ne corrodent que lentement le nickel, au contraire des acides phosphorique et nitrique où l'attaque est accentuée ; toutefois, la passivation est aisée en phase anodique (solution non chlorurée) ou en présence de certains oxydants.

-L'hydroxyde de Nickel Ni(OH) présente un produit de solubilité à 20°C d'environ 10⁻¹⁶, il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe Ni(NH₃)₆(OH)₂[48]. Le tableau I.2 présente les différentes caractéristiques du nickel pur.

d)-Toxicité du Nickel

En petites quantités, le Nickel est essentiel, mais un surdosage provoqué par la consommation alimentaire due à la contamination des sols peut présenter un risque pour la santé [50]:

- Risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate,
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz,
- Embolies pulmonaires,
- Echec de naissance,
- Asthme et bronchite chronique.

I.2.9.2. Molybdène

Le Molybdène (Mo) est un métal blanc argenté, dur, assez ductile et réfractaire, il est présent dans les alliages qui nécessitent une combinaison de haute résistance. Son point de fusion élevé, 2 620 °C, en fait un métal très utilisé pour les traitements de haute température 1650 °C. Le haut point de fusion du métal, son module d'élasticité élevé, sa bonne conductibilité thermique, sa faible chaleur spécifique et son faible coefficient de dilatation sont les principales propriétés physiques sur lesquelles reposent ses applications. Le Molybdène métallique résiste à la corrosion de nombreux produits chimiques, en particulier à celle des acides chlorhydrique, fluorhydrique, sulfurique, phosphorique, pour une large gamme de températures et de concentrations. Il est rapidement attaqué par les acides oxydants, tels que l'acide nitrique et l'eau régale, par les sels oxydants fondus, tels que le nitrate de potassium, et par les alcalis fondus.

Les propriétés du Molybdène sont listées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Propriétés du Molybdène [51].

Propriétés	Valeurs
Symbole	Mo
Masse volumique	10.22 g.Cm ⁻¹ (20 ⁰ C)
Configuration électronique	[Kr] 4d5 5s1
Numéro atomique	42
Masse atomique, M (g.mol ⁻¹)	95.9
Rayon atomique	1.45
Etats d'oxydation	2, 3, 4, 5,6
Structure cristalline	Cubique centré
Densité, (g.Cm ⁻³)	10.1
Résistivité électrique (μΩ.Cm)	5.34
Coefficient de dilatation thermique (°C ⁻¹)	5.5x10 ⁻⁶
Conductivité thermique	147

Module de Young d'élasticité(GPa)	343
Dureté(MPa)	1.500-6.500
Température de fusion (⁰ C)	2.607
Isotopes stables	⁹² Mo, ⁹⁴ Mo, ⁹⁵ Mo, ⁹⁶ Mo, ⁹⁷ Mo, ⁹⁸ Mo

I.2.9.3. Cobalt

Le cobalt (symbole Co) tombe entre le fer et le nickel sur la table périodique Avec un nombre atomique de 27 [52], le cobalt est un métal de transition qui a une structure hexagonale à la température ambiante, et une structure cubique à face-centrée au-dessus de 417°C [53]. Il est classé comme un métal stratégique et critique en raison de ses applications dans les industries liées à la défense et la dépendance des pays industrialisés des importations de cobalt.

Le cobalt est utilisé pour fabriquer des superalliages résistants à la chaleur, des alliages résistants à la corrosion et à l'usure, des aimants, des aciers à outils à grande vitesse et des carbures cémentés. Certains alliages de cobalt sont également biocompatibles, ce qui a incité leur utilisation comme implants orthopédiques. Les composés du cobalt sont également importants pour les applications non métallurgiques, comme les catalyseurs pour les industries pétrolières et chimiques ; Agents de séchage pour peintures, vernis et encres, revêtements de sol pour émaux de porcelaine, pigments ; batteries et des supports d'enregistrement magnétiques [52].

Les propriétés physiques et mécaniques du cobalt sont illustrées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cobalt [54].

Symbole	Co
Point de fusion	1493 ⁰ C (2719 ⁰ F)
Point d'ébullition	3100 ⁰ C (5612 ⁰ F)
Coefficient de dilatation thermique	13,8 μm / m.K à température ambiante
Conductivité thermique (W/m.K)	69,09 W / m.K à température ambiante
Conductivité électrique	27, 6% IACS à 20 ⁰ C (68 ⁰ F)
Résistivité électrique	52, 5 nΩ. m à 20 ⁰ C (68 ⁰ F)
Résistance à la traction	800 à 875 MPa (116-127ksi)
Allongement A (%)	15 à 30%
Chaleur spécifique	0,414 KJ/Kg. K à température ambiante

I.2.9.4. Dioxyde de titane TiO_2

- **Caractéristiques physico chimiques du dioxyde de Titane TiO_2**

Les principales caractéristiques physico-chimiques du dioxyde de Titane sont présentées dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Caractéristiques physico-chimique de Dioxyde de Titane [55]

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

Le TiO_2 existe à l'état naturel sous trois types de structure cristallines (polymorphes) : le rutile et l'anatase, de structure tétragonale, et la brookite de structure orthorhombique (figure I.15). Le rutile est la phase la plus stable du TiO_2 .

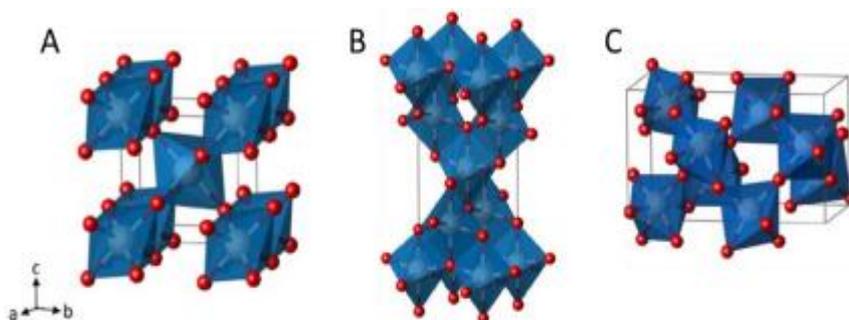


Figure I.15 : Représentation 3D des structures cristallines (A) rutile, (B) anatase et (C) brookite [55].

L'utilisation du Titane comme additif, sous sa forme oxyde est largement développée, à cause de :

- Sa résistance à des températures élevées ;
- Ses propriétés magnétiques ;
- Son faible coefficient de dilatation thermique ;
- Sa stabilité chimique, qui limite les risques de migration dans l'environnement ;
- Sa résistance à la corrosion ;

- Son aptitude à la liaison avec d'autres métaux et sa capacité à recevoir des traitements de durcissement ;
- Son coefficient élevé à transmission thermique et de conductivité électrique ;

I.2.9.5. Alumine Al_2O_3

L'alumine, ou oxyde d'aluminium (Al_2O_3), est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangé avec de l'oxyde de fer. L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer inventé par l'autrichien Karl Josef Bayer. L'alumine est connue pour avoir de très bonnes propriétés et qui sont énumérées ci-dessous, à savoir [56]:

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

Les propriétés thermiques de l'alumine sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.6: propriétés thermiques de l'alumine [57].

Propriétés thermiques	
Chaleur spécifique (J/K/Kg) (C_p)	900
Conductivité thermique (W/m/K) (λ)	
à 20 °C	26-35
à 500 °C	10-15
Dilatation linéaire ($\times 10^{-6}$) de 20 à 1000 °C (α)	8-9
Point de fusion (°C)	2050

I.2.10. Revêtements binaires étudiés

Les alliages à base de Ni ont fait l'objet de recherches approfondies en raison de leurs vastes applications. Dans ce travail, des couches minces de l'alliage binaire Ni-Mo, Ni-Co puis l'incorporation des nanoparticules de TiO_2 et Al_2O_3 ont été préparées par électrodéposition sur un substrat en acier ordinaire en étudiant l'influence des différents paramètres opératoires (concentration, temps, température, potentiel).

I.2.11. L'alliage Ni-Mo

L'électrodéposition des alliages Ni-Mo joue un rôle important, en raison de leurs propriétés de stabilité mécanique, thermique et anticorrosion.

Les revêtements en alliages Ni-Mo sont considérés comme une alternative écologique au chromage en raison de leurs bonnes caractéristiques de protection contre la corrosion [58,59]

Navarro-Flores et al. (2005) ont étudié les propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène des électrodépôts Ni-Mo. Ils ont observé que l'introduction du Mo dans le réseau cristallin du Ni pour former des alliages Ni-Mo peut considérablement améliorer les propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène en diminuant la pente de Tafel et en augmentant la densité du courant d'échange.

L'étude de l'influence du traitement thermique sur les propriétés mécaniques des revêtements Ni-Mo préparés par électrodéposition a montré que la température de recuit peut aider à augmenter la microdureté de ces revêtements. Il a été également prouvé que le Cr présente une meilleure résistance à la corrosion en milieu chlorure, mais l'alliage Ni-Mo pourrait être un substitut potentiel des revêtements de Cr lorsque la température de fonctionnement est supérieure à 100 ° C [60].

I.2.12. L'alliage Ni-Co

▪ Structure cristalline de l'alliage Ni-Co

D'après le diagramme de phases binaire de Ni et de Co [61] et suite à leurs diamètres atomiques semblables, l'alliage Ni-Co forme une solution solide de substitution. Basé sur ces considérations, la formation d'une structure mixte est possible où le Ni cubique à face centré (cfc) est construit dans la matrice du Co hexagonal compact (hcp) ou bien Co (cfc) est construit dans la matrice du Ni cfc [64,65].

▪ Mécanisme de l'électrocristallisation de l'alliage Ni-Co

Selon Bai et al. [65], la capacité d'adsorption de Co(OH)^+ sur la surface de la cathode est supérieure à celle de Ni(OH)^+ et par conséquent la réduction du cobalt est favorisée ce qui explique le phénomène de la codéposition anormale de l'alliage Co-Ni. Il est bien connu que le pourcentage du Co dans l'alliage Co-Ni a une influence significative sur la résistance à la corrosion, la morphologie, la structure de phase et les propriétés magnétiques. L'électrodéposition de l'alliage Co-Ni est accompagnée par la réaction concurrente du dégagement d'hydrogène qui se produit souvent sur la surface de la cathode [66].

▪ Propriétés des dépôts d'alliages Ni-Co

Les alliages à base de nickel sont utilisés pour une grande variété d'applications, la plupart impliquant une résistance à la corrosion et / ou une résistance à la chaleur. Les alliages à base de cobalt sont souvent conçus avec des niveaux significatifs de nickel. L'addition de nickel stabilise la matrice fcc souhaitée, contribue au renforcement des solutions solides et améliore la résistance aux CSC (corrosion sous contrainte) [67].

Bakhit et al. ont réalisé des courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni en variant la quantité de cobalt dans le film de 0 à 45 %, les dépôts obtenus sont testés dans une solution corrosive de 3.5 % NaCl à la température ambiante. Ces derniers ont trouvé que la composition de l'alliage Co-Ni (17 % en Co) présente une densité de courant de corrosion la plus basse, une résistance de polarisation la plus élevée et expose la vitesse de corrosion la plus faible dans la gamme étudiée.

Également, Myung et al. [68] ont étudié la résistance à la corrosion des alliages Ni-Co préparé à partir des bains de chlorure avec différentes concentrations de cobalt ; la résistance à la corrosion a augmenté légèrement avec l'augmentation du cobalt jusqu'à ce qu'elle atteigne le maximum à 70 % puis elle a diminué brusquement. En effet, les dépôts riches en nickel avec une structure fcc ont une résistance à la corrosion plus élevée que les dépôts riches en cobalt avec une structure hcp.

I.2.13. Effet des particules de TiO_2 et Al_2O_3 sur l'électrodéposition des alliages Ni-Co et Ni-Mo

L'intérêt porté par les chercheurs au domaine des nano-matériaux, en particulier aux revêtements nano-composites [69], a fait aussi que des travaux de co-déposition et les moyens d'amélioration des propriétés des revêtements à base de nickel par l'addition de particules d'alumine (Al_2O_3) et de titane (TiO_2) ont été réalisés [70,71]. Ces revêtements ont des propriétés magnétiques, mécaniques, chimiques et optiques exceptionnelles.

La présence de ces particules comme les oxydes Al_2O_3 , TiO_2 , modifient la structure et la composition du revêtement en lui conférant, à la carte, de nouvelles propriétés et fonctionnalités. La matrice métallique peut ainsi voir sa dureté, sa résistance à la corrosion et encore bien d'autres propriétés augmentées par le choix adéquat des particules incluses [69]. Les composites électrodéposés sont utilisés dans des domaines très variés de la haute technologie industrielle aux composants électroniques à l'industrie traditionnelle comme la mécanique générale, les textiles et l'alimentation et encore l'industrie pétrolière.

I.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit quelques notions d'électrochimie des métaux et nous avons donné les notions nécessaires pour comprendre le mécanisme de la corrosion et de

l'électrodéposition des métaux sur une électrode. Nous avons également mentionné la classification des systèmes de co-déposition. Également, l'effet des nanoparticules sur l'électrodéposition des métaux et des alliages a été abordé. Aussi, une étude bibliographique concernant les alliages binaires (Ni et ses composites) et leur électrodéposition a été illustré.

Références bibliographiques

- [1] I. Milošev, Contemporary Modes of Corrosion Protection and Functionalization of Materials, *Acta Chim. Slov*, 66 (2019) 511–533.
- [2] D. Landolt, *Traité des Matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne, 12 (1993).
- [3] A. Short, Introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, National Corrosion Service, (2003) 1-9.
- [4] F. Bentiss, Hétérocycles Pentaatomiques : Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la Corrosion et des Propriétés Complexantes, thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, (2006)226.
- [5] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, MASSON, (1994) 229.
- [6] R. Joseph, ed. Corrosion: Understanding the basics. Asm International, (2000).
- [7] F. Bentiss, Hétérocycles pentaatomiques : Synthèses organiques, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes, thèse de doctorat, Université de Lille, France (2006).
- [8] L. Tahraoui, l'effet de la concentration de Cr sur l'électrodéposition d'un dépôt composite Zn-Co-Cr, thèse de doctorat, Université de Mohammed kheider Biskra, (2021).
- [9] G. Béranger, H. Mazille, les facteurs de la corrosion, prévention et lutte contre la corrosion, 1-16 (2002).
- [10] B. Egloff, étude des salives artificielles utilisées pour les tests de corrosion des alliages orthodontiques, Université Henri Poincaré - Nancy 1(2009).
- [11] F. Bentiss, Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (1999).
- [12] J. A. Gonzalez, A. J. Vazquez, C. Andrade, Les effets des cycles d'humidité sur la corrosion des armatures galvanisées dans les mortiers carbonatés et non carbonatés. *Matériaux et Construction*, 15(1982) 271-278.
- [13] L. Babouri, Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin. Mémoire de magister, Université de Skikda (2008).
- [14] J. Mallet, Electrodéposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{(1-x)}$ Thèse de Doctorat, Université de Reims (2004).

- [15] W. Herzallah, Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposités en Présence d'inhibiteurs Organiques, mémoire de magister, Université Mohamed Khider de Biskra (2006).
- [16] R. Meilland, G. Boutin, Dépôts et revêtements (conducteurs ou non), Caractérisation par spectrométrie d'émission optique à décharge lumineuse, *Matériaux & Techniques* 88,4 (2000) 75-81.
- [17] J. Baptiste, Amélioration des propriétés antibactériennes et anticoagulantes des prothèses vasculaires en polyester par immobilisation et libération contrôlée de principes actifs, Thèse de doctorat, Université Lille 2 (2012).
- [18] H. Ben Temam, Synthèse par voie électrochimique de revêtements composites constitués d'une matrice de nickel et d'une dispersion de particules solides, Thèse de doctorat, Université de Biskra (2007).
- [19] A. M. Vlasa, Revêtements composites obtenus par voie électrochimique. Thèse de doctorat, Université Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca Roumanie et Université de Franche-Comté Besançon France (2011).
- [20] L. Achouri, Etude cinétique de l'électrodeposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, mémoire, Université Badji Mokhtar- Annaba (2016).
- [19] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, *Corrosion Science* 67 (2013) 281-291.
- [20] G. Avci, Gülşen, Inhibitor effect of N, N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0,5 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, 112.1 (2008) 234-238.
- [21] F. Rahal, Etude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf-M'Sila (2009).
- [22] R. R. Oberle, M. R. Scanlon, R. C. Cammarata, P. C. Searson, Processing and hardness of electrodeposited Ni/Al₂O₃ nanocomposites, *Applied physics letters* 66. 1 (1995) 19-21.
- [23] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, S. Assareh, M.H. Allahyarzadeh, A. Sabour Rouhaghdam, Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings—A review." *Journal of Alloys and Compounds* 691 (2017) 841-859.
- [24] H. Kheraz, Contribution à l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre, Thèse de doctorat, Université de Bejaia (2010).

- [25] B. Bouzidi, Dépôt par Electrodeposition et Caractérisation de Matériaux Destines a la Fabrication de cellules Photovoltaïques a base de Couches Minces, Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas Sétif (2018).
- [26] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Université de La Rochelle (2010).
- [27] A.M. Benselama, Modélisation numérique du comportement d'une particule sous champ électrique dans les microsystèmes : de la déformation au déplacement, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2005).
- [28] Z. Fekih, Electrodeposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et silicium poreux, Thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaïd Tlemcen (2013).
- [29] Y. Dahmane, Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier -Grenoble1 (2007).
- [30] N. Kanani, Electroplating : basic principles, processes and practice, Elsevier, (2004).
- [31] M. Paunovic, Proceedings of the Symposium on Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling, the Electrochemical Society, (1998) 373.
- [32] A. Hamada, Optimisation de la procédure d'électrodeposition des revêtements anticorrosifs nickel-alumine réalisés sur des substrats en acier, Thèse de doctorat, Université de Batna 2 (2017).
- [33] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrocrystallization nucleation and growth phenomena, Journal of Electrochimicac Acta, 45 (2000) 2559– 2574.
- [34] H. Boudjehem, Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W pour application à la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin, thèse de doctorat, (2021).
- [35] V. Torabinejad, M. Aliofkhazraei, S. Assareh, M.H. Allahyarzadeh, A. Sabour Rouhaghdam, Electrodeposition of Ni-Fe alloys composites and nanocoating, a review, Journal of Alloys and Compounds, 691 (2017) 841-859.
- [36] G. Yogeewaran, C. R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, Thin Solid Films, 515 (2006).
- [37] A. Ziane, Etude de l'effet de la température de recuit sur les propriétés des couches minces de CuInSe₂ Par électrodeposition, thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf de M'Sila, (2018).
- [38] O. Herzallah, Elaboration et Caractérisation de Matériaux Composites Eléctrodéposés à Matrice Métallique Renforcée, thèse de doctorat, Université de mohamed kheider Biskra, (2021).

- [39] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys*, Academic Press, New York (1963).
- [40] A. Rezzoug, *Elaboration et caractérisation tribologique des dépôts composites à matrice métallique projetés thermiquement sur composites à matrice polymère*, thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (2018).
- [41] N. Benachour, *Etude des propriétés structurales et électrochimiques des alliages Zinc-Nickel électrodéposés sous champ magnétique*, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba (2021).
- [42] J.C. Mahieu, B. Oury, A. Boulet, *Caractéristiques de l'émission d'aérosols des bains de nickelage*, *Les Cahiers de notes documentaires-Institut national de sécurité*, 139 (1990) 313-322.
- [43] A. Gürses, Ç. Doğar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak, S. Karaca, *The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay*. *Journal of Hazardous Materials*, 131 (2006) 217-228.
- [44] R. Asseli, *Synthèse et caractérisation de matériaux à base de Nickel Raney dopé aux éléments à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par électrolyse*, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2020).
- [45] M. Mouzdalifa, *Effet Du pH Sur La Résistance à La Corrosion Des Couches De Nickel Electrodeposés*, *Mémoire master*, Université Med Khider Biskra (2013).
- [46] M. Bagane, S. Guiza, *Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption*. In *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 25(2000)615-625.
- [47] D.R. Lide, ed. *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press 85 (2004).
- [48] I. Djaghout, *Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel*, thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma (2016).
- [49] R. Janin, *Le nickel et les ferro-nickels*, *Revue de Métallurgie* 76.6 (1979) 445-454.
- [50] H. Boudjehem, *Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W pour application à la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin*, thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma (2020).
- [51] Davis, Joseph R., ed. *Nickel, cobalt, and their alloys*. ASM international (2000).
- [52] B. Rahal, *Caractérisation d'une céramique dentaire nanostructurée utilisant le système IPS E-max*, *Mémoire de Magister*, Université Mentouri-Constantine (2011).
- [53] W. Betteridge, *Cobalt and its Alloys (Industrial metals)*, Ellis Horwood Limited (1982).
- [54] L. Givelet, *Détection et caractérisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les aliments par AF4-ICP-MS et Sp-ICP-MS*, thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (2019).
- [55] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, Dunod (1999).

- [56] A. Bourbia, Etude du Durcissement Mécanique des Matériaux Métalliques : Al-Al₂O₃, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2010).
- [57] P. Prioteasa, L. Anicăi, T. Vişan, Synthesis and corrosion characterization of electrodeposited Ni-Mo alloys obtained from aqueous solution, Journal of UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, 72 (2010)1454-2331.
- [58] I. Rahil, Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitride et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2013).
- [59] P. Lima-Neto, A.N. Correia, G.L. Vaz, P.N.S. Casciano, Morphological, structural, microhardness and corrosion characterisations of electrodeposited Ni-Mo and Cr coatings, Journal of the Brazilian Chemical Society, 21 (2010)1968-1976.
- [60] M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, USA (1958) 485.
- [61] C. P. Poole, Jr. Frank, J. Owens, Introduction to Nanotechnology, Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey (2002) 78.
- [62] W. Schatt, H. Worch, Science des matériaux. 8e édition, Deutscher Maison d'édition pour l'industrie des matières premières de Stuttgart (1996) p 39.
- [63] C.P. Poole, Jr. Frank, J. Owens, Introduction to Nanotechnology, Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey (2002).
- [64] J. Dorenlor, Contribution à l'étude du comportement en corrosion et des évolutions microstructurales d'alliages Ni-Co. Application au cas d'un alliage Ni-20Co utilisé dans l'aéronautique, thèse de doctorat, Université de Caen Normandie (2021).
- [65] A. Bai, C. Hu, Composition controlling of Co-Ni and Fe-Co alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies, Electrochimica Acta 50.6 (2005) 1335-1345.
- [66] J.R. Davis, Joseph R., ed. Nickel, cobalt, and their alloys. ASM international, (2000).
- [67] B. Bakhit, A. Akbari, Nanocrystalline Ni-Co alloy coatings : Electrodeposition using horizontal electrodes and corrosion resistance, Journal of Coatings Technology and Research 10 (2013) 285-295.
- [68] H. Uhlig, V. Jacques, Corrosion et protection, Paris : Dunod, (1970).
- [69] I. Shao, P. M. Vereecken, C. L. Chien, P.C. Searson, R.C. Cammarata, Synthesis and characterization of particle-reinforced Ni/Al₂O₃ nanocomposites, Journal of Materials Research, 17.6 (2002) 1412-1418.

[70] F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, S. Steinhauser, Interface behaviour in nickel composite coatings with nano-particles of oxidic ceramic, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3063-3070.

[71] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie Générale*, 2^{ème} Edition, Masson, Paris, (1991).

Chapitre II

*Méthodes et techniques
expérimentales*

II.1. INTRODUCTION

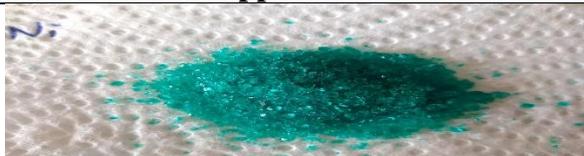
Dans ce chapitre nous allons décrire d'une part le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier la résistance des différents revêtements réalisés en milieu agressif. Ces techniques étant complémentaires, chacune d'elles nous permet de déduire les propriétés spécifiques de chaque revêtement.

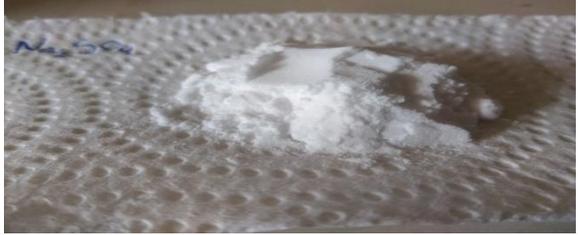
II.2. Matériau, Matériels et Produits chimiques utilisés

II.2.1. Produits chimiques

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les différents produits chimiques illustrés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Les différents produits utilisés.

Réactifs	Formule	Apparence	Rôle
Sulfate de nickel hexahydraté	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Générer les ions Ni^{2+} dans le bain
Molybdate de Sodium dihydraté	$\text{MoNa}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Générer les ions Mo^{+6} dans le bain
Sulfate de cobalt	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Générer les ions Co^{2+} dans le bain
Dioxyde de titanium	TiO_2		Renforcer la résistances des dépôts
Alumine	Al_2O_3		Renforcer la résistance des dépôts

Acide borique	H_3BO_3		Tamponner le pH du bain
Sulfate de Sodium	Na_2SO_4		Comme sels de fond
Citrate de sodium	$Na_3C_6H_5O_7$		Agent complexant, il permet de maintenir l'espèce électroactive sous forme ionique
Acide sulfurique	H_2SO_4		Ajuster le PH
Hydroxyde de sodium	$NaOH$		Ajuster le PH
Chlorure de sodium	$NaCl$		Pour les essais de corrosion

II.2.2. Matériels utilisés

- Une polisseuse mécanique et des papiers abrasifs.
- Balance électronique.
- Agitateur mécanique avec barreau aimanté.
- L'ensemble Potentiostat / Galvanostat PGP201 associé au logiciel « Volta Master 4 ».
- Cellule à trois électrodes : l'électrode de référence (Calomel Saturé (ECS)), l'électrode d'auxiliaire et l'électrode de travail (ET).

- pH – mètre
- Thermomètre

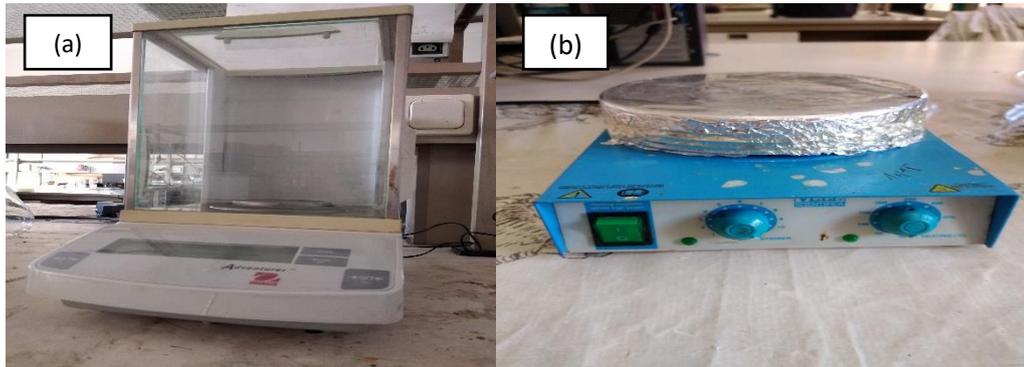


Figure II.1: (a) Balance électronique, (b) Agitateur électrique.

II.2.3. Matériau

Comme substrat, nous avons utilisé les plaques rectangulaires de type d'acier ordinaire, Ces plaques ont été réalisées au niveau du hall de technologie du département de mécanique de l'université de Bejaia.

Les plaques d'acier sont découpées à l'aide d'une tronçonneuse de sorte à obtenir des échantillons de dimension 1x 2 cm.

II. 3. Mode opératoire

II.3.1. Préparation de la surface des échantillons

Les plaques d'acier destinées aux revêtements ont subi, avant chaque dépôt, un polissage avec du papier abrasif, de granulométries décroissantes allant jusqu'à 1200, suivi d'un rinçage avec l'eau distillée, puis séchés.

Le but de cette opération est l'élimination de tous les corps étrangers de la surface qui peuvent la recouvrir (solide ou liquide), et aussi de dissoudre ou de détacher les composés chimiques présents (couches d'oxydes ou d'autres composés du métal).



Figure II.2 : Une polisseuse mécanique

II. 3.2. Appareillage et montage électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée au Laboratoire d'Electrochimie de Corrosion et de valorisation Energétique de l'Université de Bejaia, à l'aide d'un Voltalab 40 (PGZ 301), piloté par un micro-ordinateur (Voltmaster 04 Software). En utilisant le montage à trois électrodes présentés sur la Figure II.3.

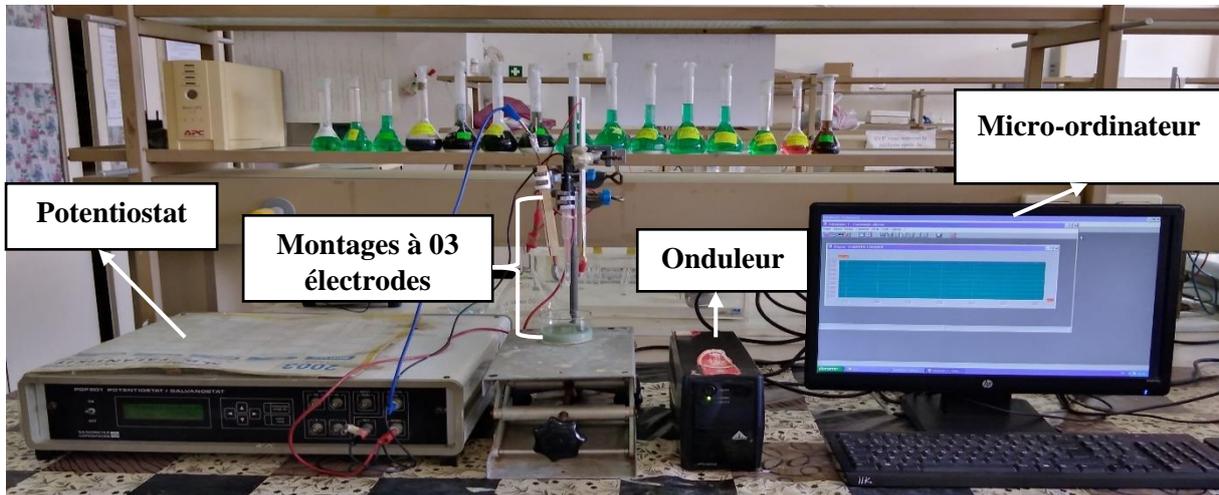


Figure II.3 : Appareillage utilisé (Potentiostat / Galvanostat PGP201 associée au logiciel « Volta Master 4»)

II.3.2.1. Montage à trois électrodes

Dans toutes les expériences on a utilisé une cellule en verre (cristalliseur). La cellule 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.4).

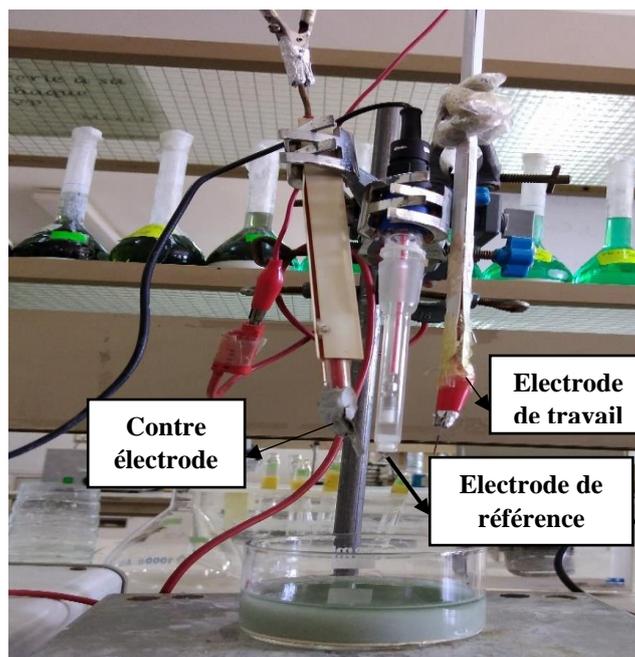


Figure II.4 : Montage à trois électrodes

II.3.2.2. Electrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

-Electrode de référence : Cette électrode possède un potentiel point de référence aux potentiels mesurés lors d'une polarisation électrochimique au niveau de l'interface, on a utilisé une électrode au calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂ /KCl) figure II.5. Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25C° est égal à 0,244 V/ENH.

Une électrode de référence idéale doit avoir les propriétés suivantes : être réversible et obéir à l'équation de Nernst et son potentiel doit rester stable au cours du temps [1].



Figure II.5 : Électrode de référence (ECS).

-Electrode auxiliaire (contre électrode) est une électrode de platine (Pt) de 6,25 cm² de surface (Figure II.6), qui assure le passage du courant dans le circuit électrique et sa mesure [2], C'est une électrode inattaquable.



Figure II.6 : Contre électrode en platine

-Electrode de travail : nous avons utilisé une électrode de travail en plaque d'acier ordinaire de forme rectangulaire dont la surface est de 2 cm² figure II.7. Le contacte électrique est assuré par une pince métallique.

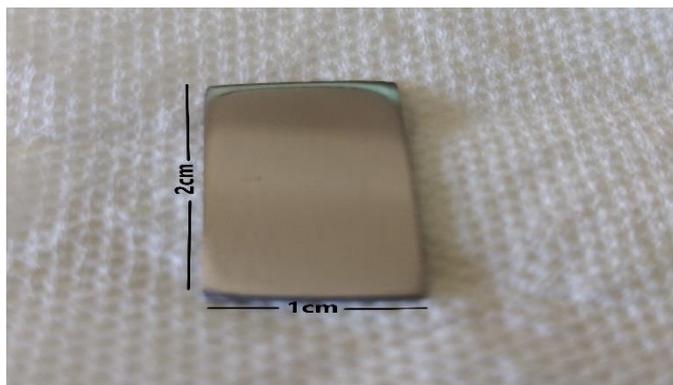


Figure II.7 : Électrode de travail (acier ordinaire).

II.3.3. Solutions électrolytiques

✓ Bains de l'électrodéposition :

L'électrolyte est une solution dont le rôle essentiel est celui de fournir les espèces nécessaires aux réactions électrochimiques.

Les couches minces Ni-Co et Ni-Mo (avec et sans TiO_2 , Al_2O_3) ont été déposées à partir des électrolytes dont la composition est présentée dans les tableaux II.2 et II.3.

Tableau II.2: Composition des bains à base de Ni, Co, TiO_2 , Al_2O_3

Composés	E 1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13
Ni (mol/l)	0,3	0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Co(mol/l)	0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
TiO_2 (g/l)	0	0	0	0	0	10	20	30	40	0	0	0	0
Al_2O_3 (g/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	40

Tableau II.3: Composition des bains à base de Ni, Mo, TiO_2 , Al_2O_3

Composés	E 1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13
Ni (mol/l)	0,3	0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Mo(mol/l)	0	0,16	0,16	0,005	0,02	0,08	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
TiO_2 (g/l)	0	0	0	0	0	10	20	30	40	0	0	0	0
Al_2O_3 (g/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30	40

- ✓ **Electrolyte support** : Acide borique (0,2M)
Sulfate de sodium (0,3M)
Citrate de sodium (0,08M)
- ✓ **Tests électrochimiques** : Pour les essais de corrosion, nous avons utilisé une solution de NaCl 3.5%.

II.4. Méthodes et techniques électrochimiques utilisées

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition (la formation des dépôts) que pour les tests de corrosion.

Les méthodes principalement utilisées sont la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie et les courbes de polarisation.

I.4.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement avec le temps entre les limites E_1 et E_2 choisis par l'expérimentateur et à enregistrer la réponse en courant qui en résulte. Le balayage allé suivi d'un balayage retour à la même vitesse s'appelle un cycle [3].

$$E = E_i + vt \dots \dots \dots (II.1)$$

Où E_i représente le potentiel initial, on choisit souvent le potentiel d'équilibre du système, et v indique la vitesse de balayage de potentiel :

$$v = dE/dt \dots \dots \dots (II.2)$$

Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [4].

➤ Principe

La voltampérométrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique : c'est-à-dire le balayage s'effectue vers les potentiels cathodiques en réalisant une réduction, puis on inverse le sens pour réaliser une oxydation [5,6].

La voltampérométrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations cinétiques concernant le système étudié. On peut ainsi distinguer des systèmes réversible ou irréversible, ou on peut différencier si le système est contrôlé par diffusion ou par adsorption.

La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltammogrammes (Figure II.8).

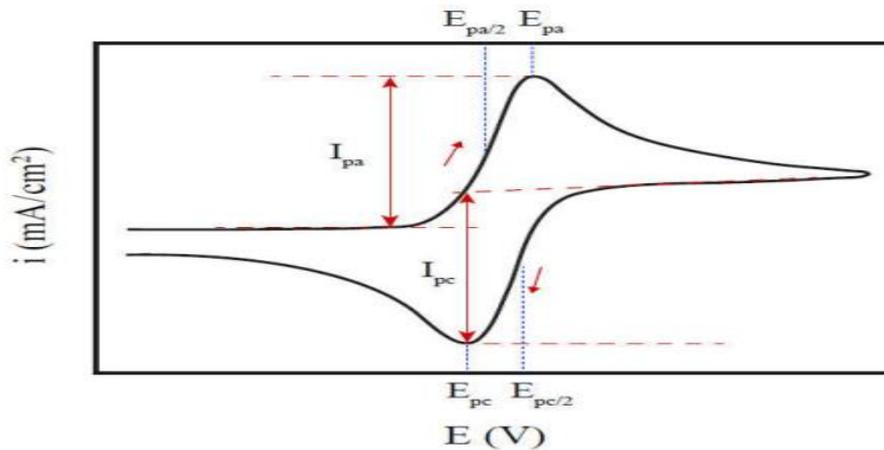


Figure II.8 : Allure générale d'une courbe voltampérometrique et ces grandeurs caractéristiques [7].

I_{pa}, I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa}, E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

E_{pa/2}, E_{pc/2} : Potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

II.4.2. Chronoampérométrie

C'est une méthode qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps avec formation d'une phase nouvelle, des phénomènes (transitoires) de nucléation et de la croissance cristalline [8]. Pour le cas d'un système contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel:

$$i(t) = n \cdot F \cdot C \cdot \sqrt{(D / \pi t)} \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Avec :

i : densité du courant.

t : temps.

n : nombre d'électrons échangés.

F : constante de Faraday.

D : coefficient de diffusion.

C : concentration.

t : temps.

On peut observer trois différentes régions [9] (Figure II.9):

- ✓ Région (I) : correspond à la charge de la double couche électrique ainsi qu'à la formation des premiers germes.
- ✓ Région (II) : correspond à la croissance des germes et leur recouvrement, le temps de cette région est appelé, temps d'induction.
- ✓ Région (III) : correspond au courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution.

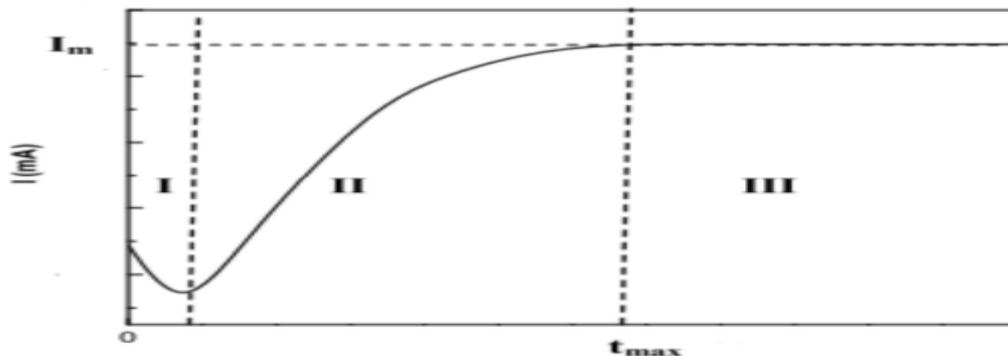


Figure II.9 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [10].

II.4.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer le potentiel libre (OCP pour « Open Circuit Potential ») d'un matériau dans une solution (électrolyte) par rapport à un potentiel de référence. Il s'agit d'une mesure thermodynamique qui n'entraîne pas de perturbation du système étudié. Ce potentiel fluctue généralement plus fortement en début d'immersion du fait des modifications de surface du matériau au contact de l'électrolyte et se stabilise lorsqu'un état stationnaire s'établit.

Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les auteurs : potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel d'abandon (E_{ab}) ou encore potentiel en circuit ouvert (E_{co}) [11].

En chronopotentiométrie, le suivi de l'évolution du potentiel permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode. En effet, si la réaction de dissolution de l'électrode conduit à la formation d'un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution plus que la réaction cathodique, E_{corr} deviendra plus positif. En revanche, un film peu stable dans le milieu, qui se dissout, entraînera une baisse du potentiel de corrosion.

II.4.4. Voltampérométrie

La voltampérométrie (ou polarisation linéaire) consiste à mesurer l'intensité parcourant une électrode dont le potentiel est incrémenté linéairement dans une gamme définie. La polarisation linéaire est couramment utilisée en corrosion pour déterminer le potentiel et le courant de corrosion d'un matériau (respectivement E_{corr} et i_{corr}) par la méthode d'extrapolation de Tafel. Cette méthode consiste à tracer les droites de Tafel ($\text{Log}|i|=f(E)$) dans les domaines anodique et cathodique. La figure (II.10) explicite la construction de ces droites à partir des tangentes des deux branches mesurées (i.e. anodique et cathodique). L'intersection de ces deux droites permet de déterminer E_{corr} et J_{corr} qui sont respectivement le potentiel et le courant de corrosion.

Dans les études présentées ici, les courbes de polarisation sont obtenues quand le potentiel libre est stabilisé, soit après 30 minutes d'immersion. Un balayage de -1250 mV à 250 mV par rapport à l'OCP est effectué, ces balayages sont effectués à la vitesse de 1mV/s.

Les résultats de la résistance de polarisation (R_p) calculée à l'aide de l'équation de Stern-Geary (II.4)[12] représenté ci-dessous, en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charge.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_b}{2.303 (\beta_a + \beta_b) i_{corr}} \dots \dots \dots (II.4)$$

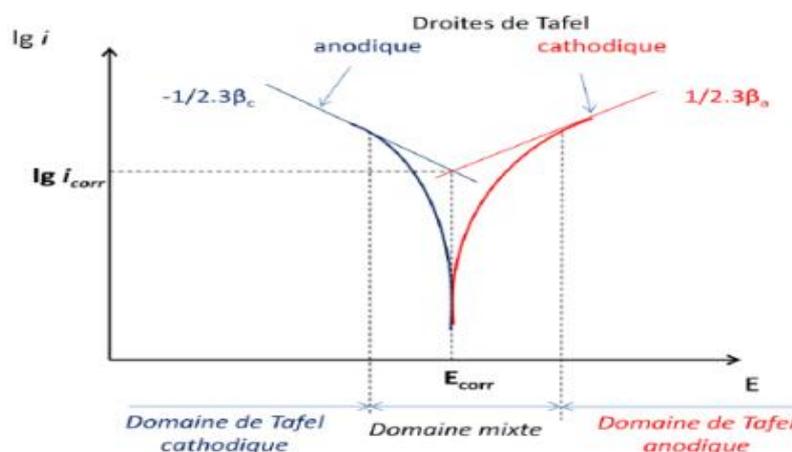


Figure II.10: Détermination du courant i_{corr} et potentiel E_{corr} de corrosion par la méthode des droites de Tafel [13].

Références bibliographiques

- [1] A. Jeddidi, A. Boutara, Elaboration d'un matériau d'électrode à base silicium », Mémoire Master, Université de Ouargla (2018).
- [2] S. Lankiang, Synthèse, caractérisation et évaluation électro catalytique de catalyseurs pluri métalliques pour la cathode de la pile à combustible, thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France (2016).
- [3] A. H. Mahan, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall, I. balberg, Deposition of device quality, low H content amorphous silicon, Journal of applied physics 69 (1991) 6728-6730.
- [4] A. Tallec, Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes, Edit. Masson (1985).
- [5] K. Grosser, Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanism, VCH Editions (1993).
- [6] B. Gorrec, Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale, Edt. Masson. Paris (2005).
- [7] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993)
- [8] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, Electrodeposition of Thin Films and Multilayers on Silicon, physica status solidi, 173 (1999) 73-84.
- [9] M.R. Khelladi, Etude des mécanismes de l'électrodeposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur, thèse de doctorat, Université Ferhat abbas-setif (2012).
- [10] F. Rahal, Etude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques par différents méthodes, thèse de doctorat, Université M'sila (2009).
- [11] M. Stern, A. L. Geary, Electrochemical polarization : I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, Journal of the electrochemical society, 104.1 (1957) 56.
- [12] L. Tahraoui, L'effet de la concentration de Cr sur l'électrodeposition d'un dépôt composite Zn-Co-Cr, thèse doctorat, Université mohamed khider-biskra (2021).

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus durant notre travail. Ce chapitre comporte une étude préliminaire par voltampérométrie cyclique qui a pour objectif la détermination du courant ou bien du potentiel de réduction des espèces électroactives à déposer. Ainsi, la voltampérométrie cyclique rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme la réaction de dégagement d'hydrogène et l'apparition de sites de nucléation [1]. Puis l'élaboration des différents dépôts par chronoampérométrie. Ensuite, le travail est consacré à l'étude de la corrosion des dépôts dans une solution de 3,5 % de NaCl en utilisant les courbes de Tafel.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties :

Partie I : étude du système Ni-Co en présence et en absence des nanoparticules TiO_2 , Al_2O_3 .

Partie II : étude du système Ni-Mo en présence et en absence des nanoparticules TiO_2 , Al_2O_3 .

III.2. Etude électrochimique du système Ni-Co :

III.2.1. Etude par voltampérométrie cyclique

Afin de déterminer l'effet de certains paramètres sur l'élaboration de nos dépôts, nous procédons d'abord par l'étude du comportement électrochimique de l'acier ordinaire pour déterminer son domaine de stabilité par voltampérométrie cyclique dans une solution d'électrolyte support qui contient 0,3M de Na_2SO_4 et 0,2M H_3BO_3 et 0,08M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Ceci est montré dans la figure (III.1).

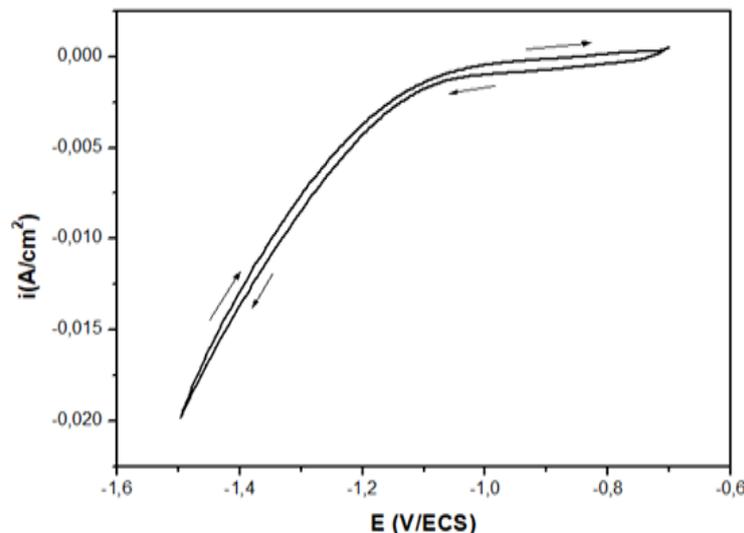
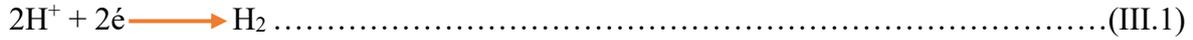


Figure III.1 : Voltampérogramme du substrat d'acier ordinaire plongé dans l'électrolyte support (0,3M Na_2SO_4 + 0,2M H_3BO_3 + 0,08M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) $V_b = 8$ mV/s.

On voit bien sur cette courbe que notre substrat est stable dans la gamme de potentiel entre (-1,5 et -0,7V) 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 dégagement d'hydrogène qui a commencé à partir -0,9V [1,2]. Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux à partir d'une solution aqueuse (III.1).



Pour étudier la cinétique de déposition des métaux individuels Co et Ni et celle de Ni-Co. Les voltammogrammes correspondants sont représentés sur la figure (III.2).

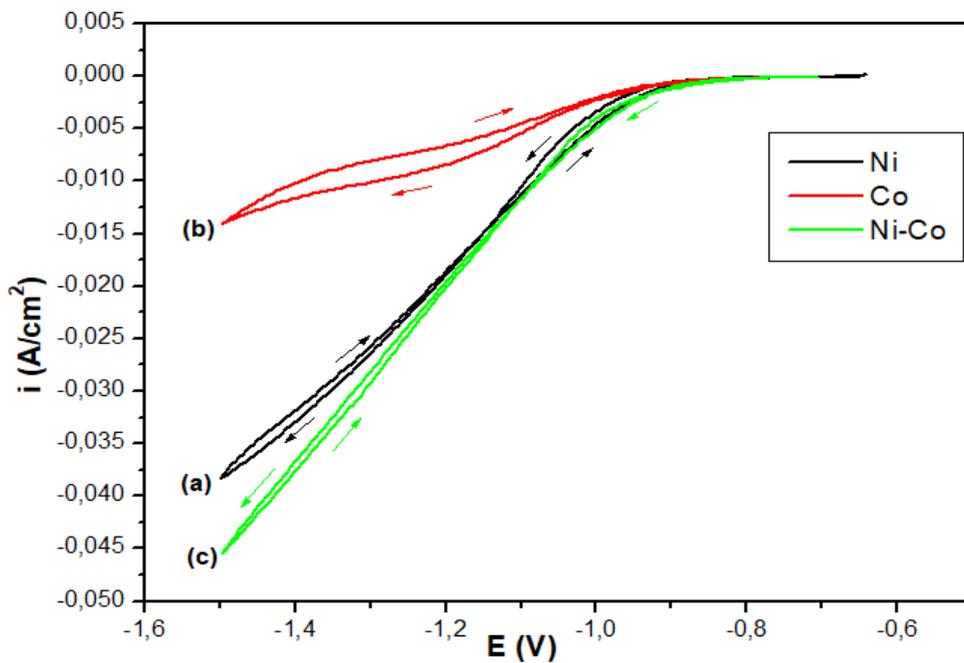


Figure III.2 : Voltampérommes cycliques d’une électrode d’acier ordinaire dans un électrolyte contenant 0,3M Na₂SO₄ + 0,2M H₃BO₃ et 0,08M Na₃C₆H₈O₇ avec : **(a)** 0,3M NiSO₄ ; **(b)** 0,1 M CoSO₄ ; **(c)** 0,1M CoSO₄ + 0,3M NiSO₄ avec V_b = 8mV/s à pH=6.

Pour la solution de CoSO₄ (Figure III.2b), au cours du balayage aller, on observe l’apparition d’un pic centré à -1,2 V/ECS, implique la réduction des ions Co²⁺, après ce pic de déposition, le courant augmente jusqu’à un potentiel de -1,5V/ECS, cette augmentation est due à la réduction de l’hydrogène sur les germes de cobalt déposés sur la surface de l’acier.

Pour la solution de 0,3M NiSO₄ (Figure III.2a), lors du balayage aller, un courant de réduction apparaît à partir d'un potentiel de -1V/ECS qui correspond à la réduction du nickel (III.2), suivi par une augmentation importante du courant à des potentiels plus négatifs due à la réduction des protons, Cela a été rapporté par d'autres [1, 2] :



Pour le cas du système Ni-Co (Figure III.2c) le nickel est le métal le plus noble, c'est à dire qu'il se réduit à des potentiels de réduction plus positifs. Par contre le cobalt est le métal le moins noble c'est-à-dire qu'il se réduit à des potentiels plus négatifs [3], au balayage cathodique, on a vu une réponse du courant à partir du potentiel environ -0,9V/ECS, et on remarque un changement dans la pente de la partie cathodique de la courbe (c) ce qui reflète une augmentation de la vitesse de dépôt Ni-Co par rapport aux autres dépôts.

On remarque aussi dans ces voltampérogramme la présence d'un croisement des branches cathodiques et anodiques, ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline d'une nouvelle phase [4].

III.2.2. Étude par chronoampérométrie

La méthode électrochimique généralement utilisée pour l'élaboration des couches minces est la chronoampérométrie (potentiostatique) car elle permet d'étudier avec plus de finesse les différents processus impliqués dans la croissance des couches, comme la nucléation et la diffusion.

L'étude électrochimique précédente menée par voltampérométrie cyclique nous a permis de choisir les différents potentiels applicables à l'électrode de l'acier pour l'électrodéposition du Ni-Co (avec et sans Al₂O₃ ; TiO₂).

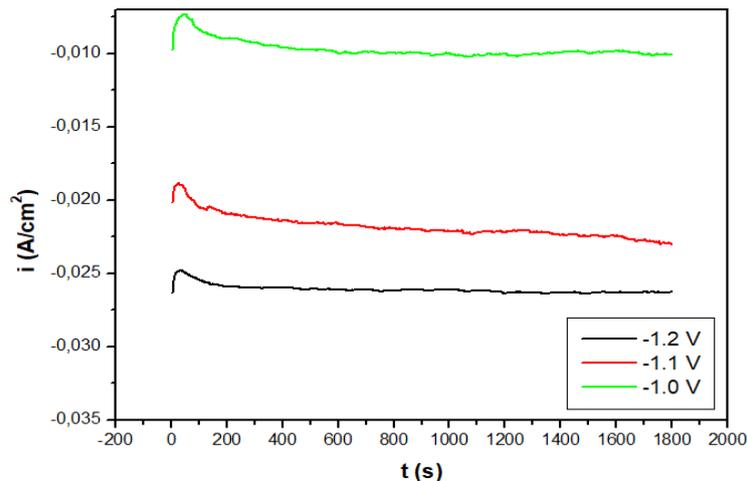


Figure III.3 : Chronoampérométries du Ni-Co a différents potentiel (-1V, -1,1V, -1,2V)

La figure (III.3) montre les chronoamperométries des dépôts composites Ni-Co pour différents potentiels d'électrodéposition (-1V, -1,1V, -1,2V). Ces transitoires, présentant un comportement

similaire, sont caractérisées par une diminution rapide du courant en un temps très court, ce qui correspond à la charge de la double couche et la formation des premiers germes de Ni-Co sur la surface du substrat. Ensuite, le courant augmente, cette augmentation correspond à l'augmentation du nombre de germes sur la surface du substrat. Puis une légère diminution du courant suivi d'un palier où la densité du courant cathodique demeure presque constante. A ce stade, se produit la croissance des germes déjà formés.

Nous remarquons que la densité du courant augmente avec l'augmentation du potentiel d'électrodéposition.

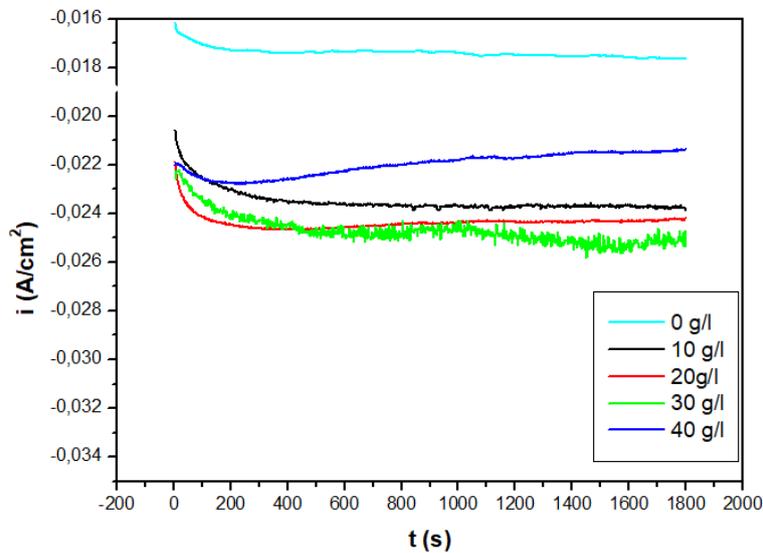


Figure III.4 : Chronoampérogrammes du Ni-Co/ Al_2O_3 à différentes concentrations de Al_2O_3 (0g/l, 10g/l, 20g/l, 30g/l, 40g/l)

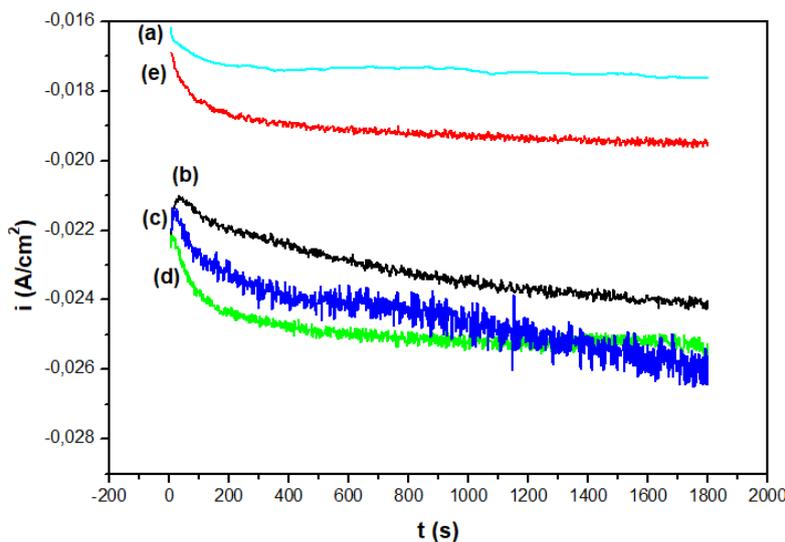


Figure III.5 : Chronoampérogrammes du Ni-Co/ TiO_2 à différentes concentrations de TiO_2 : (a) :0g/l, (b) :10g/l, (c) :20g/l, (d) :30g/l, (e) :40g/l.

On observe sur l'ensemble des chronoampérogrammes une diminution rapide du courant en un temps très court qui correspond à la charge de la double couche puis croit et atteint un maximum. Ceci se traduit par l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe. A partir de là, on remarque que la densité du courant se stabilise après 500 secondes ce qui s'explique par l'existence du régime de diffusion régissant la croissance du film formé. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell [5]. Il est à noter que le saut du courant vers les valeurs maximales indique la formation d'une nouvelle phase.

L'allure des chronoampérogrammes des figures (III.4) et (III.5) est instable et présente des fluctuations qui sont attribuées aux faits que nos dépôts (Ti_2O et Al_2O_3) ont été réalisés sous l'agitation.

Après la phase de germination, les courants transitoires convergent vers des courants limites de diffusion, ces limites se manifestent dans les courbes par des paliers qui n'apparaissent que lorsque l'étape de diffusion sera déterminante dans le processus de dépôts. Autrement dit, l'atténuation du courant de transition après un certain temps s'explique par la naissance des zones de diffusion qui vont coaliser.

Les résultats obtenus montrent que l'élaboration des alliages à base de Ni dépend essentiellement des conditions expérimentales et du substrat utilisé, on observe que le courant augmente lorsque :

- Le potentiel imposé est augmenté (Figure III.3).
- La concentration des nanoparticules TiO_2 et Al_2O_3 augmente jusqu'à 30g/l puis elle diminue pour une concentration de 40g/l

III.2.3. Étude par chronopotentiométrie

Avant chaque manipulation, on procède à la mesure du potentiel libre de l'acier avec et sans dépôts immergé dans la solution de NaCl 3,5%.

Le potentiel libre est nécessaire pour tracer les courbes de polarisation. Après divers essais, nous avons choisi d'immerger l'échantillon pendant 30 minutes. Ce laps de temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel. L'évolution du potentiel, en fonction du temps, est représentée sur la figure (III.6).

Le suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier revêtu de Ni-Co à différents potentiels dans la solution NaCl 3,5% présenté dans la figure (III.6), permet de conclure que l'allure des courbes dans la gamme de potentiel allant de -1V, -1,1V possèdent la même allure, présentent une chute monotone et continue du potentiel en fonction du temps puis il se stabilise après 800s.

La courbe relative au dépôt obtenu à -1,2V, est caractérisée par une chute de potentiel après 800s d'immersion vers des valeurs négatives, puis il se stabilise. Le film formé dans ces conditions serait peut-être de nature à protéger l'acier.

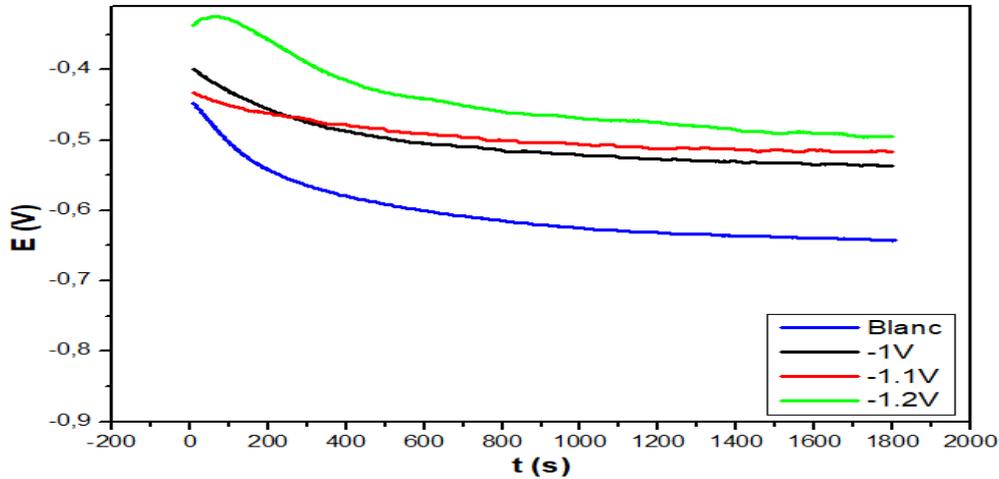


Figure III.6 : Chronopotentiogrammes pour les dépôts Ni-Co à différents potentiels (-1V, -1,1V, -1,2V).

Pour les revêtements Ni-Co en présence des nanoparticules TiO_2 et Al_2O_3 présenté dans la figure (III.7) d'après ces courbes, on observe un glissement de l'OCP vers des valeurs plus négatives avec diminution de la concentration des nanoparticules TiO_2 et Al_2O_3 .

L'évolution du potentiel libre pour l'essai réalisé sans dépôt (acier nu) caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion.

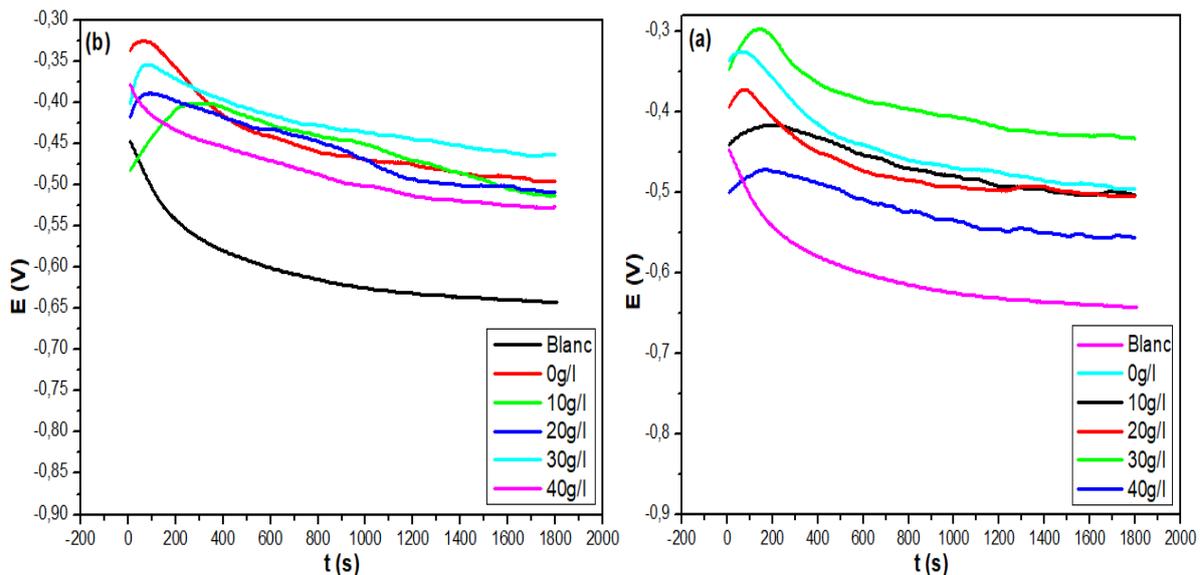


Figure III.7 : Chronopotentiogrammes pour les dépôts Ni-Co à différentes concentrations : (a) TiO_2 ; (b) Al_2O_3 .

III.2.4. Etude du comportement à la corrosion des revêtements

III.2.4.1. Courbes de polarisation de Tafel

Les tracés des courbes de polarisation établie à partir des techniques les plus couramment utilisées en électrochimie pour déterminer la résistance de polarisation et le taux de corrosion. Les tracés de Tafel nous permettent d'accéder directement aux valeurs des densités de courant, comme on peut les déduire à partir de l'équation de Stern et Geary [6] :

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode.

Avant chaque test de corrosion, le dépôt a été immergé dans une solution de NaCl 3,5% pendant 30 minutes à température ambiante. Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire de potentiel de -1250 mV à +250 mV avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

a)-Dépôt Ni-Co à différentes concentrations de Co

La Figure III.8 montre les courbes de polarisation des dépôts Ni-Co pour différentes concentrations de Co dans le milieu corrosif.

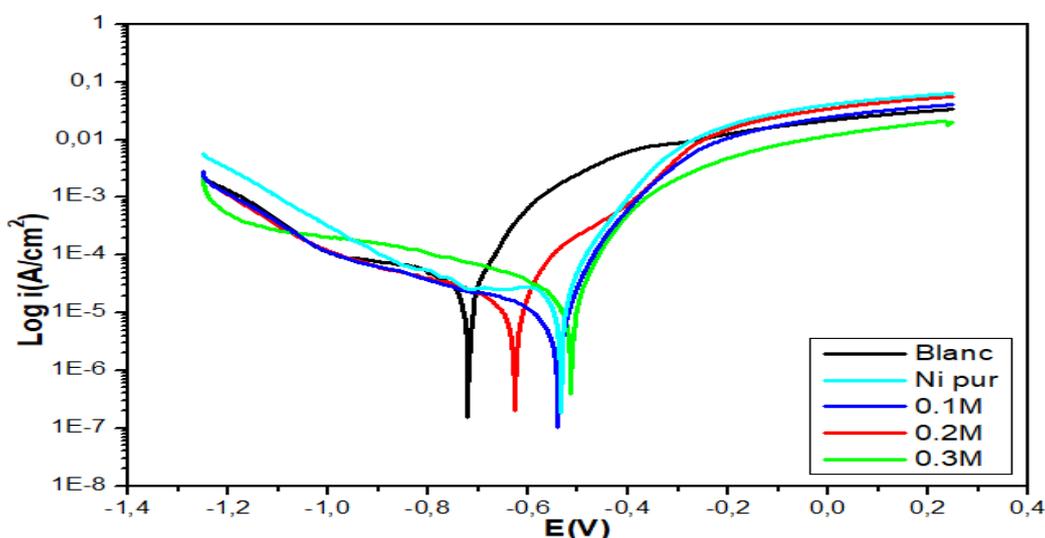


Figure III.8 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, pour différentes concentrations de Co (pH=6).

Les caractéristiques de corrosion comme le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (i_{corr}) sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, pour différentes concentrations de Co.

Echantillon	Concentration [Co] (M)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/Cm^2$)	R_p ($K\Omega.Cm^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)
blanc	/	-721	20,87	1,383	56	-312
Ni pur	0	-534	15,86	1,784	56	-394
Ni-Co	0.1	-541	7,826	3,754	59	-429
Ni-Co	0.2	-626	12,93	3,339	79	-371
Ni-Co	0.3	-515	15,35	2,028	62	-439

L'analyse des paramètres obtenus par l'interprétation des courbes de polarisation a mis en évidence des potentiels de corrosion (E_{corr}) moins négatifs, des densités de courant de corrosion (I_{corr}) plus petites et des résistances de polarisation (R_p) plus grandes pour les revêtements composites Ni-Co élaborés par rapport à l'acier nu. La faible densité du courant de corrosion fait que la corrosion ne peut pas se produire sur toute la surface de l'échantillon, mais seulement dans certaines zones particulières (des défauts structurels peuvent être identifiés, des petits pores et des défauts de croissance qui n'ont pas complètement traversé l'épaisseur). Ces résultats nous indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion plus grande dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Ni pur, étant confirmées les effets bénéfiques de l'incorporation du Co dans la matrice de Ni pur et de teneur de déposition de cobalt en électrodépôts composites. La concentration optimale des ions de Co^{2+} dans le bain électrolytique est de 0.1M.

b)-Dépôt Ni-Co ([Co]= 0,1M) à différents potentiels

Les courbes de polarisation des dépôts de Ni-Co à différents potentiels (-1, -1,1 et -1,2V) sont illustrés dans la figure III.9.

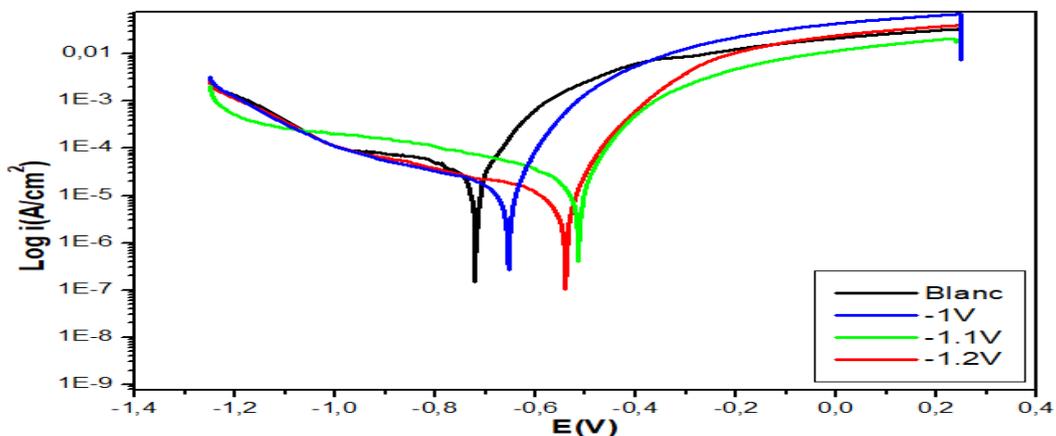


Figure III.9 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, pour différents potentiels.

Les valeurs de E_{corr} , i_{corr} et R_p sont rassemblées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, pour différents potentiels.

Echantillon	Potentiel (mV)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A.Cm^2$)	R_p ($K\Omega.Cm^2$)	β_a (mV)	B_c (mV)
Blanc	/	-721	20,87	1,383	56	-312
Ni-Co	-1000	-656	11,61	2,607	59	-375
Ni-Co	-1100	-511	15,31	3,433	95	-445
Ni-Co	-1200	-541	7,826	3,754	59	-429

Les résultats ci-dessus montrent que le meilleur dépôt qui résiste bien à la corrosion et celui électrodéposé à un potentiel égal -1,2V. En raison du potentiel de corrosion plus positif, densité de courant faible et résistance de polarisation élevée.

c)- Dépôt Ni-Co à différents temps ($E = -1,2V$)

Les courbes de polarisation des dépôts de Ni-Co obtenus à un potentiel de -1,2V pour différents temps sont illustrés dans la figure III.10.

On pourrait voir qu'en augmentant le temps de dépôt, le courant de corrosion des couches (revêtements) change à une valeur plus négative. Les revêtements déposés à 30 minutes ont la meilleure résistance à la corrosion comparés aux autres dépôts.

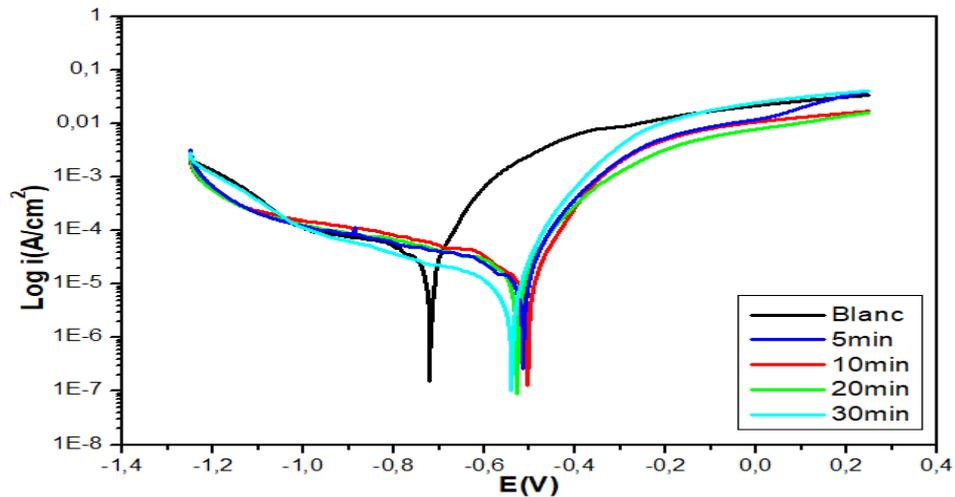


Figure III.10 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, à différents temps.

Les différentes caractéristiques électrochimiques relatives aux dépôts de Ni-Co à différents temps de dépôts sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, à différents temps de dépôts.

Echantillon	Temps (min)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/Cm^2$)	R_p ($K\Omega.Cm^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)
Blanc	/	-721	20,87	1,383	56	-312
Ni-Co	5	-515	9,265	3,099	59	-498
Ni-Co	10	-505	9,266	3,186	56	-321
Ni-Co	20	-528	9,265	3,500	72	-528
Ni-Co	30	-541	7,826	3,754	59	-429

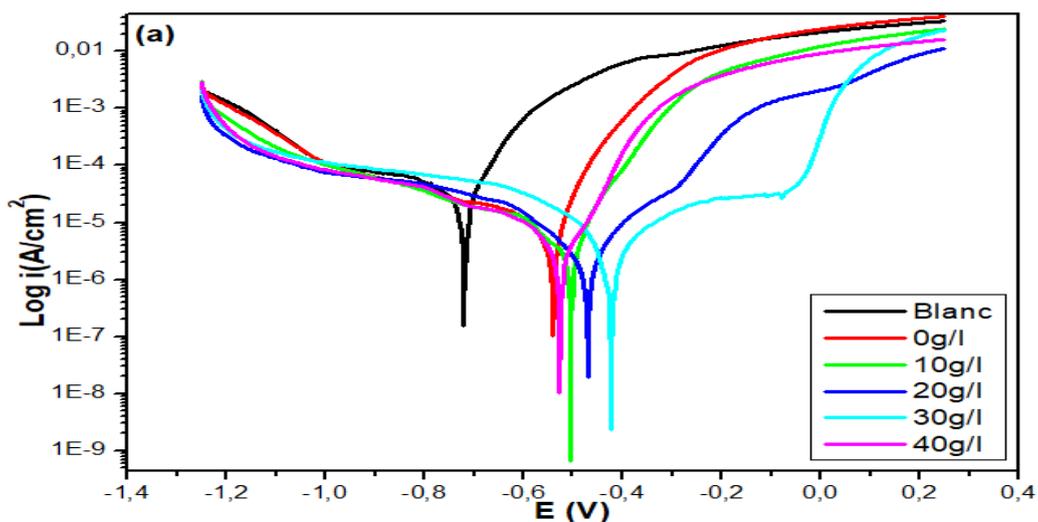
d)- Dépôt Ni-Co à différentes concentrations des nanoparticules TiO_2 et Al_2O_3

Les figures III.11 (a) et (b) montrent les courbes de polarisation Ni-Co/ TiO_2 et Ni-Co/ Al_2O_3 à différentes concentrations de TiO_2 et Al_2O_3 .

D'après les deux figures (a) et (b) nous constatons une décroissance progressive du taux de corrosion estimé en fonction de l'augmentation de la concentration des nanoparticules TiO_2 et Al_2O_3 ajoutées jusqu'à la concentration de 30g/l.

Il est possible de constater que le E_{corr} des revêtements composites était plus noble que celui du substrat nu.

Les dépôts Ni-Co en présence des particules TiO_2 et Al_2O_3 présentent une meilleure résistance à la corrosion par rapport au revêtement Ni-Co seul.



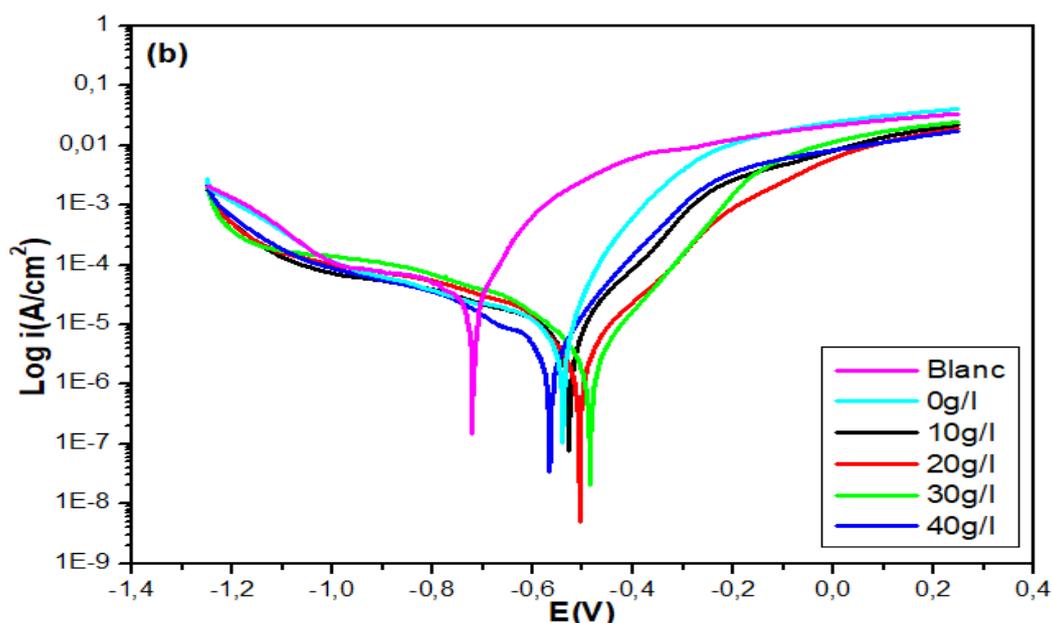


Figure III.11 : Courbes de polarisation des dépôts : (a) Ni-Co/TiO₂ ; (b) Ni-Co/Al₂O₃ dans une solution de 3,5% NaCl, en fonction de la concentration de TiO₂ et Al₂O₃.

Le tableau III.4 illustre les caractéristiques électrochimiques des dépôts Ni-Co/TiO₂ et Ni-Co/Al₂O₃ pour les différentes concentrations de TiO₂ et Al₂O₃.

Tableau III.4 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Co/TiO₂ et Ni-Co/Al₂O₃ dans une solution de 3,5% NaCl, en fonction de la concentration de TiO₂ et Al₂O₃.

Echantillon	Concentration [TiO ₂ /Al ₂ O ₃] g/l	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA.Cm ²)	R _p (KΩ.Cm ²)	β _a (mV)	B _c (mV)
Blanc	/	-721	20,87	1,383	56	-312
Ni-Co/TiO ₂	0	-541	7,826	3,754	59	-429
Ni-Co/TiO ₂	10	-505	3,809	10,208	69	-315
Ni-Co/TiO ₂	20	-469	1,649	127,795	112	-145
Ni-Co/TiO ₂	30	-423	1,411	163,776	147	-115
Ni-Co/TiO ₂	40	-528	2,080	21,718	72	-226
Ni-Co/Al ₂ O ₃	0	-541	7,826	3,754	59	-429
Ni-Co/Al ₂ O ₃	10	-528	3,277	14,872	82	-305
Ni-Co/Al ₂ O ₃	20	-505	1,775	66,798	121	-220
Ni-Co/Al ₂ O ₃	30	-479	1,121	106,692	85	-125
Ni-Co/Al ₂ O ₃	40	-564	1,597	28,066	63	-160

La meilleure concentration est celle de 30g/l, au-delà de cette concentration nous remarquons une diminution de la résistance de polarisation R_p pour la concentration 40g/l de TiO₂ et Al₂O₃, mais reste meilleure que celle du revêtement Ni-Co.

e)-Étude comparative entre les dépôts Ni-Co/TiO₂ (30g/l) et Ni-Co/Al₂O₃ (30g/l)

Les résultats obtenus par les courbes de polarisation des dépôts de Ni-Co/TiO₂ et Ni-Co/Al₂O₃ (Figure III.12), montrent que le meilleur dépôt qui résiste bien à la corrosion et celui de Ni-Co/TiO₂. En raison du potentiel de corrosion plus positif, densité de courant faible et résistance de polarisation élevée.

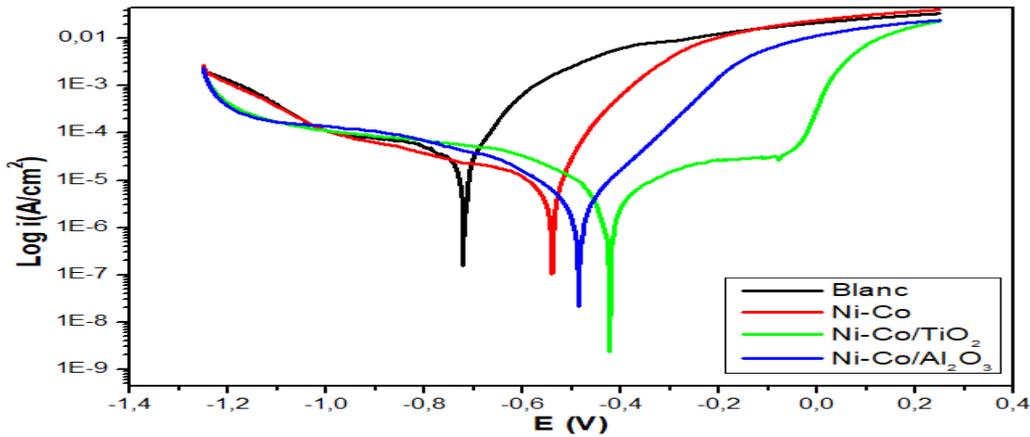


Figure III.12 : Courbes de polarisation pour comparer entre les dépôts Ni-Co/TiO₂ et Ni-Co/Al₂O₃.

III.3. Etude électrochimique de système Ni-Mo

III.3.1. Étude par voltampérométrie cyclique

Pour étudier la cinétique de déposition des métaux individuels Mo et Ni et celle de Ni-Mo. Nous avons réalisé des voltampérogrammes cycliques sur l'acier ordinaire dans des solutions contenant de l'électrolyte support et des ions Ni et Mo sont représentés sur la figure (III.13).

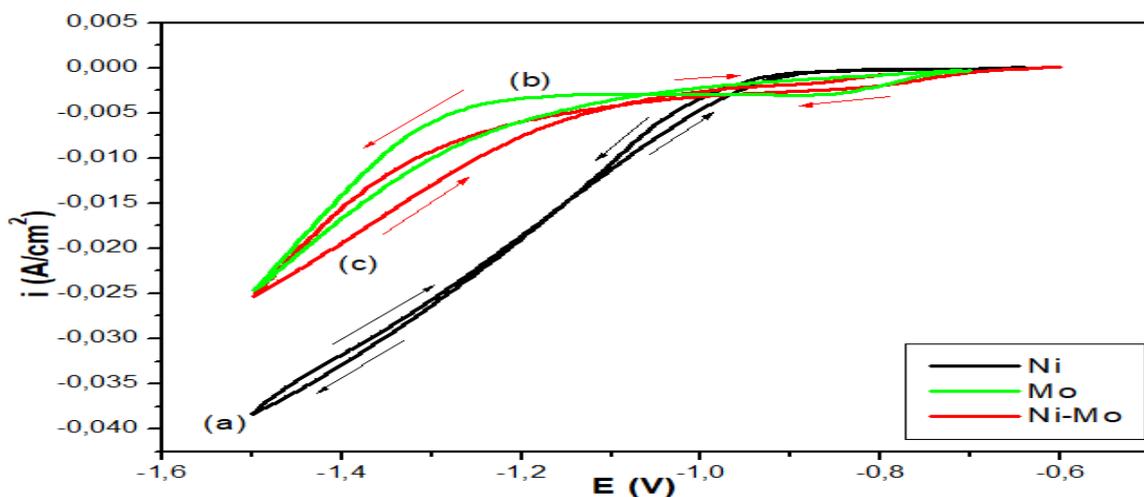


Figure III.13 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'acier ordinaire dans un électrolyte contenant 0.3M Na₂SO₄ + 0.2M H₃BO₃ et 0.08M Na₃C₆H₈O₇ avec : (a) 0.3M NiSO₄ (b) 0.08M Na₂MoO₇; (c) 0.3M NiSO₄ + 0.08M Na₂MoO₇ avec V_b = 8mV/s à pH=6.

Pour la solution de Na_2MoO_7 (Figure III.13b) au cours du balayage aller, on observe l'apparition d'un pic centré à $-0,8\text{V}/\text{ECS}$, implique la réduction des ions molybdate Mo^{6+} , suivi d'une augmentation de densité de courant comme conséquence de réduction d'hydrogène.

Pour la solution de NiSO_4 (Figure III.13a) Lors du balayage aller, un courant de réduction apparaît à partir d'un potentiel de $-1\text{V}/\text{ECS}$ qui correspond à la réduction de nickel, suivi par une augmentation importante du courant à des potentiels plus négatifs due à la réduction des protons.

Pour le cas du système Ni-Mo (Figure III.13c) le Mo est plus noble que le Ni, c'est à dire qu'il se réduit à des potentiels de réduction plus positifs. Au balayage cathodique l'apparition d'un pic à $-0,8\text{V}/\text{ECS}$. Suivi d'une augmentation de densité de courant à partir de -1V . Par comparaison avec les courbes précédentes, il est clair que ces pics correspondent respectivement à la réduction de molybdate et formation de nickel. Et on remarque que la courbe du système Ni-Mo se situe entre celle de NiSO_4 et Na_2MoO_7 , et son allure ressemble à celle de Na_2MoO_7 , il serait très probable que les dépôts de composite soient relativement riches en Mo.

On remarque aussi dans ces voltampérogrammes la présence d'un croisement des branches cathodiques et anodiques, ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline d'une nouvelle phase [4].

III.3.2. Étude par chronoampérométrie

Les chronoampérogrammes des bains Ni-Mo à différents potentiels ($-0,8\text{V}$, -1V , $-1,2\text{V}$) ont été enregistrés et sont représentés sur la figure (III.14). Ces courbes possèdent la même forme. Au début, il y a une diminution de la densité du courant (i) due à la charge de la double couche, puis une augmentation de cette grandeur jusqu'à atteindre une valeur maximale. Ce comportement montre la formation d'une nouvelle phase qui correspond à la nucléation, donc à la croissance de l'alliage Ni-Mo. Nous avons enregistré un courant pour tous les bains. Nous rappelons que le passage de courant est nécessaire au transfert de charges.

La remarque qu'il faut ressortir en analysant les courbes de la figure III.14 est la diminution de la densité du courant dans l'intervalle de temps entre 0 et 200 secondes bien que la valeur moyenne de cette grandeur augmente avec l'augmentation du potentiel d'électrodéposition.

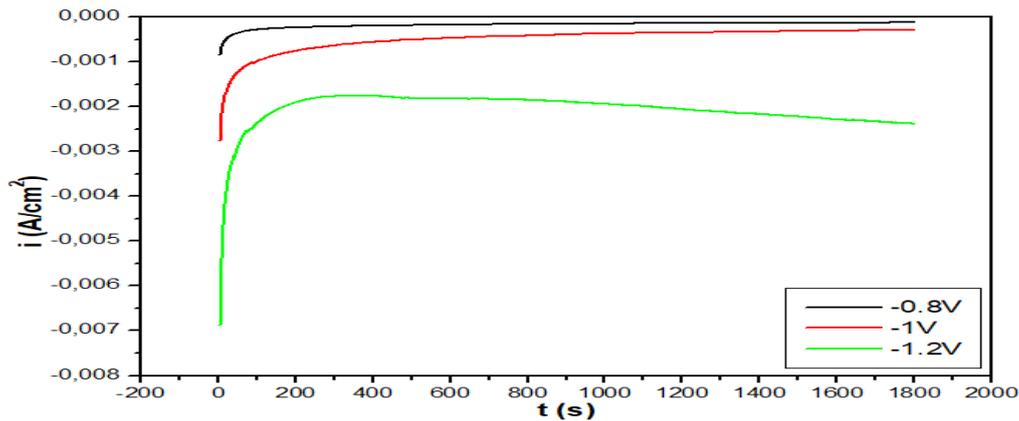


Figure III.14 : Chronoampérogrammes du Ni-Mo à différents potentiel (-0,8V, -1V, -1,2V)

III.3.3. Étude par chronopotentiométrie

L'évolution du potentiel de corrosion relatif à une électrode d'acier plongée dans le milieu NaCl 3,5%. pour différents dépôts (en présence et en absence des nanoparticules TiO₂ et Al₂O₃) est enregistrée en fonction du temps. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.2.

Selon l'allure de l'évolution du potentiel pour différents dépôts, il est évident que le potentiel libre se stabilise à partir de 600s, pour atteindre un état quasi-stationnaire à 30min.

Les revêtements Ni-Mo/TiO₂ et Ni-Mo/Al₂O₃ semblent avoir des potentiels de corrosion comparables et être plus nobles que le Ni-Mo seul. D'après ces courbes, on observe un glissement de l'OCP vers des valeurs plus négatives avec diminution de la concentration des nanoparticules TiO₂ et Al₂O₃.

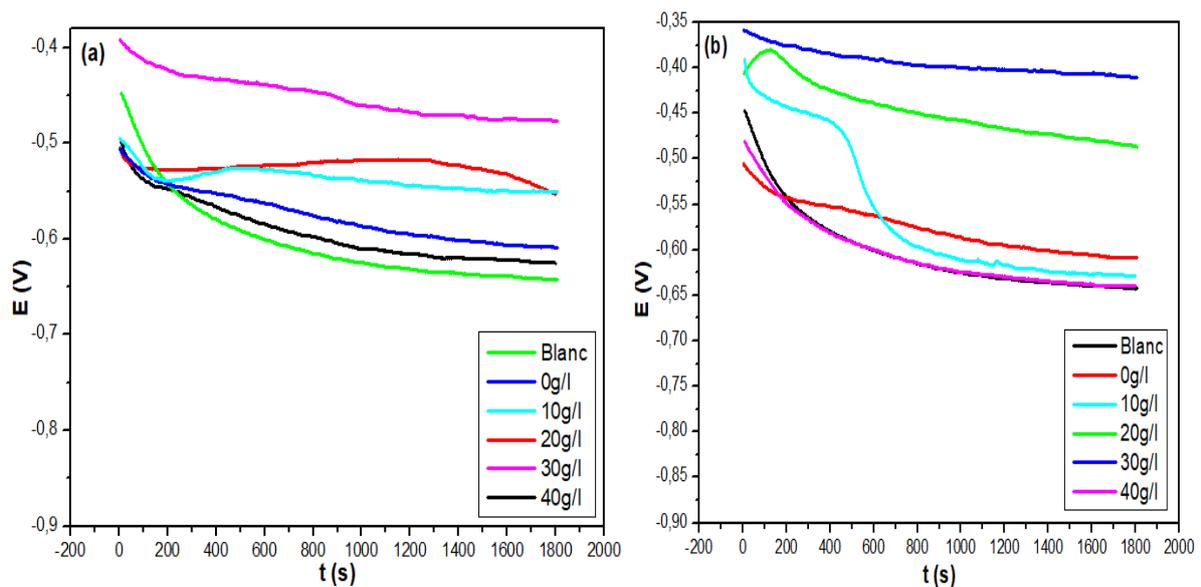


Figure III.15 : Chronopotentiogrammes pour les dépôts Ni-Mo à différentes concentrations : (a) TiO₂ ; (b) Al₂O₃.

III.3.4. Etude du comportement à la corrosion des revêtements

III.3.4.1. Courbes de polarisation de Tafel

Afin d'évaluer la résistance à la corrosion de l'acier ordinaire revêtu Ni-Mo en présence et en absence de TiO_2 et Al_2O_3 , dans 3,5% NaCl comme milieu corrosif à température ambiante, des mesures de polarisation potentiodynamiques ont été réalisées. Ces mesures ont été appliquées dans la gamme de potentiel de -1250 mV jusqu'à 250 mV, à une vitesse de balayage de 1 mV/s.

a)-Dépôt Ni-Mo à différentes concentrations de Mo

La figure III.16 montre les courbes de polarisation de Tafel de l'alliage Ni-Mo à différentes concentrations de Mo dans une solution NaCl à 3,5%. Ces courbes de polarisation indiquent les potentiels de corrosion, la densité du courant de corrosion et les paramètres cinétiques de corrosion, β_a et β_c issus de l'extrapolation des pentes anodiques et cathodiques de Tafel. La résistance à la polarisation R_p des échantillons a été déterminée.

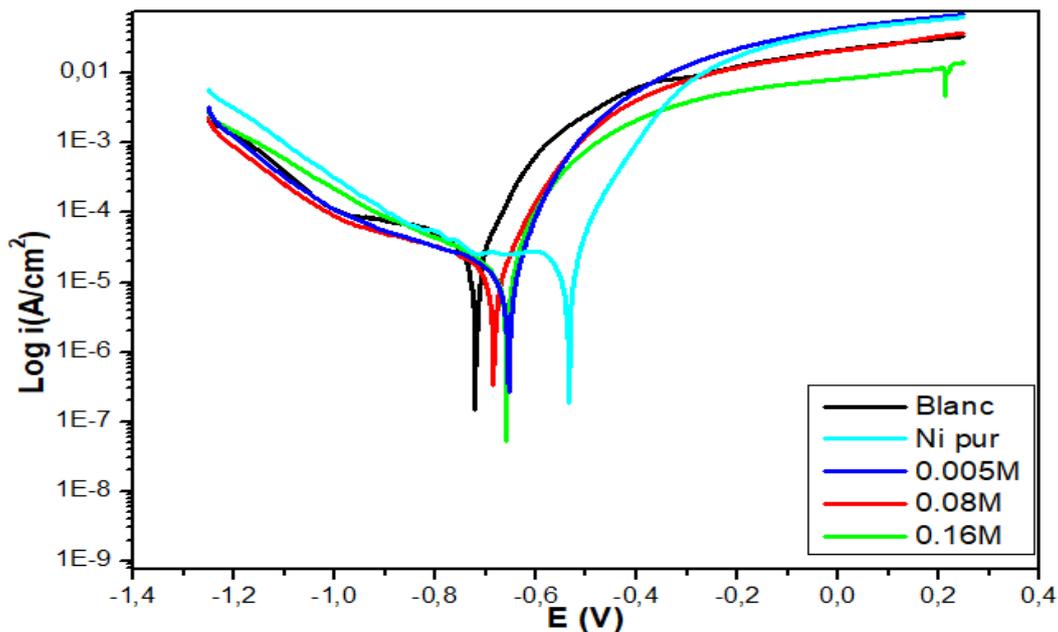


Figure III.16 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Mo dans une solution de 3,5% NaCl, pour différentes concentrations de Mo (pH=6).

Le tableau III.5 regroupe les différentes caractéristiques électrochimiques des dépôts Ni-Mo à différentes concentrations de Mo.

Tableau III.5 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Mo dans une solution de 3,5% NaCl, à différentes concentrations de Mo.

Echantillon	Concentration [Mo] (M)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/Cm ²)	R_p (KΩ.Cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)
Blanc	/	-721	20,87	1,383	56	-312
Ni pur	0	-534	15,86	1,784	56	-394
Ni-Mo	0.005	-656	8,826	3,055	53	-311
Ni-Mo	0.08	-675	8,070	3,983	59	-316
Ni-Mo	0.16	-659	7,471	4,371	59	-272

Nous remarquons que le courant de corrosion de l’alliage Ni-Mo (0,16M) est très faible par rapport aux autres. Et aussi il possède une très grande résistance à la polarisation R_p , cela indique que ce revêtement est plus résistant à la corrosion.

b)-Dépôt Ni-Mo à différents potentiels

Les courbes de polarisation potentiodynamique des revêtements purs Ni-Mo déposés à différents potentiels sont présentées dans la figure (III.17).

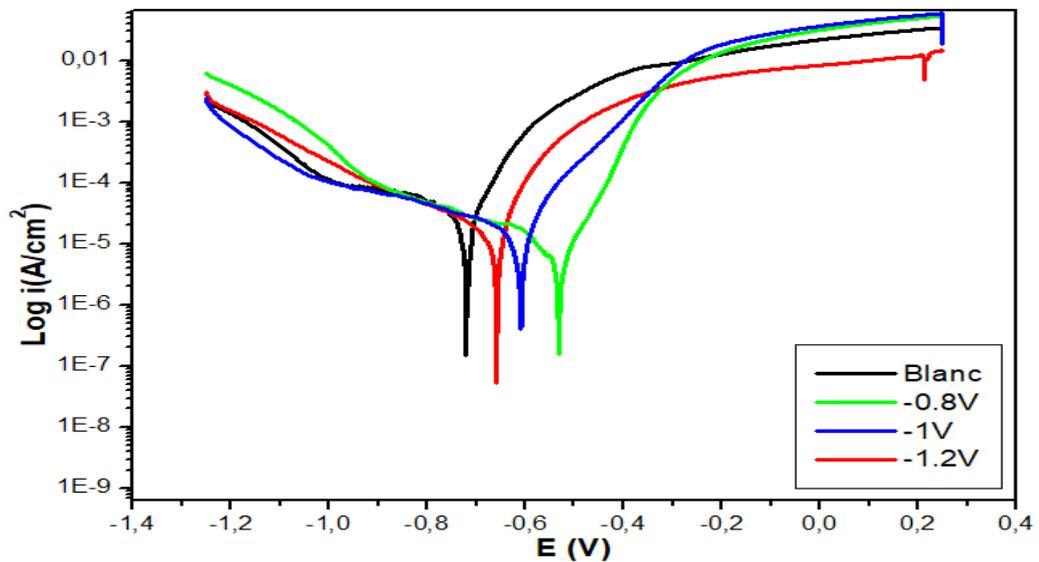


Figure III.17 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, pour différents potentiels.

Les différents paramètres électrochimiques, sont répertoriés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Mo dans une solution de 3,5% NaCl, à différents potentiels.

Echantillon	Potentiel (mv)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A / Cm^2$)	R_p ($K\Omega.Cm^2$)	β_a (mV)	B_c (Mv)
Blanc	/	-721	20,87	1,383	56	-312
Ni-Mo	-1200	-659	7,471	4,371	59	-272
Ni-Mo	-1000	-610	5,480	6,123	63	-361
Ni-Mo	-800	-531	4,422	10,131	79	-341

Les résultats ci-dessus montre que le meilleur dépôt qui résiste bien à la corrosion et celui électrodéposé à un potentiel égale -0,8V. Il possède une densité de courant faible, un potentiel plus noble et une résistance de polarisation élevée.

c)-Dépôt Ni-Mo à différents temps

La Figure III.18 montre les courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, à différents temps.

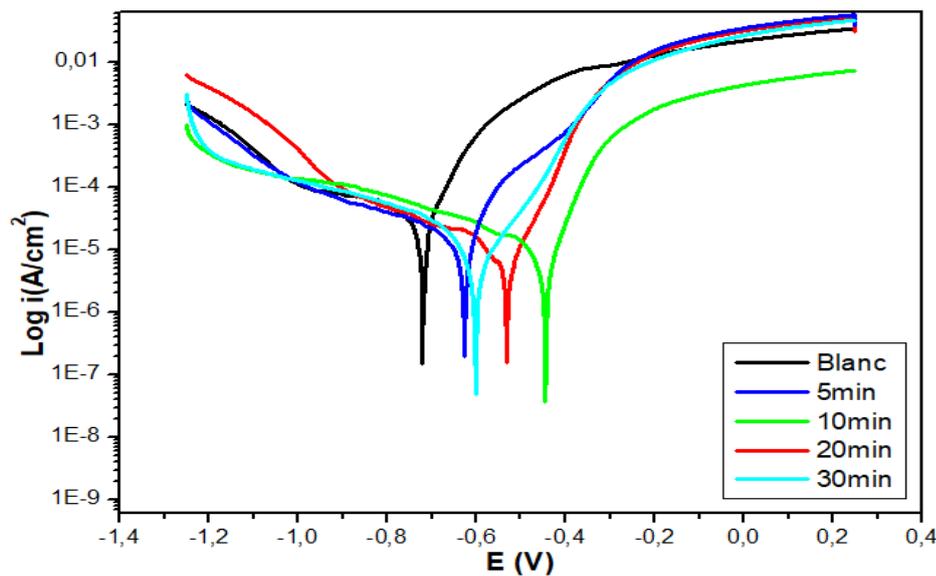


Figure III.18 : Courbes de polarisation des dépôts Ni-Co dans une solution de 3,5% NaCl, à différents temps.

À partir du tableau III.7, il est évident qu'en augmentant le temps de dépôt, la densité du courant de corrosion diminue et la résistance augmente.

Tableau III.7 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Co/TiO₂ et Ni-Co/Al₂O₃ dans une solution de 3,5% NaCl, à différents temps de dépôt.

Echantillon	Temps (min)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA.Cm ²)	R _p (KΩ.Cm ²)	Ba	Bb
Blanc	/	-721	20,87	1,383	56	-312
Ni-Mo	5	-626	10,29	4,087	79	-374
Ni-Mo	10	-446	6,310	4,153	49	-285
Ni-Mo	20	-531	4,422	10,131	79	-341
Ni-Mo	30	-599	3,693	28,187	99	-17

d)-Dépôt Ni-Mo à différentes concentrations des nanoparticules TiO₂ et Al₂O₃

Les figures III.19 (a) et (b) montrent les courbes de polarisation des revêtements nanocomposites Ni-Mo, Ni-Mo/TiO₂ et Ni-Mo/Al₂O₃.

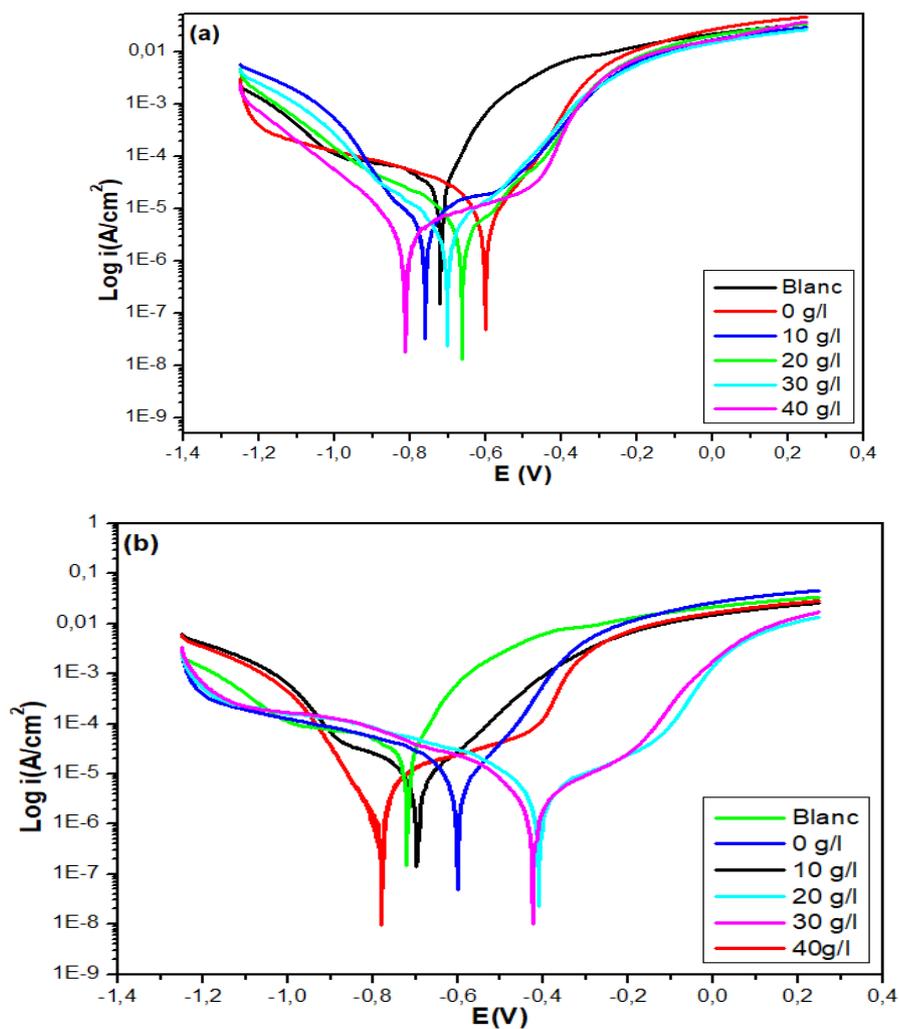


Figure III.19 : Courbes de polarisation des dépôts : (a) Ni-Mo/TiO₂ ; (b) Ni-Mo/Al₂O₃ dans une solution de 3,5% NaCl, en fonction de la concentration de TiO₂ et Al₂O₃.

Les paramètres électrochimiques extrapolés sont présentés dans le Tableau III.8.

Les revêtements nanocomposites Ni-Mo/Al₂O₃ et Ni-Mo/TiO₂ obtenus présentent une densité de courant de corrosion (i_{corr}) plus faible que ceux du revêtement en alliage Ni-Mo, ce qui indique que les revêtements nanocomposites à base de TiO₂ et Al₂O₃ possèdent une meilleure résistance à la corrosion [7].

Tableau III.8 : Caractéristiques électrochimiques relative aux dépôts Ni-Mo/TiO₂ et Ni-Mo/Al₂O₃ dans une solution de 3,5% NaCl, en fonction de la concentration de TiO₂ et Al₂O₃.

Echantillon	Concentration [TiO ₂ /Al ₂ O ₃]	E _{corr} (mV)	i _{corr} (μA/Cm ²)	R _p (KΩ.Cm ²)	Ba	Bb
Blanc	/	-721	20,87	1,383	56	-312
Ni-Mo pur	0	-599	3,693	28,187	99	-17
Ni-Mo/TiO ₂	10	-757	3,656	28,190	236	-121
Ni-Mo/TiO ₂	20	-662	2,306	154,827	118	-144
Ni-Mo/TiO ₂	30	-702	2,110	191,256	158	-180
Ni-Mo/TiO ₂	40	-813	1,997	45,613	328	-128
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	10	-695	4,930	31,390	118	-177
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	20	-409	1,871	170,454	206	-161
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	30	-424	1,312	238,095	187	-148
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	40	-780	2,065	32,184	253	-96

De plus, l' i_{corr} diminue avec une augmentation de l'ajout de nanoparticules de TiO₂ et Al₂O₃. Les revêtements nanocomposites Ni-Mo/TiO₂ et Ni-Mo/Al₂O₃ déposés à partir des bains contenant 30g/l présentent une meilleure résistance à la corrosion. Au-delà de ces concentrations (40g/l) en remarque une augmentation de i_{corr} et une diminution de R_p en raison de la surface inhomogène causée par l'agglomération des nanoparticules de TiO₂ et Al₂O₃.

e)- Étude comparative entre les dépôts Ni-Mo/TiO₂ et Ni-Mo/Al₂O₃

La figure III.20 présente les courbes de polarisation des dépôts de Ni-Mo/TiO₂ et Ni-Mo/Al₂O₃. Les résultats obtenus montrent que le meilleur dépôt qui résiste bien à la corrosion est celui de Ni-Mo/Al₂O₃ car il possède une densité du courant faible et une résistance de polarisation élevée.

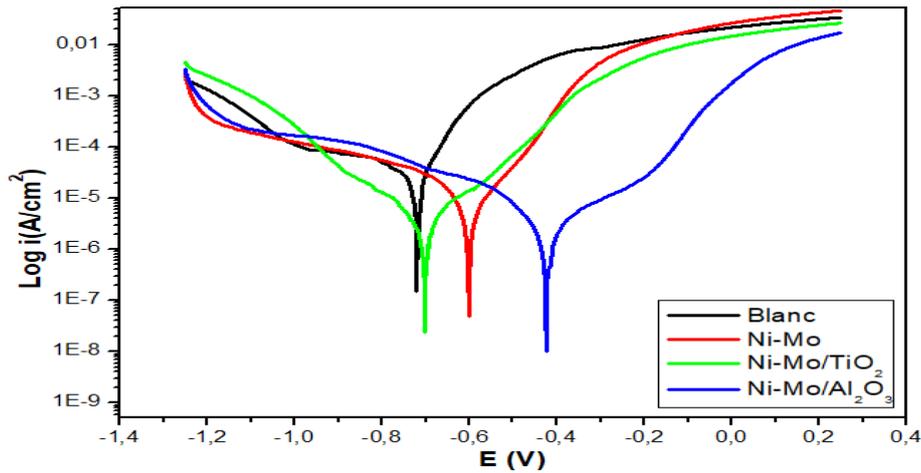


Figure III.20 : Courbes de polarisation pour comparer entre les dépôts Ni-Mo/TiO₂ (30g/l) et Ni-Mo/Al₂O₃ (30g/l).

III.4. Conclusion

Après avoir analysé et comparé les différents résultats obtenus, on peut sélectionner les deux meilleurs dépôts et les comparer afin de trouver celui qui résiste le mieux à la corrosion.

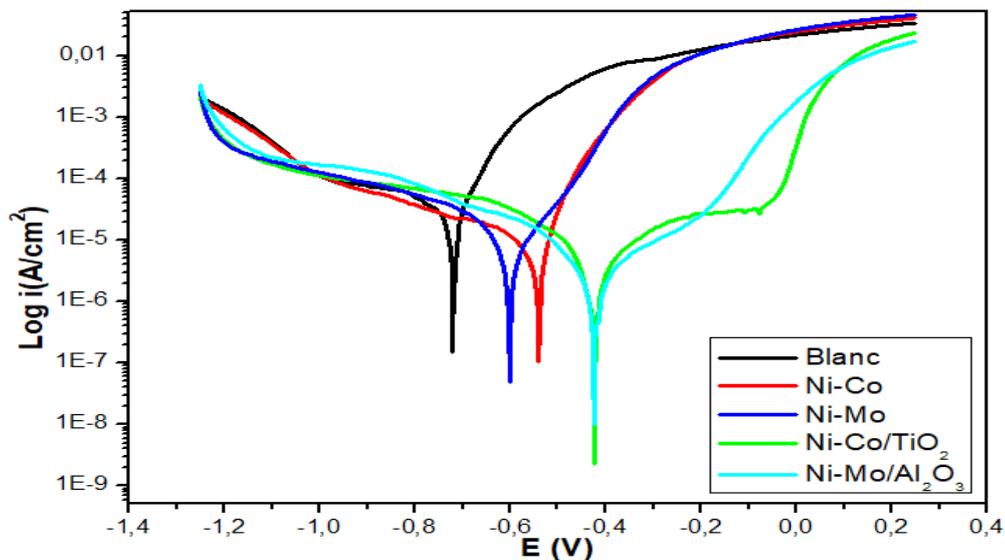


Figure III.21 : Courbes de polarisation pour comparer les meilleurs dépôts des deux systèmes Ni-Co et Ni-Mo, avec et sans TiO₂ et Al₂O₃ (30g/l).

D'après la figure III.21, il est évident que les dépôts contenant les particules solides TiO₂ et Al₂O₃ présentent une meilleure résistance à la corrosion par rapport aux dépôts de Ni-Co et de Ni-Mo seuls.

Le dépôt composite Ni-Mo/Al₂O₃ présente une meilleure résistance à la corrosion en raison de sa faible densité du courant et de sa résistance de polarisation élevée.

Références bibliographiques

- [1] C. Lupi, A. Dell’Era, M. Pasquali, Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media, *international journal of hydrogen energy* 34 (2009) 2101–2106.
- [2] J. O. M. Bockris, S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry* (Plenum, New York, 1993) p. 833.
- [3] D. S. Schweckandt, M. C. Aguirre, Electrodeposition of Ni-Co Alloys. Determination of Properties to be Used as Coins, *Procedia Materials Science* 8 (2015) 91 – 100.
- [4] K. Nehaoua, A. Zouaoui, B. Khaniche, F.Z. Satour and A. Zedadi, Analysis of Kinetic and Nucleation Mechanisms of Electrodeposited Copper on Indium Tin Oxide Thin Film”, *Journal of electronic materials*, vol 49, No2,2020.
- [5] H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, PPUR presses polytechniques, 2007.
- [6] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*, Ed. Masson, Paris, 1983.
- [7] Mohammad Hossein Allahyarzadeh, A. Ashrafi, B. Roozbehani, M. Mohammady, Electrodeposited Ni-Mo-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion in nitric acid solution, *Journal of Corrosion Science and Engineering* · January 2012, Volume 15, Preprint 7.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des revêtements de Ni-Co et Ni-Mo sur un substrat en acier ordinaire par la technique d'électrodéposition. Pour améliorer les propriétés de ces revêtements de manière significative, nous avons incorporé des particules solides de TiO_2 et d' Al_2O_3 dans ces dépôts. Ces derniers ont fait objet d'une large étude dans ce domaine de recherche. Nous avons adapté le processus d'électrodéposition car c'est une technique très commode pour l'élaboration de films et alliages métalliques. Cette technique est moins coûteuse et est facile à mettre en œuvre relativement à d'autres procédés. Le but de notre travail était d'obtenir un film de surface composite métal – nanoparticules ayant une bonne résistance à la corrosion comparée à la couche métallique classique.

L'effet des paramètres expérimentaux tels que la concentration de différents composés, le potentiel et le temps de dépôts sur les propriétés de ces revêtements ont été étudiés. Nous avons tenté de relier les paramètres de l'électrodéposition aux processus de corrosion, Les résultats issus de l'utilisation de la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie et la polarisation potentiodynamique sont en concordance les unes avec les autres.

La première étape de notre travail consistait à caractériser électrochimiquement la cinétique d'électrodéposition des alliages Ni-Co et Ni-Mo dans le milieu sulfate-citrate. L'objectif était de rechercher les conditions optimales pour élaborer des revêtements des deux systèmes Ni-Co et Ni-Mo, afin d'obtenir une meilleure résistance à la corrosion. Ensuite, nous avons procédé à l'incorporation de nanoparticules de TiO_2 et d' Al_2O_3 à différentes concentrations.

La caractérisation est faite par des tests de corrosion dans une solution de 3,5 % NaCl en utilisant une méthode potentiodynamique.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Le système Ni-Co avec et sans TiO_2 , Al_2O_3

- Les dépôts obtenus à partir des bains réalisés pendant 30 minutes, avec une concentration de $[\text{Co}] = 0,1 \text{ M}$, un potentiel $E = -1,2 \text{ V}$ et des concentrations de nanoparticules $[\text{TiO}_2] = [\text{Al}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g/l}$, présentent une densité de courant i_{corr} plus faible et une résistance de polarisation plus élevée que les autres bains. Ceci indique que ces échantillons ont une meilleure résistance à la corrosion.
- En comparant les deux dépôts composites Ni-Co/ TiO_2 et Ni-Co/ Al_2O_3 , on constate que Ni-Co/ TiO_2 possède la meilleure résistance à la corrosion.

Conclusion générale

Le système Ni-Mo avec et sans TiO₂, Al₂O₃

- Les dépôts obtenus à partir des bains réalisés pendant 30 minutes, avec une concentration de [Mo] = 0,16 M, un potentiel $E = -0,8V$ et des concentrations de nanoparticules $[TiO_2] = [Al_2O_3] = 30 \text{ g/l}$, présentent une meilleure résistance à la corrosion en raison d'une densité de courant faible et résistance de polarisation élevée.
- Le dépôt composite Ni-Mo/Al₂O₃ possède la meilleure résistance à la corrosion par rapport au dépôt Ni-Mo/TiO₂.

L'effet des nanoparticules TiO₂ et Al₂O₃ sur les propriétés anticorrosion des dépôts est très important car les dépôts préparés en présence de ces particules ont montré une grande résistance à la corrosion par rapport aux dépôts préparés sans TiO₂ et Al₂O₃.

On peut conclure que parmi les matériaux étudiés le système Ni-Mo/Al₂O₃ (30 g/l) présente le meilleur revêtement anti-corrosion.

Résumé :

Ce travail a été consacré à l'élaboration des revêtements Ni-Co et Ni-Mo sur l'acier ordinaire en utilisant la technique de l'électrodéposition. L'influence des différentes conditions expérimentales a été considérée en faisant varier différents paramètres tels que les concentrations des composés, le potentiel et le temps de dépôt. Pour améliorer les propriétés de ces revêtements des particules solides TiO_2 et d' Al_2O_3 ont été incorporées, l'objectif était d'obtenir un revêtement composite métal-nanoparticules ayant une meilleure résistance à la corrosion par rapport à un revêtement métallique classique. Les mesures sont enregistrées par différentes techniques : Voltammétrie cyclique, Chronoamperométrie, et le comportement à la corrosion des revêtements a été étudié par des tests de polarisation potentiodynamique (Tafel) dans une solution de NaCl 3.5%. Les résultats ont montré que la résistance à la corrosion la plus élevée a été obtenue pour le revêtement composite Ni-Mo/ Al_2O_3 (30g/l) pour un potentiel de -0.8V et un temps de dépôt de 30min.

Abstract

This work focused on the development of Ni-Co and Ni-Mo coatings on ordinary steel using the electroplating technique. The influence of various experimental conditions was considered by varying parameters such as compound concentrations, potential, and deposition time. To enhance the properties of these coatings, solid particles of TiO_2 and Al_2O_3 were incorporated with the aim of obtaining a metal-nanoparticle composite coating with improved corrosion resistance compared to a conventional metal coating. Measurements were recorded using different techniques, including cyclic voltammetry, chronoamperometry, and the corrosion behavior of the coatings was studied through potential dynamic polarization tests (Tafel) in a 3.5% NaCl solution. The results showed that the highest corrosion resistance was achieved for the composite coating Ni-Mo/ Al_2O_3 (30g/l) at a potential of -0.8V and a deposition time of 30 minutes.

Keywords : Corrosion, electroplating, Ni-Mo, Ni-Co.