

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

قسم علوم المادة

DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : chimie inorganique

Rédigé Par : Benmbarek Nafissa

THEME

Élaboration et caractérisation de revêtements composites metal/nano-oxyde.

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Melle. Fatima Zohra BATANA

Mme. Fatima Zohra HAMDI

Mr. Ahmed HAMDI

MCB

MAA

MCA

Présidente

Examinatrice

Promoteur

Année Universitaire 2020/2021

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche à l'université de L'aghouat. Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements envers Monsieur Dr **Hamdi Ahmed**; mon encadreur pour son encadrement, sa disponibilité et son aide. Merci encore.

Je tiens à remercier Pr. **Boubakeur Saidat** pour son aide, et son soutien.

Mes remerciements vont aussi au Dr **Fatima Zohra.Hamdi** et Dr. **Fatima Zohra BATANA** d'avoir accepté de m'honorer de juger ce modeste travail.

La réalisation de ce mémoire fut une occasion merveilleuse de rencontrer et d'échanger avec de nombreuses personnes. Je reconnais que chacune, à des degrés divers, mais avec une égale bienveillance, a apporté une contribution positive à sa finalisation. Mes dettes de reconnaissance sont, à ce point de vue, énormes à leur égard.

On terminera en pensant, sans les nommer, à tous ceux que j'ai croisé sur mon chemin et qui a contribué à rendre possible mon parcours.

Tout a été fait grâce à dieu le tout puissant qui m'a donné la force et l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Dédicace

Tout d'abord merci Dieu Tout-Puissant qui aide moi pour arriver à ce
jour.

À ma mère juste pour vous, j'ai accepté le défi, et j'ai été patiente
avec elle après un abandon scolaire qui a duré plus de 10 ans, et après
avoir attendu 13 ans pour que je devienne une Ingénieure chimiste.

Heureuse aujourd'hui, car j'ai pu réaliser ton rêve et je suis
reconnaissante que vous êtes la seule motivation sur mon chemin.

À mon père ,je sais que vous êtes fier de nous chaque fois de notre
réussir J'espère que je partage toujours le succès et le bonheur avec
vous.

À mes sœurs, Samira, et à sa fille ma princesse Maria à la belle et la
petite de notre famille Fathia

À mes frères, aissa, tidjani, habib ,bachir

À mes copines et collègues .

Pour tous ceux qui m'aimaient.

Liste des figures

Figure I.1 : Exemple de la corrosion galvanique par assemblage de tôles d'aluminium et de cuivre.....	4
Figure I.2 : Piqûres de corrosion dues aux chlorures.....	4
Figure I.3 : Exemple de la corrosion sous contrainte.....	5
Figure I.4 : Blocage des sites a) cathodiques et b) anodiques par formation d'une couche barrière agissant sur les processus électrochimiques en milieu acide.....	6
Figure I.5 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer).....	11
Figure I.6 : Revêtement anodique (cas du zinc sur fer).....	11
Figure I.7 : L'allure de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques..	16
Figure I.8 : Allure générale d'une courbe courant-temps.....	17
Figure I.9 : Diagramme de Nyquist.....	18
Figure I.10 : Représentation logarithmique des droites de Tafel.....	19
Figure II 11 :polisseuse métallographique.....	23
Figure II 12 :Dispositif expérimental(la cellule et la potentiostat).....	25
Figure II.13 : cellule électrochimique.....	26
Figure II .14 :Electrode de référence.....	27
Figure II. 15 :Electrode d'auxiliaire.....	27
Figure II .16 :Electrode de travail.....	28
Figure II.17 :Voltampérogramme de l'acier dans le milieu cuivre pure	30

Figure II.18: Voltampérogramme de l'acier dans le milieu 5% Y_2O_3	31
Figure II.19: Voltampérogramme de l'acier dans le milieu 10% Y_2O_3	31
Figure II .20 : chronopotentiometrie de l'acier de tout les solution	32
Figure II.21: Diagramme d'impédance en représentation de nyquist d'une électrode d'acier en 3 milieu (Cu pure, Cu5% Y_2O_3 , Cu10% Y_2O_3) et l'acier sans traitements.....	33
Figure II.22 : Diagramme d'impédance en représentation de nyquist d'une électrode d'acier en 3 milieu (Cu pure, Cu5% Y_2O_3 , Cu10% Y_2O_3).....	33
Figure II.23: Courbe de polarisation obtenue pour un revêtement de cuivre pur + cuivre/5% Y_2O_3 + cuivre/10% Y_2O_3	35

Liste des tableaux

Tableau I.1 Types de revêtements. Revêtements métalliques Revêtements non métalliques.....	10
Tableau II.2: quelques propriétés atomique d'yttrium.....	22
Tableau II 3 : quelques propriétés atomiques d'oxygène.....	22
Tableau II.4 : les quantités utilisées pour les différents dépôts électrolytiques.....	24
Tableau II. 5: valeur de R1 ,R2 ,CPE du diagramme d'impédance.....	34
Tableau II. 6 Taux de corrosion des substrats.....	35

Liste d'abréviation

c : concentration volumique initiale en ions actifs dans la solution

(CE) : Electrode auxiliaire ou (contre électrode)

D : coefficient de diffusion

E_1 : La différence entre les valeurs du potentiel de l'électrode traversée par le courant du potentiel de l'électrodes réversible

E_{i1} : potentiel de l'électrode traversée par le courant

E_r : potentiel de l'électrodes réversible

E_2 : potentiel de l'électrode indicatrice

E_{i2} : potentiel initial appliqué à l'électrode.

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

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

E_3 : le potentiel de l'électrode de travail de la La chronoampérométrie

E_{i3} : un potentiel initial

E_f : un potentiel final

ΔE : Le signal perturbateur

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

(ER) : électrode de référence

f : constante de faraday

I : densité du courant

I_{pa} , I_{pc} : courant des pics anodique et cathodique

ΔI : Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel

[M] : métal.

n : nombre d'électrons.

Ox : Oxydant

PH : le potentiel d'hydrogène

Red : Réducteur

t : Temps

v : Vitesse de balayage

t:concentration :temps

Z(Re) : partie réelle de l'impédance.

Z(Im) : partie imaginaire de l'impédance.

Z : l'impédance

Remeriemment.....	I
Dédecace.....	II
Liste des figures.....	III
Liste des tableau.....	IV
Liste des abreviation.....	V
Sommaire.....	VI

sommaire

INTRODUCTION	1
I -1-1 Définition La corrosion	2
I-1-2Différents types de corrosion.....	2
a) Corrosion chimique.....	2
b) Corrosion électrochimique.....	2
c) Corrosion bactérienne.....	3
I-1-3Différentes formes de corrosion.....	3
a) Corrosion généralisée.....	3
b) Corrosion localisée.....	3
b1) Corrosion galvanique.....	3
b 2) Corrosion par piqûre	4
b3) Corrosion inter granulaire	4
b4) Corrosion érosion	5
b5) Corrosion sous contrainte.....	5
b6) Corrosion caverneuse.....	5
I-2 Moyens de protection.....	5
I-2-1 Inhibiteurs de corrosion	6
I -2-1-1 Le caractère électrochimique.....	6
I-2-1-2 Nature chimique des inhibiteurs.....	7
Inhibiteurs minéraux.....	7
Inhibiteurs organiques	7
Tensioactifs.....	7
I-2-2 Protection électrochimique	8
I-2-2-1 La protection cathodique.....	9
a) Protection par anode sacrificielle.....	9
b) Protection par courant imposé.....	9

I-2-2-2 La protection anodique.....	9
I-2-3 Protection par revêtements.....	10
I-2-3 -1 Revêtements métalliques.....	10
a) Revêtements nobles ou cathodiques.....	10
b) Revêtements anodiques ou sacrificiels.....	11
I-2-3-2 Revêtements non métalliques.....	11
1) Revêtements organiques.....	11
a) Les revêtements en bitume	12
b) Les revêtements polymériques.....	12
c) Les peintures et les vernis	12
2) Revêtements inorganiques.....	13
I-3-1 Définition de l'électrodéposition.....	13
I-3-2 Principe de l'électrodéposition.....	14
I-3-3 L'électrodéposition des métaux.....	14
I-3-4 Méthode d'électrodéposition.....	15
I-3-4-1 Voltammétrie cyclique.....	15
a) Principe.....	15
I-3-4-2 Chronoampérométrie	16
I -5 méthode de caractérisation.....	17
I-5-1 La Spectroscopie d'Impédance électrochimique.....	17
I-5-2 la polarisation.....	19
II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	20
II-1 Elaboration des dépôts.....	21
II -1-1 Produits chimiques.....	21
II-1-2 Matériel utilisé.....	21
II -1-3 Condition expérimental	21
II-1-4 Matériaux.....	22
II -1-4-1 Substrat utilisé.....	22
II -1-4-2 Particules solides utilisés.....	22
II-1-5 Préparation des électrodes.....	23
II-1-5-1 Polissage mécanique.....	23

II -1-5-2 Rinçage.....	23
II-1-5-3 Bain électrolytique.....	23
II -1-5-4 Choix du bain.....	24
II -1-5-5 Bain de compositions.....	24
II -1-5-6 Montage et appareillage électrochimique	24
a) Cellule électrochimique.....	25
b) électrode de référence (ER)	26
c) Electrode auxiliaire ou(contre électrode(CE)	27
d) Electrode de travail.....	28
II -2Caractérisation des dépôts.....	28
II -2-1 Mesure de voltamétriecyclique.....	28
II -2-2 Préparation des dépôts.....	28
II-2-3 Technique d'électrodéposition utilisées.....	28
II -2-3 -1 Voltammétrie cyclique	28
a) Voltammétrie cyclique de cuivre	28
b) voltammétrie cyclique Y_2O_3	29
II-2-3-2 chronopotentiométrie.....	29
a) chronopotentiométrie de cuivre pur.....	29
b) chronopotentiométrie de Y_2O_3 :	29
II - 4 Résultats et discussions	30
II - 4 -1 Electrodeposition des milieux	30
a) Voltammétrie cyclique du cuivre pure	30
b) Voltammétrie cyclique du mélange cuivre / 5% Y_2O_3	30
C) Voltammétrie cyclique du mélange cuivre/10% Y_2O_3	31
d) chronopotentiometrique des milieux.....	32
II -4-1-2 Caractérisation.....	32
a)Spectroscopie d'impédance électronique (SIE)	32
b) Courbes de polarisation	34
Conclusion générale.....	36

INTRODUCTION GENERALE

La déposition électrochimique des métaux et alliages sur des substrats métalliques joue un rôle très important dans différents domaines de la technologie moderne. Elle est utilisée très largement dans diverses applications potentiels tel que : la microélectronique, les dispositifs électro-optiques la prévention des corrosion chimiques, les biotechnologies les cellules solaires l'isolations thermiques ,la décoration..etc .ces dernières années l'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiier[1].

La méthode électrochimique présente deux avantages majeurs : l'avantage économique due faible cout en comparaison avec les méthodes classiques dites physiques et la possibilité travailler dans les condition ambiants des pression et de température, de plus, cette technique est sans danger pour l'environnement[2].

L'objectif de ce mémoire c'est étude de l'influence de quelques paramètres d'électrodéposition de l'alliage Cu-Y₂O₃ sur un substrat en fer par des méthodes électrochimie (voltammétrie cyclique chronomampérometrie).

Le mémoire et divisée par deux parties :La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique sur le corrosion et le processus d'électrodéposition des métaux et alliages qui contenant trois idées, les quels principe et méthodes d'électrodéposition .

La deuxième partie est divisée en deux paries :la première est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux et les différents techniques utilisées pour la réalisation de ce travail, et la deuxième partie consacré des résultats et leurs discussions et interprétation

En fin une conclusion, résumant les résultats obtenus .

I -1-1 Définition La corrosion :

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. Alors c'est la perte en matière d'une partie de celui-ci sous l'action d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être l'oxygène et / ou constituants de l'air (H_2O humide, CO_2 , SO_2 , H_2S , brouillard salin etc.), d'un gaz chaud (O_2 , CO , etc.) ou d'une solution (acide, basique, un sel fondu). Le solide ainsi corrodé tend à réagir pour former un composé (oxyde, sulfure, carbonate, etc.) plus stable .

I-1-2 Différents types de corrosion :

On peut distinguer trois types de corrosion chimique, électrochimique et bactérienne.

a) Corrosion chimique :

C'est la dégradation des métaux par l'environnement à une température supérieure à $500\text{ }^\circ\text{C}$.

On distingue deux types de dégradation :

*** La corrosion sèche :**

qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O_2 , S_2 , SO_2 , H_2O) à haute température

*** La corrosion chaude :**

qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par les sels ou métaux fondus (Na_2SO_4 par exemple).

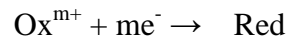
b) Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est le type le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux . il résulte de l'établissement de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes. Il se crée ainsi une différence de potentiel entre ces deux zones. La corrosion correspond à la formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution donc à une oxydation. Le plus souvent, un ion en solution est identique à celui existant dans la phase métallique

* La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent en solution cédant des charges négatives .



* La réduction d'une espèce oxydante qui se trouve dans le milieu :



c) Corrosion bactérienne :

ce type de corrosion résulte de la conjonction défavorable de trois facteurs[3]. :

- un milieu aqueux généralement jugé peu agressif,
- un matériau réputé compatible avec les conditions d'exposition
- des micro-organismes dont la présence est le plus souvent inattendue.

Dans ce type d'attaque les micro-organismes peuvent intervenir dans la corrosion d'une ou de plusieurs façons

I-1-3 Différentes formes de corrosion :

a) Corrosion généralisée :

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée "couche passive " formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant. Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles on cite les cas les plus souvent rencontrés. [4]

b1) Corrosion galvanique :

La corrosion galvanique ou bimétallique se produit lorsque deux métaux ou alliages métalliques sont en contact dans un environnement assurant un milieu électrolytique formant ainsi une pile accélérant la corrosion de l'un des deux métaux, le métal ou l'alliage le moins noble fera office d'anode pendant la réaction de corrosion .

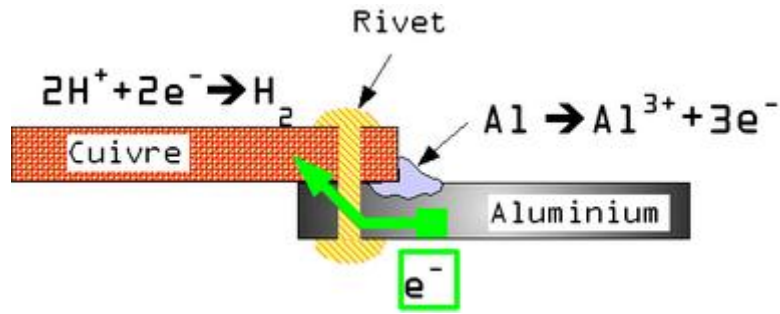


Figure I.1 : Exemple de la corrosion galvanique par assemblage de tôles d'aluminium et de cuivre.

b 2) Corrosion par piqûre :

La corrosion par piqûre est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince (fer, aciers, aluminium et ses alliages...). Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre et de profondeur. La figure .I. 2 présente une piqûre de corrosion provoquée par les chlorures. Ces piqûres de corrosion peuvent se développer rapidement et peuvent finir par perforer intégralement la surface métallique ce qui peut entraîner à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation sans que l'on enregistre une perte de poids appréciable. Ce qui laisse à dire que c'est la forme de corrosion la plus dangereuse car elle est difficilement réparable.

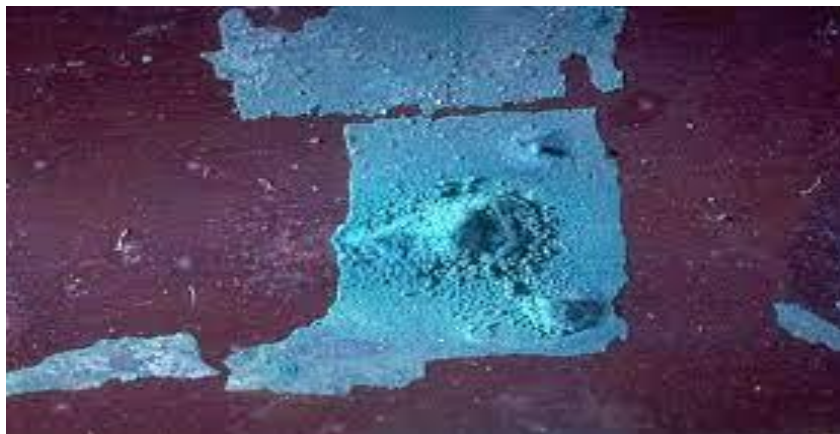


Figure I.2: Piqûres de corrosion dues aux chlorures.

b3) Corrosion inter granulaire :

Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. L'exemple le plus connu consiste à l'appauvrissement du chrome aux limites de grains de l'acier inoxydable

austénitique, les limites des grains deviennent anodiques par rapport aux grains enrichis de chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des limites de grains [5] .

b4) Corrosion érosion :

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion .

b5) Corrosion sous contrainte :

Elle est définie comme un processus de développement de fissures sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif . Une fissuration du métal due à cette forme de corrosion est présentée sur la Figure I.3



Figure I.3 : Exemple de la corrosion sous contrainte.

b6) Corrosion caverneuse :

Cette forme est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et dans d'autres endroits peu accessibles à l'oxygène [6].

I-2 Moyens de protection :

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par :

- * protection par inhibiteurs de corrosion.
- * protection par revêtements
- * protection électrochimique[7].

I-2-1 Inhibiteurs de corrosion :

Selon la définition donnée par la NACE (Nationale Association of Corrosion Engineers), un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu, sans modifier la nature de ce dernier . les inhibiteurs de corrosion peuvent d'être classés de diverses manières, nous citons les classes les plus importantes :

I -2-1-1 Le caractère électrochimique :

le mode d'action d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. En effet, un même composé aura un mécanisme d'action dépendant du système « métal-solution » au contact duquel il se trouve. On distinguera alors les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. l'inhibiteur forme une couche barrière sur la surface métallique, induisant la modification des processus électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) (Figure I.9.a), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou du proton H^+ en milieu acide) (Figure I.9.b)

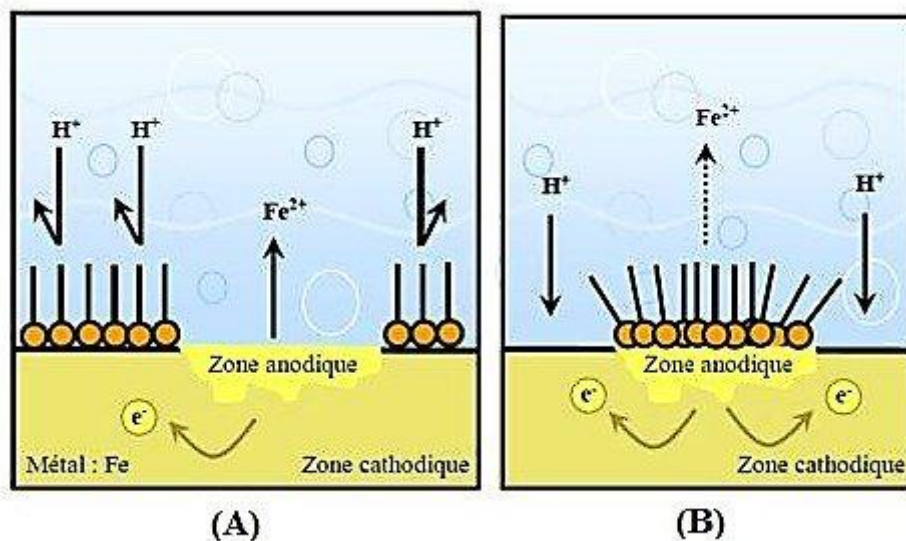


Figure I.4 : Blocage des sites a) cathodiques et b) anodiques par formation d'une couche barrière agissant sur les processus électrochimiques en milieu acide.

I-2-1-2 Nature chimique des inhibiteurs :

Inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux ou inorganiques sont généralement utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins et plus rarement en milieu acide. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, ils sont classés en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants. Les premiers agissent en formant un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds interviennent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante . On peut citer comme exemple d'inhibiteurs non passivants : les phosphates, les polyphosphates, les phosphonates, les sels de zinc etc. Les oxo-anions tels que les chromates, les tungstates, les vanadates et les molybdates constituent un exemple d'inhibiteurs passivants . Les cations Zn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} sont généralement classés dans la catégorie des inhibiteurs minéraux[8].

Inhibiteurs organiques :

l'utilisation des inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celles des inhibiteurs minéraux pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazoles, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, les carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (thiazoles, dérivés de la thiourée, les mercaptans, les sulfoxydes...) ou le phosphore (phosphonates).

l'élévation de température peut altérer l'efficacité inhibitrice de ces molécules, car les composés organiques se décomposent facilement dans ces conditions. Parmi les inhibiteurs organiques utilisés on peut également distinguer les tensioactifs, lesquels présentent des particularités dans leur structure.

Tensioactifs :

Des composés dissous dans un solvant, susceptibles de diminuer la tension superficielle de ce dernier, même à de très faibles concentrations, sont appelés agents de surface ou agents tensioactifs .

Ces substances sont caractérisées par une structure essentiellement linéaire. On y distingue deux parties :

- la partie hydrocarbonée hydrophobe apolaire, compatible avec les solvants apolaires la partie hydrophile polaire, constituée par un groupement fonctionnel ionisé ou non, mais ayant une affinité pour l'eau. Cette structure leur permet de s'adsorber préférentiellement à la surface des liquides et aux interfaces solide-liquide ou liquide-liquide en y modifiant la tension interfaciale.

Il est de pratique courante d'ajouter un inhibiteur non tensioactif, au bain de décapage des métaux ferreux, sa fonction étant d'empêcher l'acide d'attaquer le métal. Par ailleurs, l'ajout d'un tensioactif au bain contenant préalablement un inhibiteur de décapage, réduit davantage la vitesse de dissolution du métal .

l'agent tensioactif est parfois lui-même un inhibiteur et dans d'autres cas il est seulement un auxiliaire favorisant l'adhérence, la solubilisation ou la répartition de l'agent actif.

Électrodéposition L'électrodéposition de couches minces est une alternative au procédé de dépôt sous vide, comme la pulvérisation cathodique, dépôt par plasma, ou par dépôt chimique en phase vapeur. Ses principaux avantages sont, la déposition peut avoir lieu à température ambiante et à pression d'atmosphère et des propriétés de couches minces peuvent être contrôlées par un choix judicieux des paramètres d'électrodéposition. La section suivante traite du mécanisme de dépôt électrochimique (électrocrystallisation), qui comprend également les approches pour comprendre le processus de fabrication de films minces. [8].

I-2-2 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 :

- * la protection cathodique

- *la protection anodique

I-2-2-1 La 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 inférieure 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 (plus négatif) dite sacrificielle.

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)

I-2-2-2 La protection anodique :

Elle consiste à élever la tension (métal – milieu) de manière à l'amener dans sa zone de passivation. Elle s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{corr}} < E_{\text{passiv}}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif où la densité du courant passif est très faible. 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. Donc avant d'exercer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.à.d l'étendue du palier de passivité.

La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitriques ou phosphoriques), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane et le zirconium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés[9].

I-2-3 Protection par revêtements :

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (voir le tableau I.1) .

Tableau I.1 Types de revêtements. Revêtements métalliques Revêtements non métalliques

Revêtements métalliques	Revêtements non métalliques Organiques	Revêtements non métalliques Inorganiques
Chrome Aluminium Plomb Etain Cadmium Cuivre Nickel Argent	Peintures Vernis Laques Résine Graisses Cires	Couches de conversion Couches étrangères au substrat

I-2-3 -1 Revêtements métalliques :

les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti – corrosion ils remplissent souvent une fonction décorative . Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques:

a) Revêtements nobles ou cathodiques :

le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci se corrode localement et

joue un rôle d'anode. Des revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut

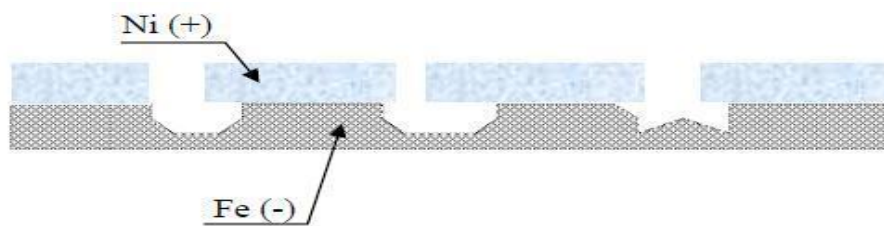


Figure II.5 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) .

b) Revêtements anodiques ou sacrificiels :

le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Ce phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat (cathode) reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement **Figure II .5**

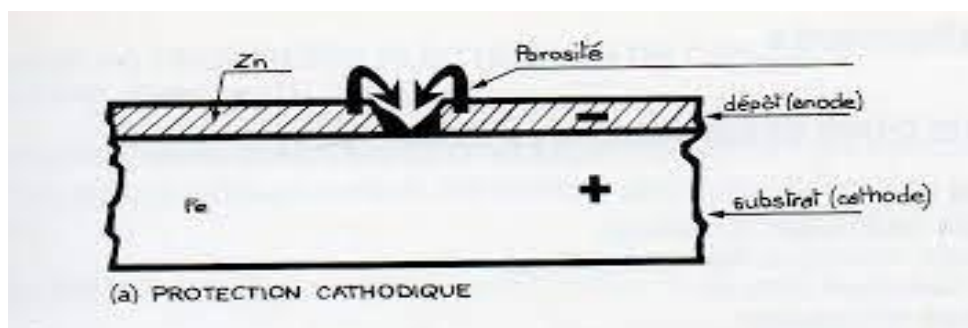


Figure II .6: Revêtement anodique (cas du zinc sur fer) .

I-2-3-2 Revêtements non métalliques :

1) Revêtements organiques :

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles :

a) Les revêtements en bitume :

On utilise ces revêtements pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques des endommagements mécaniques.

b) Les revêtements polymériques :

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :

- * les thermoplastes (PVC, propylène, etc.)
- * les caoutchoucs (naturels ou synthétiques)
- * les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

l'efficacité de la protection polymérique dépend de la résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts. Son épaisseur est de l'ordre 100 à 500 μm , mais elle varie selon les cas.

c) Les peintures et les vernis :

Ils sont distingués par des couches très minces (leurs principaux constituants sont :

1. le liant qui assure la cohésion du film et son adhérence au substrat
2. le solvant qui permet d'appliquer la peinture à l'état liquide
3. les pigments qui sont des composés qu'on ajoute aux peintures pour donner une couleur
4. les additifs et les charges ont différentes fonctions:
 - les additifs modifient certaines propriétés des peintures comme la viscosité, la résistance à l'oxydation ou la tension de surface
 - les charges qui sont des substances bon marché, elles peuvent également améliorer certaines propriétés des films comme la résistance à l'abrasion.

Les métaux peints comportent en général plusieurs couches, ils peuvent avoir :

- une couche d'accrochage fabriquée par phosphatation, c'est une couche de peinture primaire appliquée par électrophorèse (immersion de l'objet dans une émulsion de polymère en présence d'un champ électrique).

- une couche polymérique qui permet d'améliorer la résistance mécanique du revêtement

- une ou deux couches de finition appliquées au pistolet, suivi d'un recuit au four

2) Revêtements inorganiques :

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques :

➤ Les couches de conversion Elles sont distinguées selon leur procédé de fabrication, à savoir :

* l'anodisation

* la phosphatation;

*la chromatisation.

➤ Les couches étrangères aux substrats Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants :

* les émaux

* le ciment

* la céramique réfractaire

I-3-1 Définition de l'électrodéposition :

Les termes «déposition» et «électrodéposition» sont des termes anglophones .Il serait plus correct d'utiliser «dépôt» ou «électrodépôt» pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer .ces termes étant malgré tout peu usités dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré les termes anglophones. l'électrodéposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés .Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé ,soit à potentiel imposé, c'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle apporté par le choix de la valeur du potentiel de dépôt,

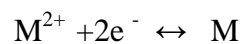
ainsi que le jeu sur la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité .

I-3-2 Principe de l'électrodéposition :

Le Principe de l'électrodéposition est basé sur une électrolyte, il s'agit deux réactions redox qui ne sont pas entretenues, mais qui sont déclenchées par une source de courant externe. La cathode et le bain d'électrolyte constituent la plus part de temps, l'élément critique de la cellule, il contient le sel métallique approprié. le plus souvent, le métal qui doit précipiter est présent sous la forme d'un complexe. En effet ,des complexes métalliques manifestent une solubilité et une stabilité supérieure a celles des sulfates ,des chlorures ou d'autre sels. Tout l'art d'obtenir un bain approprié réside dans le fait d'ajouter des additifs qui sont très souvent de nature organique, et qui ne sont présents qu'en faibles concentration.-Néanmoins, ces additifs confèrent en définitif à la couche déposé des propriétés déterminées importantes .

I-3-3 L'électrodéposition des métaux :

L'électrodéposition des métaux est réalisée à partir des solutions de leurs sels simples (les sulfates, les chlorures pu les nitrates).La réaction globale à la cathode, sera dans ce cas la décharge des ions métalliques hydratés, suivi de leur incorporation dans le réseau cristallin du dépôt qui se forme à la cathode selon la réaction suivante :



La déposition électrochimique des métaux à partir des solutions aqueuses se produit toujours à un potentiel plus électronégatif que le potentiel d'équilibre du métal correspondant dans les conditions considérées. La différence entre les valeurs du potentiel de l'électrode traversée par le courant (déposition cathodique du métal) et du potentiel de l'électrodes réversible, correspond à la polarisation de l'électrode : $E_1 = E_i - E_r$. la valeur de la polarisation au cour de l'électrodéposition des métaux ,de même que pour les autres réactions aux électrodes, dépend de la valeur de la densité de courant.

Le processus de l'électrodéposition est influencé par plusieurs paramètre tel que :

- Concentration des ions métalliques dans l'électrolyte
- La température de bain

- Le pH de la solution
- Le potentiel de dépôt (le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence)
- La densité de courant
- Les additifs(agent tampons, etc..).

I-3-4 Méthode d'électrodéposition :

Nous avons utilisés dans ce travail les techniques électrochimiques suivant :

I-3-4-1 Voltammétrie cyclique :

a) Principe :

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation : $E = E_i + v \cdot t$

D'où :

E : potentiel de l'électrode indicatrice (volt).

E_i : potentiel initial appliqué à l'électrode.

v : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (v/s).

t : Temps (s).

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs sont représentés par la figure.

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont : I_{pa} , I_{pc} : courant des pics anodique et cathodique.

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

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

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

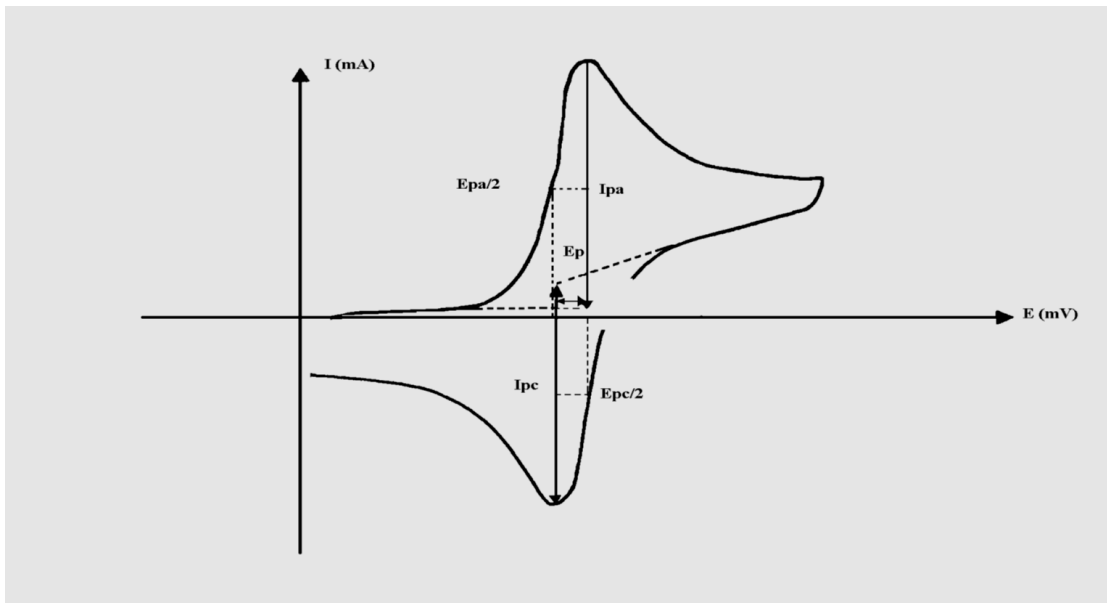


Figure II.7 : L'allure de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques

I-3-4-2 Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une technique électrochimique dans laquelle le potentiel de l'électrode de travail est soudainement modifié d'un potentiel initial à un potentiel final ($E_3 = E_f - E_i$). Le courant produit à l'électrode est relevé en fonction du temps et correspond à la somme du courant faradique i_f et capacitif i_c . Ce qui est expérimentalement incompressible en terme de résolution temporelle est le temps de charge de la capacité C de la double-couche du matériau de l'électrode qui est proportionnelle au temps t , l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

$$I = n \cdot f \cdot c \cdot (D / \pi t)^{1/2}$$

Où I : densité du courant, n : nombre d'électrons, f : constante de Faraday, D : coefficient de diffusion, c : concentration, t : temps

Il est nécessaire d'attendre un certain temps pour observer d'autres phénomènes tels que la cinétique de transfert d'électron hétérogène. Ainsi, une constante de temps $\tau = RC$ petite sera favorable à un temps t court, ce qui rend possible de mesurer des constantes cinétiques. .

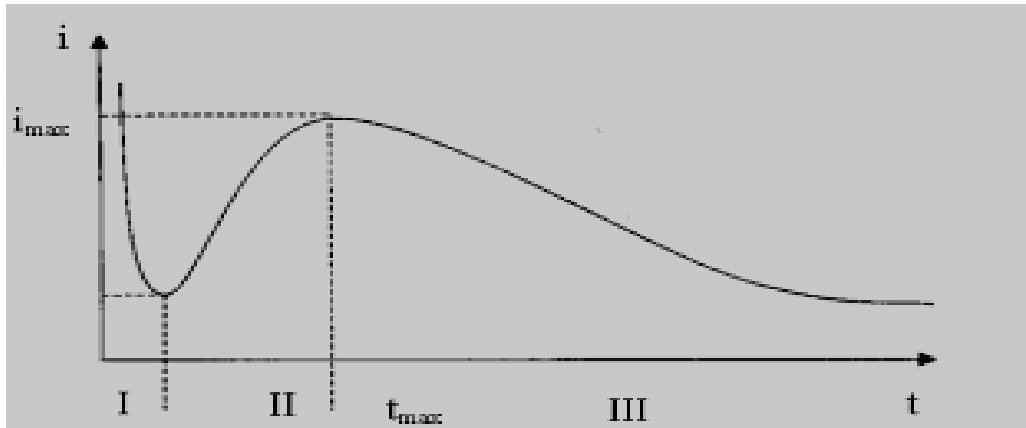


Figure I.8: Allure générale d'une courbe courant-temps.

I -5 méthode de caractérisation :

I-5-1 La Spectroscopie d'Impédance électrochimique :

Spectroscopie D'impédance Electrochimique: Dans tous les travaux traitant de la spectroscopie d'impédance appliquée à l'électrochimie, nous citerons plus particulièrement les ouvrages de B. Tremillon, J.P.Diard, B. Le Gorrec, C. Montella et C. Gabrielli. Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédance métriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnées cartésiennes. La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale. Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t)$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système Electrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = \Delta I \sin (\omega t - j)$$

l'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$Z(\omega) = |z| \cdot \exp(j\varphi) = z(\text{Re}) + j \cdot z(\text{Im}).$$

$Z(\text{Re})$: partie réelle de l'impédance.

$Z(\text{Im})$: partie imaginaire de l'impédance.

d'où il découle deux types de trace, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant faradique I^F et un courant capacitif I^C du à la variation de charges interfaciales. Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basse fréquence [10].

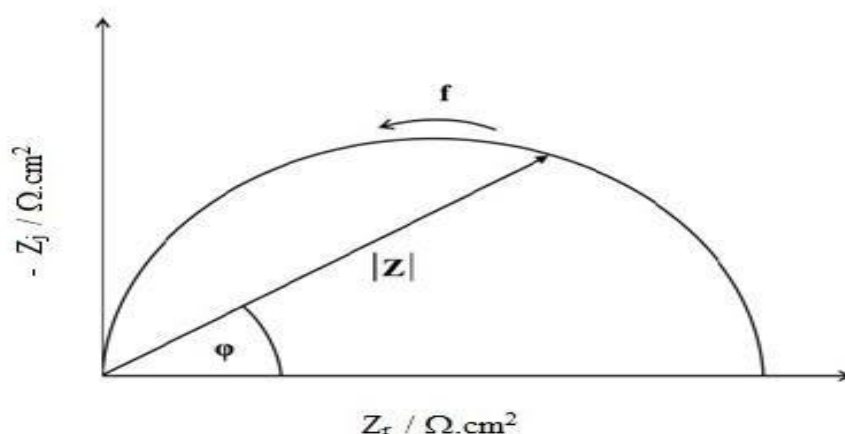


Figure I.9 : Diagramme de Nyquist

I-5-2 la polarisation :

La relation de Butler – Volmer a été établie en se basant sur la réaction d’oxydo-réduction représentative de la corrosion d’un métal. En réalité, comme nous l’avons rappelé dans le paragraphe I.2, la corrosion provient du couplage électrique de deux électrodes réversibles et est constituée par deux réactions électrochimiques couplées correspondant à l’oxydation du métal à l’anode et la réduction de l’oxydant présent dans la solution. La courbe obtenue est appelée courbe de polarisation et résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l’oxydant Elle permet de connaître la valeur de la densité de courant de corrosion J_{cor} et du potentiel de corrosion E_{cor} qui est défini comme le potentiel au repos (ou réversible) de l’électrode mixte lorsque le circuit est fermé. Contrairement au potentiel à circuit ouvert qui est une quantité thermodynamique, le potentiel de corrosion est une quantité cinétique dont la valeur dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions anodiques et cathodiques présentes [Landolt, 1993] Pour le tracé de la courbe de polarisation, on peut imposer soit le potentiel (polarisation potentiostatique) pour obtenir une courbe $I=f(E)$ soit le courant (polarisation galvanométrique) qui donne la fonction $E=f(I)$. La première méthode est la plus utilisée. La détermination se fait à l’aide d’un potentiostat .

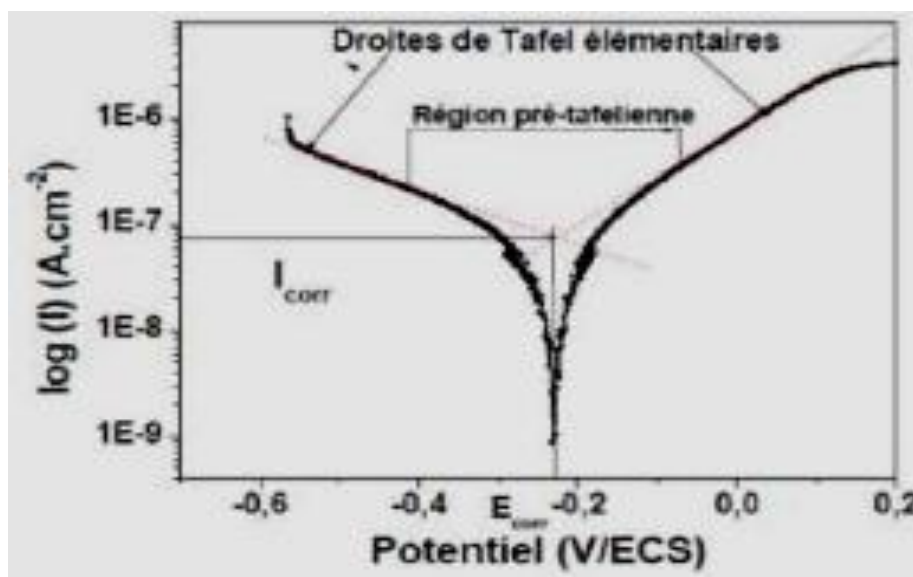


Figure I.10 : Représentation logarithmique des droites de Tafel

II METHODES ET
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre on va décrire d'une part le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparation des surfaces, composition des bains utilisés, conditions opératoires, etc.) ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les différents revêtements réalisés. Ces techniques étant complémentaires, chacune d'elles nous permettent de déduire les propriétés des revêtements que les autres ne les procurent pas.

II-1 Elaboration des dépôts :

II -1-1 Produits chimiques :

Toutes les solutions utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits chimiques suivants :

*sulfate de cuivre CuSO_4

*Acide borique (H_3BO_3)

*Acide sulfurique (H_2SO_4)

* La triéthylamine ou TEA, est un composé chimique de formule $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$

II-1-2Matériel utilisé :

*pH - mètre

*Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté

*Balance électronique

*Potentiostat

*Verrerie .

II -1-3 Condition expérimental :

*la température des essais est celle de milieu ambiant.

*pH =4

*la polissage avec papier abrasif ,«poli miroir».

*le rinçage avec l'actone et à l'eau distillée avant chaque essai .

II-1-4 Matériaux :

II -1-4-1 Substrat utilisé :

Comme substrat, nous avons utilisé des petits cubes d'acier doux avec d'une dimension de 1.5 cm.

II -1-4-2 Particules solides utilisés :

Les particules solides utilisées sont des fines particules nanométriques d'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3) avec les propriétés suivantes tableau :

Tableau II.2:quelques propriétés atomique d'yttrium [11].

Symbole	Y
Numéro atomique	39 88,9059 g.mol
Masse atomique	88,9059 g.mol ⁻¹
Masse volumique	4,47 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1500°C
Rayon atomique(Van der Waals)	- 0,180 nm
Rayon ionique	0,106 nm
Structure cristalline	Hexagonal compact

Tableau II 3 : quelques propriétés atomiques d'oxygène. [12].

Symbole	O
Numéro atomique	8
Masse atomique	15,9994 g.mol ⁻¹
Masse volumique	1,42763 Kg.m ⁻³
Rayon atomique (Van der Waals)	60 pm (48 pm)
Température de Fusion	-218,79 °C
Système cristallin	Cubique
Cubique Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ⁴

II-1-5 Préparation des électrodes :

II-1-5-1 Polissage mécanique :

Le polissage mécanique des substrats est réalisé par un papier abrasif.

Une polisseuse rotative, munie d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée.(400,800 ,1200)



Figure II 11 : polisseuse métallographique

II -1-5-2 Rinçage :

Une fois, les échantillons sont décapés, on les a rincé immédiatement avec l'eau distillée, l'acétone puis avec la solution de notre bain.

II-1-5-3 Bain électrolytique :

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de particules solides permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

II -1-5-4 Choix du bain :

Le choix du bain a été dicté par le fait qu'il répond aux critères suivant :

* Coût faible.

* Bon rendement.

II -1-5-5 Bain de compositions :

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

Tableau II.4 : les quantités utilisées pour les différents dépôts électrolytiques

Composé	Quantité		
	Cu pure	5% Y ₂ O ₃	10% Y ₂ O ₃
CuSO ₄	1.6 g	1.6 g	1.6 g
H ₃ BO ₃	4 g	4 g	4 g
TEA	5 ml	5ml	5 ml
Y ₂ O ₃	0	5 g	10g

II -1-5-6 Montage et appareillage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentation électrochimique ont été réalisées à l'aide d'un voltalab PGZ 402 piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster4 qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au VoltaMaster PGZ402.

Le montage du potentiostat est représenté sur la figure suivante :



Figure II 12:Dispositif expérimental(la cellule et la potentiostat)

a) Cellule électrochimique :

Une cellule électrochimique est composé de trois type d'électrodes immergées dans la solution à analyser est représentée sur la figure suivants :

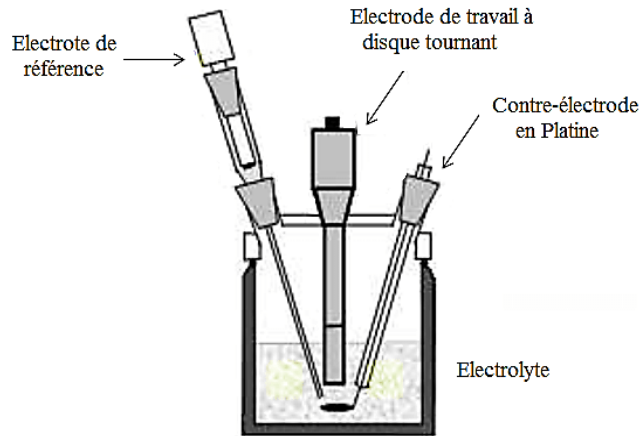


Figure II 13 : cellule électrochimique

b) électrode de référence (ER) :

Ce sont des demi-cellules correspondant à des systèmes électrochimiques réversibles et dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition en solutés de la solution dans laquelle elles sont plongées. Elles incluent une jonction ionique qui sert d'interface entre la solution de remplissage interne et la solution à analyser dans laquelle elles sont plongées. L'utilisation d'une électrode de référence permet de comparer les potentiels d'électrodes indicatrices différentes plongées dans une même solution ou celui d'une même électrode indicatrice immergée dans différentes solutions. Par convention, dans l'eau, l'échelle des potentiels est rapportée à l'électrode normale à hydrogène prise comme origine. Mais la mise en œuvre d'une telle électrode présentant quelques difficultés, d'autres électrodes, dites de comparaison (et par extension de référence) sont utilisées couramment. Pour nos essais électrochimiques on a utilisé une électrode au calomel saturé (ECS). [13]

L'électrode (ECS ;Hg/Hg₂Cl₂/KCl) à 25° c (+0.244v/ENH).



Figure II 14 :Electrode de référence

c) Electrode auxiliaire ou(contre électrode(CE) :

le type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est un cylindre de platine de surface 1 cm² L'électrode auxiliaire est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant :



Figure II 15 :Electrode d'auxiliaire

d) Electrode de travail :

c'est un barreau d'acier (X70) de section 1cm² .Elle représente la surface d'étude ou les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont effectués.

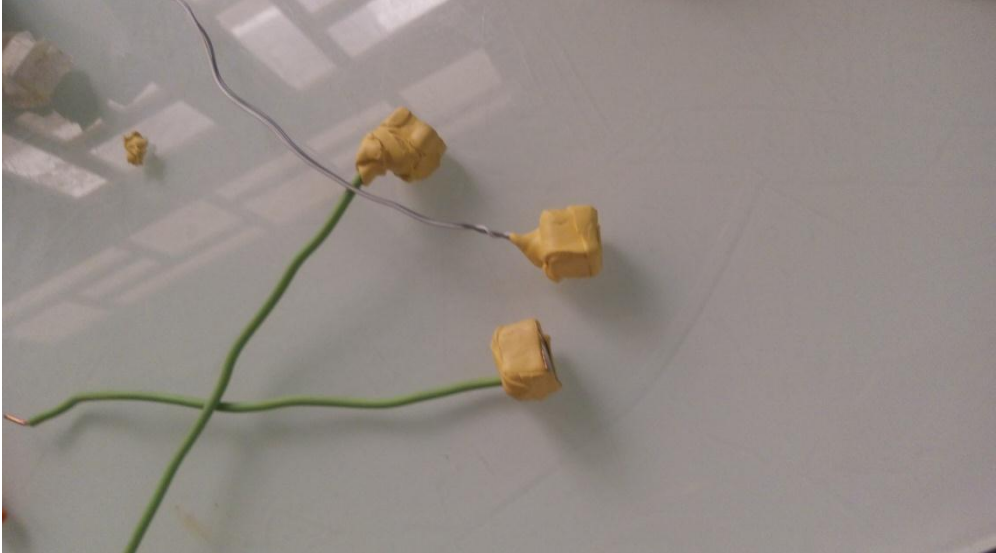


Figure II 16 :Electrode de travail.

II -2 Caractérisation des dépôts :

II -2-1 Mesure de voltamétrie cyclique :

II -2-2 Préparation des dépôts :

Les dépôts composites ont été réalisés sur les substrats en acier Trois bains ont été utilisés, un bain de cuivre pur et un bain de cuivre avec 5% de Y_2O_3 , et un bain de cuivre avec 10 % de Y_2O_3 .

II-2-3 Technique d'électrodéposition utilisées :

II -2-3 -1 Voltammétrie cyclique :

a) Voltammétrie cyclique de cuivre :

nous avons étudiée le dépôt de cuivre sur un substrat de l'acier (X70) à partir de bain de solution(CuSO_4 , H_3BO_3 , l'eau distillé, TEA) par voltmmétrie cyclique tracé avec une vitesse de bailliage est égale 50mv/s dans un domaine de potentiel comprise entre [0mv et-1200mv]

b) voltammétrie cyclique Y_2O_3 :

nous avons étudiée le dépôt de cuivre sur un substrat de l'acier (X70) a partir de bain de solution(CuSO_4 , H_3BO_3 ,l'eau distillé, TEA, Y_2O_3) avec 5% puis 10% par voltmmétrie cyclique tracé avec une vitesse de bailliage est égale 50mv/s dans un domaine de potentiel comprise entre [0mv et 1200mv].

II-2-3-2 chronopotentiométrie :

nous avons choisir les meilleur paramètres a partir des résultats de courbe des voltammétrie (le potentiel à applique et le temps nécessaire) qui nous permettent la formation de dépôt de bonne qualité

a) chronopotentiométrie de cuivre pur:

La chronopotentiométrie de cuivre pur (Cu,sont obtenus a partir des électrolytes de sulfate de cuivre (CuSO_4 +5ml TEA+ H_3BO_3 +100ml l'eau distillé),et le PH=4 ,tracé la courbe à densité de courant -14Ua/cm² et pendant t=2mn sur une électrode d'acier de surface 1cm²

b) chronopotentiométrie de Y_2O_3 :

La chronopotentiométrie de Y_2O_3 5% (Cu,sont obtenus a partir des électrolytes de sulfate de cuivre (CuSO_4 +5ml TEA+ H_3BO_3 +100ml l'eau distillé+5%de Y_2O_3),et le PH=4 ,tracé la courbe à densité de courant -14Ua/cm² et pendant t=2mn sur une électrode d'acier de surface 1cm²

La chronopotentiométrie de Y_2O_3 10% (Cu,sont obtenus a partir des électrolytes de sulfate de cuivre (CuSO_4 +5ml TEA+ H_3BO_3 +100ml l'eau distillé+ 10%de Y_2O_3),et le PH=4 ,tracé la courbe à densité de courant -14Ua/cm² et pendant t=2mn sur une électrode d'acier de surface 1cm²

II - 4 Résultats et discussions :

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition et les différentes méthodes et les techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts, cette partie sera donc consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

II - 4 -1 Electrodeposition des milieux :

a) Voltammétrie cyclique du cuivre pure :

L'étude électrochimique de cuivre a été effectuée dans un domaine de potentiel entre [0mv et-1200mv]. Le voltamogramme obtenu à une vitesse de balayage de 50 mV/s (figure II.16), pour une solution de sulfates de cuivre (CuSO_4 , H_3BO_3 , l'eau distillé , TEA), et caractérisé par un pic cathodique (réduction de ion de cuivre $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu} + 2\text{e}^-$) à $E_{pc} = -0.750 \text{ V/ECS}$, $i_{ca} = 0.385 \text{ mA/cm}^2$.

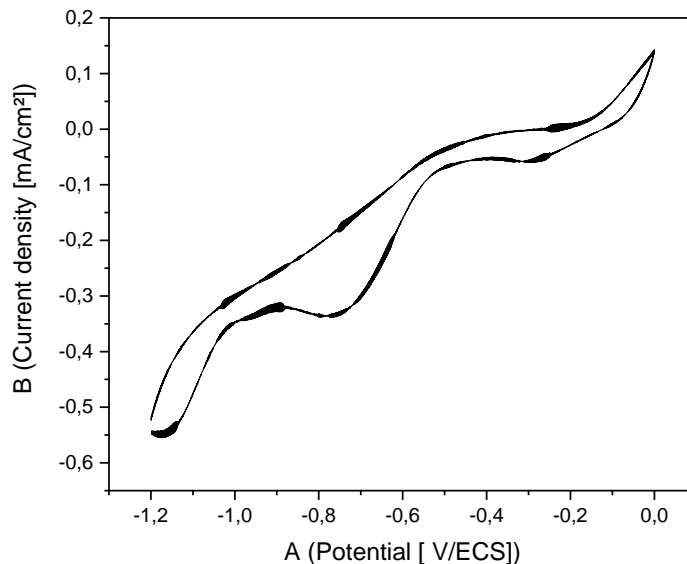


Figure II 17: Voltampérogramme de l'acier dans le milieu cuivre pure

Les pics dans la partie cathodique nous a permis de choisir les potentiel d'électrodeposition pour le technique chronoampérométrie.

b) Voltammétrie cyclique du mélange cuivre / 5% Y_2O_3 :

La courbe de voltammétrie cyclique dans ce cas a été réalisée dans les mêmes conditions précédentes avec l'ajout d'une quantité de 5% de nanoparticules de l'oxyde Y_2O_3 .

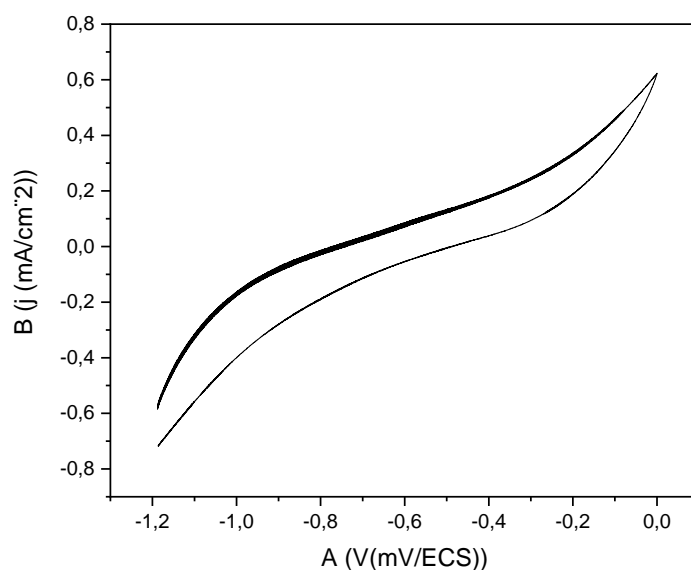


Figure II 18: Voltampérogramme de l'acier dans le milieu 5% Y_2O_3

Nous remarquons dans ce cas l'absence de pics dans la partie cathodique mais la courbe dans cette partie change son allure dans la région du potentiel de -600 à -850.

C) Voltammétrie cyclique du mélange cuivre/10% Y_2O_3 :

La courbe de voltammétrie cyclique dans ce cas a été réalisée dans les mêmes conditions précédentes avec l'ajout d'une quantité de 10% de nanoparticules de l'oxyde Y_2O_3 .

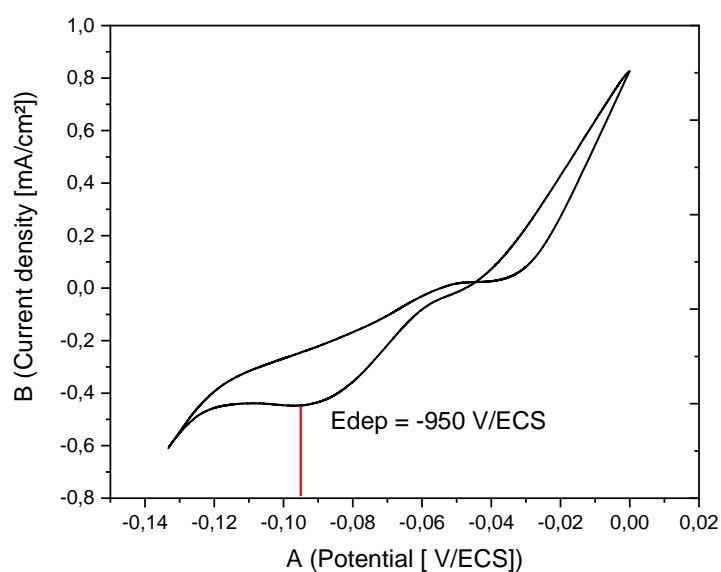


Figure II 19: Voltampérogramme de l'acier dans le milieu 10% Y_2O_3

L'ajout d'une concentration de 10% de Y_2O_3 à la solution de bain influe sur la valeur de pic de réduction que se déplace légèrement vers le sens négatif donc nous avons choisi la valeur observé dans ce cas (-950 mV/ECS) pour effectuer la technique suivante.

d) chronopotentiometrique des milieux :

Selon les résultats du voltammétrie cyclique (précédant), nous avons pu choisir le potentiel à applique pour déposer le dépôt de cuivre pur et de composite cuivre / 5% Y_2O_3 et de cuivre/10% Y_2O_3 avec une bonne adhérence, après plusieurs essais nous avons opté un temps de 5 min pour obtenir un bon dépôt dans les trois cas les dépôts réalisés de même façon, donc ces courbes peuvent être subdivisées en deux partie (Figure II .19). La première partie montre que la vitesse du dépôt est rapide, après la formation des interfaces, les courbes augmentent jusqu'à -2.5 mA/cm^2 sont stabilisée qui indique l'état d'équilibre de dépôt.

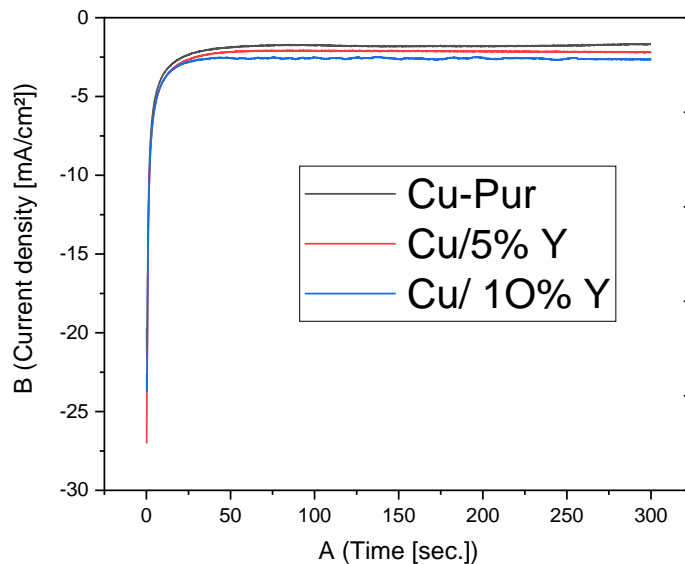


Figure II .20 :chronopotentiometrie de l'acier dans les trois solutions

II -4-1-2 Caractérisation :

a)Spectroscopie d'impédance électronique (SIE) :

Le digramme d'impédance obtenus à partir des électrolytes d'acide sulfurique H_2SO_4 100ml 0.2M et le pH=4 on remarque une seule boucle pour chaque solution qui est capacitive caractéristique d'un processus de transfert de charge dans chaque cas. Les diagrammes d'impédances ont été tracés au potentiel libre dans le plan complexe – Im(Z) en fonction de Re(Z) d'une gamme de fréquence allant de 100 KHz jusqu' à10 mHz à une amplitude de 10mV.

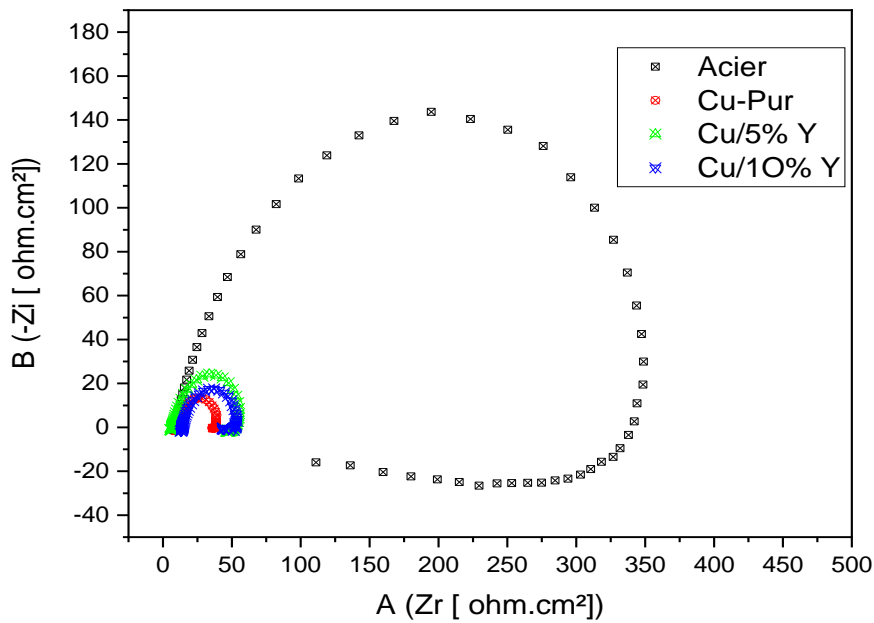


Figure II .21:Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode d'acier en 3 milieu (Cu pure,Cu5% Y_2O_3 ,Cu10% Y_2O_3) et l'acier sans traitements .

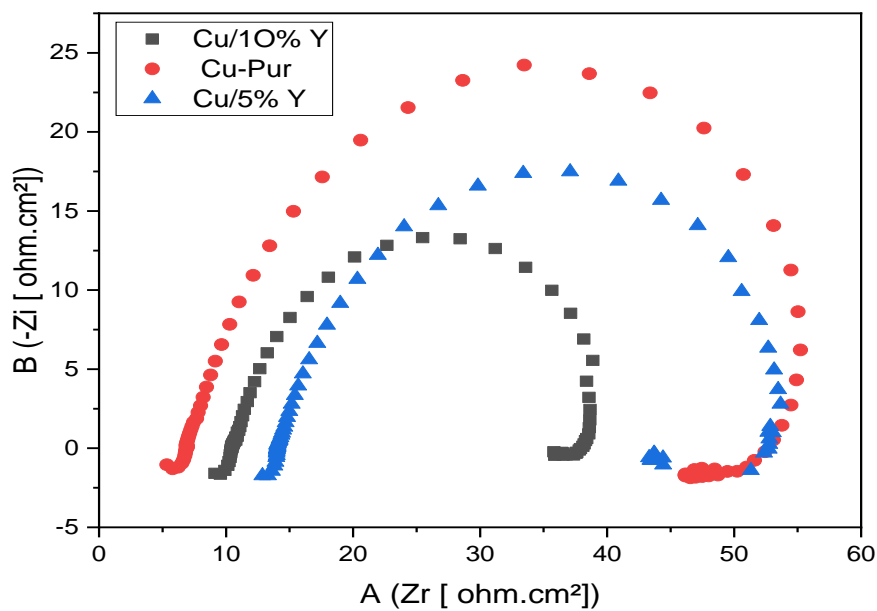


Figure II 22 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode d'acier en 3 milieux (Cu pure, Cu/5% Y_2O_3 ,Cu/10% Y_2O_3).

Dans tous les cas, le dépôt est immergé dans une solution de H_2SO_4 0.2M et le pH = 4, avec électrode de référence d'ECS, les spectres d'impédance sont représentés sur la figure II.22

montre clairement la présence d'une seule boucle et la résistance à la corrosion de nos dépôts diminue avec l'augmentation de la concentration de nanoparticules Y_2O_3 de dépôt, à cause de l'insertion du cuivre, et la capacité de la double couche augmente avec l'augmentation de de nanoparticules Y_2O_3 de dépôt.

Les valeurs enlevées du spectre sont rassemblé dans le tableau ci-dessous.

Tableau II. 5: Valeurs de R_1 , R_2 ,CPE du diagramme d'impédance.

Les compositions	$R_s(\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega. \text{ cm}^2)$	$CPE(\mu F/ \text{ cm}^2)$
Acier	10.14	362.9	27.0
Cu pure	10.6	31.51	505.5
Cu,5% Y_2O_3	6.34	56.85	533.
Cu,10% Y_2O_3	14.30	42.23	593.1

b) Courbes de polarisation :

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique $\log(i) = f(E)$, permet d'avoir un aperçu qualitatif des différents phénomènes électrochimiques (réduction de l'électrolyte ,activation, passivation de l'électrode de travail ...), pouvant se manifester dans un intervalle de potentiels donnés. Ces courbes sont obtenues en imposant à l'électrode de travail une rampe de potentiels à une vitesse de 30 mV/s, les courants faradiques des réactions électrochimiques sont alors enregistrés en fonction des potentiels appliqués à partir de -1000 à 500mV. La polarisation est effectuée dans le sens cathodique-anodique, après un temps de stabilisation du potentiel d'abandon.

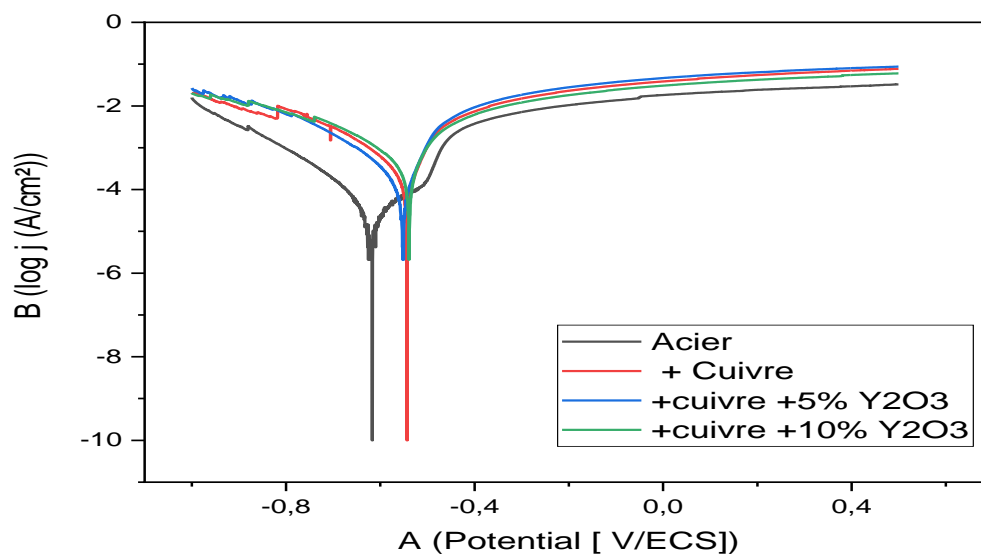


Figure II .23: Courbes de polarisation obtenue pour un revêtement de cuivre pur, cuivre+5% Y_2O_3 , et cuivre +10% Y_2O_3 .

Les droites de Tafel ont été tracés pour les dépôts de 5 minutes du cuivre pur, cuivre +5% Y_2O_3 , et cuivre +10% Y_2O_3 (Figure II. 23). Les valeurs du potentiel de corrosion E_{corr} et de la densité de courant de corrosion i_{corr} seront compilées dans le tableau:

Tableau II. 6 : paramètres électrochimiques de la polarisation :

Composition	E_{corr} (mV/ECS)	J_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV/ECS)	β_a (mV/ECS)	V_{corr} (mm/an)
Acier	-620.4	0.78	-96.8	55.85	0.89
Cuivre pur	-544.5	0.21	-121.4	58.5	0.25
Cuivre+5% Y_2O_3	-553.5	0.26	-67.7	39.8	0.29
Cuivre+10% Y_2O_3	-540.4	0.28	-124.4	69.8	0.33

L'extrapolation des droites de Tafel montre bien que le dépôt du cuivre est moins résistant par rapport à les dépôts cuivre+5% Y_2O_3 et cuivre+10% Y_2O_3 mais d'après les valeurs de potentiels de corrosion on peut constater que le dépôt du cuivre a été formé car le potentiel se déplace vers le sens positif et l'augmentation de vitesse de la corrosion indique que nos dépôts ne sont pas uniformes avec la présence des pores.

Conclusion générale

Le travail effectué de ce mémoire de master, consisté à étudier l'influence des paramètres d'électrodéposition des alliages électrolytiques de type Cu- Y_2O_3 sur un substrat d'acier.

Les techniques utilisées sont : voltammétrie cyclique, chronoamperométrie pour l'élaboration et pour la caractérisation nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique, et la polarisation potentiodynamique.

Les résultats d'impédance montrent que la présence d'une seule boucle et la résistance à la corrosion de nos dépôts diminue avec l'augmentation de la concentration de nanoparticules Y_2O_3 de dépôt. Les résultats de SIE montrent que la résistance la plus élevée a été observé pour le cu+5% Y_2O_3 donc ce dépôt est le plus résistant dans le milieu corrosif choisi.

La deuxième technique de caractérisation est basé sur l'extrapolation des droites de Tafel montre bien que le dépôt du cuivre est moins résistant par rapport à les dépôts cuivre +5% Y_2O_3 et cuivre+10% Y_2O_3 mais d'après les valeurs de potentiels de corrosion on peut constater que le dépôt du cuivre a été formé pour l'amélioration de ces nous proposons la continuation de ce travail avec une étude approfondie sur les paramètres d'électrodéposition et le traitement thermique de dépôts élaborés avant la caractérisation.

Références

- [1]. Bouaoud Moufida mémoire de Magistère Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable Université Ferhat ABBAS - Sétif 1 2014
- [2]. Johanna Muller. Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate.. Matériaux. Université Paris-Est, 2010
- [3]. H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, Corros. Sci., 88 (2014)
- [4]. H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, R. A. Rikkouh, S. Chafaa, J. Electroanal. Chem.,
- [5] A.S. Patel, V.A. Panchal, G.V. Mudaliar, N.K. Shah, J. Saudi Chem. Soc., 17 (2013) 53.
- [6]. Houria Debab Thèse Doctorat Synthèse et étude du comportement électrochimique de ligands base de schiff et leurs complexes métalliques université ferhat abbas setif-1 2018
- [7]. Imane Bouali. Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications. Matériaux. Université de Lorraine
- [8]. Florina Constantin. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Autre. INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), 2011.
- [9]. Johanna Muller. Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate.. Matériaux. Université Paris-Est, 2010.
- [10]. Oly Miharisoa Vololonirina Thèse Doctorat Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier) 2011
- [11]. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/yttrium/>
- [12]. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-oxygene-798/>
- [13] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses->

ملخص:

هدفنا رفع خصائص مقاومة التآكل للفولاذ و عليه حضرنا طلاء و اوكسيد الايتيريوم .و طلاء النحاس و سبائكهما باستخدام محلول شاردي متكون من سيلفات النحاس و حمض البوريك و كمحلول عضوي كما استعملنا الفولتا متري الحلقي لدراسة الية الطلاء الكهربائي لمراقبة التشكل السطحي للطلاء اعتمدنا طريقة المطيافية الكهروكيميائية لتحديد خصائص الطلاء و تقنية الاستقطاب الكهربائي مقاومة التآكل لبعض الطلاءات المتقنة عالية بشكل كبير مثل طلاء النحاس و اوكسيد الايتيريوم خاصة السبائك المتحصل عليها من خلط (1.6 غ من سيلفات النحاس و 4 غ من حمض البوريك و 50 مل من المركب العضوي (TEA) ثم نفس المحلول بتركيز 5% من اوكسيد الايتيريوم و نفس المحلول بتركيز 10% من نفس الاوكسيد لدينا مقاومة الاستقطاب طلاء النحاس هي الاقل في محلول حمض السيلفيريك 2% ذو درجة حموضة تساوي 4.

كلمات مفتاحية: المطيافية الكهربائية اوكسيد الايتيريوم مقاومة الاستقطاب مقاومة التآكل للفولاذ طلاء كهربائي

Résumé :

Notre objectif est d'augmenter les propriétés de résistance à la corrosion de l'acier, nous avons donc assisté au revêtement et l'oxyde d'yttrium, le revêtement de cuivre et leurs alliages à l'aide d'une solution de ionique composée de Le sulfate de cuivre et d'acide borique et comme une solution organique. Pour surveiller la formation de surface de la peinture, nous avons adopté la méthode du spectromètre électrochimique pour déterminer les propriétés de la peinture et la technique de l'électrode résistant à la corrosion de certains revêtements très fins, tels que le revêtement de cuivre et l'oxyde d'yttrium surtout des alliages obtenus par mélange. (1,6 g de sulfate de cuivre, 4 g d'acide borique et 50 ml de TEA) Puis la même solution avec une concentration de 5% d'oxyde d' yttrium et la même solution avec une concentration de 10% du même oxyde, notre revêtement de résistance de polarisation un cuivre est le plus bas en solution, résistance à la corrosion,

Mot clé : spectromètre électrochimique, d'oxyde d' yttrium , résistance de polarisation, Electrodeposition.

Abstrat :

Our goal is to raise the corrosion resistance properties of steel, so we attended the coating and yttrium oxide, copper coating and their alloys using a ionic solution consisting of *copper sulphate* and boric acid and as an organic solution TEA. To monitor the surface formation of the paint, we adopted the electrochemical spectrometer method to determine the properties of the paint and the electrode technique resistant to corrosion of some highly fine coatings, such as copper coating and yttrium oxide, especially alloys obtained from mixing. (1.6 g copper cervids, 4 g boric acid and 50 ml TEA) Then the same solution with a 5% concentration of yttrium oxide and the same solution with a 10% concentration of the same oxide, our polarisation resistance coating a copper is the lowest in L'acide sulfurique 2% with pH 4.

Keywords:., electrochemical spectrometer, yttrium oxide, polarisation resistance, électrodeposition