

N° d'ordre : /2013/DM

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ HADJ LAKHDAR BATNA
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE MÉCANIQUE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère

Spécialité: Mécanique

Option : Science des matériaux

Par

LAMAMRA KARIMA

Thème

**Caractérisation du comportement des revêtements composites
Ni-Al₂O₃ à la corrosion en présence d'additifs**

Soutenu le : / / Devant le jury composé de

D _r MADANI Salah	Prof	Université de Batna	Président
D _r MIHI abdelkader	Prof	Université de Batna	Rapporteur
D _r BENBOUTA Rachid	Prof	Université de Batna	Examineur
D _r BEN TEMAM Hachemi	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire 2012 / 2013

Dédicaces

Je tiens à dédier le fruit de ce modeste travail à ceux qui me sont les plus chers au monde, mon père et ma mère.

Malheureusement, je crains d'oublier de citer certaines personnes dont j'espère qu'elles ne m'en tiendront pas grief, et je peux leur assurer qu'elles ont une place particulière dans mon cœur.

Je le dédie tout particulièrement :

A mes frères.

A mes sœurs.

Ainsi qu'à toute la famille.

A mes amis

A tous mes collègues.

Et à tous ceux que j'aime.

Karima

Remerciements

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide d'Allah qui m'a donné la force de le réaliser, puis plusieurs personnes, que je ne pourrais jamais remercier assez. Mes remerciements vont, en tout premier lieu, à mon encadreur **Mr. A. Mihi**, Professeur à l'Université de Batna, pour tout ce qu'il a fait pour moi. Aussi, je tiens à remercier vivement, **Mr. S. MADANI** de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, **Mr. R. BENBOUTA** de faire partie du jury de mon travail, et **Mr. H. BENTEMAM, MCA** à l'Université de Biskra, d'avoir accepté d'évaluer et d'examiner ce travail.

Mes remerciements et ma grande gratitude s'adressent particulièrement à **Mr. M. Benaouf**, technicien au laboratoire de corrosion du département de mécanique.

Ensuite, Je tiens à remercier l'enseignant **Mr. M. Naoun**, à qui j'exprime ma profonde gratitude pour son aide, et à l'enseignante **M^{me} A. Hamada**, pour avoir bien voulu se rendre disponible pour m'apporter son aide et me prodiguer des conseils.

Et je tiens à remercier le personnel des départements de chimie et de génie mécanique de l'Université de Biskra, notamment le chef de département **Mr. N. Moumni** et les techniciens du hall de technologie ainsi que le technicien du laboratoire de rayons X (RX).

Mes remerciements vont aussi au directeur **Mr. M. Ghanim** et aux enseignants de l'école primaire **Othmane Hamed Biskra**.

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui m'ont, de près ou de loin, aidé à rendre ce travail possible, que ce soit par des idées ou par des encouragements.

Enfin, merci aux personnes qui liront ces quelques pages.

A vous tous, je dis merci.

Sommaire

Introduction Générale	01
Chapitre I	
<i>Notions fondamentales sur la corrosion</i>	
I.1. Introduction	03
I.2. Les facteurs de la corrosion	03
I.3. Mécanismes de la corrosion électrochimique	05
I.4. Condition thermodynamique de la corrosion	06
I.5. Electrode de référence	07
I.6. Loi de Nernst	08
I.7. Diagrammes de Pourbaix	08
I.8. Formes de corrosion	09
I.8.a) Corrosion uniforme (généralisée)	09
I.8.b) La corrosion localisée.....	10
I.9. Conclusion	13
Chapitre II	
<i>Moyens de lutte contre la corrosion</i>	
II.1. Introduction	14
II.2. Lutte contre la corrosion	14
II.2.1. moyens naturel.....	14
II.2.2. Protection par revêtements.....	14
II.2.3 Protection électrochimique	20
II.2.4. Utilisation d'inhibiteurs	22
II.2.5. Phénomène de passivation	29
II.3. Conclusion	31

Chapitre III

Procédure expérimentale

III.1. Introduction	32
III.2. Composition chimique	32
III.3. Dimensionnement des éprouvettes	32
III.4. Préparation de surfaces.	33
III.4.1. Polissage	33
III.4.2. Dégraissage.....	34
III.5. Revêtement composite	34
III.5.1. Propriétés de l'alumine.....	34
III.5.2. Nickelage électrolytique.....	34
III.5.2.1. Propriétés de nickel.....	35
III.5.2.2. Principe de dépôt.....	35
III.5.2.3. Domaines d'utilisation	36
III.5.2.4. Dispositif expérimental	37
III.5.2.5. Conditions expérimentales	38
III.6. Méthodes d'évaluation de la corrosion	39
III.6.1. La gravimétrie (méthode de masse perdue).....	39
III.6.1.1. Calcul du taux de corrosion.....	39
III.6.1.2. Calcul de la densité du courant de corrosion.....	40
III.6.2. Méthodes électrochimiques (courbes de polarisation).....	40
III.6.2.1. Montage expérimental.....	40
III.6.2.2. Electrolyte.....	42
III.6.2.3. Conditions des essais.....	42

Chapitre IV

Résultats et interprétation

IV.1. Introduction	44
IV.2. Mesure des épaisseurs des dépôts	44
IV.3. Tests de corrosion	46
IV.3.1. Tests de masse perdue.....	46

IV.3.2. Etude comparative de l'influence de la concentration en inhibiteurs	54
IV.4. Résultats des tests potentiostatiques.....	56
IV.4.1. Bain de nickel chloruré	56
IV.4.1. Bain de nickel sulfaté	60
IV.5. Examens par rayons X	63
IV.6. Examens micrographiques	68
Conclusion générale	70
Bibliographie.....	71

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

La corrosion touche tous les domaines, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans les pays industrialisés, les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut. Ces chiffres prennent en compte:

- les pertes directes : remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion,
- les pertes indirectes : réparations, pertes de production,
- les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique,
- les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et / ou physiques entre le matériau et son environnement [1]. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- transformation de l'acier en rouille.
- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque.
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz.
- attaques des briques réfractaires par les laitiers.
- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand

nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple, l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique [1].

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de l'acier.

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes: emploi d'alliage passivable, applications de revêtements, protection par inhibition.

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

Le but de ce travail étant de trouver des meilleures concentrations des inhibiteurs sur un acier ordinaire revêtu par un dépôt composite (nickel+alumine) qui permettent d'obtenir une bonne résistance aux phénomènes de corrosion dans un milieu aqueux. Les méthodes de caractérisation utilisées dans notre travail sont celles de la masse perdue, la polarisation potentiostatique, la microscopie électronique à balayage et par la diffraction des rayons X.

Notre mémoire est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre traite les notions de base sur la corrosion.
- Le deuxième chapitre discute les moyens de protection contre la corrosion.
- le troisième chapitre est consacré à la description de la procédure expérimentale de préparation des surfaces et d'électrodéposition ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées.
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont présentés dans le quatrième chapitre.
- Enfin, les conclusions obtenues parachevent ce travail.

CHAPITRE I

*NOTIONS FONDAMENTALES SUR LA
CORROSION*

I.1. Introduction

La corrosion est la dégradation du matériau ou de ses propriétés sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides par réaction chimique [1].

La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal / environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif [2].

Les processus de corrosion dans des différents milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc. Dans ce chapitre, on va rappeler certaines notions de base sur la corrosion.

I.2. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en trois groupes principaux (tableau I.1) [3].

Tableau I.1 - Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -pH du milieu -Température -Pression -Emploi d'inhibiteurs	-Composition de l'alliage -Procédés d'élaboration - Impuretés -Traitements thermiques -Traitements de surfaces (revêtements).	-Etat de surface -Forme des pièces -Sollicitations mécaniques -Procédés d'assemblage

La température, le pH, les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence sur la vitesse de corrosion [4, 5].

❖ Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [6].

❖ Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [7].

❖ La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de la corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [6].

❖ Régime hydrostatique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [5].

I.3. Mécanisme de la corrosion électrochimique

Dans de nombreux cas de corrosion des métaux par les électrolytes, le phénomène déterminant la dissolution du métal est l'activité des éléments galvaniques. C'est précisément par suite du fonctionnement des piles locales que les régions de la surface métallique qui jouent le rôle d'anode dans ces piles subissent la corrosion, c'est-à-dire dissolvent et passent en solution. Les électrons qui s'échappent de ce processus d'oxydation arrivent à la région cathodique par le conducteur métallique et, là, participent à un processus de réduction qui peut intéresser des ions métalliques, ou en général des accepteurs d'électrons [3].

Les réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante :

Réaction anodique de dissolution du métal (M) :



Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte(O) :



La base d'une cellule électrochimique de corrosion se compose de quatre composants: l'anode, la cathode, l'électrolyte et la liaison électrique [8].

- anode: est la partie de l'électrode dans laquelle l'oxydation a lieu et à partir de laquelle les électrons sont générés (perte d'électrons).
- cathode: est la partie de l'électrode qui ne se corrode pas, les électrons qui arrivent de l'anode sont déchargés dans la cathode (gain d'électrons).
- électrolyte : c'est le milieu aqueux (conducteur ionique).
- liaison électrique: l'anode et la cathode doivent être connectées électriquement pour permettre au courant électrique de passer dans la cellule de corrosion. On note que dans le cas où l'anode et la cathode font partie du même métal, la liaison physique n'est pas nécessaire.

I.4. Condition thermodynamique de la corrosion

La plupart des métaux existent dans la nature sous forme de composés (oxydes, sulfures, etc), c'est leur état thermodynamique stable. Le passage de l'état de minerai à celui de métal pour article de consommation courante, exige un apport de chaleur considérable (haut fourneau, etc). Ce métal, exposé à l'environnement naturel, reviendra après corrosion à l'état de composé (oxyde, sulfure, ...).

Les métaux comme l'or, qui existent quelquefois à l'état pur dans la nature, ont une excellente résistance à la corrosion dans un environnement naturel.

La corrosion ne peut se produire que si les produits de corrosion sont plus stables que le métal et le milieu environnant.

Une réaction spontanée n'est donc possible que si $\Delta G < 0$, l'équilibre chimique correspond au minimum d'enthalpie libre : $\Delta G = 0$.

La tendance d'une réaction chimique à se produire est donnée par l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Plus l'énergie ΔG° est négative, plus la tendance de la réaction à se produire est grande [8].

La variation d'énergie s'écrit : $\Delta G = G_{\text{produits}} - G_{\text{réactifs}}$

La figure(I.1) illustre l'évolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps.

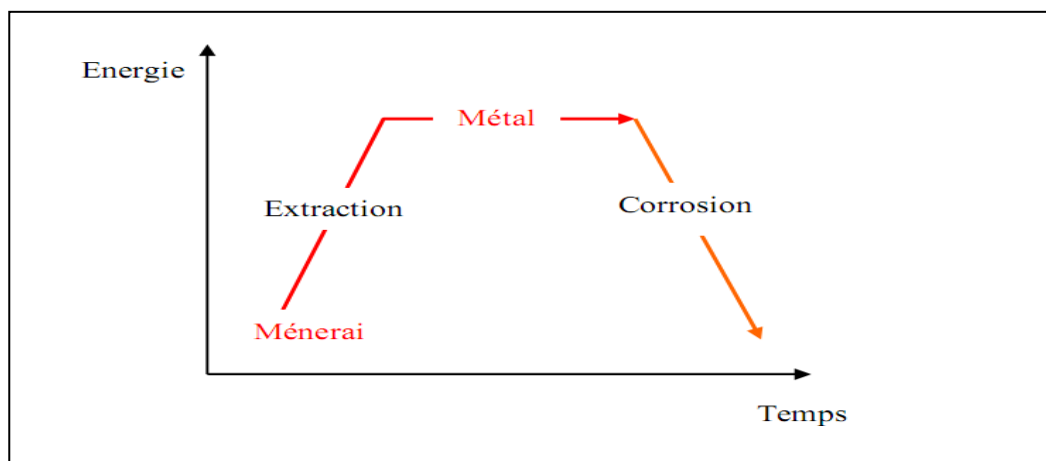


Figure I.1- Evolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps [8].

Remarque

1/ ΔG donne la direction de la réaction, mais ne donne aucune indication sur la vitesse de corrosion.

2/ L'enthalpie libre ΔG est encore appelée Potentiel thermodynamique.

3/ ΔG est fonction de la température et de la pression.

I.5. Electrode de référence

La mesure directe serait très délicate. On préfère mesurer la différence de potentiel par rapport à une électrode à hydrogène dans des conditions "standard" dont le potentiel est pris égal à 0 par convention, et avec :

- ✓ Pression hydrogène = 1 bar.
- ✓ Température = 25°C.
- ✓ Activité de l'ion $[H^+] = 1$.

En pratique on utilise des électrodes de référence, moins délicates à manipuler, au calomel saturé.

Exemple : (Hg_2Cl_2), dont le potentiel standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène est (+ 0.241V).

Les potentiels standards sont des constantes parfaitement définies pour chaque métal (voir tableau I.2).

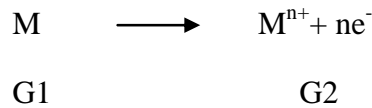
Tableau I.2- Potentiels standards (f.e.m) de quelques métaux, par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.N.H).

Système	E_0 (V /ENH)
Au/Au ³⁺	+1.5
Hg/Hg ³⁺	+0.8
Ag/Ag ⁺	+0.79
Cu/Cu ²⁺	+0.34
H ₂ /H ⁺	0.00
Pb/Pb ²⁺	-0.13
Sn/Sn ²⁺	-0.14
Fe /Fe ²⁺	-0.44

I.6. Loi de Nernst

Un métal M plongé dans une solution, les lois de la thermodynamique disent que :

$$\Delta G = - n.F.E \quad (I.3)$$



$$\Delta G = G2 - G1$$

Avec :

E : est le potentiel d'électrode, C'est la force électromotrice en volts mesurée par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

n : la valence du métal (c'est-à-dire le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction).

F : la constante de Faraday = 96500 Coulombs.

Nernst a trouvé, pour le cas particulier d'un métal plongé dans un électrolyte la relation suivante :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \text{Log}[M^{n+}] \quad (I.4)$$

$[M^{n+}]$: concentration des ions de métal en (mol/l).

E^0 : potentiel normal d'équilibre du métal en contact avec une solution, $[M^{n+}] = 1$.

I.7. Diagrammes de Pourbaix

Le comportement électrochimique des métaux dans l'eau a été présenté sous forme de diagramme exprimant le potentiel d'électrode en fonction du pH. On peut ainsi voir d'un seul coup d'œil dans quelle condition on aura :

- corrosion,
- immunité,
- passivité.

Mais on n'aura aucun renseignement sur :

- a- la vitesse de corrosion,
- b- l'influence d'impuretés ou d'ions en solution dans l'eau,
- c- l'efficacité des films passifs en présence de SO_4 , etc.

On voit sur le diagramme que l'on peut éviter le domaine de corrosion de 3 façons différentes :

- 1 - en abaissant le potentiel (protection cathodique).
- 2 - en augmentant le pH (neutralisation des eaux acides).
- 3 - en ajoutant des oxydants (qui élèvent E) (inhibiteurs).

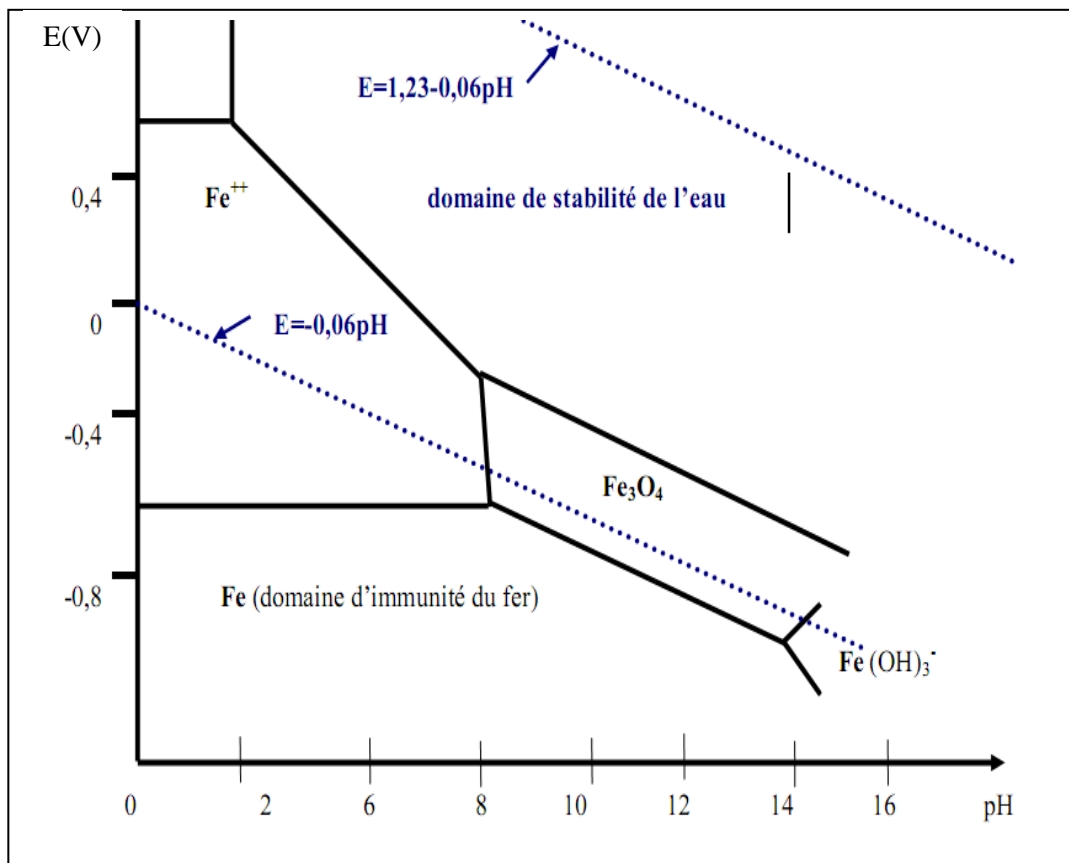


Figure I.2 - Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau à $T=25^{\circ}\text{C}$, les concentrations des espèces ioniques en solution valent 10^{-6} mol/l [9].

I.8. Formes de corrosion

I.8.a) Corrosion uniforme (généralisée)

Elle est généralement spectaculaire puisque toute la surface de métal est attaquée, on trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides [10].

I.8.b) La corrosion localisée

On distingue les différents types :

I.8.b.1. La corrosion galvanique

Elle survient lorsque deux métaux, dont les potentiels de corrosion sont différents, restent en contact en présence d'un électrolyte ; il se forme alors une pile de corrosion (figure I.3). Le métal dont le potentiel de corrosion est le plus faible va se consommer préférentiellement, protégeant ainsi le métal noble [10].

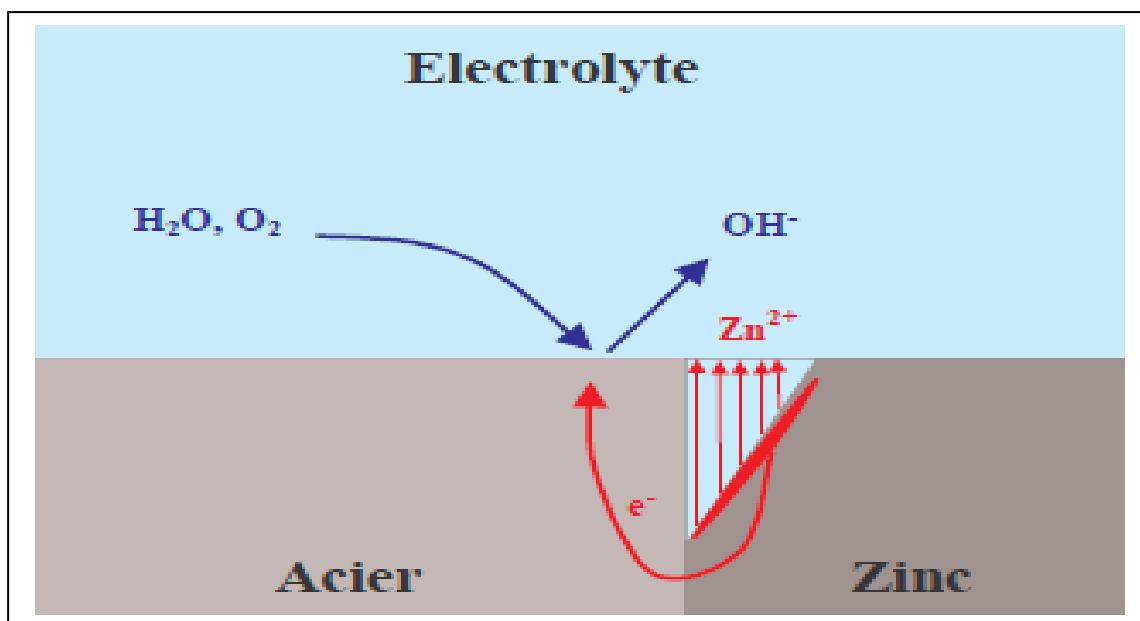


Figure I.3 - La corrosion galvanique d'un revêtement de zinc sur acier. Le métal le plus actif (ou anodique) va se corroder rapidement tandis que le métal en contact le moins actif (ou cathodique, qui est l'acier dans notre exemple) sera préservé [10].

I.8.b.2. La corrosion caverneuse (perforante)

Elle est certainement le type le plus dommageable, c'est en effet une corrosion localisée qui passe habituellement inaperçue durant les premiers stades car elle s'initie à l'intérieur des corps creux, l'attaque est rapide et peut aller jusqu'à la perforation des pièces. La corrosion caverneuse peut provenir de petits volumes d'électrolytes piégés dans des trous, figure (I.4) [10].

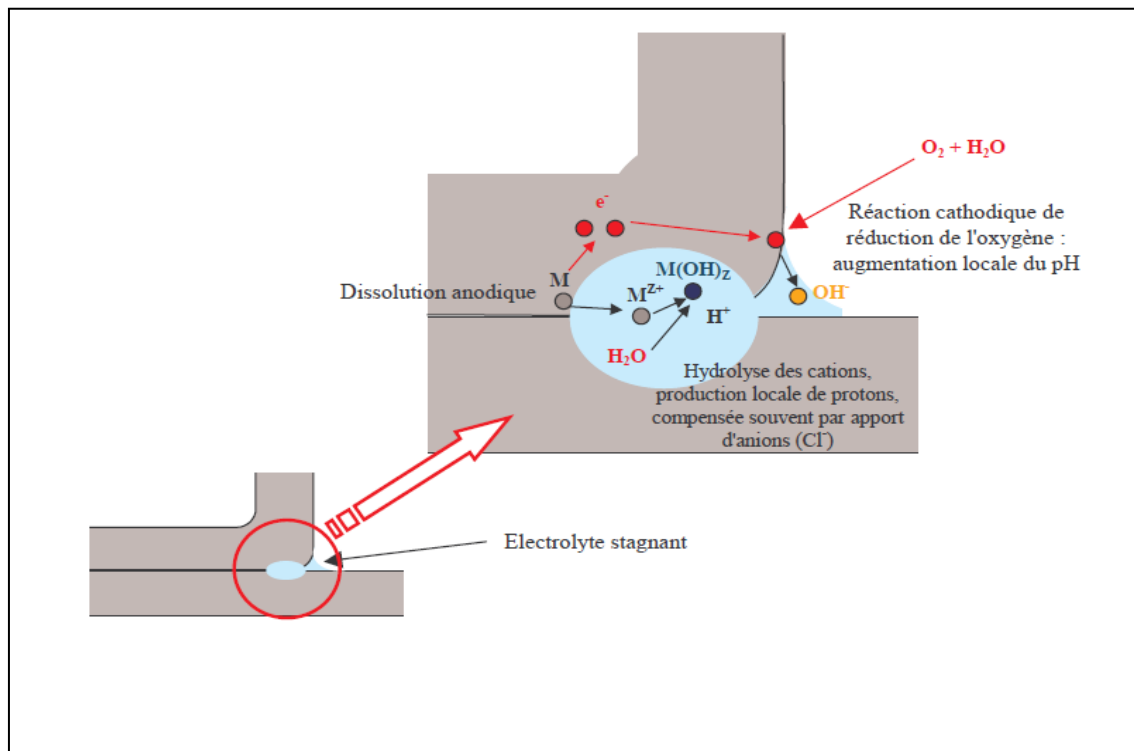


Figure I.4 - Mécanisme de la corrosion caverneuse par création d'une cellule d'aération différentielle [10].

Le mécanisme de cette corrosion peut être décomposé en plusieurs étapes [10] :

- 1- L'oxygène initialement présent dans la cavité est consommé par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène. Le confinement empêche le renouvellement de l'oxygène, la pile d'aération différentielle rend alors le métal encore plus anodique, accélère la dissolution du métal et provoque l'accumulation de cations dans la cavité.
- 2- L'accumulation de cations conduit à la diffusion d'anions (souvent des chlorures qui sont très mobiles) afin de conserver la neutralité électrique. Il en résulte une concentration élevée de chlorures métalliques facilement hydrolysables :



- 3- La diminution locale du pH conduit à l'accélération de la dissolution du métal. La réaction est alors autocatalytique.

I.8.b.3) Corrosion par piqûres

Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [1].

La figure (I.5) présente les trois mécanismes proposés dans la littérature pour expliquer l'amorçage des piqûres[11] :

- la pénétration d'ions agressifs tels que les chlorures dans la couche de passivation jusqu'à l'interface métal/couche où la corrosion se produit (figure I.5.a) ;
- la rupture de la couche mettant à nu le métal (l'équilibre entre la rupture et la restauration de la couche est rompu en présence d'ions tels que les chlorures) (figure I.5.b) ;
- l'adsorption d'ions agressifs sur la couche qui accélère sa dissolution par une augmentation du champ électrique local (figure I.5.c).

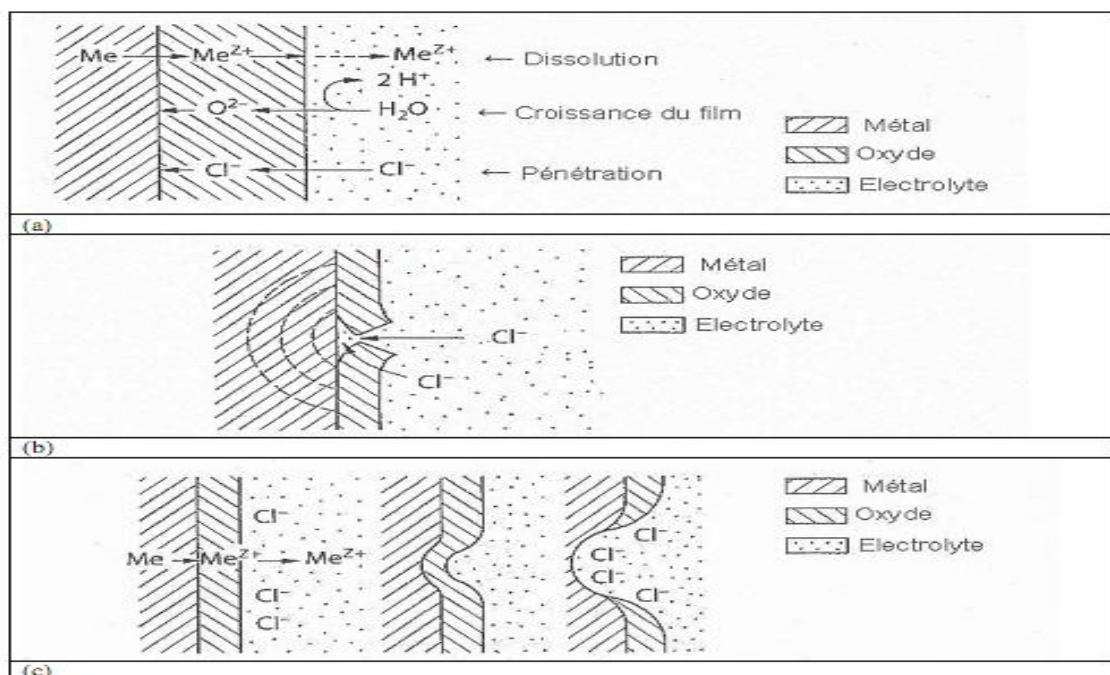


Figure I.5 - Amorce des piqûres par pénétration d'ions agressifs (a), rupture du film passif (b), adsorption d'ions agressifs (c) [11] .

I.8.b.4) Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui on précipité lors d'un traitement [1].

I.8.b.5) Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [1].

I.8.b.6) Corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [1].

I.8.b.7) Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [1].

I.9. Conclusion

La corrosion est un phénomène complexe, parfois difficile à expliquer. Il n'y a pas une corrosion mais plusieurs formes de corrosion possible pour un métal.

La tenue à la corrosion d'un métal ou d'un alliage dépend de nombreux facteurs inhérents au métal lui-même, au milieu dans lequel il est placé et aux conditions d'emploi. Il n'y a pas de métal ou alliage capable de résister à tous les milieux aqueux, même à la température ambiante.

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes: emploi d'alliages passivables, applications de revêtements, protection par d'inhibiteurs (actions sur le milieu) dont fait l'objet notre mémoire.

CHAPITRE II

MOYENS DE LUTTE CONTRE LA CORROSION

II.1. Introduction

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes: Emploi d'alliages passivables, applications de revêtements, protection par inhibition.

Dans ce chapitre, nous donnerons une définition des trois principaux moyens de protection contre la corrosion.

II.2. Lutte contre la corrosion

II.2.1. Moyens naturels

II.2.1.a) Choix des matériaux

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

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

- domaine d'utilisation avec ses spécificités.
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques auxquelles le matériau peut être soumis.
- prix et disponibilité des matériaux et traitements sélectionnés [12].

II.2.1.b) Amélioration de la conception

En donnant une forme adaptée aux objets, le constructeur peut diminuer les risques de corrosion. En effet, la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante [1].

II.2.2. Protection par revêtements :

❖ Préparation des surfaces :

Un bon diagnostic de l'état de surface initial du matériau, le choix judicieux de la méthode de préparation de cette surface ainsi que sa bonne exécution sont des paramètres primordiaux dans l'efficacité et la durée de vie de la protection choisie. En effet, la préparation

des surfaces à revêtir est une étape décisive qui gouverne l'adhérence et par conséquent la longévité d'un revêtement anti-corrosif.

Il est bien connu que les meilleurs revêtements peuvent donner de mauvais résultats lorsqu'ils sont appliqués sur un support sale, défectueux, mal préparé ou dans de mauvaises conditions de mise en œuvre.

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

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

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

- prétraitement mécanique,
- décapage mécanique,
- dégraissage chimique,
- dégraissage aux ultrasons,
- dégraissage électrolytique,
- activant acide/décapage,
- polissage.

➤ **Prétraitement mécanique**

Le prétraitement mécanique se fait généralement en deux étapes: préliminaire et finale.

Le prétraitement préliminaire consiste à éliminer mécaniquement des éléments bruts et résiduels présents à la surface des pièces, tels que des restes de pâtes à polir, poussières, graisse, gouttes d'huile, tâches d'oxyde, etc.

Le prétraitement final n'élimine, par des moyens mécaniques, que le gros des restes d'huiles et de graisse.

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

➤ **Décapage mécanique**

Il consiste à projeter à grande vitesse, par air comprimé, un matériau agressif à l'état solide (sable de silice, scories, grenaille d'acier, etc.) sur la surface en question. Avec ce système, on élimine progressivement les couches d'impuretés adhérant à la surface à traiter.

Le choix du matériau agressif à utiliser dépend de différents facteurs tels son rendement, la possibilité de sa récupération, l'aspect désiré de la finition ainsi que le matériau de base de la pièce à préparer.

➤ **Dégraissage chimique**

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

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

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

➤ **Dégraissage aux ultrasons**

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

➤ **Dégraissage électrolytique**

Un des systèmes les plus utilisés est le dégraissage électrolytique consistant à soumettre les pièces, agissant comme cathodes, à l'action d'une solution alcaline.

Les graisses sont attaquées sous l'action de la solution alcaline, et l'hydrogène résultant de l'électrolyse sur la cathode favorise la libération des graisses de la pièce. Avec ce système, les oxydes métalliques se dégagent aussi du fait de leur réduction par l'hydrogène.

➤ **Activant acide/décapage**

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

- ✓ acide chlorhydrique,
- ✓ acide sulfurique,
- ✓ agents inhibiteurs.

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

➤ **Polissage**

Le polissage peut faciliter le traitement protecteur en supprimant les rayures (traces d'outils) et les défauts de mise en forme (moulage, matriçage, emboutissage). Lors de ce traitement, les pièces sont présentées à la face de disques tournants en bois ou en feutre garnis d'abrasifs. Le polissage au tonneau dans lequel les pièces sont mêlées à des billes d'acier et à une pâte abrasive est économique mais moins efficace.

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

II.2.2.1 Protection par revêtements métalliques

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat.
- Ceux moins nobles que le substrat.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou à l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores ou des défauts dans la couche de corrosion. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode (figure II.1.a). Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat (figure II.1.b), les phénomènes s'inversent. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat "cathode", reste protégé.

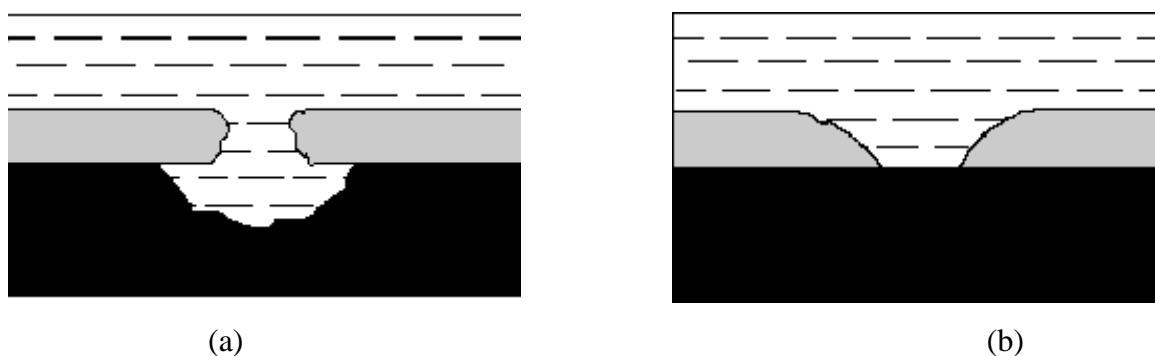


Figure II.1 - Corrosion en présence de revêtements métalliques plus noble (a), et moins noble (b) que le substrat.

En fonction du métal de revêtement, les méthodes suivantes sont utilisées:

- Par électrolyse: zinc, nickel, chrome, cuivre.
- Par immersion: zinc, aluminium.
- Par diffusion d'un élément d'alliage: chromisation (Cr), aluminisation (Al), sherardisation

(Zn), siliciuration (Si).

- Par projection: zinc, aluminium (procédé Schoop).
- Par placage: aciers inoxydables, laiton, nickel, cupro- nickel, cuivre.

II.2.2.2. Revêtements inorganiques (non métalliques)

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

a) Les couches de conversion

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

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

- L'anodisation.
- La phosphatation.
- La sulfuration.
- La chromisation.

b) Les couches étrangères au substrat

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

- Ceux plus nobles que le substrat.
- L'email.
- Le ciment.
- La céramique réfractaire.

II. 2.2.3 Protection par revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles:

- revêtements en bitume,
- revêtements polymériques,
- peintures et vernis [1].

II.2.3 Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle.

On distingue deux méthodes de protection [13] :

- La protection anodique.
- La protection cathodique.

II.2.3.1 Protection anodique

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_p$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité de courant passif i_p , est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant, même en l'absence de revêtement organique. En revanche, pour atteindre l'état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation i_p [1].

II.2.3.2 protection cathodique

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

Deux possibilités sont pratiquement utilisées :

- La protection par anode sacrificielle.
- La protection par courant imposé.

a) Protection par anode sacrificielle

L'anode forme une pile électrochimique avec la structure à protéger qui joue alors un rôle de cathode donc l'anode sacrificielle doit posséder un potentiel réversible inférieur à celui du métal que l'on veut préserver. La f.e.m nécessaire est obtenue à partir de la différence entre le potentiel moyen du couple de corrosion et le potentiel propre d'une anode (est plus négatif) dite sacrificielle [13].

a.1) Choix des anodes sacrificielles

Les anodes doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- avoir un potentiel suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le métal à préserver,
- doivent se corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être attaquées en l'absence du courant,
- doivent avoir une bonne conductibilité et une bonne résistance mécanique,
- avoir un coût économiquement supportable.

Les diverses anodes utilisées pour la protection la plus courante des structures en acier sont à base de : magnésium, d'aluminium, de zinc et ainsi que leur alliages.

a.2) Installation des anodes

L'installation des anodes est souvent imposée par des considérations géométriques ou techniques. Toutefois, lorsque le choix est possible et dans le cas d'une corrosion uniforme, les anodes seront plus efficaces en étant réparties de façon régulière. Par contre, dans le cas d'une corrosion localisée, les anodes seront plus efficaces si elles sont positionnées près d'une zone cathodique. De même, lorsqu'il y a circulation de liquide, les anodes doivent être placées dans les régions les plus aérées.

b) Protection par courant imposé

Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire. Elle offre l'avantage de pouvoir régler la f.e.m ou le courant en fonction des besoins, ceci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces (implique l'utilisation d'un redresseur) [13].

b.1) Mode d'imposition du courant

On peut imposer un courant d'origine galvanique par couplage avec un métal moins noble en créant une pile de corrosion à grande échelle dans laquelle le métal à protéger constitué la cathode, l'anode seule étant le siège d'une réaction d'oxydation (de corrosion), il est aussi possible d'utiliser un générateur de courant continu relié à la structure à protéger et à une anode qui sera dans ce cas non attaquable.

b.2) Choix des anodes à courant imposé

Les anodes doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- ne pas être attaquées par le milieu corrosif,
- avoir une bonne conductibilité et une bonne résistance mécanique,
- ne pas être trop onéreuses.

On utilise généralement dans la pratique des alliages de fer - silicium avec addition du chrome, dont l'inconvénient majeur est la fragilité mécanique.

b.3) Domaine d'application

L'application de la protection cathodique comme moyen de lutte contre la corrosion est utilisée pour des structures lourdes dont les surfaces à protéger baignent dans un milieu conducteur comme : le sol, le béton, les eaux de mer, les installations chimiques, les plates formes de forage pétrolière, etc..

II.2.4. Utilisation d'inhibiteurs

II.2.4.1. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante: un inhibiteur est " une substance qui en diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée, à un environnement, en faible concentration ".

II.2.4.2. Fonctions essentielles [15]

- Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques.
- Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.
- Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation
- Efficace à faible concentration.

- Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux.

II. 2.4.3. Utilisation

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [16]:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

II.2.4.4. Les classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons [17] :

- ❖ par domaines d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux),
- ❖ par mécanisme réactionnel (les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et / ou formation d'un film),
- ❖ par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).

II. 2.4.5. Nature de l'inhibiteur

a) Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [18].

Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammonium quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivés de la thiourée,

mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud.

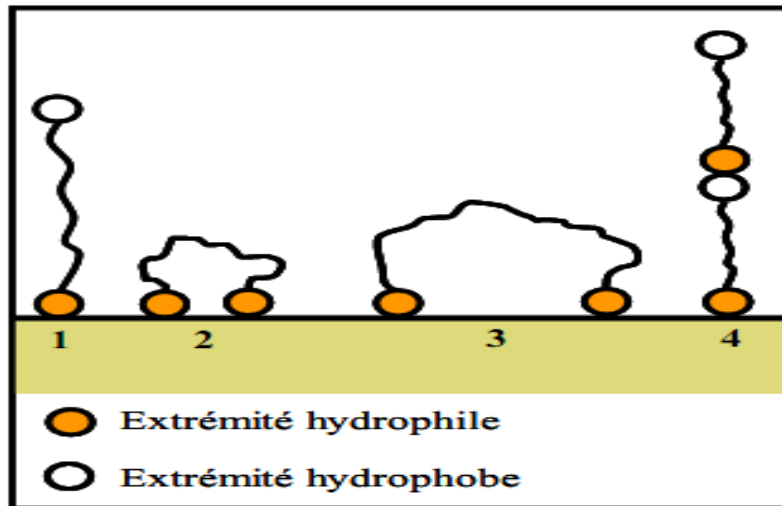


Figure II.2 - Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche [19].

b) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution, et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates..., [16-20]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Dans ce cadre, il a été mis au point, en collaboration avec la Société Nouvelle des Couleurs Zinciques (SNCZ), un procédé de préparation de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques [21].

Comme exemples citons:

Chromates et bichromates

Les plus utilisés sont les composés inorganiques Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. L'anion chromate présente une efficacité supérieure à celle de l'anion bichromate : la concentration minimale efficace (cme) du premier est environ trois fois plus faible dans des solutions à pH neutre [16].

Sels de zinc

D'une façon générale, l'addition d'ions zinc dans un milieu corrosif de pH voisin de la neutralité a pour effet d'augmenter la vitesse de formation d'une couche de protection sur un métal ferreux ou sur l'acier galvanisé. On peut attribuer la protection à la formation en surface d'hydroxyde de zinc, facilitée par l'alcalinisation due au processus de corrosion, au voisinage des zones cathodiques. La protection s'établit très rapidement, mais n'est pas très durable, et les sels de zinc (chlorures, sulfates...) sont généralement utilisés en mélange avec d'autres inhibiteurs, ou encore sous forme de sels métalliques doubles (polyphosphate de sodium et de zinc). L'association chromate-sel de zinc, ou phosphate-sel de zinc, ou encore chromate-phosphate-sel de zinc donne d'excellents résultats, en particulier pour la protection des systèmes à circulation d'eau, à condition que les rapports convenables entre les concentrations des différents inhibiteurs, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (pH, concentration en oxygène...) soient respectés. Une formulation typique contient 15 à 20 ppm (masse) d'ions, 1 à 7 ppm de polyphosphate et 1 à 4 ppm de Zn^{++} ; le pH doit être maintenu au voisinage de 7.

L'association entre poly- phosphates et sels de zinc est d'un intérêt particulier, étant donné la toxicité importante des chromates. Dans ce cas, des couches protectrices à base de phosphate de zinc se développent à partir de la surface, à des concentrations en réactifs bien plus faibles que celles nécessaires à la précipitation à partir d'une solution. Le mélange doit contenir 10 à 20 % de zinc, et fonctionne entre pH 5 et 7 en l'absence de cuivre et entre 6,7 et 7 en présence de cuivre. En présence de carbonate de calcium en sursaturation dans l'eau, les sels de zinc retardent la précipitation du carbonate de calcium qui n'est généralement pas souhaitable à partir du sein de la solution, puisqu'elle conduit alors à des dépôts peu adhérents et peu

protecteurs [16].

c) Mécanismes réactionnels (adsorption ou formation de film)

c.1) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées. L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal [22].

c.2) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition d'interphase traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (métal / oxyde) et (oxyde / électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elles se caractérisent par une faible porosité [23].

d) Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)

La corrosion peut être déclenchée en présence d'une cellule composée d'anode, de cathode, d'un électrolyte et d'un conducteur électrique.

L'ajout de l'inhibiteur de corrosion doit ralentir la corrosion par :

- l'augmentation de la polarisation anodique (inhibiteur anodique ou anionique),
- l'augmentation de la polarisation cathodique (inhibiteur cathodique ou cationique),
- l'augmentation de la résistance électrique du circuit par la formation d'un dépôt sur la surface du métal [23].

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton H^+ en milieu acide).

d.1) Inhibiteurs anodiques

L'effet inhibiteur est déterminé par le tracé de courbes de polarisation de l'acier dans un milieu approprié. L'ajout dans le milieu d'un inhibiteur de corrosion anodique modifie la courbe de polarisation initiale comme indiqué sur la figure(II.3).

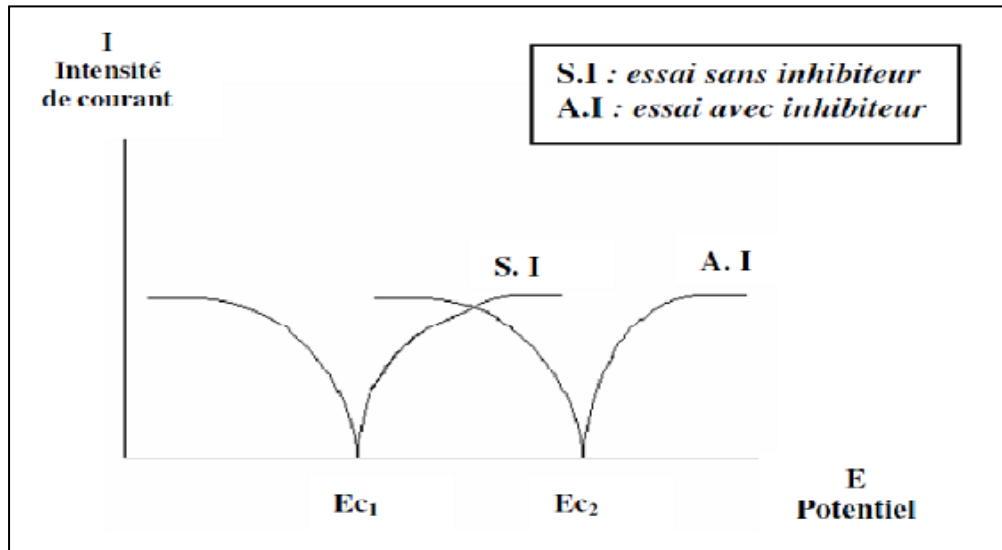


Figure II.3 - Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier [24].

Les inhibiteurs anodiques causent un large déplacement du potentiel de corrosion dans le sens positif. Ces types d'inhibiteurs peuvent être dangereux et ils doivent être utilisés avec beaucoup de précaution. L'addition d'inhibiteur, en réduisant la surface anodique sans modifier la densité de courant de corrosion conduit à une corrosion profonde, donc plus dangereuse. C'est la corrosion par piqûre [24].

d.2) Inhibiteurs cathodiques

En milieu acide, les ions H^+ sont réduits selon les réactions ci dessous :



Les électrons sont fournis par l'anode suite à la dissolution du métal :



Les inhibiteurs cathodiques interfèrent avec les réactions (II-1) et (II-2), le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble qui empêche l'accès de l'électrolyte aux sites cathodiques, les inhibiteurs cathodiques déplacent le potentiel de corrosion. Les inhibiteurs cathodiques, bloquent la corrosion en agissant sur la cathode.

La courbe de polarisation cathodique s'infléchit vers le bas, et le courant de corrosion est réduit, Figure(II.4).

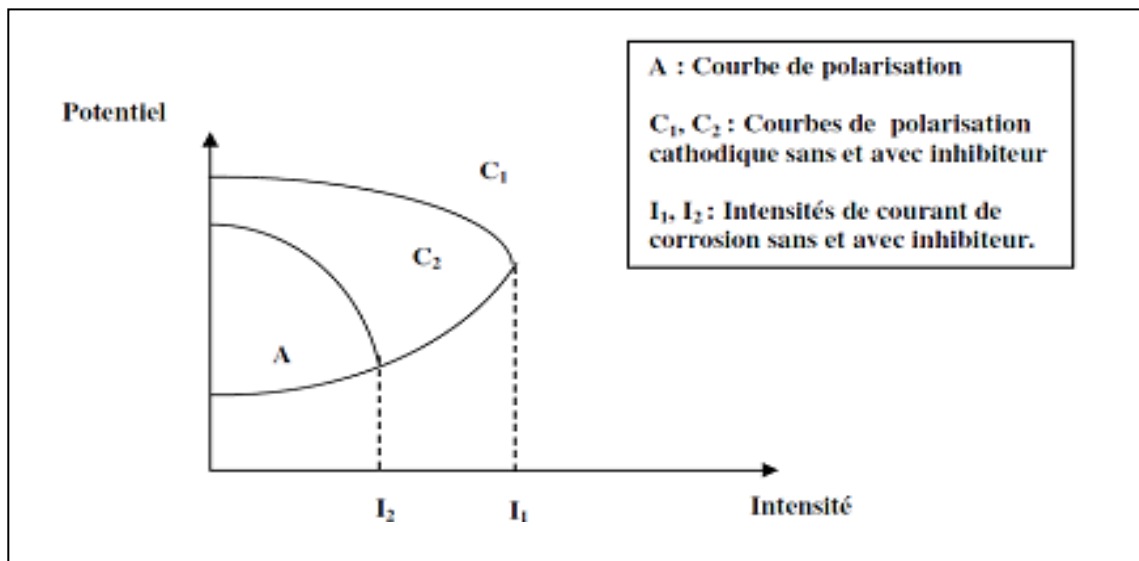


Figure .II.4 - Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier [24].

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique).

La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [24].

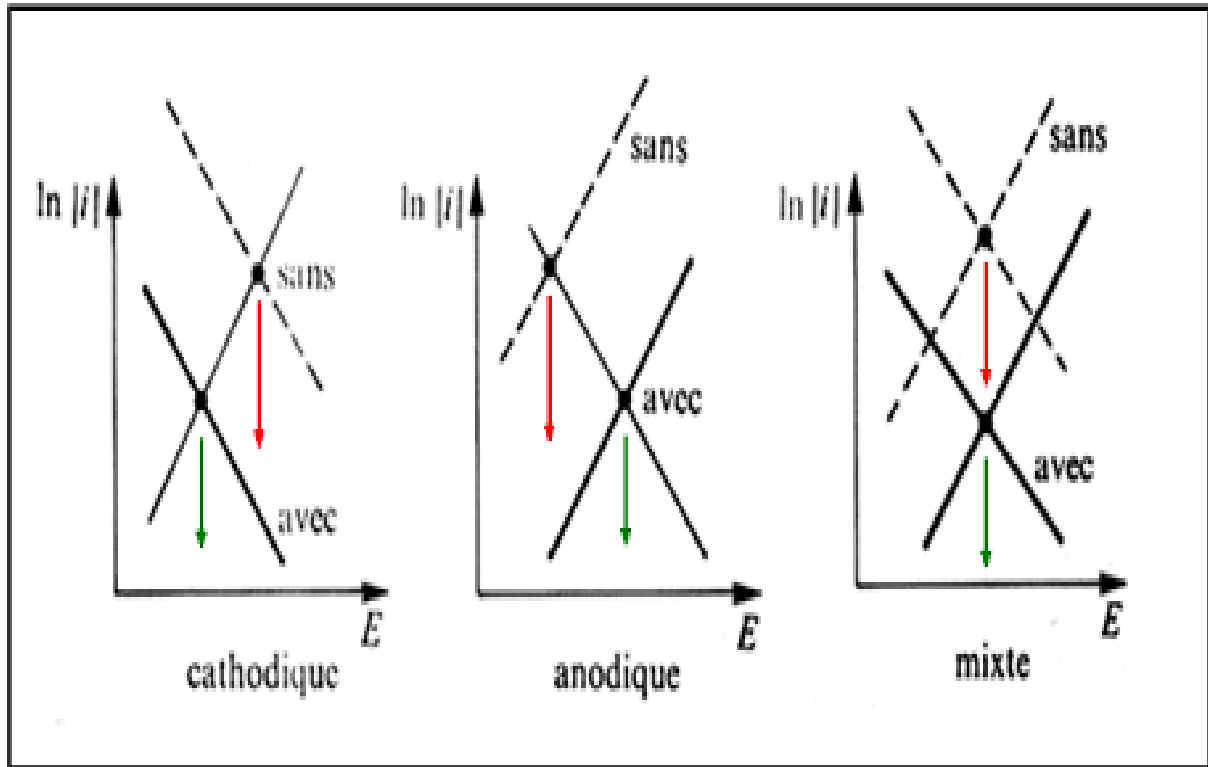


Figure II.5- Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [25].

II.2.5. Le phénomène de passivation

La passivité implique une tendance à la corrosion fortement réduite des métaux due à une couche protectrice des produits de corrosion. Cette couche est très mince (épaisseur pouvant varier de 1 à 20 nm) à la surface de l'alliage métallique, qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Cette couche constitue une barrière de diffusion qui réduit la valeur de la conductivité ionique. La couche passive, très adhérente au substrat métallique, empêche ou limite le contact entre l'alliage et les agents agressifs présent dans le milieu environnant.

La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte trois domaines de potentiel :

- domaine actif (a) : le métal est à l'état actif, il subit une corrosion suivant la réaction anodique sous forme d'ion M^{z+} , l'intensité du courant croît lorsque le potentiel augmente, atteignant une valeur appelée potentiel de Flade (E_f). Pour $E=E_f$, la valeur maximale I critique

(intensité critique) correspond à l'achèvement de la couche de passivation et l'intensité du courant subit une brutale variation jusqu'à I_{passi} .

- domaine passif (b) ou $E > E_f$: le métal se couvre d'une couche protectrice, l'intensité I du courant conserve la valeur I_{passi} dans le domaine de passivité et ne varie plus avec le potentiel :

- domaine transpassif (c) : la passivité cesse à partir du potentiel E_b et l'intensité I du courant croît de nouveau par dissolution du métal à l'état transpassif. Dans certain cas, la transpassivité peut être suivie d'une repassivation.

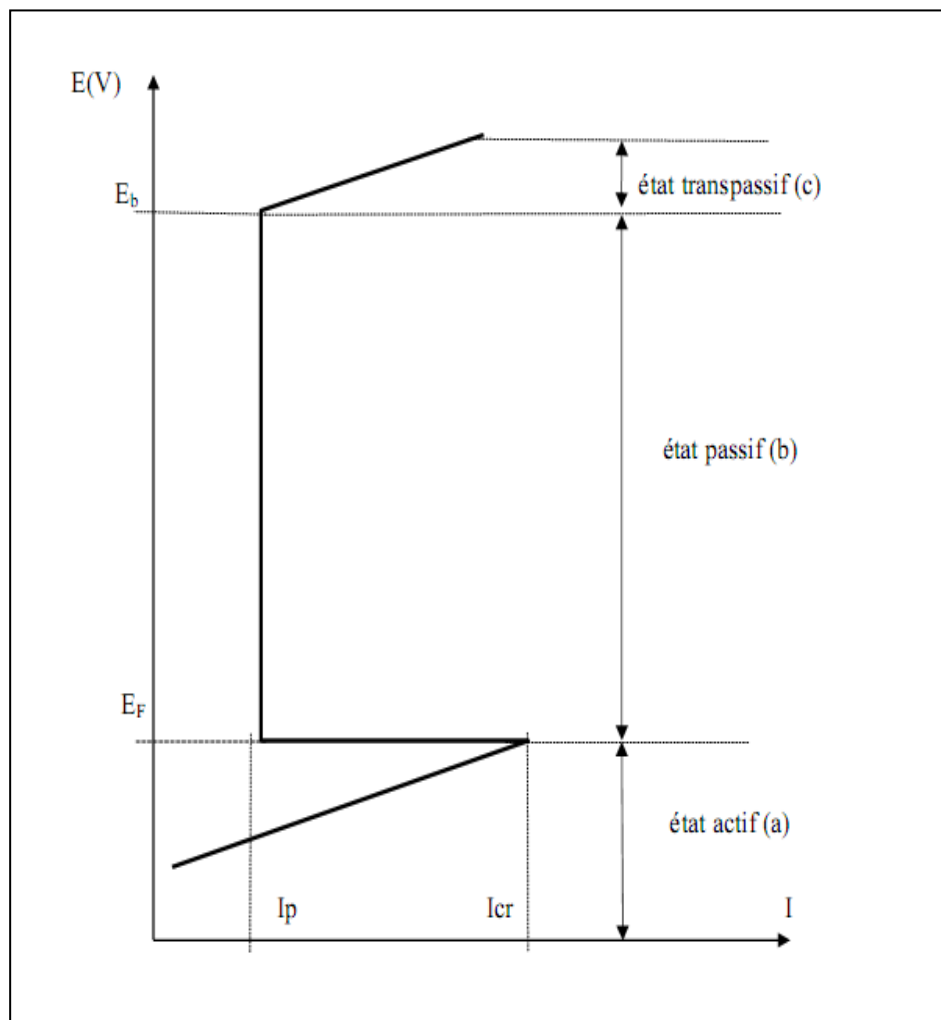


Figure II.6- Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable [26].

Avec :

- I_p : intensité passive.
- I_{cr} : intensité critique.
- E_F : tension de Flade.
- E_b : tension de rupture du film.

II.3. Conclusion

Dans notre travail, on parlera de la fabrication des couches de type Ni-Al₂O₃ par déposition électrochimique où les particules Al₂O₃ sont de diamètre de quelques micromètres dispersées dans la matrice de nickel. Ces particules forment alors une suspension stable et bien dispersée dans la solution.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude (dans notre travail c'est : ZnCl₂ et K₂CrO₄).

Au préalable il faut rappeler qu'il n'existe pas d'inhibiteurs « universels » qui puissent protéger tous les métaux dans un même milieu. Il peut y avoir des inhibiteurs qui protègent plusieurs métaux, d'autre qui sont très spécifiques d'un métal ou d'un alliage.

CHAPITRE III

PROCEDURE EXPERIMENTALE

III.1. Introduction

Dans ce chapitre on va décrire 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 les différents revêtements réalisés.

III.2. Composition chimique

La composition chimique de l'acier utilisé, à été déterminée niveau du laboratoire des rayons X de l'université de Biskra.

Tableau III. 1- Composition chimique de l'acier utilisé

Elément	Teneur [%]
C	1.38
Si	0.71
Nb	0.20
S	0.30
Sn	0.61
Ti	0.53
Cr	0.63
Fe	95.63

III.3. Dimensionnement des éprouvettes utilisées

Les éprouvettes utilisées pour les revêtements sont de forme cylindrique avec 4,35 mm (± 0.5) de diamètre et 60 mm (± 0.5) de longueur (Figure III.1).

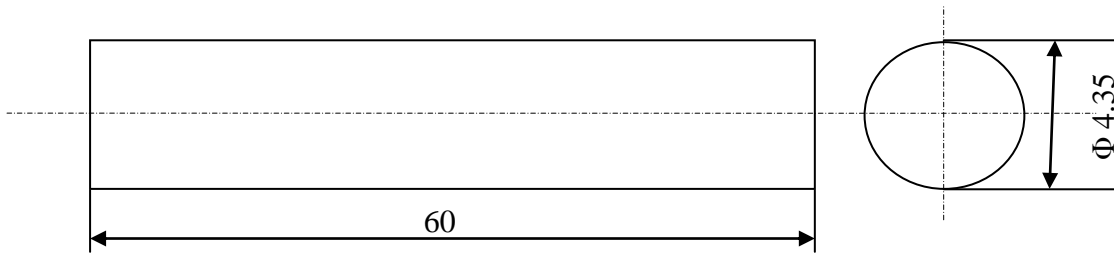


Figure III.1 - Dimensions et forme des éprouvettes utilisées.

Ces éprouvettes ont été réalisées au niveau du hall de technologie du département de mécanique de l'université de Biskra. Les fils d'acier sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse de sorte à obtenir des éprouvettes de 60 mm de longueur.

III.4. Préparation des surfaces

III.4.1. Polissage

Les éprouvettes en acier sont fixées sur le mandrin d'une perceuse verticale où elles sont polies à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométries (180, 600 et 1000), (Figure III.2).



Figure III.2- Eprouvette obtenue après polissage.

III.4.2. Dégraissage

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

III.5. Revêtement composite

Dans notre travail on utilise un revêtement composite (nickel+alumine).

III.5.1. Propriétés de l'alumine

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 mélangée avec de l'oxyde de fer.

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

- ❖ une bonne tenue mécanique aux températures élevées,
- ❖ une bonne conductivité thermique,
- ❖ une grande résistivité électrique,
- ❖ une grande dureté,
- ❖ une bonne résistance à l'usure.

III.5.2. Nickelage électrolytique

Les dépôts électrolytiques de nickel, réalisés par électrolyse de solutions aqueuses de différents types de sels suivant l'application envisagée et les caractéristiques des dépôts que l'on cherche à produire, représentent une activité industrielle importante : la consommation de nickel électrolytique est largement supérieure à la consommation des autres métaux classiquement utilisés industriellement pour les autres types de revêtements électrolytiques tels que le cuivre, le chrome, le zinc...

III.5.2.1. Propriétés du nickel

Le nickel est un métal gris argenté qui possède une très bonne résistance à la corrosion. La majorité des utilisations du nickel découle de cette propriété. On peut ainsi fabriquer des alliages métalliques ayant une faible sensibilité à la corrosion ou recouvrir d'une couche protectrice d'autres métaux ou alliages sensibles à l'oxydation comme le fer ou le laiton. Les propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.2 - Propriétés physico-chimiques du nickel.

Symbole chimique	Ni
Numéro atomique	28
Masse volumique	8,9 g/cm ³ (dépôts électrolytiques : variant de 8,85 à 8,93)
Masse atomique	58,71
Conductivité thermique	74 à 95 W · m ⁻¹ · K ⁻¹
Limite d'élasticité R _e	150 MPa
Cristallisation	Cubique à faces centrées (a ₀ = 0,3524 nm)
Température de fusion	1455 °C

III.5.2.2. Principe de déposition

Le procédé consiste à assurer un dépôt de nickel par procédé électrolytique. Ce dépôt améliore les caractéristiques de frottement du métal sur lequel il est déposé et offre une bonne protection à la corrosion.

Plusieurs types de nickelage sont disponibles:

- Nickel sulfamate (semi-brillant).
- Nickel sulfate mat (type Watt).
- Nickel de Wood (sous couche).

Pour réaliser le nickelage électrolytique d'un objet métallique, la solution à utiliser est choisie en fonction du résultat souhaité (aspect plus ou moins brillant, ...) mais elle contient toujours des ions nickel de concentration habituellement de l'ordre de 1 mol/L ; il est préférable de maintenir cette concentration à peu près constante.

Parmi les bains les plus utilisés, on peut citer: le bain de Watts, le bain d'Adams ou celui de Roseleur. Les compositions de ces bains sont indiquées ci-dessous.

Tableau III.3 -Différents bains électrolytiques avec leurs compositions.

Bain de Watts	<ul style="list-style-type: none"> - Sulfate de nickel. - Chlorure de nickel - Acide borique. - Agent d'addition. 	330 à 400 g/l 45 à 55 g/l 35 à 40 g/l 0,5 g/l	Conditions : pH : 3,8 (+/- 0,6) température: 40°C (+/-5°C)
Suivant la qualité de dépôt que l'on souhaite (mat, brillant ou entre les deux), on choisira un agent d'addition différent. Ce sont en général des composés organiques neutres.			
Bain d'Adams	<ul style="list-style-type: none"> - Chlorure double de nickel et d'ammoniaque + eau distillée ou - Sulfate double de nickel et d'ammoniaque + eau distillée 	100g/l d'eau	
Bain de Roseleur	<ul style="list-style-type: none"> - Sulfate double de nickel et d'ammoniaque - Carbonate d'ammoniaque - Eau 	400 g 300 g 10 l	

III.5.2.3. Domaines d'utilisation

➤ Décoration

Son aspect brillant ne nécessitant pas d'opération de polissage, favorise son application en sous-couche au chrome ou seul dans les bains de nickelage, en revêtement de surface dans les domaines de la plomberie, de l'ameublement, des articles de sport ou de décoration dans l'automobile et la bijouterie.

➤ **Protection**

Utilisé dans le domaine de la connectique et de l'électronique pour des raisons économiques, en sous-couche aux dépôts d'or.

➤ **Mécanique**

Le dépôt électrolytique de nickel a le pouvoir d'améliorer les performances des pièces en acier et en aluminium utilisées dans l'industrie automobile (radiateur, amortisseur, piston, roulement, raccord, engrenages, etc.).

En couches épaisses, il est employé dans l'électroformage (moule) ou la retouche de pièce par rechargement.

III.5.2.4. Dispositif expérimental

En pratique, la pièce à nickeler, immergée dans le bain d'électrolyse, est reliée au pôle négatif d'un générateur, alors que le pôle positif est relié à une électrode constituée de nickel pur comme le montre le schéma de la figure III.3 ci-dessous.

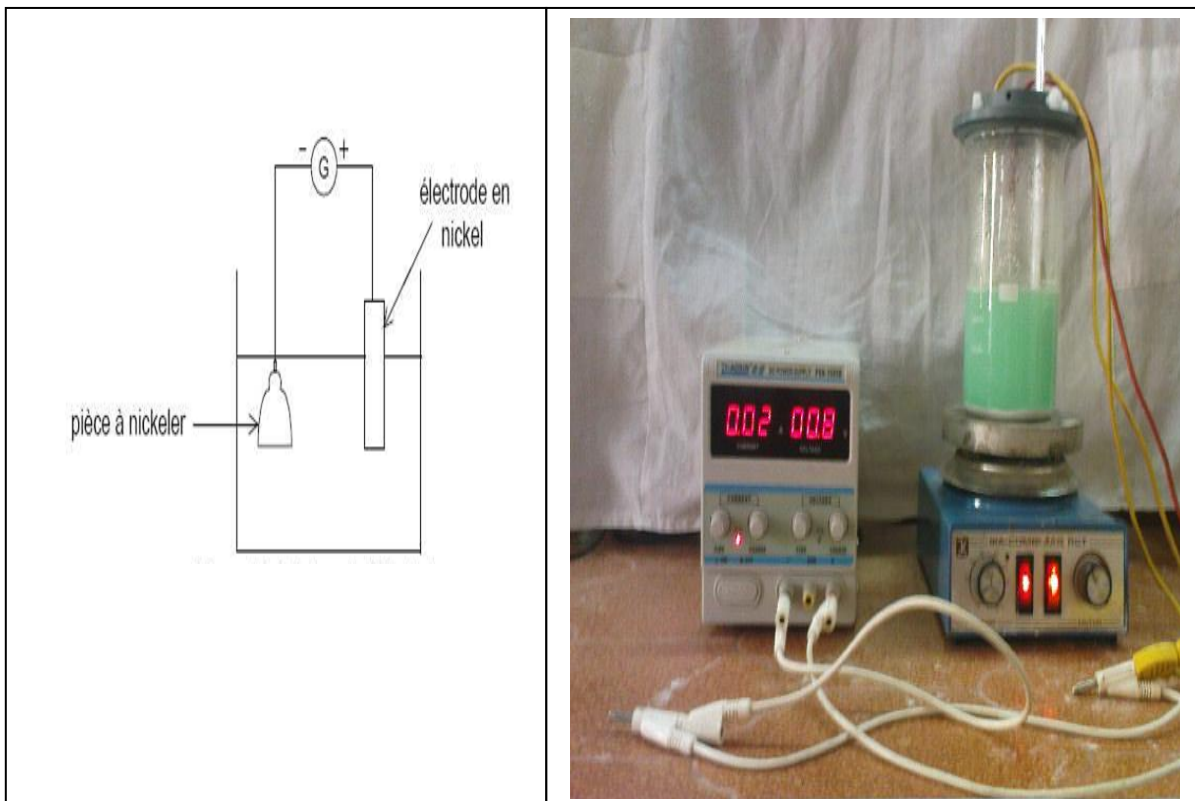


Figure III.3 - Dispositif expérimental d'électrodéposition utilisé.

III.5.2.5. Conditions expérimentales

a) Composition des bains utilisés

Les bains utilisés dans ce travail ont été préparés au niveau du laboratoire de chimie des eaux du département de chimie de la faculté des sciences de l'université de Batna, et leurs compositions chimiques sont montrées dans les tableaux suivants:

Tableau III.4 - Constituant du bain sulfaté.

Constituant	Teneur (g/l)
$\text{NiSO}_4+6\text{H}_2\text{O}$	13.146
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	39.6
$\text{Na}_2\text{SO}_4+10\text{H}_2\text{O}$	14.3
H_3BO_3	6.2

Tableau III.5 - Constituant du bain chloruré.

Constituant	Teneur (g/l)
$\text{NiCl}_2+6\text{H}_2\text{O}$	11.9
NH_4Cl	12.3
NaCl	4.1
H_3BO_3	6.2

b) Réalisation des dépôts composites (Ni+Al₂O₃)

Les conditions opératoires du procédé de nickelage sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau III.6 - Les conditions opératoires du procédé de nickelage.

Nickelage dans le bain sulfaté avec alumine	Nickelage dans le bain chloruré avec alumine
Température du bain = 50°C	Température du bain = 50°C
pH = 4,9	pH = 4,6
Agitation modérée	Agitation modérée
Concentration de l'Al ₂ O ₃ = 25g/l	Concentration de l'Al ₂ O ₃ = 15g/l
Temps du dépôt = 60 mn	Temps du dépôt = 60 mn
Intensité de courant = 140mA	Intensité de courant = 23mA

Les concentrations d'alumine utilisées dans ce travail ont été choisies en se basant sur le travail dans [27] qui a trouvé que ces valeurs permettent d'obtenir les meilleurs revêtements.

Mais que pour la température, le pH, le temps de dépôt et l'intensité de courant, on a pris les mêmes valeurs que celles utilisées dans [28].

III.6. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

III.6.1. La gravimétrie (méthode de masse perdue)

III.6.1.1. Calcul du taux de corrosion

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids subie par un échantillon de surface S, pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. Le taux de corrosion est calculé par la formule suivante :

$$\text{Taux}_{\text{Corr}} = \frac{\Delta m \cdot 10}{\rho \cdot S_{\text{imm}}} \times \frac{365}{t} \quad [\text{mm/an}] \quad (\text{III-1})$$

Où :

- $\Delta m = m_1 - m_2$ [g] différence de masse,
- m_1 [g] masse initiale de l'éprouvette avant immersion,
- m_2 [g] masse finale de l'éprouvette après immersion,
- s [cm²] surface de l'éprouvette immergée dans le milieu corrosif,
- t [j] durée d'immersion,
- ρ [g/cm³] masse volumique de l'acier.

Avec la surface immergée cylindrique calculée par la formule suivante:

$$S_{\text{imm}} = \text{hauteur} \times \text{diametre} \times \pi + \pi \frac{\text{diametre}^2}{4} \quad (\text{III-2})$$

III.6.1.2. Calcul de la densité du courant de corrosion

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

$$I_{\text{Corr}} = \text{Taux}_{\text{Corr}} \cdot 306 \frac{n\rho}{M} \quad (\text{III-3})$$

Où :

n : nombre de charge,

ρ : masse volumique de l'acier [g/cm³],

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

III.6.2. Méthodes électrochimiques (courbes de polarisation)

III.6.2.1. Montage expérimental

Le montage expérimental employé est un montage classique à trois électrodes comprenant :

➤ **Une cellule d'étude comportant**

- Une électrode de travail : l'électrode de travail de forme cylindrique, placée directement dans la cellule, en laissant une surface libre moyenne 4,19 cm².

- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS).
- Une électrode auxiliaire en platine de surface $1,6\text{cm}^2$.

➤ **Un potentiostat**

Le potentiostat utilisé, de type PGP201 (Figure III.5), est relié directement à un ordinateur équipé d'un logiciel (Voltmaster 1) qui sert à tracer et traiter les courbes $I = f(E)$.

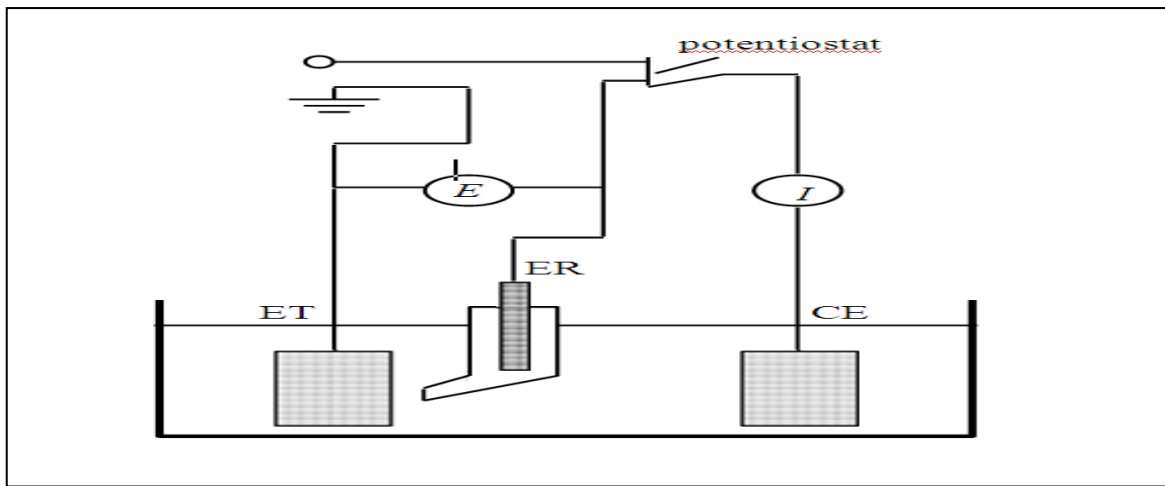


Figure III.4 – Schéma du dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.

ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.

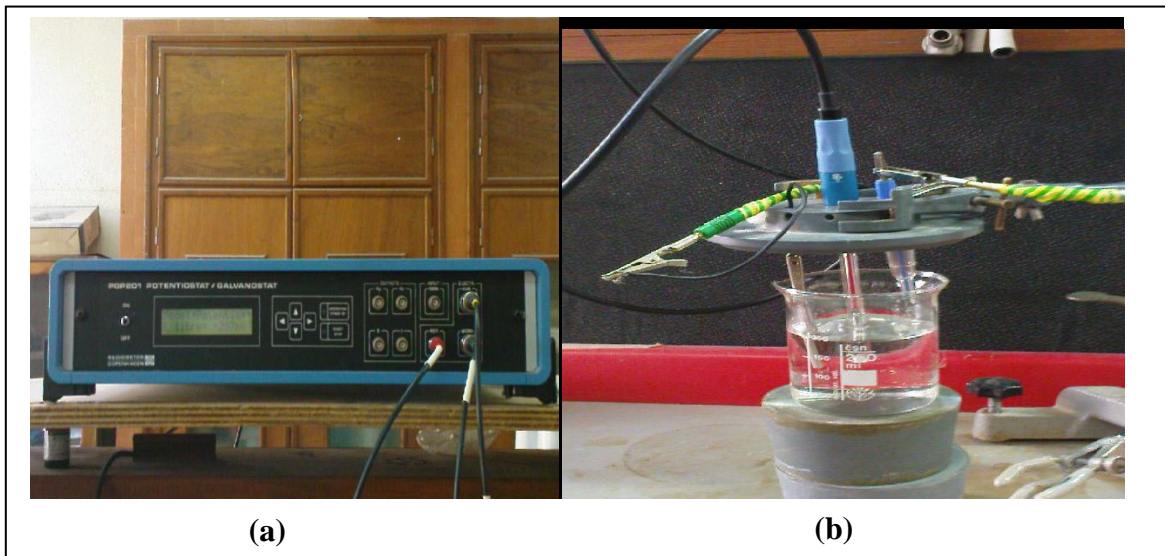


Figure III.5 - Dispositif de polarisation.

- (a)** Potentiostat
- (b)** Cellule de polarisation.

III.6.2.2. Electrolyte

Le milieu électrolytique utilisé dans cette étude est chlorure de sodium de concentration 35 g/l.

Les substances inhibitrices étudiées sont :

- Chlorure de zinc ($ZnCl_2$), (concentrations utilisées : 50 ,100 ,200 ,300ppm).
- Chromate de potassium (K_2CrO_4), (concentrations utilisées: 600, 700, 800,1000 ppm).

Nous avons choisis les concentrations de l'inhibiteur chromate de potassium, selon le tableau suivant :

Tableau III.7- Recommandations d'emploi des inhibiteurs anodiques [29].

inhibiteurs	Dosage (mg/l)	pH	Observation
chromates	> 500	5 à10	Risque de piqures si dosage <150 mg/l
Nitrites	> 500	8 à 9	Attention à la décomposition
Orthophosphates	> 1000	> 9	Protection de l'acier
Silicate	> 50	9 à 10	Protection de l'acier et de l'aluminium
Tannates	> 100	9 à 11	Protection de l'acier, colorant l'eau
Molybdates	> 100	Neutre	Protection de l'acier

III.6.2.3. Conditions des essais

Les courbes $I = f(E)$ ont été réalisées dans NaCl (35 g/l) sans et avec inhibiteur.

Tous les essais ont été effectués avec une vitesse de balayage du potentiel de 30mV/s et aux températures 25°C.

III.6.2.4. L'efficacité d'inhibition E_i (%)

L'efficacité d'inhibition E_i (%) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_i (\%) = \frac{|i_{0\text{Corr}} - i_{\text{Corr}}|}{i_{0\text{Corr}}} \times 100 \quad (\text{III} - 4)$$

Où :

$i_{0\text{Corr}}$: la densité de courant de corrosion sans inhibiteur.

i_{Corr} : la densité de courant de corrosion avec inhibiteur.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET INTERPRETATION

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats obtenus sont présentés sous forme de tableaux et de graphes, et sont suivis de leur discussion.

IV.2. Mesure des épaisseurs des dépôts

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

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

Pour calculer l'épaisseur des dépôts, on a utilisé la loi de Faraday qui stipule que la masse (m) du dépôt est proportionnelle à la quantité d'électricité (Q) qui a traversé la cuve électrolytique. Ainsi, si la cuve est traversée par un courant d'intensité constante (I) pendant un temps (t), la quantité d'électricité (Q) est donnée par la formule suivante:

$$Q = I \cdot t \quad (\text{IV} - 1)$$

La loi de Faraday donnant la masse (m) est exprimée par la relation suivante :

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad (\text{IV} - 2)$$

Avec :

M : la masse atomique du nickel,

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,

F : étant la constante de Faraday (96500 C/mol).

D'autre part la masse (m) déposée est exprimée par la relation suivante:

$$m = \rho \cdot S \cdot e_{th} \quad (\text{IV} - 3)$$

ρ : étant la masse volumique du nickel,

S : représente la surface de la partie immergée de l'éprouvette cylindrique en acier,

e_{th} : représente la valeur théorique de l'épaisseur du dépôt.

Des deux formules (IV-2) et (IV-3) on peut tirer l'expression de l'épaisseur (e):

$$e_{th} = \frac{1}{F} \cdot \frac{M.I}{n.S.\rho} \cdot t \quad (IV - 4)$$

La formule (IV-4) donnant l'épaisseur du revêtement e_{th} correspond au cas idéal, (c'est-à-dire lorsque le rendement du bain est égal à 1), mais en réalité ce rendement est inférieur à 1 et l'épaisseur réelle (e) du revêtement est donnée par la formule suivante:

$$e = n \cdot e_{th} \quad (IV - 5)$$

Avec $\eta = 98.0$ qui correspond au rendement d'un bain de nickel.

Dans les tableaux ci-dessous, on expose les résultats des calculs des épaisseurs en utilisant les équations (IV-4) et (IV-5).

Tableau IV.1: Epaisseurs des dépôts réalisés dans le bain chloruré avec 15g/l d'alumine.

Numéro de la pièce	01	02	03	04	05	06	07
Epaisseur du revêtement de nickel (10^{-3} [cm])	7.153	7.141	7.125	7.206	4.337	7.125	7.125

Tableau IV.2: Epaisseurs des dépôts réalisés dans le bain sulfaté avec 25g /l d'alumine.

Numéro de la pièce	08	09	10	11	14	15	16
Epaisseur du revêtement de nickel (10^{-3} [cm])	4.337	4.337	4.337	4.337	4.337	5.146	6.505

IV.3. Tests de corrosion

IV.3. 1. Tests de la masse perdue

IV.3. 1.1. Bain chloruré de nickel

IV.3. 1.1.1. Influence de la concentration en inhibiteur

a) Inhibiteur $ZnCl_2$

Tableau IV.3 - Taux de corrosion des éprouvettes revêtues et testés dans un milieu de 3.5% NaCl.

N° de Pièce	Concentration en inhibiteur $ZnCl_2$ [ppm]	Concentration d' Al_2O_3 [g/l]	Masse avant test [g]	Masse après test [g]	Différence de masse [g]	Surface immergée [cm^2]	Taux de corrosion [mm/an]	Densité de Courant [mA/cm^2]	E_i (%)
Non revêtue	0	0	7.3166	7.3076	0.009	4.14	0.164	13.96	-
01	0	0	7.6064	7.5984	0.008	4.89	0.1275	10.875	22.09
02	0	15	7.3497	7.3430	0.0067	4.23	0.1235	10.52	24.64
03	50	15	7.5350	7.5275	0.0075	4.14	0.1412	12.035	13.96
04	100	15	7.3319	7.3263	0.0056	4.19	0.1042	8.88	36.38
06	200	15	7.2304	7.2220	0.0084	4.14	0.1582	13.488	3.38
07	300	15	7.2530	7.2485	0.0045	3.49	0.1005	8.57	38.61

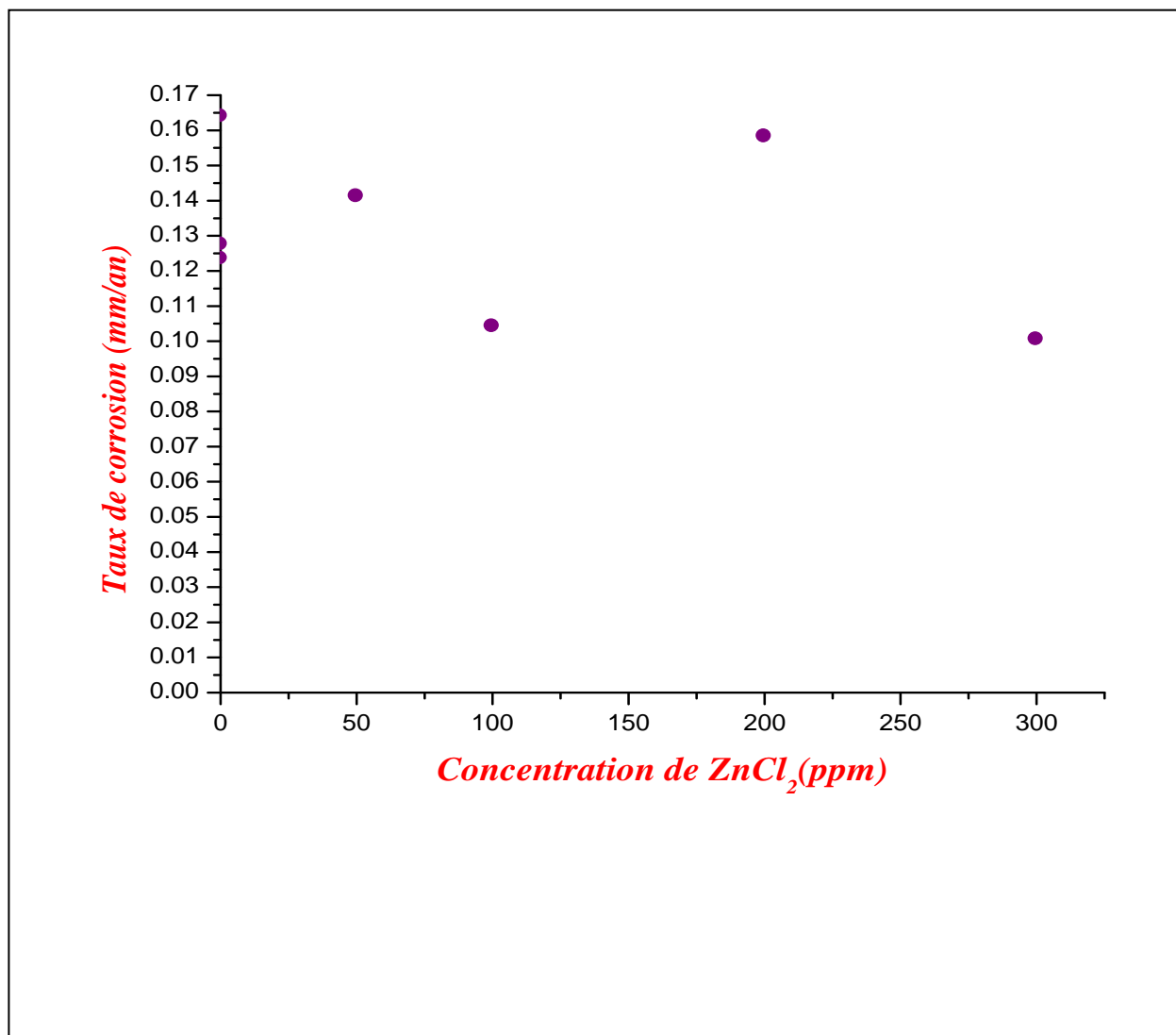


Figure. IV.1 -Taux de corrosion en fonction de la concentration de ZnCl₂, pendant 6 jours dans une solution de 3.5% NaCl. Cas des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

D'après le tableau (IV.3) et la figure (IV.1), on constate une légère diminution de taux de corrosion en fonction de l'augmentation des concentrations en inhibiteur ZnCl₂, sauf pour la concentration 200ppm où l'inhibiteur considéré semble jouer le rôle d'un catalyseur. Cette diminution peut être attribuée à la formation d'une couche mince d'hydroxyde de zinc (Zn(OH)₂), résultant de la réaction des ions Zn²⁺ fournis par l'inhibiteur et des ions OH⁻ produits par la réduction de l'oxygène et de l'eau au voisinage des sites cathodiques. Cet hydroxyde crée une couche isolante et peu conductrice s'opposant à l'accès des espèces cathodiques à la surface du métal et diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

b) Mélange d'inhibiteurs [$\text{ZnCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4$]

Tableau IV.4 - Taux de corrosion des éprouvettes revêtues et testés dans un milieu de 3.5% NaCl.

N° de Pièce	Concentration en inhibiteurs ($\text{ZnCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4$) [ppm]	Concentration d' Al_2O_3 [g/l]	Masse avant test [g]	Masse après test [g]	Différence de masse [g]	Surface immergée [cm^2]	Taux de corrosion [mm/an]	Densité du courant [mA/ cm^2]	E_i (%)
Non Revêtue	0	0	7.3166	7.3076	0.009	4.14	0.164	13.96	-
01	0	0	7.6064	7.5984	0.008	4.89	0.1275	10.875	22.09
02	0	15	7.3497	7.3430	0.0067	4.23	0.1235	10.52	24.64
17	300+600	15	7.3796	7.3782	0.0014	4.23	0.0258	2.2002	84.23
18	300 +700	15	7.1855	7.1845	0.001	3.49	0.0223	1.904	86.36
19	300+800	15	7.3314	7.3284	0.003	4.19	0.0558	4.759	65.90
20	300 +1000	15	7.0174	7.0163	0.0011	4.14	0.0207	1.766	87.34

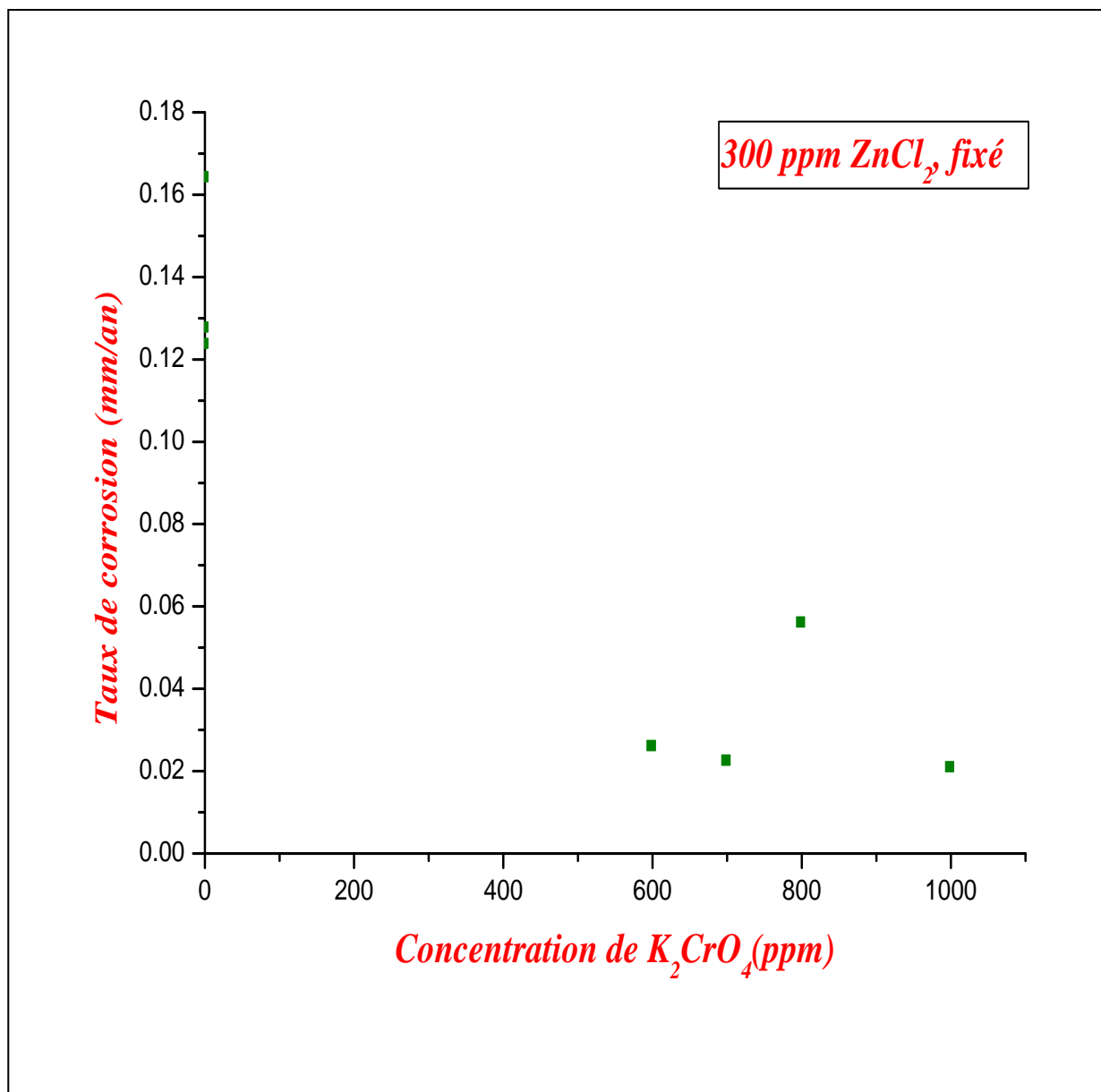


Figure. IV.2 -Taux de corrosion en fonction des concentrations de K_2CrO_4 , avec 300ppm de $ZnCl_2$, pendant 6 jours dans une solution de 3.5% NaCl. Cas des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

D'après le tableau (IV.4) et la figure (IV.2), et comparativement aux taux de corrosion obtenus en l'absence d'inhibiteur, on constate qu'en présence du mélange d'inhibiteurs $ZnCl_2$ et K_2CrO_4 le taux de corrosion a considérablement diminué et que la combinaison du mélange d'inhibiteurs (300ppm $ZnCl_2$ +1000ppm K_2CrO_4) a donné une meilleure tenue à la corrosion.

IV.3. 1.2. Bain de nickel sulfaté

IV.3. 1.1.2. Influence de la concentration en inhibiteur

a) Inhibiteur $ZnCl_2$

Tableau IV.5 - Taux de corrosion des éprouvettes revêtues et testés dans un milieu de 3.5% NaCl.

N° de Pièce	Concentration en inhibiteur $ZnCl_2$ [ppm]	Concentration d' Al_2O_3 [g/l]	Masse avant test [g]	Masse après test [g]	Différence de masse [g]	Surface immergée [cm^2]	Taux de corrosion [mm/an]	Densité du courant [mA/ cm^2]	E_i (%)
Non revêtue	0	0	7.3166	7.3076	0.009	4.14	0.164	13.96	-
08	0	0	7.3433	7.3353	0.008	4.23	0.1475	12.572	9.94
09	0	25	7.2500	7.2430	0.007	4.89	0.1116	9.516	31.83
10	50	25	7.3390	7.3296	0.0094	4.239	0.1729	14.741	-
11	100	25	7.1690	7.1637	0.00529	4.9455	0.0834	7.111	49.06
12	200	25	7.1064	7.1007	0.0057	4.19	0.1060	9.043	35.22
13	300	25	7.5122	7.5017	0.0105	4.19	0.1954	16.659	-

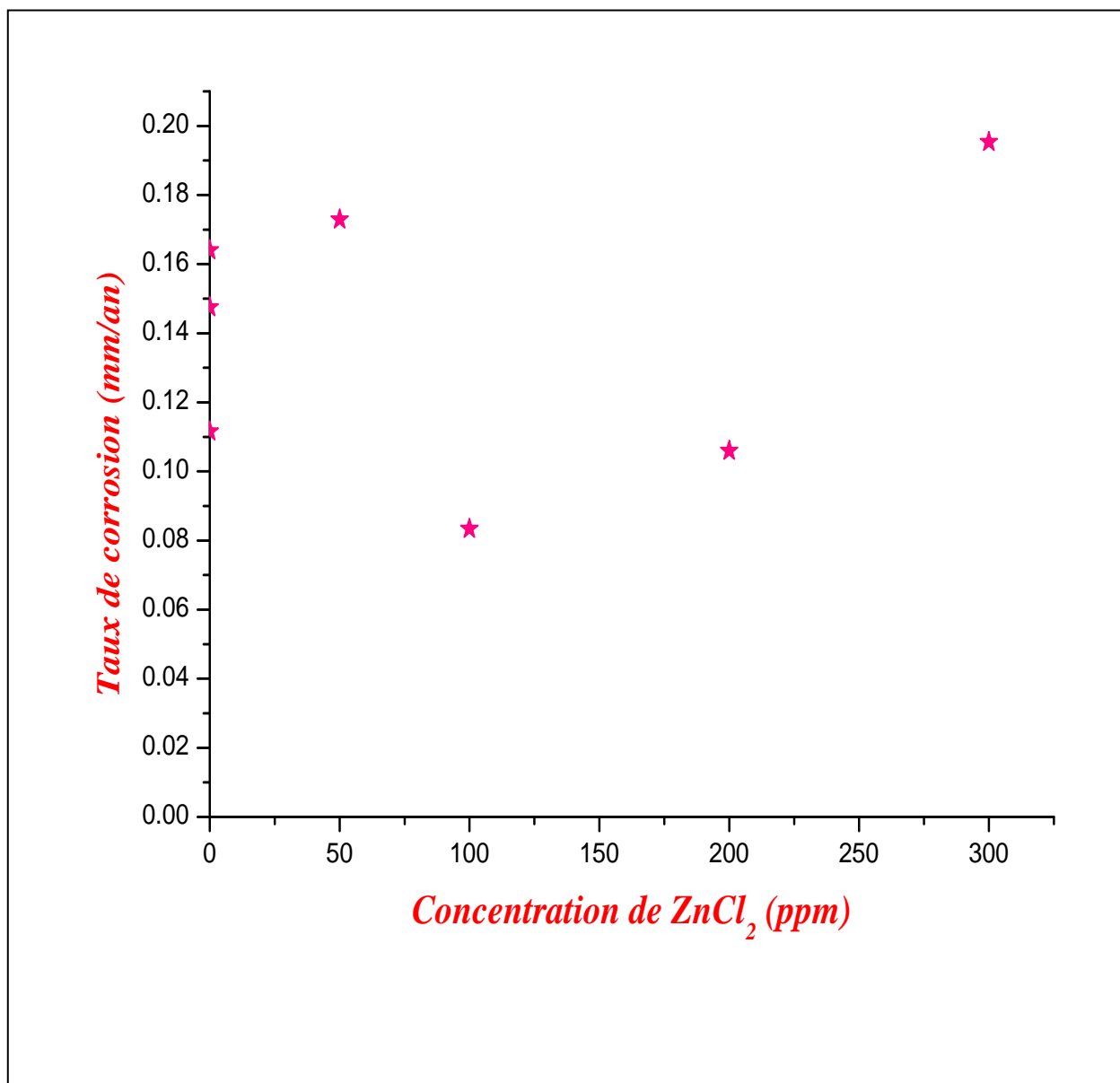


Figure IV.3 - Taux de corrosion en fonction des concentrations de ZnCl₂ dans une solution de 3.5% NaCl, pendant 6 jours. Cas des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel sulfaté.

D'après le tableau (IV.5) et la figure (IV.3), une meilleure efficacité inhibitrice a été obtenue pour la concentration 100ppm de ZnCl₂ (**49.06%**).

La même discussion que celle de la section (IV.3. 1.1.1) s'applique à ce cas.

b) Mélange d'inhibiteurs [$ZnCl_2+K_2CrO_4$]

Tableau IV.6 - Taux de corrosion des éprouvettes revêtues et testés dans un milieu de 3.5% NaCl.

N° de Pièce	Concentration en inhibiteurs ($ZnCl_2+K_2CrO_4$) [ppm]	Concentration d' Al_2O_3 [g/l]	Masse avant test [g]	Masse après test [g]	Différence de masse [g]	Surface immergée [cm^2]	Taux de corrosion [mm/an]	Densité du courant [mA / cm^2]	Ei (%)
Non revêtue	0	0	7.3166	7.3076	0.009	4.14	0.164	13.96	-
08	0	0	7.3433	7.3353	0.008	4.23	0.1475	12.572	9.94
09	0	25	7.2500	7.2430	0.007	4.89	0.1116	9.516	31.83
14	100+600	25	7.4052	7.4032	0.002	4.94	0.0315	2.691	80.72
15	100 +700	25	7.3841	7.3840	0.0001	4.94	0.00157	0.134	99.04
16	100 +800	25	7.6837	7.6832	0.0005	4.94	0.00789	0.672	95.18
21	100 +1000	25	7.4850	7.4845	0.0005	3.94	0.00789	0.672	95.18

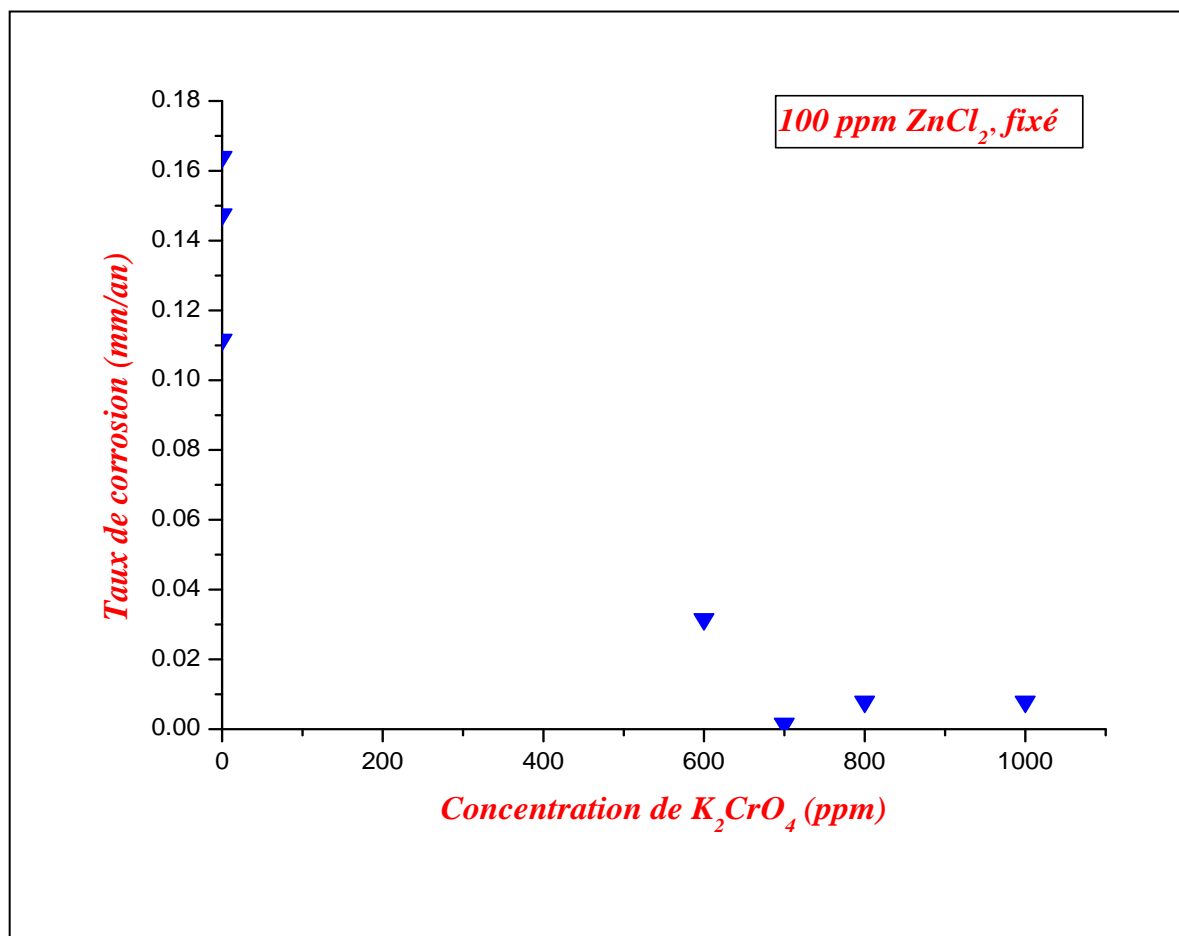
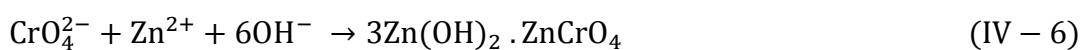


Figure. IV.4 -Taux de corrosion en fonction des concentrations de K_2CrO_4 , avec 100ppm de $ZnCl_2$, pendant 6 jours dans une solution de 3.5% NaCl. Cas des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel sulfaté.

D'après le tableau (IV.6) et la figure (IV.4), on constate qu'en présence du mélange d'inhibiteurs $ZnCl_2$ et K_2CrO_4 le taux de corrosion a nettement diminué. L'efficacité inhibitrice optimale (99.04%) a été obtenue pour le mélange (100ppm $ZnCl_2$ +700ppm K_2CrO_4).

Cette amélioration de l'efficacité inhibitrice peut être attribuée à la formation d'un hydroxychromate de zinc sur la surface de l'échantillon selon la réaction [29]:



IV.3. 2. Etude comparative de l'influence de la concentration en inhibiteurs

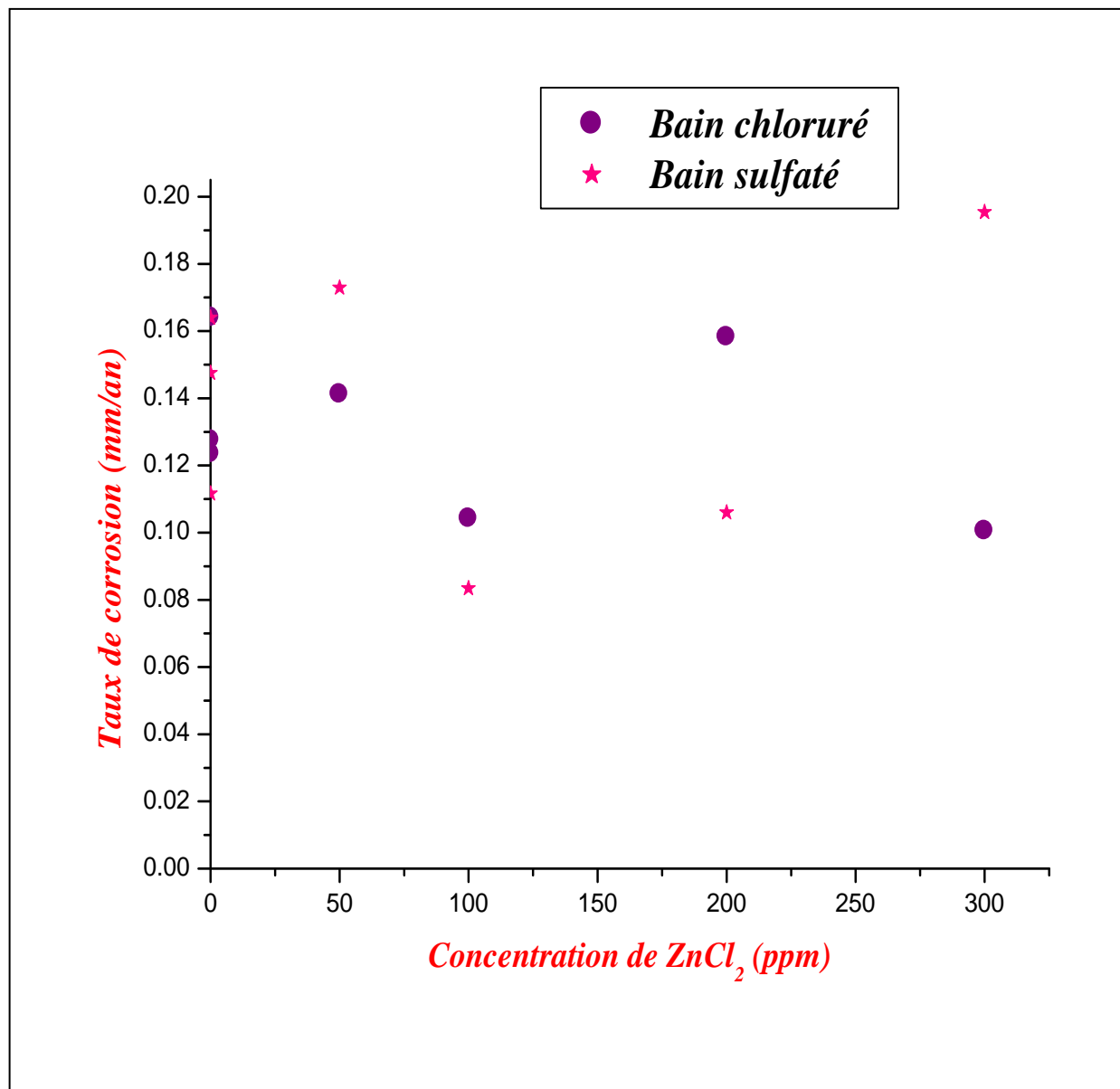
IV.3. 2.1. Inhibiteur $ZnCl_2$ 

Figure. IV. 5 -Taux de corrosion des éprouvettes revêtues dans les deux bains, chloruré et sulfatés, en fonction des concentrations de $ZnCl_2$, pendant 6 jours dans une solution de 3.5% NaCl.

En examinant la figure (IV.5), on constate que l'ajout de l'inhibiteur $ZnCl_2$ dans le bain de nickel sulfaté assure une protection légèrement supérieure à celle du bain de nickel chloruré.

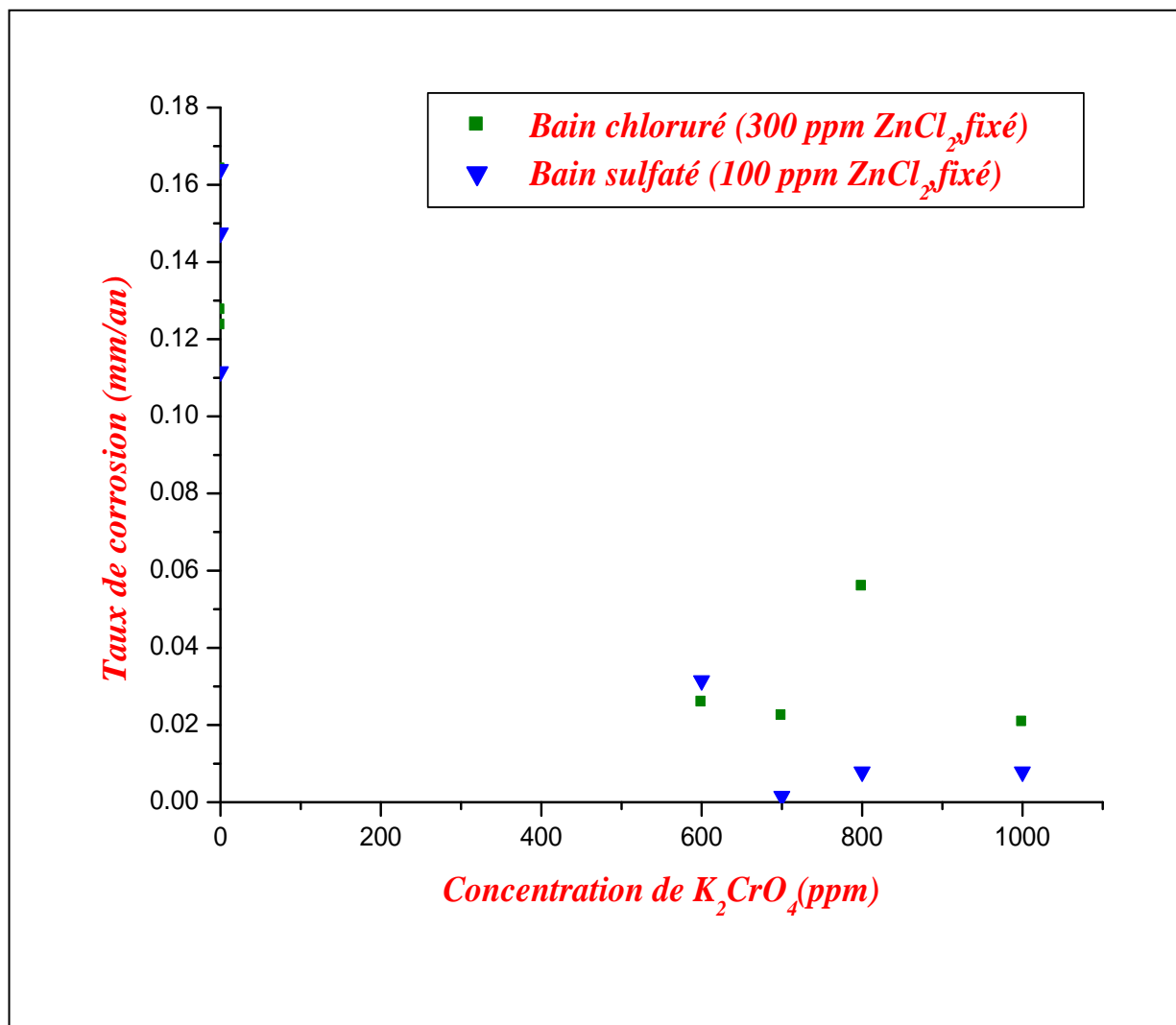
IV.3. 2.1. Mélange d'inhibiteurs [$K_2CrO_4 + ZnCl_2$]

Figure. IV. 6 - Taux de corrosion des éprouvettes revêtues dans les deux bains de nickel, chloruré et sulfaté, en fonction des concentrations de K_2CrO_4 , pendant 6 jours, dans une solution de 3.5% NaCl.

D'après la figure (IV.6), on constate que la meilleure efficacité inhibitrice [$E_i = 99.04\%$] a été obtenue dans le bain de nickel sulfaté.

IV.4. Résultats des tests potentiostatiques

IV.4.1. Bain de nickel chloruré

IV.4.1.1. Influence de la concentration en inhibiteur

a) Inhibiteur $ZnCl_2$

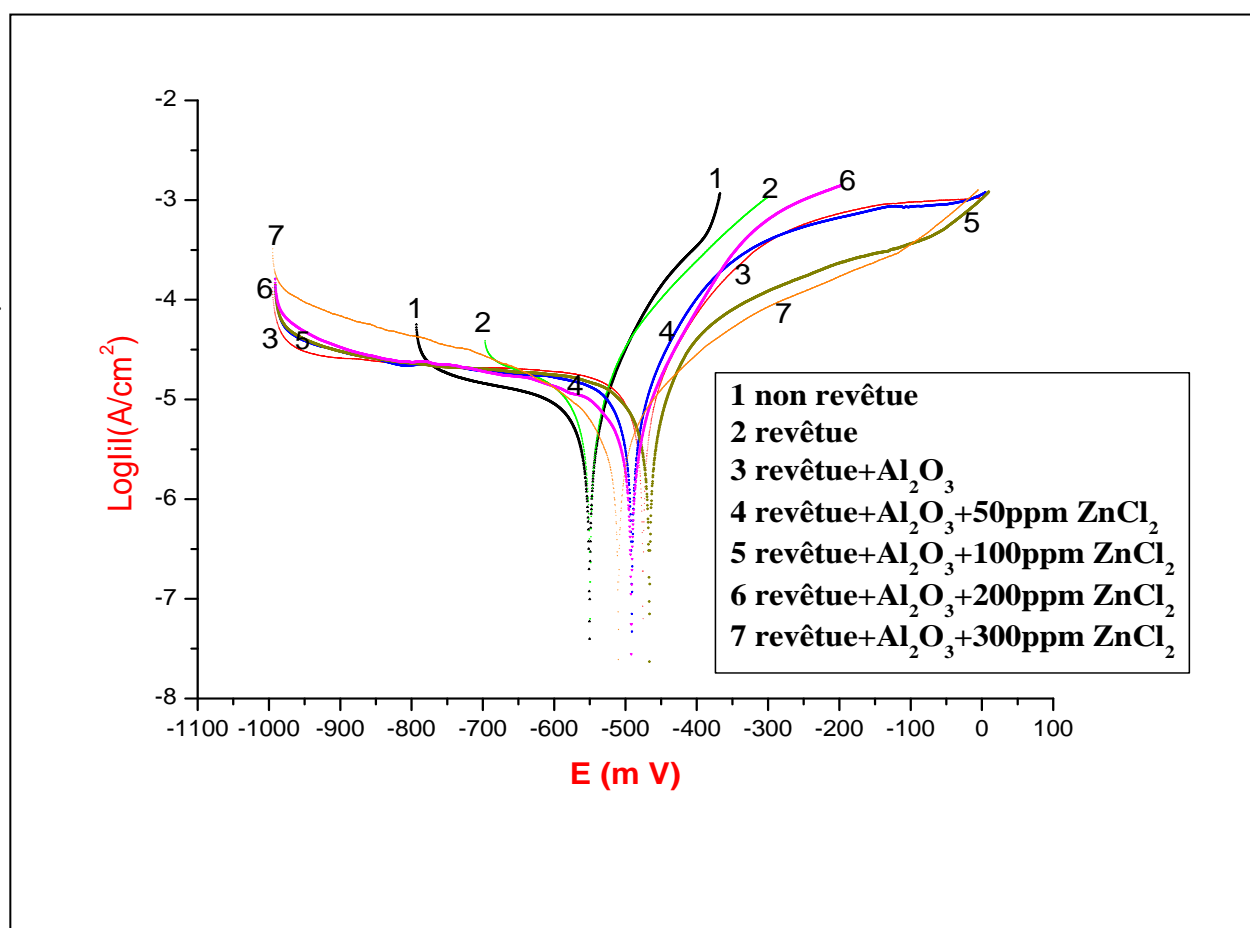


Figure. IV.7 - Courbes de polarisation obtenues dans une solution de 3.5% NaCl pour différentes concentrations de $ZnCl_2$. Cas des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

L'examen des branches cathodiques des courbes de polarisation montre que l'allure des courbes n'indique pas de différence notable entre les courbes obtenues avec et sans inhibiteur.

Pour les branches anodiques, on observe que l'ajout de l'inhibiteur $ZnCl_2$ influe sur l'allure des courbes de polarisation, comparativement à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur.

Les pentes anodiques des droites de Tafel sont affectées par la présence d' Al_2O_3 et aussi par l'ajout de $ZnCl_2$. Ainsi, la présence de ces composés diminue la densité de courant partiel anodique.

Il est important d'observer que l'ajout de l'inhibiteur déplace le potentiel vers des potentiels plus positifs.

Tableau IV.6 - Taux de corrosion des éprouvettes revêtues et testés dans un milieu de 3.5% NaCl, par la technique potentiostatique.

N° de Pièce	Concentration en inhibiteur ZnCl ₂ [ppm]	E _{Corr} [mV]	R _P [KOhm .cm ²]	I _{Corr} [μA/cm ²]	Taux de corrosion [mm/an]
non revêtue	0	-553.1	3.20	3.48	0.040
22	0	-474.4	2.23	3.20	0.037
23	0	-548.5	2.66	0.86	0.010
24	50	-493.6	2.64	2.54	0.029
25	100	-469.2	2.96	1.33	0.015
26	200	-494.4	4.17	2.40	0.028
27	300	-509	5.11	0.61	0.0071

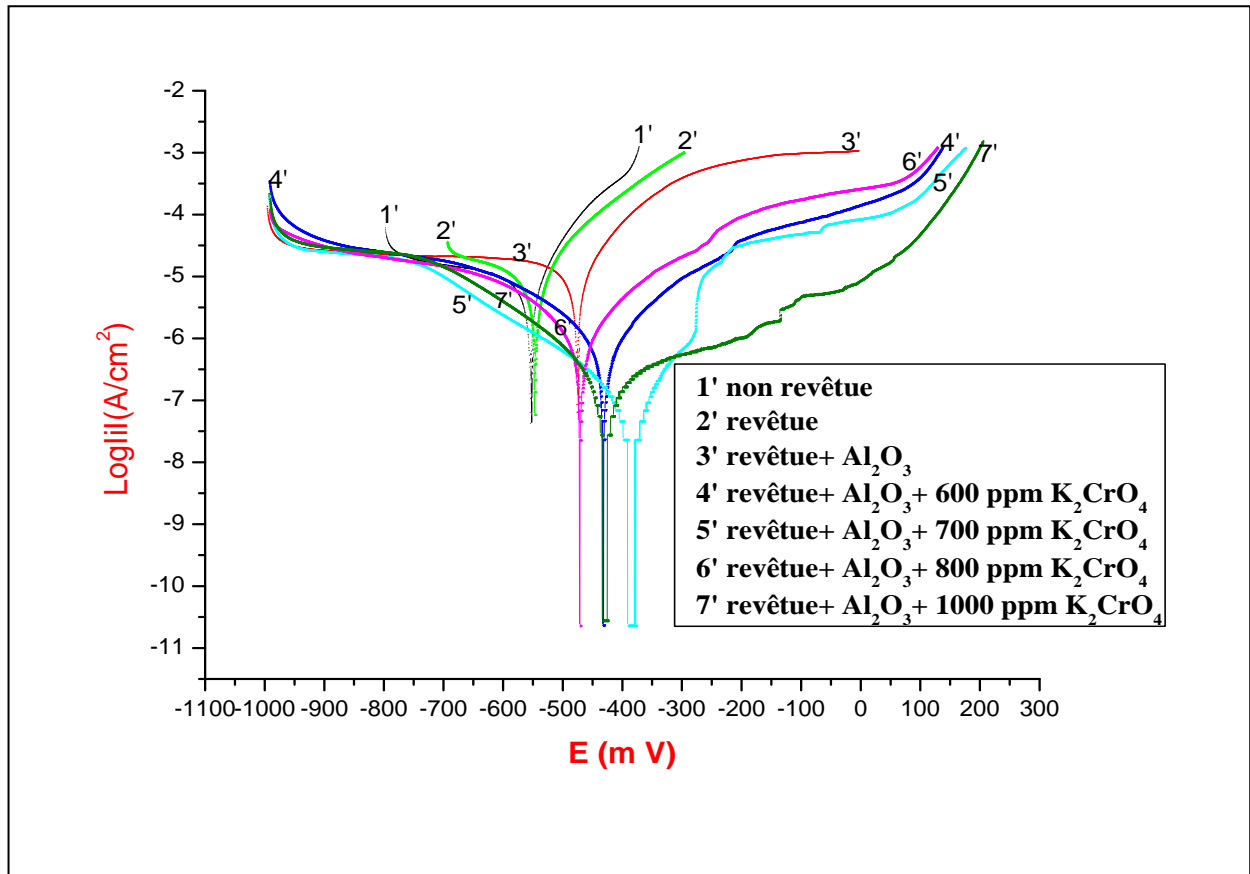
b) Mélange d'inhibiteurs [$\text{ZnCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4$]

Figure. IV.8 - courbes de polarisation obtenue dans une solution de 3.5% NaCl pour différentes concentrations de K_2CrO_4 et 300ppm ZnCl_2 . Cas des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel chloruré.

D'après la figure (IV.8), l'allure des courbes des branches cathodiques sont pratiquement, semblables, comparativement à celle obtenue en l'absence du mélange d'inhibiteurs.

La concentration du mélange la présence d' Al_2O_3 d'inhibiteurs influe sur l'allure des courbes des branches anodiques.

Nous remarquons un déplacement des potentiels de corrosion des courbes vers des potentiels plus positifs.

On observe aussi une diminution importante des densités de courant anodique.

La courbe (7') donne la densité de courant de corrosion la plus faible.

Toutes ces constatations jouent en faveur d'une action anodique de l'inhibiteur.

Tableau IV.6 - Taux de corrosion des éprouvettes revêtues et testés dans un milieu de 3.5% NaCl, par la technique potentiostatique.

N° de Pièce	Concentration en inhibiteurs (ZnCl ₂ +K ₂ CrO ₄) [ppm]	E _{Corr} [mV]	R _p [KOhm .cm ²]	I _{Corr} [μA/cm ²]	Taux de corrosion [mm/an]
non revêtue	0	-553.1	3.20	3.48	0.0407
22	0	-474.4	2.23	3.20	0.0374
23	0	-548.5	2.66	0.86	0.0101
28	300+600	-433	39.31	0.255	0.0029
29	300 +700	-385	19.92	0.180	0.00155
30	300 +800	-472.4	26.20	0.27	0.0032
31	300 +1000	-419	29.94	0.098	0.0005

IV.4.2. Bain de nickel sulfaté

IV.4.2.1. Influence de la concentration en inhibiteur

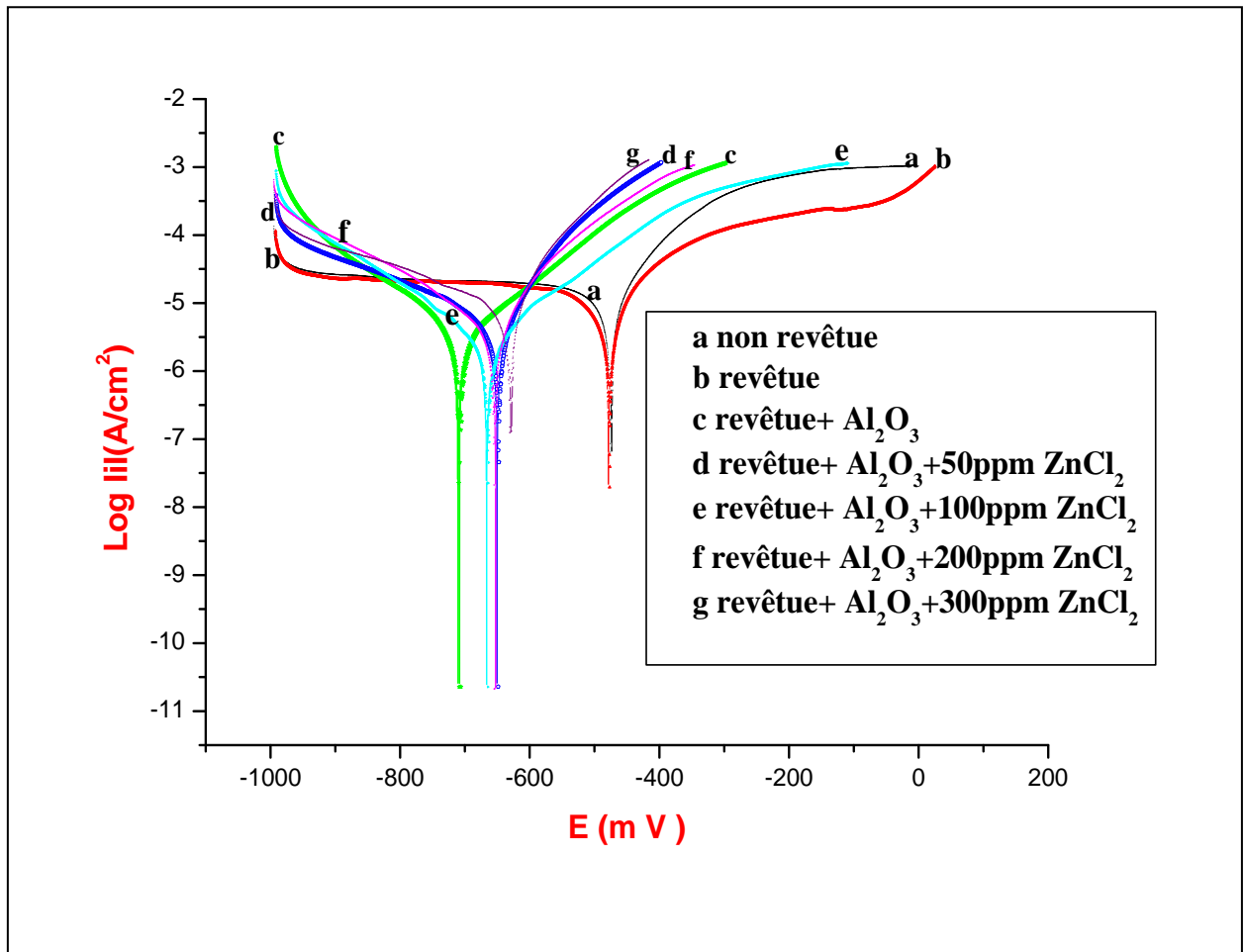
a) Inhibiteur $ZnCl_2$ 

Figure .IV.9 - Courbes de polarisations obtenues dans une solution de 3.5% NaCl pour différentes concentrations de $ZnCl_2$. Cas des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel sulfaté.

D'après la figure (IV.9), et après ajout de l'inhibiteur ($ZnCl_2$) nous remarquons un déplacement des potentiels de corrosion vers des potentiels plus négatifs.

Tableau IV.7 - Taux de corrosion des éprouvettes revêtues et testés dans un milieu de 3.5% NaCl, par la technique potentiostatique.

N° de Pièce	Concentration en inhibiteur ZnCl ₂ [ppm]	E _{Corr} [mV]	R _p [KOhm .cm ²]	I _{Corr} [μA/cm ²]	Taux de corrosion [mm/an]
non revêtue	0	-553.1	3.20	3.48	0.040
32	0	-479.5	3.28	1.88	0.022
33	0	-710.6	6.77	1.02	0.011
34	50	-651	4.87	1.81	0.021
35	100	-667.3	8.61	1.27	0.014
36	200	-653.8	5.35	1.73	0.020
37	300	-629.3	2.84	1.91	0.022

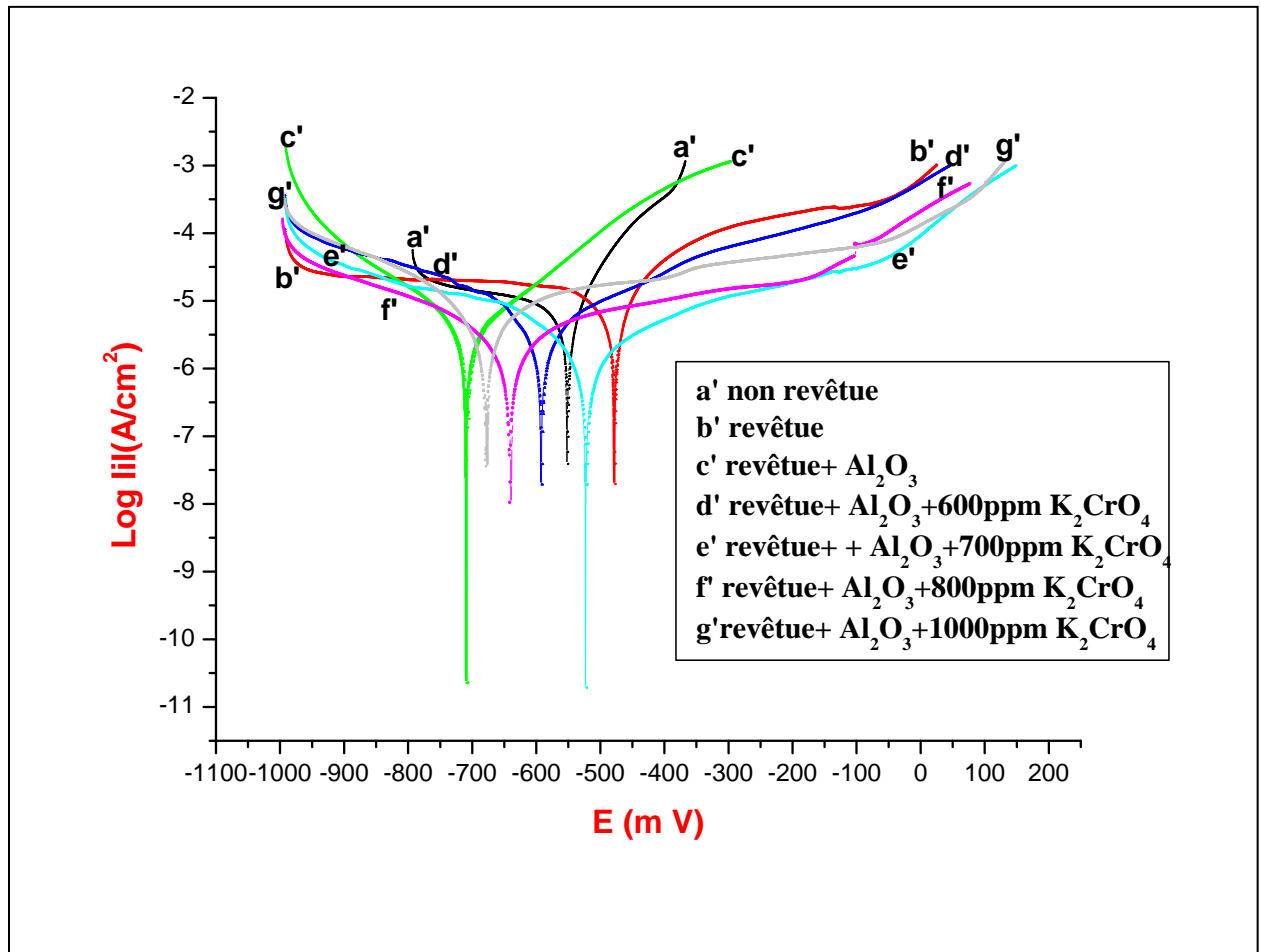
b) Mélange d'inhibiteurs [$\text{ZnCl}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4$]

Figure .IV.10 - courbes de polarisations obtenues dans 3.5% NaCl pour des concentrations de K_2CrO_4 , avec 100ppm ZnCl_2 fixé, cas des éprouvettes revêtues dans un bain de nickel sulfaté.

D'après la figure (IV.10), l'allure des courbes des branches cathodiques sont pratiquement semblables, comparativement à celle obtenue en l'absence du mélange d'inhibiteurs.

La concentration du mélange d'inhibiteurs et la présence d' Al_2O_3 influe sur l'allure des courbes des branches anodiques.

Nous constatons une diminution importante des densités de courant en présence du mélange d'inhibiteurs, comparativement à la densité de courant obtenue sans inhibiteur.

La courbe (e') donne la densité de courant de corrosion la plus faible.

Tableau IV.8 - Taux de corrosion des éprouvettes revêtues et testés dans un milieu de 3.5% NaCl, par la technique potentiostatique.

N° de Pièce	Concentration en inhibiteurs (ZnCl ₂ +K ₂ CrO ₄) [ppm]	E _{Corr} [mV]	R _P [KOhm .cm ²]	I _{Corr} [μA/cm ²]	Taux de corrosion [mm/an]
non revêtue	0	-553.1	3.20	3.48	0.040
32	0	-479.5	3.28	1.88	0.022
33	0	-710.6	6.77	1.02	0.011
38	300+600	-593.6	7.94	0.51	0.0060
39	300 +700	-523.7	22.17	0.17	0.0020
40	300 +800	-640	16.76	0.21	0.0024
41	300 +1000	-677	7.65	0.68	0.0079

IV.5. Examens par rayons X

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

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a un signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (distance inter-réticulaire), alors les interférences sont constructives si :

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda \quad (\text{loi de Bragg}) \quad (\text{IV.7})$$

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X.

La distance (d_{hkl}) étant reliée aux indices (hkl) et aux longueurs des arrêtes de la maille cristalline (a, b, c) par la formule suivante:

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

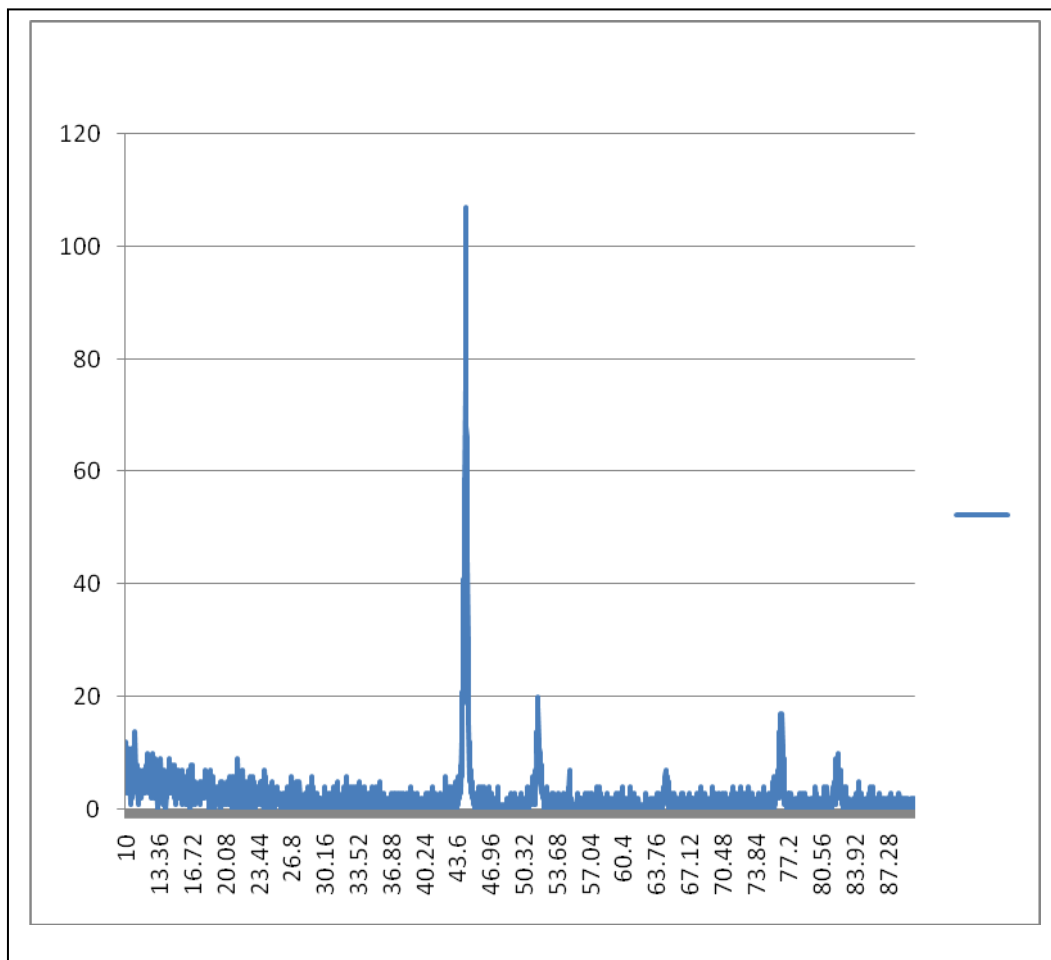


Figure. IV.11- analyse par diffraction X d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré immergé dans NaCl en présence de 100ppm $ZnCl_2$.

Tableau IV.9- analyse par diffraction X d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré immergé dans NaCl en présence de 100ppm ZnCl₂.

N° de pic	2θ	d= n.λ / 2sin(θ)	N=h ² +k ² +l ²	(hkl)
1	42.94	2.10	3	(111)
2	50.26	1.81	4	(200)
3	75.88	1.25	8	(220)

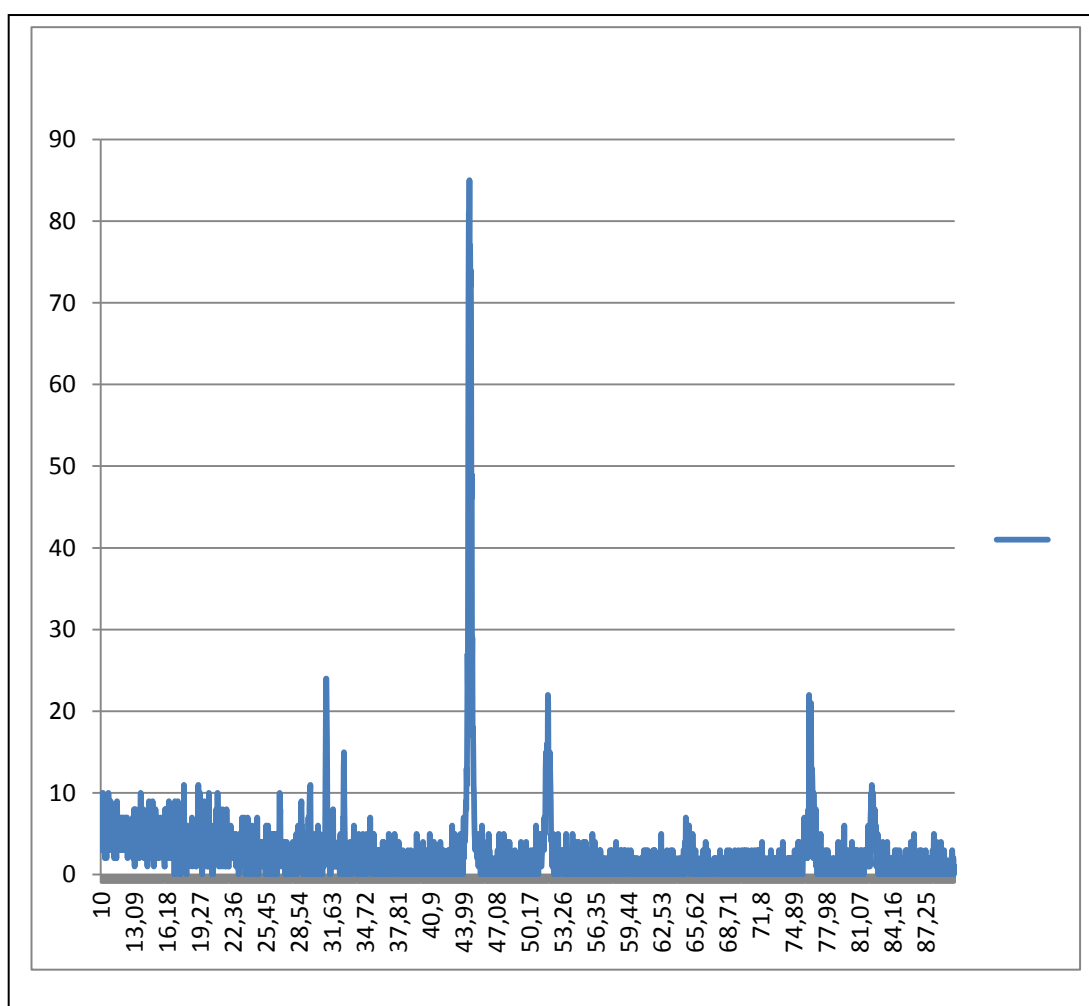


Figure. IV.12 - analyse par diffraction X d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré immergé dans NaCl en présence de 300ppm ZnCl₂

Tableau IV.10- analyse par diffraction X d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré immergé dans NaCl en présence de 300ppm ZnCl₂.

N° de pic	2θ	d= n.λ / 2sin(θ)	N=h ² +k ² +l ²	(hkl)
1	44.8	2.02	3	(111)
2	51.76	1.77	4	(200)
3	76.12	1.25	8	(220)

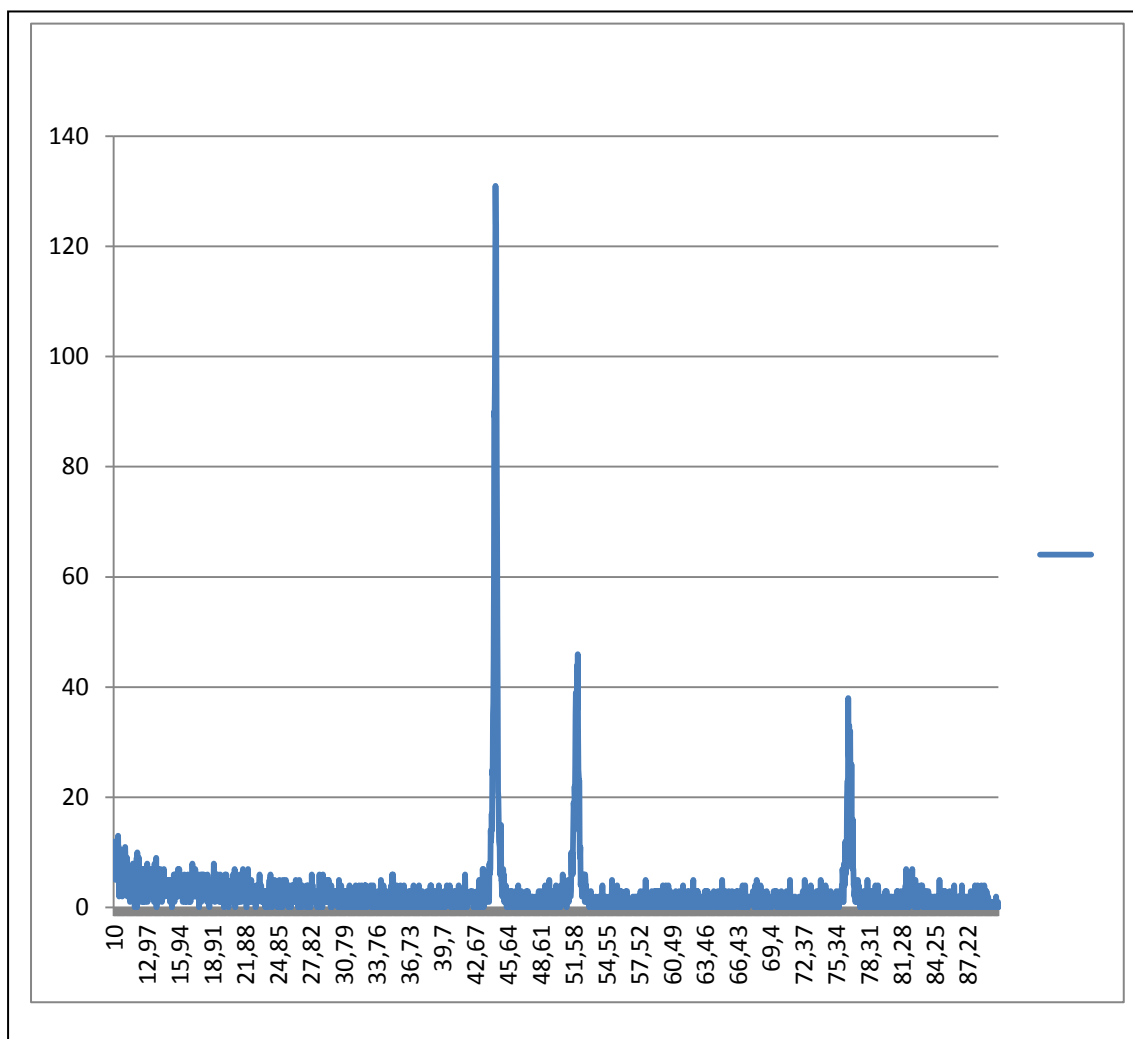


Figure. IV.13- analyse par diffraction X d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré, immergé dans NaCl.

Tableau IV.11- analyse par diffraction X d'une éprouvette revêtue dans un bain chloruré immergé dans NaCl.

N° de pic	2θ	d= n.λ / 2sin(θ)	N=h ² +k ² +l ²	(hkl)
1	42.94	2.10	3	(111)
2	50.26	1.81	4	(200)
3	75.88	1.25	8	(220)

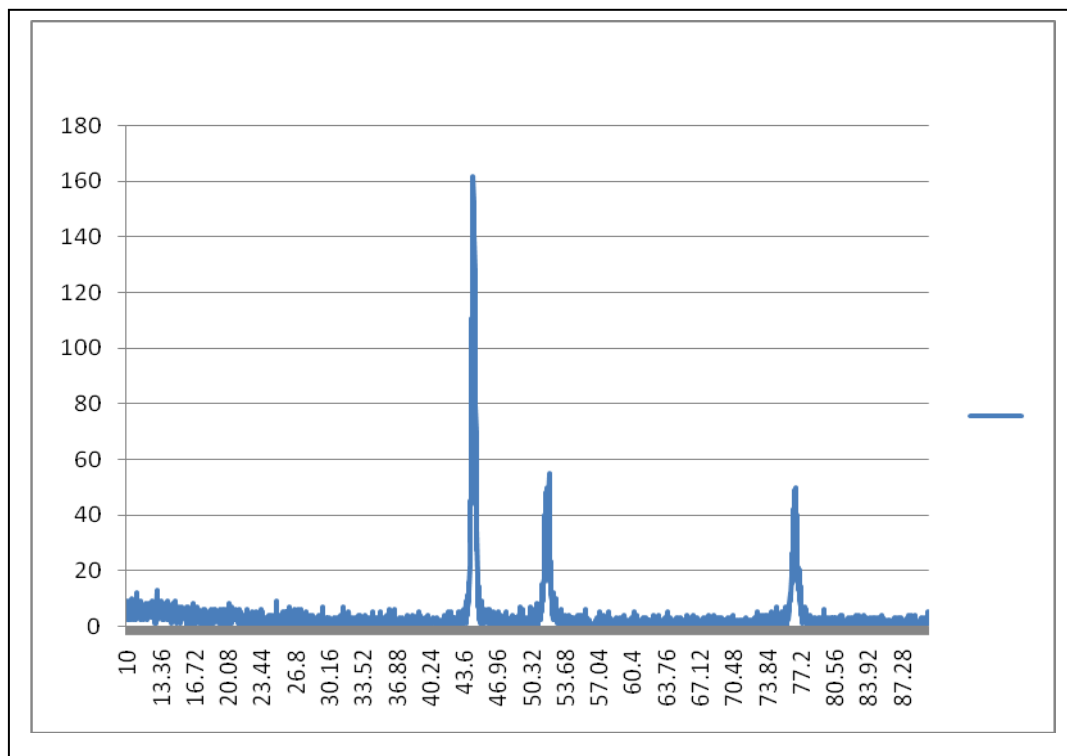


Figure. IV.14- analyse par diffraction X d'une éprouvette revêtue dans un bain sulfaté immergé dans NaCl.

Tableau IV.12- analyse par diffraction X d'une éprouvette revêtue dans un bain sulfaté immergé dans NaCl.

N° de pic	2θ	d= n.λ / 2sin(θ)	N=h ² +k ² +l ²	(hkl)
1	42.94	2.10	3	(111)
2	50.26	1.81	4	(200)
3	75.88	1.25	8	(220)

En résolvant le système de l'équation résultant des tableaux (IV.8, IV.9, IV.10, IV.11), nous aboutissons aux résultats suivants :

$$\left. \begin{array}{l} \text{➤ } a = 3.62 \\ \text{➤ } b = 3.42 \\ \text{➤ } c = 3.62 \end{array} \right\} \longrightarrow a \approx b \approx c$$

Ce qui correspond à un réseau cristallin cubique à faces centrées (CFC).

IV.6. Examen micrographique

Présence
de pores

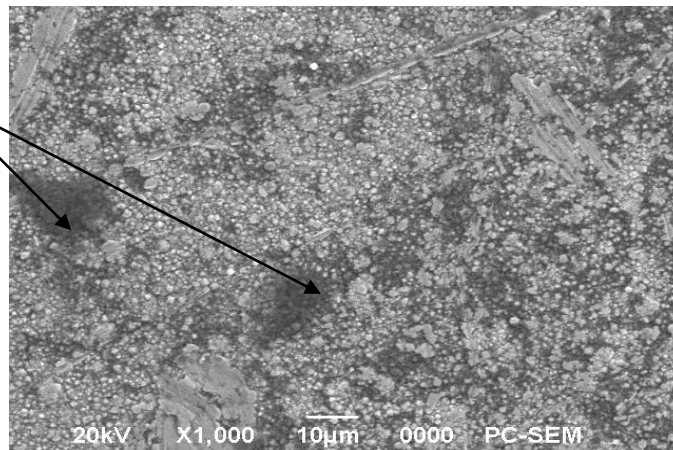


Figure. IV.15- micrographie électronique (MEB) d'un revêtement de nickel. Bain de nickel chloruré, sans ajout d' Al_2O_3 .

Particules
d' Al_2O_3

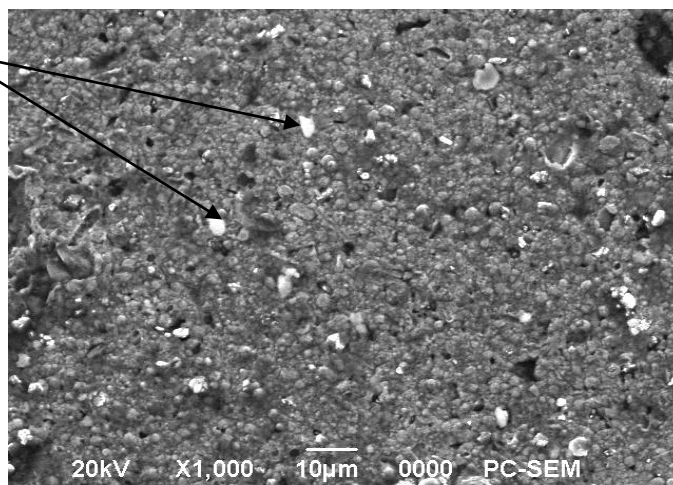


Figure. IV.16- micrographie électronique (MEB) d'un revêtement composite Ni- Al_2O_3 . Bain de nickel chloruré.

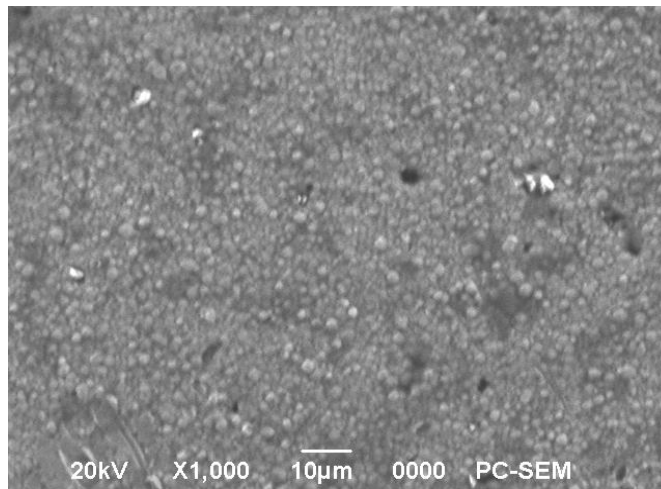


Figure. IV.17- - micrographie électronique (MEB) d'un revêtement composite Ni-Al₂O₃+300ppm ZnCl₂.Bain de nickel chloruré.

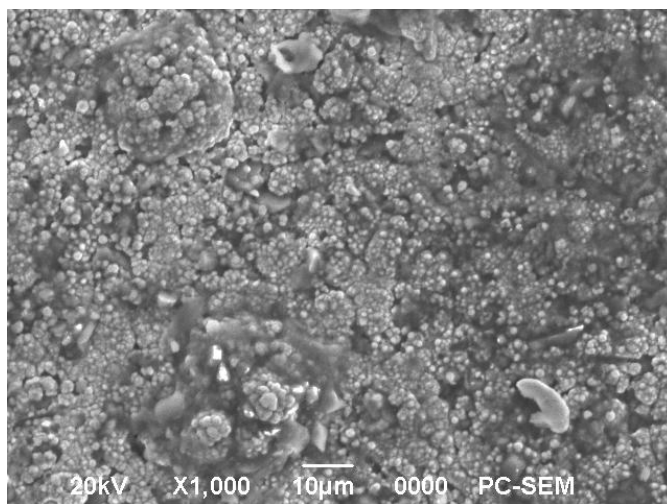


Figure. IV.18- micrographie électronique (MEB) d'un revêtement composite Ni-Al₂O₃. Bain de nickel sulfaté.

On observe que les particules d'Al₂O₃ sont réparties de manière plus au moins homogène sur toute la surface du dépôt et sont incorporées dans la maille cristalline, conduisant ainsi à forme plus granuleuse de la structure des dépôts.

Les figures (IV.16), (IV.17) et (IV.18) montrent respectivement l'incorporation des particules d'Al₂O₃ dans les pores présents dans la matrice de nickel pour les dépôts sulfaté et chloruré.

CONCLUSION

Conclusion

L'étude de résistance à la corrosion d'un revêtement composites (Ni-Al₂O₃), immergé dans une solution de 3.5% NaCl, en présence et en absence d'inhibiteur (ZnCl₂ et K₂CrO₄), nous a permis de conclure que :

- 1- Une légère protection des revêtements a été assurée en présence de l'inhibiteur ZnCl₂, et ce dans les deux bains (chloruré et sulfaté).
- 2- La combinaison du mélange d'inhibiteurs (ZnCl₂ + K₂CrO₄), dans les deux bains (chloruré et sulfaté), résulte en une assez bonne tenue à la corrosion comparativement à celle obtenue avec ZnCl₂.
- 3- Une meilleure protection inhibitrice, en présence de 300 ppm Zn Cl₂, a été obtenue dans un bain chloruré.
- 4- Une excellente protection a été obtenue avec la combinaison du mélange d'inhibiteurs (100ppm ZnCl₂+700ppm K₂CrO₄), dans le bain sulfaté.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] D. Landolt, corrosion et chimie de surfaces des métaux, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [2] P.L. Veronique Nobel, étude du mécanisme d'action de monofluorophosphate sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton. Université Pierre & Marie Curie, Paris 6, Février 2004, pp 21-23, pp 47-51, Février 2004.
- [3] J. Besson, les fondements électrochimiques de la corrosion, la corrosion des métaux dans la construction, pp 24-25, p 98, édition EYROLLES, 1976.
- [4] H.Uhlig, « corrosion et protection », édition. DUNOD, pp 87-102 et pp 231- 240, ISBN2-100-04191-6, Paris 1970.
- [5] P.Olav Gartland, choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines, Corr. Ocean USA, Nace, Houston, p 83,1998.
- [6] P.Boumersbach, C.Dumont, J.P.Millet, electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism, 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), mai 2005.
- [7] R.D.kane, S.Srinivasan, experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production. CLI International, INC, HOUSTON, TX, 1996,
[http:// www.corrosionsource.com/InterCorr/96](http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96)
- [8] C. Fuvell, Introduction à la Corrosion, CETIM, 2 ème édition, 1988.
- [9] M. Pourbaix, Atlas d'Equilibre Electrochimique, 1963.
- [10] B. Lefèvre, corrosion des aciers revêtus de zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles, thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie Paris VI.
- [11] H. J. Mendy, études expérimentales et simulations des processus de corrosion aux interfaces matériaux métalliques-environnement, l'université d'evry val d'essonne, décembre 2008.
- [12] M. J. Reby, le Choix des matériaux en anticorrosion, critères à prendre en compte, conférence du CETIM, 1997.

- [13] A.Campa, protection des surfaces métalliques contre la corrosion, technologie professionnelle pour les mécaniciens, tome 2, Paris, les éditions Foucher, 1971.
- [14] Nace Glossary of corrosion terms, materials protection, vol 4, n°1, p79, 1965.
- [15] P. Bommersbach, évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques, conférence du INSA Lyon, p15, décembre 2005.
- [16] C.Fiaud, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris.Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux métalliques, vol. M 1005, pp 1- 14, 2006.
- [17] F.Mansfeld, M.W. Kendy, W.J.Lorenz, Corrosion inhibition in neutral aerated media. J. electrochem. Soc, Vol 132, n°2, pp 290-296, 1985.
- [18] I. Uhlig, Corrosion et Protection, édition DUNOD, 1970.
- [19] N. Hackerman, E.M. Mccafferty, procedures of the. 5th international congress on metal corrosion, 542, Tokyo, (1972).
- [20] J.L. Crolet, G.Beranger, Corrosion en Milieu Aqueux des Métaux et Alliage, Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métallurgiques, Vol M 153, pp 6-12, 2006.
- [21] E. L. Din Stirbu, comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, thèse doctorat, institut national des sciences appliquées, Lyon France, conférence, novembre 2005.
- [22] A.Jayarman, corrosion inhibitors in hydrocarbon systems, corrosion 96, p221 nace international, Houston, TX, 1996.
- [23] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, métallurgie générale, 2ème édition Masson, Paris, pp 409 – 412, 1984.
- [24] M. Bounoughaz, les inhibiteurs de corrosion, CRD/SH/CALCOR, pp 34-38, mai 1995.
- [25] J. P .MILLET, durabilité et corrosion, Pitesti, 2008.
- [26] M. Tomaschov, passivity and protection of metals against corrosion, plenum press, N.Y, (1967).

- [27] N. Bouzeghaia, caractérisation des dépôts composites nickel-alumine sur des aciers de construction par des tests de corrosion et des examens micrographiques, mémoire de magistère, université de Batna (2002).
- [28] A .HAMADA, résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine dans un milieu agressif, mémoire de magistère, université de Batna (2009).
- [29] F.Moran, inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux, université de Toulouse, Paris technique de l'ingénieur, vol.M 1000, p 4.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier la tenue à la corrosion des revêtements composites (Ni-Al₂O₃), réalisés par électrodéposition sur un acier ordinaire, dans deux types de bains (sulfaté et chloruré). Ces revêtements ont été soumis à un milieu agressif composé d'une solution de 3.5% NaCl, en présence et en absence d'inhibiteurs (ZnCl₂ et K₂CrO₄). Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées à savoir la gravimétrie, la polarisation potentiostatique et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus montrent que l'ajout du mélange d'inhibiteurs (ZnCl₂ et K₂CrO₄) combiné avec 15 g/l d'Al₂O₃, améliore la résistance à la corrosion de l'acier dans les deux bains considérés. Cependant, l'ajout uniquement de ZnCl₂ au revêtement composite, dans le milieu de test, n'assure pas une assez bonne protection.

Abstract

The aim of this work is to study the corrosion resistance of the composite coatings (Ni-Al₂O₃), obtained by electrodeposition on steel parts in two baths (sulfate and chloride). To examine their corrosion resistance, these coatings were subjected to an aggressive medium of 3.5% NaCl solution, with and without the presence of ZnCl₂ and K₂CrO₄ inhibitors.

Different methods of characterization have been used, namely the weight loss, the potentiostatic polarization and the scanning electron microscopy (SEM).

The obtained results show that addition of inhibitors mixture (ZnCl₂, K₂CrO₄) combined to 15 g/l of Al₂O₃, improve the corrosion resistance of the steel, in both bath. However, the only addition of ZnCl₂ to the composite deposit in medium test, leads to a negligible protection.

ملخص

الهدف من هذا العمل، هو دراسة طريقة مقاومة تآكل التغليفات المركبة (نيكل- أوكسيد الألمنيوم) التي تم الحصول عليها باستعمال الطريقة الكهروكيميائية المطبقة على قطع من الفولاذ، و تم ذلك في نوعين من الحمادات (الكوريري و السيلفاتي).

لقد قمنا بوضع العينات المتحصل عليها في وسط شديد الملوحة (كلوريرات الصوديوم) وأضفنا إليه موانع التآكل (كلورات الزنك كرومات البوتاسيوم).

الخلط بين هذين النوعين من الموانع أعطى نتائج ايجابية (قلل من حدة التآكل)، تم التحصل على هذه النتائج بواسطة التقنيات التالية: الكتلة الضائعة، الاستقطاب، المجهر الالكتروني والأشعة السينية.