



UNIVERSITE
JEAN LOROUGNON GUEDE

UFR ENVIRONNEMENT

REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

ANNEE ACADEMIQUE :
2019-2020

N° D'ORDRE : 0366/2021

N° CARTE D'ETUDIANT :
CI0415000103

LABORATOIRE :
SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE
L'ENVIRONNEMENT
(LSTE)

Soutenu publiquement
Le : 01 Mars 2021

MASTER

Physique-Chimie Appliquée

Option : Environnement

THEME :

**ETUDE DE LA CORROSION D'UN
REVETEMENT CHIMIQUE Ni-Cu-P EN
MILIEUX ACIDES H₂SO₄ ET HCl MOLLAIRE**

Présenté par :

KOUADIO Paul Noel Bernard

JURY

Président : M. BEUGRE Grah Maxwell, Professeur Titulaire

Université Jean Lorougnon Guédé

Directeur : M. DONGUI Bini Kouamé, Professeur Titulaire

Université Jean Lorougnon Guédé

Encadreur : M. CISSE M'bouillé, Maître-Assistant,

Université Jean Lorougnon Guédé

Examineur : M. KOUYATE Amadou, Maître-Assistant,

Université Jean Lorougnon Guédé



UNIVERSITE
JEAN LOROUGNON GUEDE

UFR ENVIRONNEMENT

REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

ANNEE ACADEMIQUE :
2019-2020

N° D'ORDRE : 0366/2021

N° CARTE D'ETUDIANT :
CI0415000103

LABORATOIRE :
SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE
L'ENVIRONNEMENT
(LSTE)

MASTER

Physique-Chimie Appliquée

Option : Environnement

THEME :

**ETUDE DE LA CORROSION D'UN
REVETEMENT CHIMIQUE Ni-Cu-P EN
MILIEUX ACIDES H₂SO₄ ET HCl MOLLAIRE**

Présenté par :

KOUADIO Paul Noel Bernard

JURY

Président : M. BEUGRE Grah Maxwell, Professeur Titulaire

Université Jean Lorougnon Guédé

Directeur : M. DONGUI Bini Kouamé, Professeur Titulaire

Université Jean Lorougnon Guédé

Encadreur : M. CISSE M'bouillé, Maître-Assistant,

Université Jean Lorougnon Guédé

Examineur : M. KOUYATE Amadou, Maître-Assistant,

Université Jean Lorougnon Guédé

Soutenu publiquement

Le : 01 Mars 2021

DEDICACE

Ce travail est pour satisfaire la soif d'un homme qui m'a toujours poussé et encouragé à faire de moi une étoile dans le ciel : à mon grand-père que Dieu nous le garde.

A ma grand-mère, à qui je souhaite une longue et joyeuse vie pour tous ses efforts pour le bien de notre famille.

Le soutien moral de mes grands-parents et surtout leurs prières m'ont été indispensables tout au long de ces années académiques.

A ma mère.

A mon père.

A mes frères.

A la famille AHOZI, pour m'avoir accueilli et mis dans les meilleures conditions pour réussir mes études.

A mes amis proches.

A mon essentiel, pour son soutien indéfectible.

A mes camarades de la promotion 2015/2016.

REMERCIEMENTS

Je voudrais exprimer ma considération distinguée au Professeur TIDOU Abiba Sanogo Epouse KONE, Présidente de l'Université Jean Lorougnon Guédé pour la promotion et la valorisation de l'Université à l'extérieur.

J'exprime ma profonde gratitude au Professeur KOUASSI Kouakou Lazare, Directeur de l'UFR Environnement à l'Université Jean Lorougnon Guédé, qui s'est toujours soucié du bien-être de ses étudiants, pour la place importante qu'il accorde à la promotion de l'excellence. Il incarne la rigueur et l'excellence : c'est un modèle pour moi.

Je voudrais adresser mes remerciements au Professeur DONGUI Bini Kouamé pour avoir accepté la direction scientifique de ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Mes remerciements vont naturellement au Docteur CISSE M'bouillé, mon encadreur scientifique. Je le remercie pour sa disponibilité, pour son enthousiasme et pour l'attention particulière avec laquelle il a suivi et encadré ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et ses précieux conseils.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur BEUGRE Grah Maxwell, Président du jury ; à Docteur KOUYATE Amadou : mon examinateur, qui nous ont fait l'honneur de lire ce mémoire et aussi d'avoir accepté de le juger pour son amélioration.

Ma reconnaissance est également adressée à tous les enseignants-chercheurs de l'Université Jean Lorougnon Guédé qui ont contribué à ma formation, qui m'ont aidé et orienté durant mes années d'études.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, j'exprime ma profonde reconnaissance à tous ceux et celles qui par leurs encouragements, leurs conseils et leurs prières m'ont permis d'être à ce niveau d'étude aujourd'hui.

TABLE DES MATIERES	i
LISTE DES ABREVIATIONS	iv
LISTE DES TABLEAUX	v
LISTE DES FIGURES	vi
INTRODUCTION.....	1
PARTIE I : GENERALITES	3
I) Généralités sur les revêtements à base de nickel.....	3
I.1. Dépôts par voie électrolytique	3
I.2. Dépôts par voie chimique (ou autocatalytique).....	4
I.2.1. Procédé par déplacement.....	4
I.2.2. Procédé par réduction chimique.....	5
I.3. Avantages du nickelage par réduction chimique.....	5
I.4. Formulation du bain de dépôt chimique autocatalytique de Ni-P	6
I.4.1. Sel du métal à déposer.....	6
I.4.2. Réducteur	6
I.4.3. Un ou plusieurs agents complexants	6
I.4.4. Stabilisant.....	6
I.4.5. Accélérateur	7
I.4.6. Additifs.....	7
I.5. Influence des paramètres expérimentaux sur la qualité des dépôts Ni-P	7
I.5.1. Influence de la teneur en phosphore dans le dépôt Ni-P	7
I.5.2. Influence du pH des bains de nickelage	8
I.5.3. Influence de la température des bains de nickelage	8
I.5.4. Influence de la composition des bains de nickelage chimique.....	9
I.6. Dépôt d'alliage ternaire de nickel : Ni-Cu-P.....	10
II) Généralités sur la corrosion.....	10
II.1. Différentes formes de corrosion	11
II.1.1. Corrosion uniforme ou généralisée.....	11

II.1.2. Corrosion localisée	11
II.2. Mécanisme de base de la corrosion	12
II.3. Facteurs de la corrosion	13
II.4. Protection contre la corrosion	13
II.4.1. Protection par revêtements.....	13
II.4.2. Protection par inhibiteurs de corrosion	13
II.5. Corrosion des alliages à base de nickel.....	14
PARTIE II : MATERIEL ET METHODES	15
I) Matériel.....	15
I.1. Produits chimiques	15
I.2. Appareillage	16
I.3. Microscope électronique à balayage (MEB).....	18
I.4. Verrerie	18
II) Méthodes	18
II.1. Préparation du substrat.....	18
II.2. Préparation de la solution corrosive.....	19
II.3. Elaboration du revêtement autocatalytique Ni-Cu-P	19
II.3.1. Bain de base Ni-P	19
II.3.2. Bain de dépôt chimique Ni-Cu-P.....	19
II.4. Méthodes d'évaluation de la vitesse de corrosion	20
II.4.1. Méthodes classiques	20
II.4.1.1. Méthode gravimétrique.....	20
II.4.2. Méthodes électrochimiques	21
II.4.2.1. Méthode des droites de Tafel.....	21
PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	23
I) Résultats.....	24
I.1. Caractérisation du revêtement chimique Ni-Cu-P	24
I.2. Etude de la corrosion du revêtement Ni-Cu-P	25
I.2.1. Courbes de polarisation.....	25

I.2.1.1. En milieu acide sulfurique : H ₂ SO ₄ 1M	25
I.2.1.2. En milieu acide chlorhydrique : HCl 1M.....	26
I.2.2. Analyses de surfaces au microscope électronique à balayage	28
II) Discussion	29
CONCLUSION	32
REFERENCES.....	32

LISTE DES ABREVIATIONS

Cd : Cadmium

Cr : Chrome

Cu : Cuivre

Ni : Nickel

P : Phosphore

Sn : Etain

Zn : Zinc

Ag : Argent

Au : Or

W : Tungstène

Mo : Molybdène

DRX : Diffractométrie de rayons X

EDX : Energy dispersive X-rays analysis

MEB : Microscope électronique à balayage

XPS : X-rays photoélectron spectrometry

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Composition et conditions opératoires du bain de dépôt Ni-Cu-P	20
Tableau II : Paramètres électrochimiques du dépôt Ni-Cu-P et de l'acier nu immergés en milieu H ₂ SO ₄ 1M.....	26
Tableau III: Paramètres électrochimiques du dépôt NiCuP et de l'acier nu immergés en milieu HCl 1M.....	27
Tableau IV: Compositions des alliages ternaires de Ni avant et après test	29

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Influence de la teneur en phosphore du dépôt Ni-P sur la dureté (Bayes, 1995).	8
Figure 2 : Dispositif des mesures électrochimiques.....	16
Figure 3 : Cellule de dépôt	16
Figure 4 : Electrode de travail	17
Figure 5 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.....	21
Figure 6 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel	22
Figure 7: Image MEB du dépôt d'alliage Ni-Cu-P	24
Figure 8 : Diffraction des rayons X pour les revêtements en alliage Ni-Cu-P	25
Figure 9 : Courbes de polarisation du revêtement Ni-Cu-P et du substrat d'acier en milieu H ₂ SO ₄ 1M.....	26
Figure 10 : Courbes de polarisation du revêtement Ni-Cu-P et du substrat d'acier en milieu HCl 1M.....	27
Figure 11 : Micrographie de la surface du dépôt après 12h d'immersion et analyse EDX associée en milieu HCl 1M.....	28
Figure 12 : Micrographie de la surface du dépôt après 12h d'immersion en milieu H ₂ SO ₄ 1M et analyse EDX associée en milieu H ₂ SO ₄ 1M.....	28

INTRODUCTION

La corrosion des surfaces métalliques est un processus physico-chimique fondamental. C'est une destruction non voulue des matériaux métalliques sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Elle entraîne la dégradation des métaux vers leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc., plus stable et subissent ainsi une détérioration de leurs propriétés. En service, les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème d'interface entre un métal et un milieu agressif. Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion constituent un problème récurrent en ingénierie. En général, l'endommagement causé en service peut être atténué voire évité par l'emploi de matériaux plus résistants. Cependant, une telle démarche s'accompagne le plus souvent d'un surcoût rédhibitoire. Il peut alors être envisagé le recours à un traitement ou un revêtement de surface.

Les traitements de surfaces répondent à des besoins d'amélioration des propriétés mécaniques et anticorrosives des matériaux. L'utilisation des revêtements chimiques en tant que moyen de protection contre la corrosion est de plus en plus récurrente.

En particulier, les dépôts Ni-P ont été largement utilisés comme revêtements en raison de leurs propriétés mécaniques satisfaisantes (dureté élevée, excellente résistance à l'usure.), prix raisonnable et facilité de fabrication (Quercia *et al.*, 2001 ; Jeong *et al.*, 2003). Des études limitées sur le comportement à la corrosion du revêtement Ni-P dans les environnements pétroliers révèlent que le Ni-P a une bonne résistance aux milieux corrosifs tels que le CO₂, le H₂S et une salinité élevée (Mainier & Araújo, 1994 ; Allahkaram *et al.*, 2011).

De nombreuses études ont été consacrées à la fabrication des revêtements d'alliage Ni-P par les méthodes d'électrodéposition et autocatalytique (Carbajal & White, 1988 ; Peeters *et al.*, 2001). Ces recherches ont permis de découvrir que co-déposer un autre métal ou des éléments non métalliques dans une matrice binaire Ni-P peut encore améliorer ces propriétés (Grosjean *et al.*, 2001 ; Balaraju *et al.*, 2003 ; Wang *et al.*, 2008). De nombreux éléments métalliques, tels que le cuivre, le zinc, le fer, le cobalt, le tungstène, le molybdène et le rhénium peuvent être co-déposés dans une matrice Ni-P pour améliorer les propriétés de cette dernière (Mallory & Hajdu, 1991 ; Balaraju & Rayam, 2005). Le choix de ces éléments dépend des propriétés recherchées.

Les applications du Ni-Cu-P ont déjà été étudiées dans le domaine de la microélectronique (Dubin *et al.*, 1993 ; Chen & Lin, 2001).

L'objectif de ce travail est d'étudier la corrosion d'un dépôt ternaire autocatalytique Ni-Cu-P dans des milieux acides. De façon spécifique, il s'agit de :

- 1) Préparer le substrat et les solutions corrosives, mettre au point un bain de dépôt ternaire autocatalytique à base de nickel ;

2) Evaluer la résistance à la corrosion du revêtement chimique Ni-Cu-P obtenu.

Pour mener à bien notre étude, ce manuscrit est subdivisé en trois parties.

La première partie consacrée aux dépôts chimiques à base de nickel et à la corrosion sera traitée dans les généralités.

Dans la deuxième partie, nous exposons le matériel ainsi que les méthodes utilisés pour la mise au point du bain de dépôt chimique Ni-Cu-P ainsi que l'étude de sa corrosion en milieux acides.

Les résultats sont présentés et discutés dans la troisième partie. Une conclusion et des perspectives viennent clore la rédaction de ce mémoire.

PARTIE I : GENERALITES

I) Généralités sur les revêtements à base de nickel.

L'application d'un revêtement sur un substrat métallique permet d'éviter tout contact entre le métal et l'agent corrosif. Ce revêtement doit au moins garder les caractéristiques fonctionnelles intéressantes que possède d'origine le substrat, voire les accroître. Dans ce domaine, les revêtements à base de nickel ont fait l'objet de nombreuses recherches. Le nickelage fait partie des dépôts métalliques réalisés à partir de solutions aqueuses. On rencontre dans la littérature des dépôts d'alliage binaire, ternaire et quaternaire de nickel (Bensaada, 2016).

La technique de nickelage permet d'accroître les propriétés telles qu'une bonne résistance à la corrosion (due à une faible porosité du revêtement), à l'usure des matériaux revêtus. La préparation d'un dépôt de nickel se fait soit par voie électrolytique soit par voie chimique.

I.1. Dépôts par voie électrolytique

Ce procédé consiste en l'immersion de la structure à revêtir dans une solution contenant les ions du métal à déposer et de faire passer un courant électrique entre cette structure et une autre électrode. Le substrat conducteur d'électricité ou rendu superficiellement conducteur est branché comme cathode dans la cellule d'électrolyse. Le bain contient en plus des ions métalliques à réduire : des agents complexant, des agents tampons, des sels inertes et des additifs organiques. Le rendement du procédé dépend des paramètres opératoires tels que : la température, la concentration des différents composés dans le bain, le pH, l'agitation, la nature du métal à déposer et l'intensité du courant. Ces paramètres peuvent être ajustés pour produire, selon le besoin, des dépôts épais ou des films minces (Walter, 2005). L'électrodéposition (ou dépôt par voie électrolytique) permet d'élaborer une large gamme de revêtements métalliques avec:

- un bon contrôle de leurs caractéristiques ;
- un grand pouvoir nivelant ;
- la possibilité de traitement des pièces en vrac.

Cependant, cette technique est limitée par les dimensions du substrat ainsi que par la complexité de sa géométrie (Ben Amor et *al.*, 2014). Dans certains cas, ce procédé est couteux du point vue consommation d'énergie. Les métaux susceptibles d'être déposés par cette technique sont nombreux : Cd, Cr; Cu; Ni; étain (Sn); Zn, métaux nobles (Ag, Au) etc.

Les dépôts d'alliages ou les codépôts permettent d'obtenir de nouveau matériau ou de nouvelles performances, alliant par exemple l'anticorrosion et d'autres propriétés fonctionnelles (aspect, propriétés tribologiques et conductibilité).

I.2. Dépôts par voie chimique (ou autocatalytique).

Le dépôt de nickel chimique constitue actuellement le processus de métallisation le plus utilisé dans l'industrie du fait de ses propriétés paramagnétiques, une très bonne résistance à la corrosion et une dureté très importante (Chang & Wang, 2005 ; Winowlin *et al.*, 2005).

Dans cette technique, la réduction (chimique) des ions métalliques est réalisée dans la solution elle-même, sans apport de courant. Plus besoin d'anode ni de source extérieure de courant. Les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques sont fournis à l'électrode selon deux processus différents :

-ionisation d'un métal (par réaction avec la surface du matériau à recouvrir) : c'est la méthode dite par déplacement ou par contact ;

-oxydation d'une forme réduite en solution (par réaction avec un autre corps présent dans la solution) : c'est la méthode dite par réduction chimique.

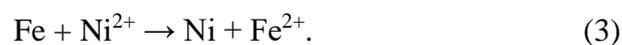
De ce fait, pour réaliser le dépôt de nickel par voie chimique, deux procédés sont couramment utilisés : le procédé par déplacement et le procédé par réduction chimique (Lacourcelle, 1977).

I.2.1. Procédé par déplacement

Le principe de ce procédé est basé sur l'échange d'électrons entre deux métaux M_1 et M_2 possédant des potentiels électrochimiques différents. Pour que le dépôt ait lieu, le substrat doit présenter un potentiel d'équilibre inférieur à celui du matériau à déposer (Etcheverry, 2006). Comme par exemple le fer qui est moins noble que le nickel de potentiel plus élevé. Si l'on plonge un morceau de fer dans une solution de sel de nickel, la surface du fer libère des électrons qui réduisent les ions métalliques Ni^{2+} de la solution en nickel (Ni) qui va se déposer sur le fer. La réaction d'oxydo-réduction ainsi formée est la somme des deux demi-réactions suivantes :



La réaction globale est donnée par l'équation ci-dessous :



Dès que le fer est entièrement recouvert de nickel Ni, la réaction s'arrête d'elle-même puisque la différence de potentiel s'annule. Ce procédé ne donne que des revêtements très minces, d'épaisseur inférieure au micron (μm). Ce procédé est généralement utilisé pour le traitement de certains substrats afin de servir par exemple de couche d'accrochage et favoriser ainsi l'adhérence de revêtements ultérieurs (Djokić, 2002).

I.2.2. Procédé par réduction chimique

Le dépôt de nickel par réduction chimique est une technique privilégiée par les industriels du fait de ses nombreux avantages (résistance à la corrosion élevée, dureté très importante etc.) (Lin & He, 2005 ; Zhou *et al.*, 2006).

Dans ce cas, les électrons nécessaires à la réaction sont fournis par un agent réducteur mélangé à une solution de sel du métal à déposer. Ce procédé est le plus utilisé à l'échelle industrielle et est couramment appelé « *electroless process* » ; en anglais « procédé sans courant ».

L'avantage avec cette technique c'est que l'épaisseur des dépôts formés, contrairement à celle des dépôts obtenus par voie électrolytique, est régulière et indépendante de la géométrie des pièces et de leur complexité (Lacourcelle, 1977). Trois réducteurs sont le plus souvent utilisés.

- L'hypophosphite (H_2PO_2^-) ;
- Les composés du Bore (le borate de sodium (NaBH_4) par exemple) ;
- L'hydrazine ou les sels d'hydrazine.

I.3. Avantages du nickelage par réduction chimique

Un des moyens efficaces pour lutter contre la corrosion et augmenter la durée de vie des matériaux métalliques c'est d'élaborer un revêtement protecteur par une technique de dépôt electroless. Avec cette technique, la réduction du cation métallique est assurée par l'oxydation d'un réducteur. La réaction ne s'arrête pas contrairement à la technique de dépôt par déplacement. Dans ce cas la réduction métallique se produit uniquement sur les surfaces catalytiques immergées ; le dépôt étant lui-même catalytique, l'épaisseur croît en fonction du temps (Wrzecian, 1992)

D'autres avantages du nickelage par réduction chimique (Kalantary *et al.*, 1993) que nous pouvons citer sont :

- Une rapide initiation du dépôt ;
- Les dépôts de nickel sont plus durs que ceux élaborés par électrodéposition à cause de la présence du bore ou du phosphore ;
- Les traitements thermiques améliorent la dureté des films ;
- Une bonne résistance à l'usure ;
- Une faible ductilité ;
- Une faible porosité conduisant à une bonne résistance à la corrosion (Mallory & Hajdu, 1991).
- L'épaisseur des dépôts formés est régulière et indépendante de la géométrie des pièces et de leur complexité.

I.4. Formulation du bain de dépôt chimique autocatalytique de Ni-P

Les bains de dépôt chimique ont en générale une composition complexe, ainsi la composition de l'électrolyte dépend de la nature du revêtement à élaborer. Dans le cas du dépôt de nickel chimique, on y retrouve généralement un:

I.4.1. Sel du métal à déposer

Il s'agit le plus souvent du sulfate de nickel ou du chlorure de nickel. Ces sels constituent une source d'ions métalliques (Ni^{2+}). Les concentrations varient entre 20 et 30 g/l. Plus la concentration est élevée, plus la vitesse de dépôt est grande et plus la stabilité du bain est réduite, en raison de l'abondance de cations métalliques en solution.

I.4.2. Réducteur

Les plus connus sont l'hypophosphite de sodium ou de potassium (NaH_2PO_2 ou KH_2PO_2). En raison de son coût relativement bas, l'hypophosphite de sodium se présente comme l'agent réducteur privilégié des dépôts d'alliages Ni-P. Pour une brillance optimum et une vitesse maximale, le rapport entre les concentrations du sel métallique et du réducteur varie de 0,3 à 0,4. Ainsi pour 100 g de sulfate de nickel, il faut une consommation moyenne de 125 g d'hypophosphite : la concentration du sel métallique influence celle de l'hypophosphite dans le bain.

I.4.3. Un ou plusieurs agents complexants

La concentration des ions orthophosphates (H_2PO_3^-) augmente au cours de la formation du dépôt métallique. Cette augmentation peut entraîner la formation d'un précipité d'orthophosphate de nickel. Pour éviter cela, des agents complexant du nickel sont ajoutés dans le bain (Ben Amor *et al.*, 2014). Des agents complexant comme le tartrate, le citrate, l'ammoniaque, l'EDTA (éthylènediaminetétracétique) et des stabilisants sont également ajoutés aux bains de nickelage pour éviter la formation d'hydroxyde de nickel [$\text{Ni}(\text{OH})_2$] et une forte réactivité de ces bains.

I.4.4. Stabilisant

En ajoutant un stabilisant à de très faibles quantités (en ppm), le but est d'imposer une vitesse de dépôt inférieure à 20 $\mu\text{m}/\text{h}$. Cette vitesse réduite améliore la stabilité du bain et minimise, de plus, le dégagement d'hydrogène qui par balayage de la surface a plutôt tendance à contrarier l'insertion des particules dans le dépôt. Par exemple, aux basses concentrations, de l'ordre de 1 ppm, la thiourée entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt et du caractère cristallin de la couche de nickel formée (Lin & Hwang, 2002). Au contraire, l'addition de l'acétate de plomb

à une concentration équivalente baisse la vitesse de dépôt et favorise la formation d'une couche lisse et à caractère moins cristallin.

I.4.5. Accélérateur

L'ajout d'un accélérateur dans le milieu permet d'augmenter la vitesse de dépôt, dans le cas où celle-ci est lente.

I.4.6. Additifs

Pour des propriétés particulières telles que la brillance.

I.5. Influence des paramètres expérimentaux sur la qualité des dépôts Ni-P

Les paramètres intervenant dans le procédé de dépôt de nickel chimique se résument en la teneur en phosphore dans le bain, la température, le pH et la composition du bain.

I.5.1. Influence de la teneur en phosphore dans le dépôt Ni-P

La teneur en phosphore dans les dépôts de Ni-P est probablement le paramètre expérimental le plus étudié du fait de son influence sur les propriétés physico-chimique et mécanique (dureté, rigidité, résistance à l'usure, coefficient de frottement...).

Des études sur la micro-dureté des dépôts de nickel chimique ont révélé que les dépôts à forte teneur en phosphore présentent la micro-dureté la plus élevée (Marshall *et al.*, 1992 ; Marshall *et al.*, 1997). La présence de phosphore affecte également la structure cristalline du dépôt. Trois domaines de composition correspondent à trois états structuraux différents (Pouderoux *et al.*, 1991) :

- de 0 à 9 % en P, le dépôt obtenu est cristallisé ;
- de 9 à 17 % en P, la matrice Ni-P est microcristallisée ;
- de 17 à 22 % en P, la solution solide de nickel sursaturée en phosphore est amorphe.

La composition la plus employée dans l'industrie est comprise entre 7 % et 10 % de phosphore (Colin, 1976).

Les propriétés mécaniques des revêtements Ni-P sont intimement liées à la teneur en phosphore des bains d'alliage. Il existe trois types d'alliage à base de phosphore: le nickel « bas phosphore » (de 1 à 5 % en masse), « moyen phosphore » (de 5 à 9 %) et le nickel « haut phosphore » (9 % et plus) (Lacourcelle, 1977).

Duncan & Arney (1984), ont constaté une meilleure résistance des revêtements Ni-P à la corrosion. Ces derniers ont, en effet, comparé la résistance à la corrosion de deux revêtements (Ni-B et Ni-P) dans des milieux alcalin et non aqueux. Ils ont remarqué que les revêtements nickel haut phosphore et Ni-B sont chacun très résistants. Cependant, dans les environnements

acides et en présence de solutions d'ammoniaque, l'alliage Ni-P est faiblement attaqué tandis que l'autre est détruit.

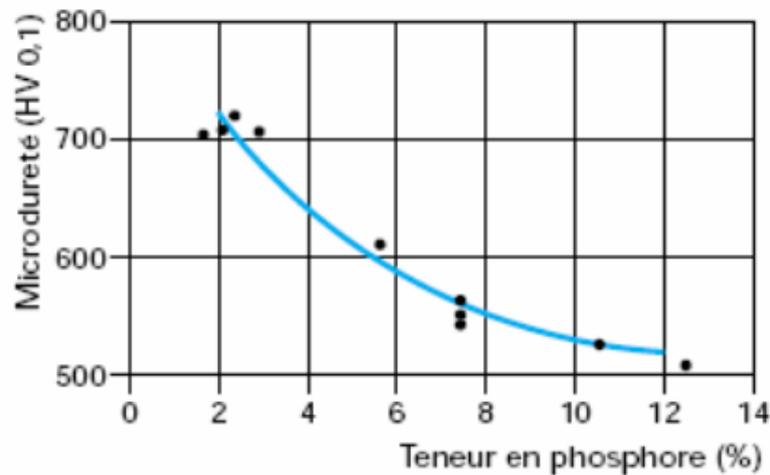


Figure 1 : Influence de la teneur en phosphore du dépôt Ni-P sur la dureté (Bayes, 1995).

I.5.2. Influence du pH des bains de nickelage

Le pH joue un rôle très important dans le processus de nickelage chimique. Lorsque le pH augmente, le dépôt est accéléré, la stabilité du bain diminue ainsi que la teneur en phosphore du dépôt (Liu *et al.*, 2006). L'acidification du milieu réactionnel favorise donc la formation du phosphore dans le dépôt. Le pH est alors réajusté en continu par addition d'acide acétique.

Selon Flechon *et al.* (1985) si le pH est trop basique le dépôt est noirâtre. Cette couleur correspond à la formation d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Si le pH est inférieur à la valeur optimale, une baisse de rendement est observée. Islam & Shehbaz (2011) ont montré que la vitesse de dépôt la plus élevée est observée dans des bains ayant un pH compris entre 4,7 et 5,2. Aussi les expériences montrent que le pH des bains de dépôt de nickel chimique diminue avec le temps. Cette diminution du pH avec le temps de dépôt peut être attribuée aux protons venant de l'agent de réduction (l'hypophosphite de sodium). Le pH est donc le paramètre prépondérant, et son élévation :

- augmente la vitesse du dépôt,
- diminue la stabilité du bain,
- diminue la teneur en phosphore du dépôt.

I.5.3. Influence de la température des bains de nickelage

Le contrôle de la température est primordial dans la qualité des bains de nickelage chimique. Ce paramètre influence le rendement de la réaction et la teneur en phosphore des dépôts de

nickel. En effet, la teneur en phosphore diminue à mesure que la température augmente (Brenner *et al.*, 1950 ; Poudroux *et al.*, 1991). Dans la littérature, on trouve des valeurs de température différentes en fonction des conditions de dépôt et de la nature du substrat. Par exemple, Winowlin *et al.* (2005) ont déterminé une température critique voisine de 87°C dans le cas des dépôts formés sur une surface d'acier doux par voie chimique. Au-delà de cette valeur, la formation d'une phase amorphe et une réduction de la micro-tension dans la phase cristalline sont observées. La meilleure adhérence est observée pour une teneur de stabilisant voisine de 25 g.L⁻¹ et une température de 87°C. Dans ces conditions, on évite la décomposition du bain tout en ayant une vitesse de dépôt assez appréciable. Plus la température est élevée plus la vitesse de dépôt est importante (Kamal & Sathiyamoorthy, 2009). La valeur de 80°C, conduit assez rapidement à des dépôts adhérents sur des fibres en carbone.

I.5.4. Influence de la composition des bains de nickelage chimique

La composition d'un bain de nickelage est souvent complexe et dépend des caractéristiques recherchées comme l'épaisseur du dépôt et la pureté de la couche formée. Plusieurs formulations utilisées pour le nickelage chimique à l'hypophosphite ont été citées dans Lacourcelle, (1977). Dans ce type de réaction où le but est d'avoir un dépôt d'alliage Ni-P, il existe des réactions secondaires capables d'arrêter ou de minimiser la formation du dépôt. Pour cela, l'on ajoute au bain, des agents complexant pour éviter la précipitation de l'orthophosphite de nickel, peu soluble. Dans les bains alcalins, d'autres agents complexant comme le tartrate, le citrate, le triéthylènediamine sont ajoutés pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de nickel. Ces agents chimiques sont introduits dans les bains de dépôt pour empêcher les réactions homogènes qui peuvent entraîner la décomposition spontanée du bain. Ils peuvent également influencer le pourcentage de nickel obtenu et la vitesse de dépôt chimique (Chen & Chen, 1997). D'autres études menées sur le citrate de sodium en tant que stabilisant dans les bains de nickelage chimique, notamment ceux à pH alcalin, ont montré que le pourcentage de nickel et la vitesse de dépôt chimique diminuent avec l'augmentation de la concentration de stabilisant (Kamal & Sathiyamoorthy, 2009). Ces auteurs ont donc proposé une concentration de 25g.L⁻¹ en citrate de sodium comme la concentration optimale qui permet de respecter un compromis raisonnable entre la vitesse de dépôt et la stabilité du bain utilisé. D'autres additifs tels que : les sels de sodium et de potassium ainsi que les acides et bases organiques, utilisés comme tampon dans les bains de dépôt chimique, sont aussi capables d'augmenter la vitesse de dépôt (Gutzeit, 1960). C'est aussi le cas des composés organiques hétérocycliques, tel que le mercaptobenzothiazole (MBT) largement utilisés comme accélérateurs dans le processus de nickelage chimique (Ambat & Zhou, 2004). Ces accélérateurs agissent en affaiblissant l'énergie

des atomes d'hydrogène liés au phosphore dans les molécules d'hypophosphite. Par conséquent, l'adsorption de ces molécules sur la surface catalytique du substrat devient plus rapide.

I.6. Dépôt d'alliage ternaire de nickel : Ni-Cu-P

La teneur en cuivre dans les revêtements d'alliages Ni-Cu-P autocatalytiques dépend principalement du pH, de la température et de la concentration en ions Cu^{2+} dans la composition de l'électrolyte et a un effet significatif sur la résistance à la corrosion des revêtements (Bielinski *et al.*, 1983). Afin d'obtenir plus de stabilité et une vitesse de dépôt plus satisfaisante, certains chercheurs ont développé des bains Ni-Cu-P en ajoutant une petite quantité de cuivre dans des bains Ni-P (Riedel, 1991 ; Krasteva *et al.*, 1994). De plus, il a été rapporté que l'inclusion de Cu dans les revêtements autocatalytiques Ni-P améliore leur douceur, leur brillance, leur anticorrosion et augmente également la vitesse de dépôt et la dureté de surface (Krasteva *et al.*, 1995 ; Lu & Zangari, 2002).

Au cours de ces dernières décennies, des études ont été menées sur le comportement à la corrosion des revêtements autocatalytiques Ni-Cu-P, mais leur mécanisme de corrosion est toujours en discussion. D'autres études menées sur le comportement à la corrosion des alliages ternaires Ni-Mo-P et Ni-W-P, ont révélé que dans un milieu H_2SO_4 , le revêtement Ni-W-P améliore légèrement sa résistance à la corrosion par rapport à l'alliage Ni-P ; tandis que le revêtement Ni-Mo-P n'a eu aucun effet sur les caractéristiques de corrosion (Gao *et al.*, 2007).

Les dépôts autocatalytiques de Ni-Cu-P ont une meilleure résistance à la corrosion que le Ni-P ou le cuivre (Bielinski *et al.*, 1983 ; Liu & Zhao, 2004), ou l'acier inoxydable dans du NaOH alcalin à 50% (Wang *et al.*, 1992). Des résultats similaires ont été obtenus dans des milieux NaCl à 5% et H_2SO_4 à 0,5 M (Georgieva & Armyanov, 2007).

II) Généralités sur la corrosion

La corrosion est une interaction physico-chimique entre le matériau et le milieu environnant, entraînant des modifications dans le matériau et pouvant conduire à une dégradation significative de ses propriétés. Dans les industries chimiques, pétrolières ou minières, de nombreuses installations métalliques subissent des endommagements par la corrosion. D'une manière générale, la durabilité et la durée de vie des installations, machines et appareils dépend de manière critique de leur résistance à la corrosion et à l'usure.

II.1. Différentes formes de corrosion

Des nombreuses recherches ont été effectuées sur les formes de corrosion. Les principales formes de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée (ou uniforme) et la corrosion localisée (Le Bozec, 2000 ; Rouibah, 2003 ; Nadir & Rabah, 2004 ; Bensaada *et al.*, 2013).

II.1.1. Corrosion uniforme ou généralisée

On parle de la corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon, elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

II.1.2. Corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température). Cette forme de corrosion s'effectue en quelque point de surface d'un matériau. Elle est subdivisée en plusieurs types:

- **Corrosion galvanique**

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique (entre deux matériaux ou alliages) dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme (s'oxyde) au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte.

- **Corrosion par piqûre**

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment l'ion chlorure Cl⁻.

- **Corrosion érosion**

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...). Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.

- **Corrosion caverneuse (crevasse)**

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets.

- **Corrosion intergranulaire**

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion.

- **Corrosion sélective**

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé.

- **Corrosion sous contrainte (CSC)**

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif.

On retient que de ces deux formes de corrosion, la plus connue et la plus fréquemment rencontrée est la corrosion uniforme. Cette dernière est souvent considérée comme moins dangereuse que les différents types de corrosion localisée (Lacombe *et al.*, 1990), mais il n'en demeure pas moins que la quantité de métaux et d'alliages détruits est considérable.

II.2. Mécanisme de base de la corrosion

Les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique, en milieu aqueux, sont d'origine électrochimique. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- Réaction anodique d'oxydation du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (Ox)



L'espèce susceptible de se réduire doit être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu (Barralis & Maeder, 1990). Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont :

- corrosion du métal : attaque du métal conduisant à des espèces solubles;

- immunité du métal : attaque du métal impossible du point de vue de la thermodynamique : le métal est stable ;
- passivité du métal : attaque du métal rendue impossible par formation d'un film d'oxyde fin, adhérent et continu (cas de l'aluminium).

II.3. Facteurs de la corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un revêtement dépend d'un certain nombre de facteurs (Chaouche, 2010 ; Madora, 2011). Il y a les facteurs du milieu corrosif. Il s'agit par exemple de la concentration du réactif, la teneur en oxygène, le pH du milieu, la température et la pression. Ensuite, nous avons les facteurs liés à la fabrication des pièces métalliques : ce sont les facteurs métallurgiques. Ceux-ci prennent en compte : la composition de l'alliage, les procédés d'élaboration, les impuretés, les traitements thermique et mécanique. Il y a également les facteurs liés aux conditions d'emploi des matériaux qui concernent : l'état de surface, la forme des pièces, l'emploi d'inhibiteur et les procédés d'assemblage. Enfin, nous avons le facteur temps. Ce facteur comprend le vieillissement des pièces, les tensions mécaniques et la modification des revêtements protecteurs.

II.4. Protection contre la corrosion

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier en industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

La protection contre la corrosion a pour but de garantir une certaine durée de vie à un matériau pour un coût minimal. Les principales méthodes de protection contre la corrosion (Bensaada, 2016) sont:

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

II.4.1. Protection par revêtements

Plusieurs types de revêtements sont utilisés comme moyen de protection contre la corrosion et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent. La mise à nu ou décapage du matériau (métallique) à revêtir est particulièrement importante.

II.4.2. Protection par inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en petite quantité au réactif corrosif, permet de diminuer la vitesse de corrosion ou d'annuler son agressivité vis-à-vis du

métal. Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature (Saigaa, 2016).

II.5. Corrosion des alliages à base de nickel

La corrosion des alliages amorphes est très largement étudiée. Cela s'explique par leur grand intérêt industriel par rapport à leurs homologues cristallins. Ils sont composés essentiellement de fer de cobalt de cuivre ou de nickel comme métal de base et de métalloïdes tels que le P, Si, C ou B. Les caractéristiques structurales des alliages amorphes, l'homogénéité chimique, absence de l'ordre à moyens et à longues distances et de précipités incitent à penser qu'ils sont dotés d'une résistance à la corrosion particulière, plus importante que celles des matériaux cristallins. Les alliages de nickel principalement les alliages nickel-phosphore utilisés dans le passé comme revêtement de protection contre la corrosion constituent l'une des premières applications industrielles des métaux amorphes et des métaux nanocristallins depuis 1946 (Brenner & Riddell, 1946 ; Brenner *et al.*, 1950 ; De Minjer & Brenner, 1957). En effet, ces alliages sont largement utilisés pour la protection contre la corrosion dans plusieurs environnements corrosifs tels que: les industries alimentaires, pétrolières, minières, les industries chimiques aéronautiques etc. (Duncan, 1983 ; Bayes *et al.*, 1986 ; Van Gool *et al.*, 1987 ; Jackson *et al.*, 1990; Riedel, 1991).

La compréhension des propriétés de ce type de matériau a suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications dans le domaine de la nanotechnologie (Haidu, 1997 ; Grimsley, 2002).

Il est reconnu que le dépôt autocatalytique à base de nickel possède de nombreuses applications dont la résistance à la corrosion. L'élaboration des alliages cristallins ou amorphes binaires, ternaires ou quaternaires est désormais maîtrisée et aisée. Le caractère amorphe de ces revêtements dépend principalement du taux de phosphore, mais aussi partiellement d'autres additifs qui déterminent souvent le comportement vis-à-vis de la corrosion. Toutefois, très peu d'études ont été consacrées à la corrosion aux alliages ternaires de dépôts chimiques.

L'étude de la résistance à la corrosion de l'alliage ternaire de nickel a été menée en milieu H_2SO_4 0,5 M. Les alliages Ni-Mo-P et Ni-W-P ont montré une bonne résistance en milieu acide surtout les composés amorphes de Ni-W-P. Les basses teneurs en Mo et W conduisent à des composés cristallins mais ne passent pas dans ce milieu contrairement au nickel pur (Lu & Zangari, 2002).

Les dépôts composites de nickel sur du cuivre et l'acier, testés en milieu NaCl 3 % résistent mieux que le nickel et le Ni-P sans toutefois se passiver dans les environnements acides et neutre NaCl 3 % (Huang *et al.*, 2004).

PARTIE II : MATERIEL ET METHODES

I) Matériel

Pour mener l'étude de la corrosion du revêtement ternaire autocatalytique Ni-Cu-P, nous avons d'abord préparé le bain de dépôt nickel-phosphore. Pour ce faire, nous avons eu besoin d'un certain nombre de produits chimiques qui entrent dans la composition des bains d'alliage à base de nickel. L'utilisation de ces produits en proportion bien définie nous a permis ensuite d'avoir un dépôt chimique de Ni-Cu-P. Dans ce qui suit, nous faisons l'inventaire de tous les produits qui ont été utilisés pendant nos expériences ainsi que leurs rôles.

I.1. Produits chimiques

- Le Sulfate de nickel

Le sulfate de nickel est un sel de nickel de formule chimique NiSO_4 , il joue le rôle de source d'ions métalliques dans la solution. Il se dissout dans l'eau en se décomposant en Ni^{2+} et SO_4^{2-} avec : Ni^{2+} l'ion nickel et SO_4^{2-} l'ion sulfate. Les sels de nickel doivent être manipulés avec précaution car ils absorbent facilement l'humidité de l'air.

- L'hypophosphite de sodium

L'hypophosphite de sodium NaPO_2H_2 , est le sel de sodium de l'acide hypophosphoreux et est souvent rencontré sous forme mono-hydratée ($\text{NaPO}_2\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$). Il est soluble dans l'eau, inodore et solide à la température ambiante. Il joue le rôle d'agent réducteur pour les ions nickel présents en solution.

- Le citrate de sodium

Le citrate de sodium de formule chimique $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ est un agent complexant dans la solution. En effet, les fonctions d'agent complexant sont: la prévention de la précipitation d'hydroxydes et sels, et la réduction de la concentration des ions métalliques libres. L'agent complexant permet donc de contrôler les différentes réactions entre la source d'ion métallique et le réducteur. Les agents complexant sont très efficaces pour des pH allant de 4,5 à 6.

- Le sulfate de cuivre

Le sulfate de cuivre est un sel anhydre de formule chimique CuSO_4 , il joue le rôle de source d'ions cuivre lors des alliages ternaires dans la solution. Il se dissout dans l'eau en se décomposant en Cu^{2+} et SO_4^{2-} .

- L'acétone

L'acétone est un composé organique utilisé lors du traitement chimique des surfaces du substrat. Son rôle essentiel est le dégraissage et nettoyage des surfaces du substrat.

- L'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est aussi utilisé pendant l'étape du traitement de surface pour le décapage du substrat.

- Acide acétique pour réajuster la valeur du pH

I.2. Appareillage

L'appareillage utilisé pour les mesures potentiodynamiques est un potentiostat-galvanostat, PGZ301 type Radiometer, associé au logiciel VoltaLab PGZ 100, qui était contrôlé par un ordinateur (Figure 2).



Figure 2 : Dispositif des mesures électrochimiques

- Cellule de dépôt

La cellule de dépôt (Figure 3) est une cuve en Pyrex, d'un volume utile d'environ 200 ml. La cellule est maintenue, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. Elle est munie d'un couvercle en Téflon à cinq ouvertures, dont trois permettent le passage des électrodes de travail (ET), de référence (ER) et auxiliaire ou contre-électrode (CE).

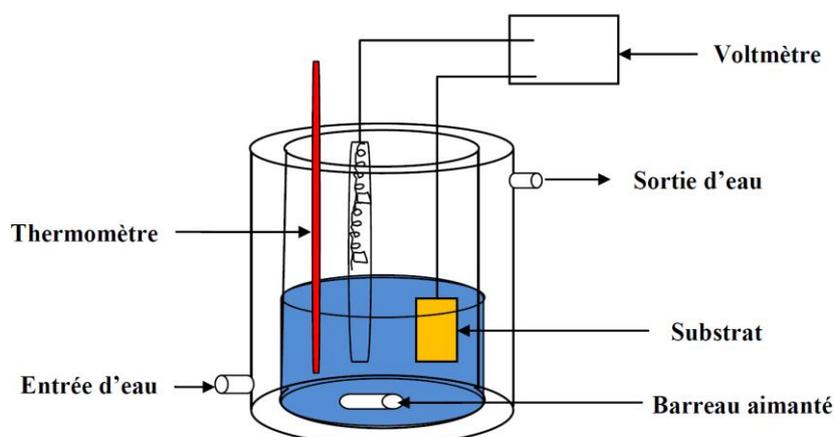


Figure 3 : Cellule de dépôt

- **Electrode de travail :** Dans cette étude notre électrode de travail est un acier doux ordinaire, le contact électrique est assuré par le soudage à l'étain d'un fil de cuivre, recouvert d'une gaine isolante, à la face arrière de l'échantillon. Par la suite nous l'avons enrobé dans une résine à froid, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. La dimension en contact avec la solution corrosive était de 1 cm^2 .

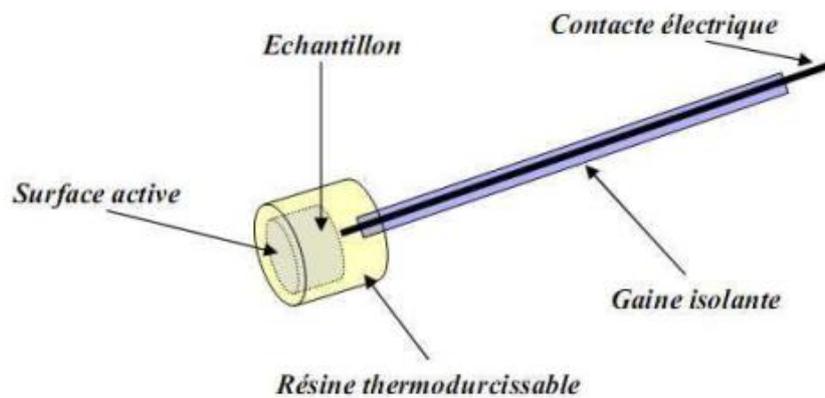


Figure 4 : Electrode de travail

- **Electrode de référence :** L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg (l)}/\text{HgCl}_2(\text{s})/\text{KCl}(\text{s})$. La valeur du potentiel standard ECS est $+ 0,241 \text{ V}$ par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.
- **Electrode auxiliaire :** L'électrode auxiliaire ou la contre électrode utilisée est une plaque en platine de forme carrée.

L'électrode de travail a été immergée dans la solution d'essai pendant 1 heure jusqu'à ce qu'il soit stable. La courbe de polarisation a été enregistrée par polarisation de $-0,9$ à $0,2 \text{ V/ecs}$ dans des conditions potentiodynamiques correspondant à 1 mV/s (vitesse de balayage).

Les droites de Tafel ont été extrapolés au potentiel de corrosion pour obtenir les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}). L'expression de l'efficacité de protection à partir des courbes de polarisation est donnée par :

$$E_R(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0}\right) \times 100 \quad (6)$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} sont respectivement les valeurs de courant de corrosion sans et avec le revêtement d'alliage du substrat.

I.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

C'est un microscope électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

I.4. Verrerie

Un ensemble de verrerie a été utilisé pour les différentes mesures à savoir : une éprouvette graduée, des béchers, un cristalliseur et des pipettes...

II) Méthodes

II.1. Préparation du substrat

La préparation du substrat joue un rôle fondamental sur l'adhérence du revêtement qui conditionne la tenue en service des pièces. Un substrat oxydé peut nuire à la qualité du revêtement et polluer l'électrolyte. Une mauvaise préparation du substrat est susceptible d'introduire des impuretés au sein du film électrodéposé. Ces impuretés (métalliques et/ou organiques) sont à l'origine de la fragilisation du dépôt, du changement des propriétés mécaniques, de formation de taches en surface, ...

La préparation du substrat se fait en trois étapes principales qui sont : le polissage, le dégraissage et le décapage.

- **Polissage**

L'opération de polissage vise à obtenir un état de surface lisse et plus uniforme. Le polissage est effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries allant de la plus grande à la plus fine : 100, 180, 400, 600, 1000 et 1200.

- **Dégraissage**

Cette étape consiste à débarasser la surface du substrat de toute impuretés d'origine organique, telles que les graisses et toutes les souillures qu'elles retiennent.

L'opération de dégraissage se fait par dissolution dans des solvants organiques.

- **Décapage**

Le décapage permet d'éliminer les couches d'oxydes formées à la surface du substrat et de l'activer.

Le substrat étudié est un acier doux en forme de lame de dimension 1 cm².

On procède avant tout essai au polissage. L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries (100 à 1200). Ensuite, le substrat est lavé avec l'acétone

avant de subir un décapage à l'acide sulfurique dilué (10%). Enfin, le substrat est rincé à l'eau distillée et séché à l'air pulsé.

Après la préparation du substrat, on le plonge dans la solution métallique préalablement chauffée à la température qu'on désire grâce à une plaque chauffante. La température est contrôlée grâce à un thermomètre plongé dans la solution. Il faut noter que la solution est placée à l'intérieur d'un cristalliseur. Il se produit alors une réaction entre la surface du métal et la solution métallique.

II.2. Préparation de la solution corrosive

Dans ce travail nous avons utilisé l'acide sulfurique H_2SO_4 à 1 mol/L et l'acide chlorhydrique HCl à 1 mol/L comme solutions corrosives. La solution d'acide sulfurique est préparée à partir de la solution commerciale, acide sulfurique 96-98% ; et la solution d'acide chlorhydrique est préparée à partir de la solution commerciale, acide chlorhydrique 37%, en utilisant de l'eau distillée.

II.3. Elaboration du revêtement autocatalytique Ni-Cu-P

II.3.1. Bain de base Ni-P

Dans les électrolytes de dépôt chimique, les concentrations utilisées en sels métalliques et en réducteur sont généralement du même ordre de grandeur. Nous avons vu qu'une concentration élevée en ions Ni^{2+} conduit à une vitesse de dépôt plus grande, mais réduit cependant la stabilité du bain. La concentration des ions métalliques (Ni^{2+}) conditionne la quantité d'hypophosphite et de complexant. L'addition de complexant, permet par ailleurs, de contrôler le processus de dépôt.

Pour la préparation du bain de dépôt de nickel binaire, nous avons adopté la formulation proposée par Bamba (2020). Ces directives nous ont été très utiles dans la maîtrise du bain de dépôt de base Ni-P. Il s'agit des concentrations et conditions d'opération suivantes :

- $NiSO_4, 6H_2O$: 0,1 M
- NaH_2PO_2, H_2O : 0,28 M
- $Na_3C_6H_5O_7, 2H_2O$: 0,2 M

Le pH est fixé à 5 par addition de l'acide acétique et la température est de $84^\circ C$. La vitesse de dépôt réalisée à partir de ce bain sur substrat en acier est de l'ordre de $5.5\mu m/h$.

II.3.2. Bain de dépôt chimique Ni-Cu-P

L'amélioration des propriétés électriques, magnétiques et anticorrosives a poussé les recherches à s'orienter vers la réalisation de dépôts ternaires. Afin d'obtenir la stabilité et le rôle d'accélérateur de l'ion Cu^{2+} , certains chercheurs ont réussi à développer des bains Ni-Cu-P en

ajoutant une petite quantité de cuivre dans des bains Ni-P (Riedel, 1991 ; Krasteva *et al.*, 1994). Les qualités anticorrosives du cuivre sont aussi à prendre en considération.

Pour l'élaboration de l'alliage Ni-Cu-P, nous avons donc ajouté de petites quantités d'ions Cu^{2+} et contrôlé les différents paramètres opératoires. La formulation de l'électrolyte retenue pour notre étude est présentée dans le Tableau I.

L'hypophosphite de sodium dans le bain de Ni-Cu-P a été utilisé comme agent réducteur. En outre, du citrate de sodium a été ajouté comme agent complexant et l'acétate d'ammonium comme agent tampon. Le pH est fixé à 5 avec addition d'acide acétique; la température a été maintenue à 78 ° C. Les détails du processus de dépôt sont décrits ailleurs (Larhzil *et al.*, 2007). L'électrolyte a permis d'élaborer l'alliage Ni-Cu-P, avec une vitesse de l'ordre de 6,5 $\mu\text{m/h}$

Tableau I : Composition et conditions opératoires du bain de dépôt Ni-Cu-P

$\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ <i>M</i>	$\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ <i>M</i>	$\text{NaH}_2\text{PO}_2, \text{H}_2\text{O}$ <i>M</i>	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$ <i>M</i>	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ <i>M</i>	<i>pH</i>	<i>T°C</i>
0,1	0,0008	0,28	0,2	0,5	5	78

II.4. Méthodes d'évaluation de la vitesse de corrosion

Comme pour tous les cas d'utilisation de matériaux en milieu agressif, le problème majeur reste celui de l'évaluation de la vitesse de corrosion, qui n'est jamais aisée. Les méthodes permettant de mesurer la vitesse de corrosion sont de deux catégories : les méthodes classiques et les méthodes électrochimiques.

II.4.1. Méthodes classiques

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse ou de réduction d'épaisseur. Elle peut être simplement définie à partir de la méthode suivante :

II.4.1.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas d'expliquer les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à exposer des échantillons de surface (**S**) dans un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps (Δt), et à mesurer la différence de masse (Δm) de ces échantillons avant (m_i) et après (m_f) chaque essai. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (7)$$

- V_{corr} : vitesse de corrosion en (cm/min)
- $\Delta m = m_i - m_f$ perte de masse exprimé en mg
- S : surface de l'échantillon exposé en cm^2
- ρ : masse volumique du métal (mg/cm^3)

II.4.2. Méthodes électrochimiques

La méthode électrochimique permet également de déterminer la vitesse de corrosion. Cette méthode fait intervenir plusieurs paramètres électrochimiques tels que : le courant de corrosion, le potentiel de corrosion, les pentes de Tafel...

II.4.2.1. Méthode des droites de Tafel

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Völmer. Les courbes de polarisation (ou courbes intensité-potentiel) ont permis d'estimer la vitesse de corrosion. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par la diminution de la densité de courant de corrosion sur un large domaine de potentiel.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre une électrode de travail (ET) et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) (Bard & Faulkner, 1983) (Figure 5).

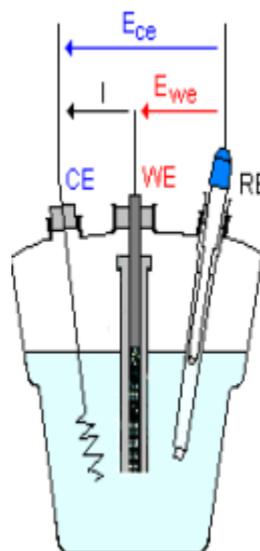


Figure 5 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.

Cette méthode permet ainsi de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les pentes de Tafel. Elle donne des mesures rapides et sa mise

en œuvre est relativement simple. La description détaillée du mode de détermination de i_{corr} et E_{corr} a été présentée par Caprani *et al.* (1975). Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une représentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence une relation linéaire.

- **Détermination de i_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel**

Les courbes de polarisation sont basées sur l'équation de Butler-Völmer suivante :

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{2,3(E-E_{corr})}{\beta_a}} - e^{\frac{2,3(E_{corr}-E)}{\beta_c}} \right] \quad (8)$$

Avec:

i : densité de courant ;

i_{corr} : densité de courant de corrosion ;

β_a et β_c : les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique.

De cette équation découle celles des droites de Tafel :

$$\log i = \log i_{corr} \pm \beta_n \quad (9)$$

Si on représente la courbe de polarisation en coordonnées $\log(i)$ (densités de courant) en fonction du potentiel E en (V) (Figure 6), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($A.cm^{-2}$).

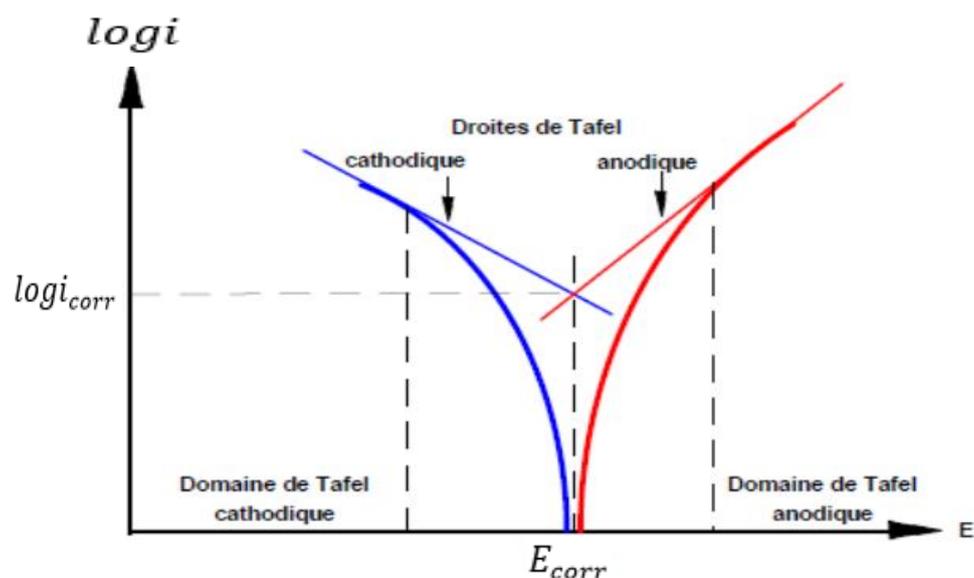


Figure 6 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot t \cdot M}{n \cdot \rho \cdot F} \quad (10)$$

M : masse molaire de l'espèce dissoute ou dissociée (g/mol)

i_{corr} : courant de corrosion ($A \cdot cm^{-2}$) qui traverse la pile pendant un temps (t) ;

F: constante de Faraday = 96500 coulombs/mole (c'est la quantité d'électricité qui correspond à une mole d'électrons).

n: nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation.

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

I) Résultats

I.1. Caractérisation du revêtement chimique Ni-Cu-P

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface d'acier recouverte d'un revêtement d'alliage ternaire Ni-Cu-P est présentée par la Figure 7. Cette micrographie montre que le revêtement présente une structure nodulaire avec la même granulométrie et un dépôt relativement homogène et très lisse. Le diamètre des nodules est inférieur à $5\ \mu\text{m}$ avec une teneur en cuivre de 12 % en masse (Larhzil *et al.*, 2007). Une analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) montre que le revêtement contient 12 % en masse d'élément phosphore avec une prédominance d'élément nickel.

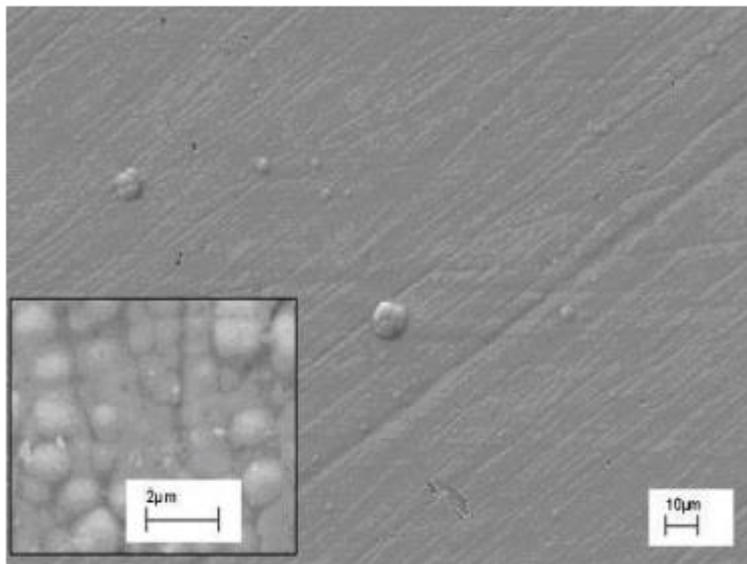


Figure 7: Image MEB du dépôt d'alliage Ni-Cu-P

Une analyse au diffractomètre à rayons X a révélé des pics résultant du substrat de fer (Figure 8). Un large pic apparaissant autour de 45° indique que les dépôts sont amorphes. Cela est dû au fait que le dépôt de nickel chimique devient amorphe lorsque son pourcentage de phosphore est supérieur à 7 % en poids (Mai *et al.*, 1988 ; Balaraju & Seshadri, 1999 ; Balaraju *et al.*, 2006 ;)

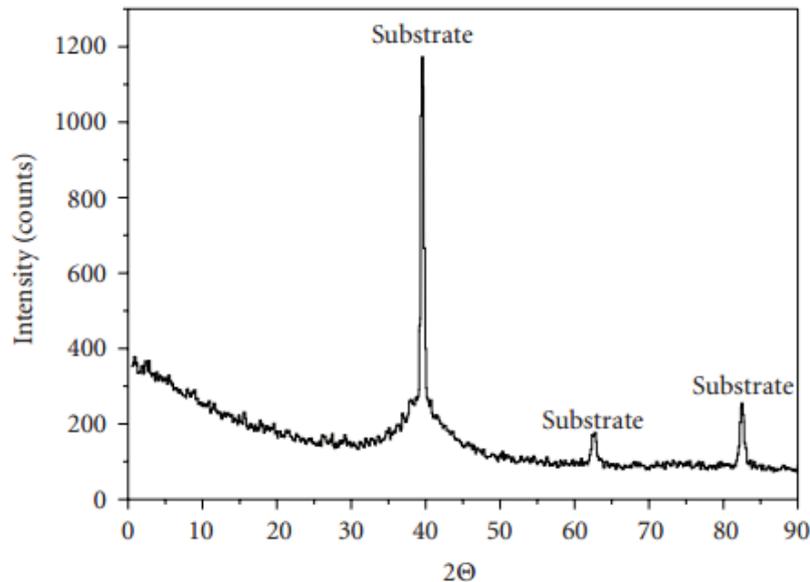


Figure 8 : Diffraction des rayons X pour les revêtements en alliage Ni-Cu-P

I.2. Etude de la corrosion du revêtement Ni-Cu-P

I.2.1. Courbes de polarisation

Le comportement à la corrosion de l'acier ordinaire et du revêtement en alliage a été mesuré à température ambiante par le tracé des courbes de polarisation dans les milieux acides H_2SO_4 1M et HCl 1 M.

I.2.1.1. En milieu acide sulfurique : H_2SO_4 1M

Les courbes de polarisation du dépôt Ni-Cu-P et de l'acier en milieu acide sulfurique molaire sont représentées sur la Figure 9. La vitesse de balayage employée est de 1mV/s. Le potentiel de corrosion se situe autour de -490 mV. L'allure générale de la courbe met en relief trois régions selon la surtension appliquée. Le domaine cathodique de cette courbe présente une cinétique d'activation qui caractérise la réduction de l'ion H^+ à la surface de l'électrode. On considère généralement, un mécanisme en deux étapes lors de la réduction des ions H^+ faisant intervenir un intermédiaire adsorbé (H_{ads}) (Erdey-Gruz, 1972 ; Bressan & Wiart, 1979).

Le domaine anodique peut être subdivisé en deux régions: la première partie allant du potentiel de corrosion à -350 mV où l'apparition d'un pseudo-palier dans le cas du revêtement nous suggère la formation d'une couche barrière qui ralentirait la dissolution de l'alliage.

Une augmentation du courant se fait par la suite avec l'évolution du potentiel dû à la dissolution sous-jacente du nickel à travers la couche formée. L'extrapolation du domaine Tafelien au potentiel de corrosion permet d'accéder à la vitesse de corrosion dont la valeur est de l'ordre de $0,091 \text{ mA.cm}^{-2}$.

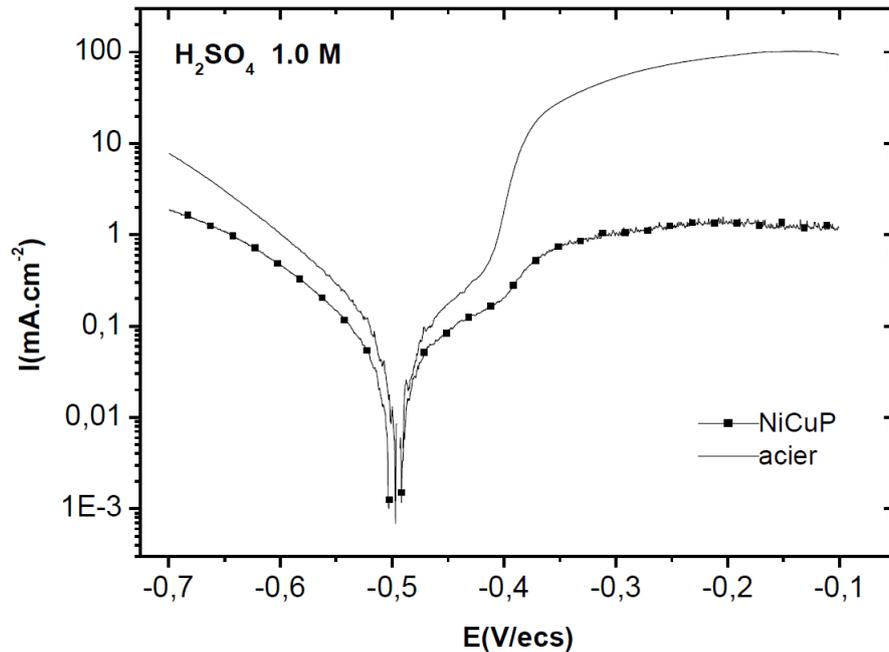


Figure 9 : Courbes de polarisation du revêtement Ni-Cu-P et du substrat d'acier en milieu H_2SO_4 1M.

L'ensemble des paramètres de polarisation sont consignés dans le Tableau II. L'application de l'alliage modifie considérablement l'allure des courbes de polarisation par rapport au substrat d'acier seul. La valeur presque élevée du courant stationnaire suggère le développement d'une couche de produits de corrosion hétérogène, moins compacte pour assurer une protection permanente de l'acier dans le milieu acide.

L'évaluation de l'efficacité protectrice (E_R) de l'alliage se fait au moyen des vitesses de corrosion à l'aide de l'équation (6).

Tableau II : Paramètres électrochimiques du dépôt Ni-Cu-P et de l'acier nu immergés en milieu H_2SO_4 1M

H_2SO_4 (1M)	$E_{corr}(mV)$	$I(mA)$	$E_f(\%)$
Acier seul	-497,03	0,273	-
Ni - Cu - P (1 h)	-458,88	0,091	67

I.2.1.2. En milieu acide chlorhydrique : HCl 1M

Sur la Figure 10 sont représentées les courbes de polarisation du dépôt Ni-Cu-P et de l'acier seul dans l'acide chlorhydrique molaire. Les graphes de l'alliage obtenus avec une vitesse de balayage de 1mV/s présentent également trois régions en fonction de la surtension imposée.

Une branche cathodique allant de -900 mV à E_{corr} caractérisée par une cinétique d'activation à l'interface Ni-Cu-P /HCl traduisant la réduction du proton H^+ à la surface de l'électrode. La branche anodique, quant à elle présente deux parties : la première va du potentiel de corrosion $E_{\text{corr}} = -381,5\text{ mV}$ à -15 mV caractérisé par un pseudo-palier de courant. Le ralentissement de la dissolution est assuré alors par la formation d'une couche de produits de corrosion.

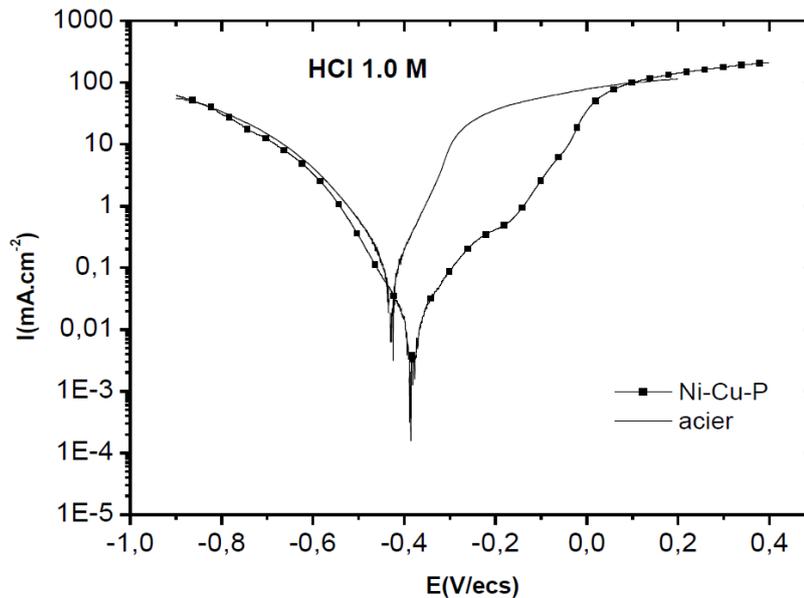


Figure 10 : Courbes de polarisation du revêtement Ni-Cu-P et du substrat d'acier en milieu HCl 1M

Tout comme le cas précédent, un autre domaine partant de 15 mV à 300 mV avec une augmentation rapide du courant au fur et à mesure que le potentiel croît vers les valeurs positives, traduit de ce fait une dissolution active du substrat. Toutefois, l'analyse du Tableau III permet de dire que le revêtement apporte une assez bonne résistance à la corrosion dans ce milieu.

Tableau III : Paramètres électrochimiques du dépôt Ni-Cu-P et de l'acier nu immergés en milieu HCl 1M

HCl	$E_{\text{corr}}(mV)$	$I (mA)$	$E_{ff} (\%)$
Acier seul	$-487,6$	$0,48$	-
Ni - Cu - P (1 h)	$-381,5$	$0,0131$	97

I.2.2. Analyses de surfaces au microscope électronique à balayage

Les Figures 11 et 12 représentent respectivement les micrographies des revêtements Ni-Cu-P réalisées après une immersion de 12 h en milieux acides sulfurique et chlorhydrique molaire, accompagnées des spectres d’analyses EDX correspondants.

Nous remarquons un détachement du revêtement et de nombreuses fissurations à la surface de ce dernier. Une dissolution du dépôt est visible à plusieurs endroits laissant la surface du substrat mise à nu. Ceci traduit une forme de corrosion généralisée pour notre alliage dans ce milieu acide.

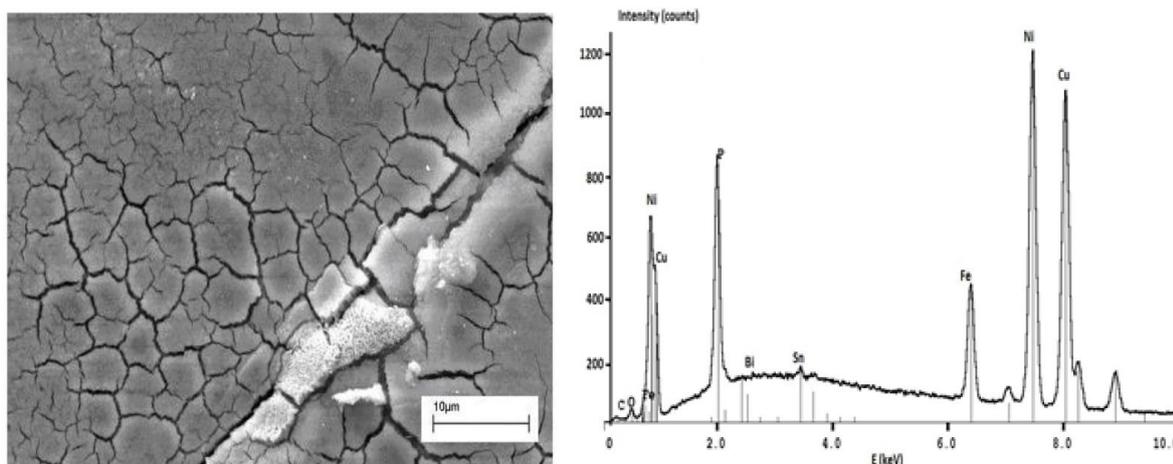


Figure 11 : Micrographie de la surface du dépôt après 12 h d’immersion et analyse EDX associée en milieu HCl 1M

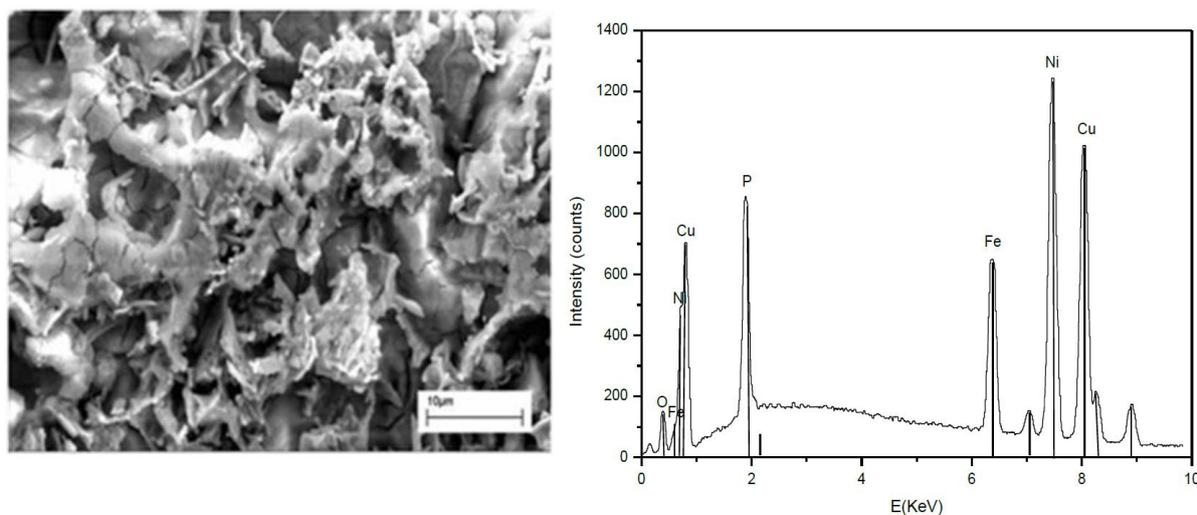


Figure 12 : Micrographie de la surface du dépôt après 12 h d’immersion et analyse EDX associée en milieu H₂SO₄ 1M

Tableau IV: Compositions des alliages ternaires de Ni avant et après test

Milieu	Ni (%)	Cu (%)	P (%)
témoin	76,0	11,5	12,5
H ₂ SO ₄ 1M	74,8	13,3	11,9
HCl 1M	75,3	12,8	11,9

II) Discussion

La compréhension du mécanisme fondamental de la corrosion des alliages amorphes à base de nickel métalloïdes reste toujours d'actualité. La combinaison des informations tirées des résultats électrochimiques et de certaines études d'analyse de surface (MEB, DRX, XPS...) pourrait contribuer à l'identification de ce mécanisme.

L'examen du processus de corrosion de l'alliage à travers l'exploitation des courbes de polarisation a été fait. Le comportement anodique des alliages ternaires est qualitativement semblable à celui de leurs homologues binaires de Ni-P et des conclusions similaires peuvent être tirées. La forme globale de la courbe de polarisation obtenue en milieu H₂SO₄ 1M du revêtement présente des caractéristiques similaires à celles trouvés par certains auteurs dans l'étude de la corrosion de l'alliage Ni-P chimique dans des solutions de NaCl 0,1 M ; Na₂SO₄ 0,1 M et H₂SO₄ 0,1 M (Crobu *et al.*, 2008 ; Elsener *et al.*, 2008).

Les résultats montrent une faible tendance à la passivation aussi bien en milieu sulfurique molaire qu'en milieu acide chlorhydrique par l'apparition d'un palier de courant lors de la polarisation anodique. L'existence d'un palier de courant a été signalée sur ces types d'alliages. Dans le cas de l'alliage Ni-P il a été montré que l'état cristallographique est fortement lié à la teneur en phosphore. Cette dernière influencerait énormément les propriétés anticorrosives de ces revêtements (Marcus & Oda, 1979).

Le pseudo-palier de courant obtenu lors du tracé des courbes de polarisation (I-E) a été attribué à un processus limité par la diffusion. Des résultats électrochimiques en milieu acide et proche de la neutralité confirmant la présence d'un plateau de courant ont été rapportés dans la littérature (Crobu *et al.*, 2008 ; Elsener *et al.*, 2008). En nous basant sur le modèle de dissolution du Ni-P, on peut affirmer que la surface de l'électrode s'enrichit en phosphore, suite à une rapide dissolution sélective du nickel. Le processus de dissolution est alors contrôlé via la diffusion du nickel à travers la zone enrichie en phosphore (Levy, 1963 ; Alperine & Steinmetz, 1987).

L'enrichissement en phosphore dans les revêtements Ni-P a été rapporté dans plusieurs travaux. Crobu *et al.* (2008) ont vérifié la présence de la phase riche en P au moyen d'analyse XPS et sont parvenus à distinguer les formes allotropiques de l'élément phosphore dans la couche enrichie au P comme étant le phosphore blanc et le phosphore rouge. Leur analyse qualitative a permis de révéler que le taux de phosphore maximum présent dans la couche était approximativement de 50-70 %.

Certains auteurs ont montré qu'une augmentation du taux de cuivre apporte de bonnes aptitudes anticorrosives pour ces revêtements (Liu & Zhao, 2004). Par ailleurs, Liu *et al.* (2010), ont rapporté que l'introduction du cuivre dans les revêtements Ni-P jouait un rôle important dans le renforcement de la résistance à la corrosion des dépôts Ni-Cu-P. En effet, la résistance à la corrosion du revêtement Ni-Cu-P par rapport à son homologue Ni-P résulte principalement de l'ajout d'infime quantité de cuivre dans l'alliage. L'élément cuivre accélère la dissolution sélective du nickel, conduisant à un enrichissement du phosphore et du cuivre dans la couche à la surface du revêtement de Ni-Cu-P. Selon ces auteurs le rôle de l'élément cuivre peut être résumé en trois points :

- Le potentiel du cuivre étant plus élevé que celui du nickel, ceci entraîne l'accélération de la dissolution de ce dernier et l'enrichissement en phosphore à la surface du revêtement (Georgiova & Armyanov, 2007).
- L'incorporation du Cu peut réduire l'énergie libre de l'alliage Ni-Cu-P dû à la très grande stabilité thermodynamique du cuivre par rapport au Ni.
- Le cuivre incorporé supprime les réactions cathodiques par l'élévation de la surtension d'hydrogène sur l'alliage Ni-Cu-P.

Nous retiendrons que l'ajout d'un troisième élément influence donc dans un domaine limité le comportement à la corrosion de l'alliage à base de nickel. La grande homogénéité des structures amorphes contribuerait à l'immunité contre la corrosion par piqure. Le changement de pente anodique pour les densités de courant anodique est dû à la limitation diffusionnelle de la cinétique.

Par ailleurs, le très grand écart de vitesses de corrosion entre le substrat d'acier et celui du revêtement Ni-Cu-P traduit le rôle protecteur des dépôts réalisés pour ce genre de milieu. Il est néanmoins observé qu'avec le temps d'immersion la diminution de l'efficacité est due à l'absence d'une couche passive stable à la surface en milieu acide.

La morphologie du revêtement présentée à la Figure 7 est relativement homogène. On note un relief accidenté marqué par la présence de nodules de couleur blanche. Ces nodules sont la

conséquence de l'hydrogène piégé lors du dépôt. En effet, lors des dépôts chimiques d'alliage nickel métalloïdes, un dégagement d'hydrogène en quantité très importante est observé.

Celui-ci serait en parti incorporé dans le dépôt. Par ailleurs, l'hydrogène piégé est étroitement responsable de la fragilisation de ces dépôts. La non-homogénéité de la surface est en accord avec la valeur de la capacité de la boucle capacitive mise en évidence après une heure d'immersion à E_{corr} .

Dans la photo MEB réalisée après une immersion de 12 h de l'alliage dans H_2SO_4 1M (Figure 12) on constate un éclatement des nodules et des perforations sur la surface de l'électrode. Par conséquent, une augmentation de la porosité de la surface confirmant la nature non-protectrice des produits de corrosion comme il a été avancé auparavant. Suzuki *et al.* (1978), trouvent que l'hydrogène incorporé lors du dépôt fragilise les alliages amorphes Ni-P électrodéposés.

D'autres chercheurs (Kawashima *et al.*, 1976 ; Latanison *et al.*, 1984), ont aussi remarqué que les alliages amorphes à base de fer subissent la fragilisation par hydrogène.

Mais l'observation au MEB révèle que le revêtement se détache du substrat seulement dans des zones très localisées qui seraient étroitement liées aux sites d'initiation de la fracture de ces dépôts. La fragilisation par l'hydrogène est en général associée à la perte de la ductilité du métal ou de l'alliage.

CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la corrosion d'un revêtement chimique Ni-Cu-P dans deux milieux acides différents : l'acide sulfurique 1 mol/L et l'acide chlorhydrique 1mol/L. Cette étude a été réalisée en trois grandes étapes : la préparation du substrat et des solutions corrosives, la préparation d'un revêtement autocatalytique Ni-Cu-P à partir du dépôt de Ni-P et l'étude de la résistance à la corrosion du revêtement chimique ternaire. L'étape du traitement de la surface du substrat est primordiale pour l'obtention d'un dépôt chimique uniforme et adhérent. Une autre étape importante est la préparation d'un revêtement d'alliage autocatalytique Ni-Cu-P. Ce revêtement a été déposé sur un substrat en acier doux en utilisant une technique de dépôt autocatalytique à partir d'un bain de Ni-P dans lequel nous avons ajouté du $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. L'étude de la corrosion du revêtement ternaire de nickel a été effectuée dans deux milieux acides molaires (H_2SO_4 1M, HCl 1M), afin d'examiner sa résistance et tenter d'élucider le mécanisme d'action au travers des techniques électrochimiques et d'analyse de surface.

Suite à nos analyses, nous sommes parvenus aux résultats suivants :

- les revêtements autocatalytiques de Ni-Cu-P sont amorphes, contiennent 11% en masse de Cu et 12% en masse de P et présentent un aspect nodulaire.
- ces revêtements assurent une bonne protection de l'acier ordinaire contre la corrosion en milieu acide HCl 1 M contrairement au milieu acide H_2SO_4 1 M.
- les mesures électrochimiques et l'analyse MEB/EDX montrent que le mécanisme de dissolution du revêtement chimique Ni-Cu-P est sélectif par rapport au nickel dans les environnements corrosifs étudiés.

En guise de perspectives, nous envisageons

- d'améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage Ni-Cu-P dans différents milieux agressifs par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion ;
- d'améliorer la qualité des revêtements à travers l'optimisation des électrolytes de dépôt du cuivre chimique ;
- d'approfondir l'étude cinétique par des méthodes électrochimiques (voltamétrie, spectroscopie d'impédance).

REFERENCES

- Allahkaram S.R., Honarvar Nazari M., Mamaghani S. & Zarebidaki A. (2011). Characterization and corrosion behavior of electroless Ni-P/nano-SiC coating inside the CO₂ containing media in the presence of acetic acid. *Materials and Design*, 32 :750-755.
- Alperine S. & Steinmetz P. (1987). Palladium-Modified Nickel Aluminide Coatings: an Inexpensive Alternative to Platinum Aluminides, *Traitements de Surface* (France),
- Ambat R. & Zhou W. (2004), Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters. *Surface Coatings Technology*, 179(2-3) : 124-134
- Balaraju J.N. & Rayam K.S. (2005). Electroless deposition of Ni-Cu-P, Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloys. *Surface and coatings technology*, 2(195):154-161.
- Balaraju J.N. & Seshadri S.K. (1999). Preparation and Characterization of Electroless Ni-P and Ni-P-Si₃N₄ Composite Coatings. *The international journal of surface engineering and coatings*, 2(77):84-86.
- Balaraju J.N., Anandan C. & Rayam K.S. (2006). Influence of codeposition of copper on the structure and morphology of electroless Ni-W-P alloys from sulphate- and chloride-based baths. *Surface and coatings technology*, 2(77):3675-3681.
- Bamba A. (2020). Elaboration d'un alliage amorphe à base de nickel-phosphore dans un milieu acide. Memoire de Master, UFR Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé Daloa, Côte d'Ivoire, 50 p.
- Bard A.J. & Faulkner L.R. (1983). Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications. *Ed. Masson*, Paris (France), 781p.
- Barralis J. & Maeder G. (1990). Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5eme édition Nathan, *Saint-Denis la plaine : AFNOR*, Paris (France), 231p.
- Bayes M., Jackson B. & Shawhan G. (1986). The corrosion performance of electroless nickel: the role of accelerated test methods compared to actual process condition evaluations in oil and gas environments *Transaction. Instrument Metal Finishing*, 62 : 145.
- Bayes M. (1995). The physical properties of electroless nickel coatings. Proceeding EN 95 Conference, novembre 1995, Cincinnati (Etats-unis), pp.106-113.

- Ben Amor Y., Frateur I., Mat P. & Boualam M. (2014). Dépôt chimique de nickel : synthèse bibliographique. *Matériaux & Techniques*, 102 (1):101-12.
- Bensaada S., Bouziane M.T., Mohammedi F., Zergui B. & Bouras A. (2013). Effet des inhibiteurs de corrosion $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 et $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$ sur le comportement de l'acier pour armature a béton en milieu oxydant NaCl. *Larhyss Journal*, 14:49-60.
- Bensaada S. (2016). Cours de Corrosion. Universitaires Europeennes.Biskra (Algérie), 63 p.
- Bielinski J., Gildon A., Socko B. & Bielinska A. (1983). Studies regarding the optimization of solutions for electroless nickel plating. II. Additions of transition metal compounds. *Metalloberflache Beschichten von Metall und Kunststoff*, 7(37):300-305.
- Brenner A. & Riddel G.E. (1946). Proceedings of the AES 33rd Annual Conference of electrochemistry, France, Paris, 324 p.
- Brenner A., Couch P. & Williams E. (1950), Electrodeposition of Alloys of Phosphorus and Nickel or Cobalt. *Journal Research National Bureau of Standards*, 44(1) : 109-122.
- Bressan J. & Wiart R. (1979). Inhibited zinc electrodeposition: electrode kinetics and deposit morphology. *Journal of Applied Electrochemistry*, 9 : 43-53.
- Caprani A., Epelboin I., Morel Ph. & Takenouti H. (1975). 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 342 p.
- Carbajal J.L. & White R.E (1988). Electrochemical production and corrosion testing of amorphous Ni-P. *Journal of the Electrochemical Society*, 135(12) : 2952-2957.
- Chang Y.Y. & Wang D.Y. (2005). Corrosion behavior of electroless nickel-coated AISI 304 stainless steel enhanced by titanium ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 200(7) : 2187-2191.
- Chaouche K. (2010). Etude de pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocénique vis-à-vis la corrosion aqueuse. Mémoire de Master, Université d'Ouargla, 60 p.
- Chen C.J. & Lin K.L. (2001). Electroless Ni-Cu-P barrier between Si/Ti/Al pad and Sn-Pb flip-chip solder bumps. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 24(4): 691-697.
- Chen K. & Chen Y. (1997). A new low-temperature electroless nickel plating process. *Plating Surface Finishing*, 84 : 80-83.

- Colin R. (1976). Le procédé industriel de nickelage chimique Kanigen. *Galvano Organo*, 740: 981-990.
- Crobu M., Scorciapino A., Elsener B. & Rossi A. (2008). The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys. *Electrochimica Acta*, 53(8) : 3364-3370.
- De Minjer C.H. & Brenner A. (1957). Studies on electroless nickel plating. *Plating*, 44 : 1297.
- Djokić S.S. (2002). Electroless Deposition of Metals and Alloys. In: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Conway B.E. & White R.E. (Eds), Cambridge (Angleterre), pp.51-133.
- Dubin V.M., Lopatin S.D. & Sokolov V.G. (1993). Selective electroless Ni deposition on TiW underlayer for integrated circuit fabrication. *Thin Solid Films*, 226(1) :87-93.
- Duncan R. N. (1983). Performance of electroless nickel coated steel in oil field environments.
- Duncan R.N. & Arney, T. L. (1984). Operation and use of sodium-borohydride-reduced electroless nickel. *Plating and surface finishing*. 71(12) : 49-54.
- Elsener B., Crobu M., Scorciapino M.A. & Rossi A. (2008). Electroless deposited Ni-P alloys: corrosion resistance mechanism. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(7):1053-1060.
- Erdey-Gruz T., (1972). kinetics of electrode processes. Hilger, London (U.K) p. 482
- Etcheverry B. (2006). Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP – Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite. *Thèse*, Institut National Polytechnique de Toulouse (France), 158 p.
- Flechon J., Karkal S. & Mbemba G. (1985). Amorphous binary alloys obtained by oxidation-reduction in the liquid phase or by electrolysis. *Material Chemistry and Physics*, 13(6) : 551-565.
- Gao Y., Huang L., Zheng Z. J., Li H. & Zhu M. (2007). The influence of cobalt on the corrosion resistance and electromagnetic shielding of electroless Ni-Co-P deposits on Al substrate. *Applied Surface Science*, 24 (253): 9470-9475.
- Georgieva J. & Armyanov S. (2007). Electroless deposition and some properties of Ni-Cu-P and Ni-Sn-P coatings. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(11):869-876.

- Grimsley S. (2002). Applications for electroless nickel-A 'designer coating'. *Transactions of Institute Metal Finishing* B4 80(2).
- Grosjean A., Rezrazi M. & Takadoum J. (2001). Hardness, friction and wear characteristics of nickel–SiC electroless composite deposits. *Surface and Coatings Technology*, 137(1): 92-96.
- Gutzeit G. (1960). An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution. *Plating*, 47: 63-70
- Haidu J. (1997). *Transactions of Institute Metal Finishing* B7 75.
- Huang Y.S., Zeng X.T., Hu X.F. & Liu F.M. (2004). Corrosion resistance properties of electroless nickel composite coating. *Electrochimica Acta*, 49(25) : 4313-4319
- Islam M., Shehbaz T. (2011). Effect of synthesis conditions and post-deposition treatments on composition and structural morphology of medium-phosphorus electroless Ni–P films. *Surface and Coatings Technology*, 205 : 4374-4397.
- Jackson B., Macary R. & Shawhan G. (1990). Low phosphorus electroless nickel coating technology. *International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 68 : 75-83
- Jeong D.H., Erb U., Aust K.T. & Palumbo G. (2003). The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni–P coatings. *Scripta Materiala*, 48(8) : 1067-1072.
- Kalantary M.R., Holbrook K.A. & Wells P.B. (1993). Optimisation of a Bath for Electroless Plating and Its Use for the Production of Nickel-Phosphorus-Silicon Carbide Coatings. *Transactions of the IMF*, 71(2): 55-61.
- Kamal K. & Sathiyamoorthy D. (2009). Influence of process parameters for coating of nickel-phosphorous on carbon fibers. *Journal Materials Processing Technology*, 209 : 3022-3029.
- Kawashima A., Hashimoto K. & Masumoto T. (1976). Stress corrosion cracking of amorphous iron base alloys. *Corrosion Science*, 16(12) : 935-943.
- Krasteva N., Armyanov S., Georgieva J., Avramova N. & Fotty V.(1995). Thermal stability of electroless NiMeP amorphous alloys. *Journal of Electronic Materials*, 24(8) : 941-946.
- Krasteva N., Fotty V. & Armyanov S. (1994). Thermal stability of Ni-P and Ni-Cu-P amorphous alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(10) : 2864-2867.
- Lacombe P., Baroux B. & Beranger G. (1990). *Les Aciers Inoxydables*. Les Ulis (France) : 1011.

- Lacourcelle L. (1977). Dépôt chimique de nickel :synthèse bibliographique. Galvano Organo, 478 : 789-795.
- Larhzil H., Cisse M., Touir R., Touhami M. E. & Cherkaoui M. (2007). Electrochemical and SEM investigations of the influence of gluconate on the electroless deposition of Ni-CuP alloys. *Electrochimica Acta*, 53(2) : 622–628.
- Latanison R. M., Compeau C.R., Kurkela M., Gibala R. & Hehenman R.F. (1984). Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, Editors, *ASM, Metal Park, OHIO* p.295.
- Le Bozec N. (2000). Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle. Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale
- Levy D. (1963). Effect of certain tablet formulation factors on dissolution rate of the active ingredient II. Granule size, starch concentration, and compression pressure. *Journal of Electroplating Society* , 29-50
- Lin K.L. & Hwang J.W. (2002). Effect of thiourea and lead acetate on the deposition of electroless nickel *Materials Chemistry and Physics*, 76: 204-211
- Lin C.J. & He J.L. (2005). Cavitation erosion behavior of electroless nickel-plating on AISI 1045 steel. *Wear*, 259(1-6) : 154-159.
- Liu G., Yang L., Wang L., Wang S., Chongyang L. & Wang J. (2010). Corrosion behavior of electroless deposited Ni-Cu-P coating in flue gas condensate. *Surface and Coatings Technology*, 204(21) : 3382–3386.
- Liu Y. & Zhao Q. (2004). Study of electroless Ni-Cu-P coatings and their anti-corrosion properties. *Applied Surface Science*, 228(1-4) : 57–62.
- Liu W.L., Hsieh S.H., Tsai T.K., Chen W.J. & Wu S.S. (2006). Temperature and pH dependence of the electroless Ni–P deposition on silicon. *Thin Solid Films*, 510(1-2) : 102-106.
- Lu G. & Zangari G. (2002). Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions. *Electrochimica Acta*, 47(18): 2969–2979.
- Madora N. (2011). Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et son sel dérive dans le milieu H2SO4. Mémoire de magister, Université d'Ouargla.
- Mai Q.X., Daniels R.D. & Harpalani H.B. (1988). Structural changes induced by heating in electroless nickel-phosphorus alloys. *Thin Solid Films*, 166: 235–247.

- Mainier F.B. & Araújo M.M. (1994). On the effect of the electroless nickel phosphorus coating effects on the performance of this type of coating in oil field environments. *SPE Advanced Technology Series*, 2 : 63-67.
- Mallory G. O. & Hajdu J. B. (1991). *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, AESF, Orlando, USA, p 539.
- Marcus P. & Oda O. (1979). Influence du phosphore sur la dissolution et la passivation du nickel en milieu acide. *Revue Metallurgie*, 76(11) : 715-718.
- Marshall G.W., Lewis D.B. & Dodds B.E. (1992). Electroless deposition of Ni-P alloys with and without the use of superimposed pulsed current. *Surface and Coatings Technology*, 53 : 223-230.
- Marshall G.W., Lewis D.B., Clayton D., Blake K. & Dodds B. (1997). The electrodeposition of Ni-P-Al₂O₃ deposits. *Surface and Coatings Technology*, 96 : 353-358
- Nadir D. & Rabah R. (2004). Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion. *International Journal Refraction Metal Hard Mater*, 353-358.
- Peeters P., Hoorn Gvd., Daenen T., Kurowski A. & Staikov G. (2001). Properties of electroless and electroplated Ni-P and its application in microgalvanics. *Electrochimica Acta*, 47(1-2) : 161-169.
- Pouderoux P., Chassaing I., Bonino J.P. & Rousset A. (1991). Plating of nickel-phosphorus multilayer alloys: current pulse effects on the microstructural and mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*, 45 : 161-170.
- Quercia G., Grigorescu L., Contreras H., Rauso C.D. & Gutiérrez Campos D. (2001). Etude anticorrosive des dépôts Ni-P en comparaison avec l'inhibiteur pour l'acier au carbone X25 *International Journal Refraction Metal Hard Mater*. 19: 348-359
- Riedel W., (1991). *Electroless Plating*, ASM International, Ohio, USA pp.66-69
- Rouibah K. (2003). Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle. Mémoire de Master, Université Bekr Blekaid, 66 p.
- Saigaa N., (2016). Etude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique. Mémoire de master en chimie, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Larbi Tébessi-Tébessa (Tébessa, Algérie), 114p.

- Suzuki K., Itoh F., Fukunaga T. & Honda T. (1978). A correlation between atomic and electronic structure of Fe-B amorphous alloys. *Journal de Physique Colloques*, 41 : 179-182.
- Van Gool A. P., Boden P. J. & Harris S. J. (1987). Corrosion Behaviour of some Electroless Nickel-Phosphorus Coatings. *Transactions of the IMF*, 65(1) : 108-114.
- Walter G.W. (2005). A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science*, 26(9) : 681-70.
- Wang R., Ye W., Ma C. & Wang C. (2008). Preparation and characterization of nanodiamond cores coated with a thin Ni-Zn-P alloy film. *Materials Characterization*, 59:108-111.
- Winowlin Jappes J.T., Ramamoorthy B. & Kesavan Nair P. (2005). A study on the influence of process parameters on efficiency and crystallinity of electroless Ni-P deposits. *Journal of Materials Processing Technology*, 169: 308-313
- Wrzecian M. (1992). Recueil de formule de galvanoplastie. Edition Galvano-organo, Paris, 181p.
- Zhou Q.J., He J.Y., Li J.X., Chu W.Y., Qiao L.J. (2006). Measurement of fracture toughness of nickel phosphorus coatings. *Materials Letters*, 60(3): 349-351.

RESUME

Ce travail représente une étude de la corrosion d'un revêtement chimique Ni-Cu-P sur un substrat en acier doux. Le revêtement d'alliage ternaire Ni-Cu-P a été préparé par la technique de dépôt par réduction chimique en utilisant l'hypophosphite comme agent réducteur dans le bain. L'étude s'est faite préférentiellement dans deux milieux acides : acide chlorhydrique et acide sulfurique. Pour étudier la résistance à la corrosion du revêtement obtenu, nous avons utilisé la méthode des courbes de polarisation. L'analyse des courbes de polarisation pour les revêtements d'alliage ternaire de nickel, après une heure d'immersion dans les milieux H₂SO₄ et HCl montre que ces dépôts d'alliage autocatalytiques présentent une bonne résistance à la corrosion. Une étude comparative de la surface du substrat avec et sans revêtement montre effectivement que les dépôts Ni-Cu-P améliore les propriétés anticorrosives du substrat en acier. Des analyses EDX/MEB ont montré que l'efficacité des revêtements diminue à mesure que le temps d'immersion s'allonge et que le mécanisme de dissolution des dépôts d'alliage ternaire de nickel en milieu acide est sélectif par rapport au nickel.

Mots clés : Corrosion, nickelage chimique, alliage ternaire, milieux acides.

ABSTRACT

This work represents a study of the corrosion of a Ni-Cu-P electroless coating on a mild steel substrate. The Ni-Cu-P ternary alloy coating was prepared by the electroless process using hypophosphite as a reducing agent in the bath. The study was preferably carried out in two acidic environments: hydrochloric acid and sulfuric acid. To study the corrosion resistance of the coating obtained, we used the method of polarization curves. Analysis of the polarization curves for ternary nickel alloy coatings after one hour of immersion in H₂SO₄ and HCl media shows that these autocatalytic alloy deposits exhibit good corrosion resistance. A comparative study of the substrate surface with and without coating actually shows that Ni-Cu-P deposits improve the anticorrosive properties of the steel substrate.

EDX/SEM analyzes have shown that the effectiveness of coatings decreases with increasing immersion time and the mechanism of dissolution of ternary nickel alloy deposits in acidic media is selective to nickel.

Keywords : Corosion, electroless nickel plating, ternary alloy, acidic media.