

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 محمد البشير الابراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

Protection d'une surface par revêtements  
métallique de l'alliage CoNiW

Présenté Par : Tebbi Nesrine

Le : 24 / 06 / 2023

**Jury de soutenance :**

Président	: F. Tenneh	MCB	UMEBEI-Bordj Bou Arreridj
Encadreur	: M.R. Khelladi	Pr	UMEBEI-Bordj Bou Arreridj
Co-Encadreur	: I. Chikouche	MCA	UMEBEI-Bordj Bou Arreridj
Examineur	: D. Dadache	MCA	UMEBEI-Bordj Bou Arreridj

Année : 2022/2023

## *Dédicace :*

A mes chers parents Rola et Layachi pour leurs soutien, leurs Patience et l'encouragement.

Durant mon parcours scolaire sont mes idoles, le modèle de l persévérance ainsi le déclic dans le succès de mes études et de ma vie. Par cet humble travail je leur témoigne ma gratitude et le respect pour tous les sacrifices.

A ma très chère et belle sœur Dounia, compagnon de toujours pour son Soutien morale et

Ces conseils, J'ai de la chance d'avoir grandi avec eux, son oublier mes deux petits frères,

Ameur et Youcef.

A toute la famille.

À ma meilleure et âme sœur Sabrina, à ma rose Hadjer et à ma jumelle kami, et ma meilleur cousin Rania, a ma copine Mebarka particulièrement et mes deux copine yasmine et hoda.

Tout mes camarades du parcours scolaire.

Enfin, a mes profs Tout le respect et merci pour l'enseignement , l'orientation et la réalisation de ce travail temps a tendu.

A ceux qui me sont chers, merci.

*Tebbi Nesrine*

## *REMERCIEMENTS :*

*Ce mémoire a été réalisé dans le laboratoire de chimie du département SM, de l'université de El Bachir El Ibrahimi, Bordj Bou Arreridj et aussi au niveau du laboratoire de chimie, ingénierie, moléculaire et nanostructures (LCIMN), université Ferhat Abbas Sétif 1*

*Mon remerciement vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la santé, la volonté.*

*Je remercie particulièrement le monsieur **Mohamed Redha Khelladi** mon prof professeur à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj, qui a encadré ce travail.*

*Je tenais à remercier vivement mon encadrant, pour sa façon de présenter les choses et de simplifier la tâche sa méthodologie, ces conseils et ces remarques pertinentes qui m'ont permis de rectifier certaines imperfections et certains erreurs.*

*Je le remercie pour sa sincérité et sa rigueur et son esprit scientifique, Il a toujours répondu à l'appel.*

*Ainsi je m'adresse à Madame **Imen Chikouche** pour tout son apport scientifique et ses pratiques dans les expériences 'électrochimique.*

*Par ailleurs je remercie vivement les membres du jury pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail, et le respect à monsieur, **F.Tennah** (MCB) président de jury de ce travail. ainsi mes salutations distinguées à monsieur **D. Dadache**(MCA), d'avoir accepté de participer au jury et pour revoir ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les enseignants de l'université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi et en particulier mes enseignants de cursus pour leurs compétences et savoir.*

## Sommaire

Introduction.....	1
<b>Chapitre I : Protection et lutte contre la corrosion.</b>	
I.1. Phénomène de corrosion.....	4
I.2. Types de corrosion.....	4
I.2.1 Corrosion chimique.....	5
I.2.2 Corrosion électrochimique.....	5
I.2.3 Corrosion biochimique.....	5
I.3 Morphologie de la corrosion.....	5
I.3.1 Corrosion uniforme .....	6
I.3.2 Corrosion localise .....	6
I.3.3 Corrosion inter granulaire.....	6
I.3.4 Corrosion par piqure.....	7
I.3.5 Corrosion caverneuse.....	8
I.3.6 Corrosion galvanique .....	8
I.3.7 Corrosion sélective.....	9
I.3.8 Corrosion filiforme.....	10
I.3.9 Corrosion avec érosion .....	11
I.4. Facteurs affectant la corrosion.....	11
I.5. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion.....	12
I.6 moyens de lutte contre la corrosion.....	12
I.6.1 Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	13
I.6.2 Prévention par la forme adaptée des pièces.....	13
I.6.3. Protection électrochimique.....	15
I.6.3.1. Protection cathodique .....	15
I.6.3.2. Protection anodique.....	15
I.6.4. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	16



I.6.5. Protection par des revêtements .....	17
I.6.5.1 Revêtements métalliques.....	17
I.6.5.2 Revêtements organiques.....	17
I.6.5.3 Revêtements étrangers au substrat.....	18
I.6.6. Remède au couplage galvanique.....	18
I.7 Synthèse revêtement de l'alliage CoNiW par voie électrochimique.....	19
Références bibliographiques.....	21

## **Chapitre II : Dispositifs et méthodes expérimentaux.**

II.1 Dispositifs expérimentaux .....	24
II.1.1 Cellule électrochimique .....	24
II.1.2 Préparation d'échantillons .....	25
II.1.3 Appareillage et montages électrochimiques.....	26
II.2 Méthodes d'élaborations et de caractérisations .....	26
II.2.1 Méthodes électrochimiques .....	26
II.2.1.1 Voltamètre cyclique (VC) .....	26
II.2.1.2 Chronoampérométrie (CA) .....	28
II.2.1.3 Courbe de polarisation (CP) .....	29
II.2.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	30
II.2.2 Méthodes morphologiques.....	31
II.2.2.1 Méthode morphologique par microscope à force atomique (AFM) .....	31
II.2.2.2 La méthode microscope électronique à balayage (MEB).....	33
II.2.3 Méthode structurale... ..	34
II.2.3.1 Méthode structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	34
Références bibliographiques.....	36

## **Chapitre III : Effet de revêtements de l'alliage CoNi sur Cu.**

III.1 Etude électrochimiques du système CoNi sur Cu.....	37
III.1.1 Voltamétrie cyclique l'alliage (CV).....	37

III.1.2 Effet de vitesse du système CoNi.....	38
III.2 Effet du potentiel de déposition sur corrosion .....	39
III.2.1 Courbe de polarisation (courbe de tafel ).....	39
III.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (sie).....	42
III.3 Caractérisation des couche minces de CoNi.....	44
III.3.1 Caractérisation morphologique par microscope à force atomique.....	44
III.3.2 Caractérisation structurale par diffraction de rayon X (DRX).....	46
Conclusion .....	48
Références bibliographiques.....	49

**Chapitre IV : Effet de revêtements de l'alliage CoNiW sur Cu.**

IV.1 Etude électrochimiques du système Co-Ni-W sur Cu.....	50
IV.1.1 Voltametrie cyclique l'alliage (CV).....	50
IV.1.2 Effet de vitesse du système CoNiW.....	52
IV.2 Effet du potentiel de déposition sur corrosion.....	53
IV.2.1 Courbe de polarisation (courbe de tafel ).....	53
IV.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (sie).....	56
IV.3 Caracterisation des couches minces de CoNiW.....	57
IV.3.1 Caractérisation morphologique par MEB.....	57
IV.3.2 Caractérisation structurale par diffraction de rayon X (DRX).....	60
IV.4 Comparaison entre l'alliage CoNi et CoNiW.....	60
IV.4.1 Courbe de polarisation.....	60
IV.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	61
Conclusion .....	63
Références bibliographiques.....	64
Conclusion générale.....	65

## List des figures

### Chapitre I : Protection et lutte contre la corrosion

<b>Figure I.1</b> : Décollement d'une couche de chromage sous l'effet de la corrosion.....	4
<b>Figure I.2</b> : Types de corrosion a) uniforme et b) localisée.....	6
<b>Figure I.3</b> : corrosion inter granulaire.....	7
<b>Figure I.4</b> : Corrosion par piqûres.....	7
<b>Figure I.5</b> : Corrosion cavernueuse.....	8
<b>Figure I.6</b> : Corrosion galvanique.....	9
<b>Figure I.7</b> : Série galvanique de différents matériaux dans l'eau de mer.....	9
<b>Figure I.8</b> : Corrosion sélective.....	10
<b>Figure I.9</b> : Corrosion filiforme.....	10
<b>Figure I.10</b> : Etapes de développement du phénomène de corrosion-érosion.....	11
<b>Figure I.11</b> : Prévention par la forme du récipient.....	13
<b>Figure I.12</b> : Protection contre la corrosion galvanique: a) isolation électrique, b) pièce sacrificielle.....	14
<b>Figure I.13</b> : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.....	14
<b>Figure I.14</b> : Diminution des risques de corrosion – érosion et de corrosion – cavitation.....	15
<b>Figure I.15</b> : Classement des inhibiteurs.....	16

### Chapitre II : Dispositifs et Méthodes expérimentaux

<b>Figure II.1</b> : Cellule électrochimique à trois électrodes.....	25
<b>Figure II.2</b> : Dispositif expérimental (la cellule et le Voltalab).....	26
<b>Figure II.3</b> : Allure générale de la courbe voltamétrique et ces grandeurs caractéristiques.....	27
<b>Figure II.4</b> : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).....	29
<b>Figure II.5</b> : Représentation d'une courbe du Tafel.....	30
<b>Figure II.6</b> : Représentation de l'impédance électrochimique dans le plan complexe (A) de Bode et (B) de Nyquist pour un système faradique.....	31

<b>Figure II.7 :</b> Représentation d'un microscope à force atomique AFM de type MFP-3D Classique.	32
<b>Figure II.8 :</b> Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM.	33
<b>Figure II.9 :</b> Représentation d'un microscope électronique à balayage de type JCM-5000.	34
<b>Figure II.10 :</b> Illustration de la Loi de Bragg.	35

### Chapitre III : Effet de revêtements de l'alliage CoNi sur Cu

<b>Figure III.1 :</b> Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre lors de l'électrodéposition de l'alliage CoNi à pH=5.7 à une vitesse de balayage de 20 mV/s.	37
<b>Figure III.2 :</b> Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre lors de l'électrodéposition de l'alliage CoNi à pH=5.7 à différentes vitesses de balayages.	38
<b>Figure III.3 :</b> Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ).	39
<b>Figure III.4 :</b> Courbes de polarisation d'électrode de cuivre avec et sans revêtement de l'alliage CoNi à différents potentiels cathodiques dans un milieu de NaCl 3.5% à une température de 25°C.	40
<b>Figure III.5 :</b> Courbes de l'impédance électrochimique d'électrode de cuivre avec et sans revêtement de l'alliage CoNi à différents potentiels cathodiques dans un milieu de NaCl 3.5 % à une température de 25°C.	42
<b>Figure III.6 :</b> Image AFM en 2D et 3D de la topographie des surfaces des dépôts d'alliage CoNi obtenus à partir de différents potentiels : (a, a') -0.8 V, (b, b') -0.9 V, (c, c') -1.0 V, (d, d') -1.1 V et (e, e') -1.2 V/ECS.	45
<b>Figure III.7 :</b> Diffractogramme de DRX de revêtement de l'alliage CoNi sur Cu à différents potentiels cathodiques : -0.8 et -0.9 V/ECS pendant 20 min à une température de 25°C.	47

### Chapitre IV : Effet de revêtements de l'alliage CoNiW sur Cu

<b>Figure IV.1 :</b> Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre lors de l'électrodéposition de l'alliage CoNiW à pH=6.2 à une vitesse de balayage de 20 mV/s.	50
<b>Figure IV.2 :</b> Mécanisme d'électrodéposition d'alliage CoNiW.	51

<b>Figure IV.3 :</b> Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre lors de l'électrodéposition de l'alliage CoNiW à pH=6.2 à différents vitesses de balayages.....	52
<b>Figure IV.4:</b> Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ).....	53
<b>Figure IV.5:</b> Courbes de polarisation d'électrode de cuivre avec et sans revêtement de l'alliage CoNiW à différents potentiel cathodique dans un milieu de NaCl 3.5% à une température de 25°C.....	54
<b>Figure IV.6 :</b> Courbes d'impédance électrochimique d'électrode de cuivre avec et sans revêtement de l'alliage CoNiW à différents potentiel cathodique dans un milieu de NaCl 3.5% à une température de 25°C.....	56
<b>Figure IV.7 :</b> Images correspondants aux cinq dépôts de Co-Ni-W/Cu élaborées à différents potentiel cathodique : (a, a') -0.8 V, (b, b') -0.9 V, (c, c') -1.0 V, (d, d') -1.1 V et (e, e') -1.2 V/ECS.....	59
<b>Figure IV.8 :</b> Diffractogramme de DRX de revêtement de l'alliage CoNiW sur Cu à différents potentiel cathodique : -0.8 et -0.9 V/ECS pendant 30 min à une température de 25°C.....	60
<b>Figure IV.9 :</b> Courbe de polarisation cathodique de l'alliage CoNi (pH 5.8) ; et courbe de polarisation cathodique de l'alliage CoNiW (pH 5.8).....	61
<b>Figure IV.10 :</b> Diagrammes d'impédance des alliages CoNiW et CoNi.....	62

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Protection et lutte contre la corrosion

<b>Tableau 01</b> : Facteurs de corrosion .....	11
---	----

### Chapitre II : Dispositifs et méthodes expérimentales.

<b>Tableaux II.1</b> : Composition des électrolytes lors de la deposition , alliage CoNi.....	25
---	----

<b>Tableaux II.2</b> : Composition des électrolytes lors de la deposition , alliage CoNiW.....	26
--	----

### Chapitre III : Effet de revêtements de l'alliage CoNi sur Cu

<b>Tableau III.1:</b> Paramètres électrochimiques de corrosion pour les différentes revêtements de l'alliage CoNi sur la corrosion du métal de cuivre dans un milieu NaCl 3.5% à 25 °C obtenus par les courbes de polarisation de Tafel.....	41
--	----

<b>Tableau III.2:</b> Paramètres électrochimiques de corrosion pour les différentes revêtements de l'alliage CoNi sur la corrosion du métal de cuivre dans un milieu NaCl 3.5% à 25 °C obtenus par les courbes de d'impédance électrochimique.....	43
--	----

<b>Tableau III.3</b> : Valeurs expérimentales de la rugosité et de la taille des grains mesurés par AFM des alliages de CoNi obtenus sur cuivre.....	46
--	----

### Chapitre IV : Effet de revêtements de l'alliage CoNiW sur Cu

<b>Tableau IV.1:</b> Paramètres électrochimiques de corrosion pour les différentes revêtements de l'alliage CoNiW sur la corrosion du métal de cuivre dans un milieu NaCl 3.5% à 25 °C obtenus par les courbes de polarisation de Tafel.....	55
--	----

<b>Tableau IV.2:</b> Paramètres électrochimiques de corrosion pour les différentes revêtements de l'alliage Co-Ni-W sur la corrosion du métal de cuivre dans un milieu NaCl 3.5% à 25 °C obtenus par les courbes de d'impédance électrochimique.....	57
--	----

<b>Tableau IV.3</b> : Paramètre de corrosion obtenu a partie de courbe de polarisation .....	61
--	----

## Liste des symboles

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

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

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

**$\Delta E_p$**  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

**$i$**  : Densité du courant appliquée ( $A/cm^2$ ).

**$n$**  : Nombre d'électrons d'échange.

**$F$**  : Constante de Faraday (96500 C/mol).

**$D$**  : Coefficient de diffusion ( $cm^2/s$ ).

**$C$**  : Concentration ( $mol/cm^3$ ).

**$t$**  : Temps (s).

**$D_{hkl}$**  : Distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.

**$\theta$**  : Angle entre le faisceau de rayon X.

**$n$**  : Ordre de la réflexion.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde.

**$D$**  : Taille moyenne des cristallites (nm).

**$\beta$**  : Largeur à mi hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

**$0,9$**  : Constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde des rayons X.

**$\theta$**  : Angle de diffraction.

**$i_{corr}$**  : Valeurs de densité du courant de corrosion.

**$E_{corr}$**  : Potentiel de corrosion.

**$\beta_c$  et  $\beta_a$**  : Pentes de Tafel cathodique et anodique.

**$\theta$**  : Taux de recouvrement.

**$EP\%$**  : Efficacité de protection à la corrosion.

**$R_{ct0}^{-1} / R_{ct}^{-1}$**  : valeurs des résistances de transferts de charges.

## **Liste des abréviations**

**EdX** : Technique d'analyse élémentaire.

**VC** : Volametrie cyclique.

**CA** : Chronoampérométrie.

**CP** : Courbe de polarisation.

**SIE** : Spectroscopie d'impedance electrochimique.

**AFM** : Morphologie par microscopie à force atomique.

**MEB** : Microscope électronique à balayage.

**DRX** : Diffraction des rayons X.

**RMS** : Rugosité moyenne.

**2D** : Croissance bidimensionnelle.

**3D** : Croissance tridimensionnelle.

**cfc** : Structure cubique à faces centrées.

**hcp** : Structure hexagonal compact.



*Introduction*  
*Générale*

## INTRODUCTION

---

Actuellement, l'étude des nanostructures par revêtements a connu un essor considérable dans le monde. Ce regain de recherche dans ce domaine est motivé à la fois par un progrès fulgurant des techniques de dépôts et de caractérisation très sophistiquée et aussi par les propriétés physiques nouvelles de ces structures des matériaux artificielles.

L'électrodéposition a été largement utilisée pour préparer des revêtements d'alliage CoW sur l'acier en raison de son processus simple et de sa forte contrôlabilité. Comparé au revêtement en alliage binaire, l'alliage ternaire présente de nombreux avantages. Par exemple, un alliage ternaire peut encore améliorer la compacité du revêtement, ce qui donne une réduction du coefficient de frottement et une l'amélioration aussi des performances de résistance à l'usure. Aussi, l'ajout d'un troisième élément comme le tungstène à l'alliage binaire CoNi dans certains cas, il peut donner une bonne résistance à la corrosion, ductilité, bonne résistance mécanique, dureté, et des propriétés magnétiques améliorer. Par conséquent, le revêtement d'alliage ternaire CoNiW par électrodéposition sur la surface de l'acier en tant que matériau de segment de piston. En comparant avec le revêtement Co et le revêtement CoNi, la relation interne entre la morphologie de surface, la rugosité, la force de frottement et les performances de résistance à l'usure de l'alliage ternaire CoNiW est révélée, ce qui est innovant dans une certaine mesure. L'effet de W sur les alliages CoNi peut donner une bonne résistance à la corrosion, ductilité, bonne résistance mécanique, dureté, et propriétés magnétiques [1, 3].

Le travail de ce mémoire de master s'inscrit dans un tel objectif. Nous avons ainsi décidé d'étudier les conditions d'élaboration des revêtements de deux l'alliage CoNi et CoNiW sur une surface de cuivre par voie électrochimique. Par la suit, l'effet de potentiel de déposition sur les propriétés corrosive de l'alliage CoNi et CoNiW.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante

- Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur la protection et les moyens de lutte contre la corrosion.
- Dans Le deuxième chapitre, nous présenterons la méthode d'électrodéposition utilisée pour l'élaboration des échantillons et aux différentes techniques de caractérisation électrochimiques, structurale et morphologique qui seront utiles par la suite.
- Un troisième chapitre sera consacré à la déposition électrochimique de l'alliage CoNi sur un substrat de cuivre. Ensuite, une analyse morphologique par AFM, structurale par DRX et étude électrochimique sur la protection contre la corrosion.

## INTRODUCTION

---

- Un quatrième chapitre sera consacré à la déposition électrochimique l'alliage ternaire CoNiW sur un substrat de cuivre. Ensuite, une analyse morphologique de surface par MEB et structurale par DRX suivi par étude électrochimique sur la protection contre la corrosion.
- Nous terminerons ce travail par une conclusion résumant des principaux résultats obtenus.

### **Références bibliographiques**

- [1] C.A. Moina, M. Vazdar, *Electro. Commu*, 3, (2001), 159.
- [2] M. Srivastava, V.E. Selvi, V.K.W. Grips, K.S. Rajam, *Surf.Coat.Techno*, 201, (2006), 305.
- [3] L. Peter, J. Padar, E. Toth-Kadar, A. Cziraki, P. Soki, L. Pogany, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta*, 52, (2007).

*Chapitre I*  
*Protection et lutte contre la*  
*corrosion*

### I.1 Phénomène de corrosion

La corrosion est une réaction inter faciale irréversible d'un matériau, avec un agent corrosif de son environnement (milieu corrosif), qui implique une dégradation fonctionnelle du métal et une production d'une forme réduite de l'agent corrosif [1]. Evans puis Wagner et Traud [2, 3] sont les premiers à avoir défini la corrosion, en présence d'une phase liquide, comme un processus électrochimique [4]. Lorsque le métal est en présence d'humidité, et non protégé par des revêtements (métalliques ou organiques) ou des inhibiteurs de corrosion, l'acier au carbone, se corrode et tend à retrouver son état naturel d'oxyde de fer. Ce changement d'état des atomes de fer correspond à une dissolution anodique, et il est donc contrôlé par des réactions de nature électrochimiques.



*Figure I.1 : Décollement d'une couche de chromage sous l'effet de la corrosion.*

### I.2 Type de corrosion

La corrosion d'un matériau métallique 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 ou sel fondu). Le solide ainsi corrodé tend à réagir pour former un composé (oxyde, sulfure, carbonate, etc.) plus stable [5].

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

- Corrosion chimique.
- Corrosion électrochimique.
- Corrosion biochimique.

### I.2.1 Corrosion chimique

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre le métal (phase solide) et son environnement en phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « la corrosion sèche » [6, 7].

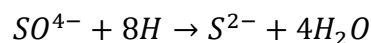
### I.2.2 Corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile ; un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes sont attaquées. Il est important de noter que le produit final de corrosion se développe en général à une certaine distance de la zone corrodée, dans la région où se rencontrent les produits élémentaires de corrosion anodiques et cathodiques [8, 9].

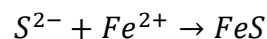
### I.2.3 Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de micro organismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm [10].

Certaines bactéries comme les desulfovibrio peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène :



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques. Il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de  $Fe^{2+}$  aux anodes :



## I.3 Morphologie de la corrosion

Les industriels et experts judiciaires nous sollicitent pour mener des expertises matériaux afin d'identifier les causes d'une dégradation prématurée d'une matière, que cela soit une oxydation locale ou une oxydation généralisée.

À l'aide de nos moyens, en surface ou à cœur des matériaux, nous déterminons la nature de la corrosion (corrosion par piqûres, caverneuse, sous contrainte, fatigue-corrosion, corrosion galvanique, sélective, inter granulaire, bactérienne, corrosion érosion, cavitation, fretting corrosion et corrosion haute température).

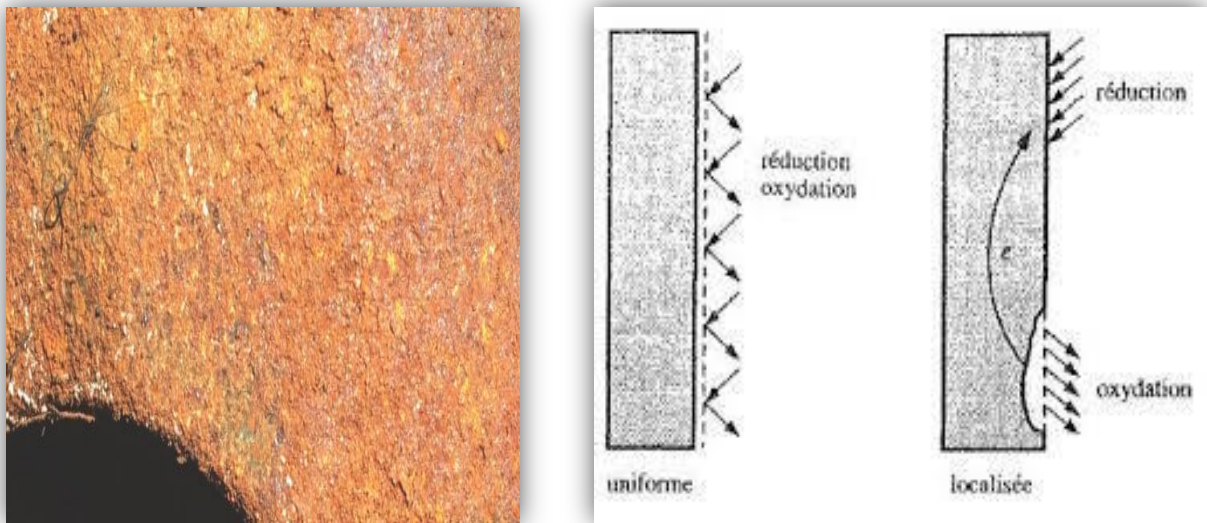
### I.3.1 Corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu (le plus classique). Elle se manifeste avec la même vitesse et se traduit par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal.

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides [11, 12].

### I.3.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques [13, 14]. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme [12]. On distingue plusieurs types de corrosion localisée et uniforme (Figure I.2) comme ci-dessous :



*Figure I.2 : Types de corrosion : (a) uniforme et (b) localisée.*

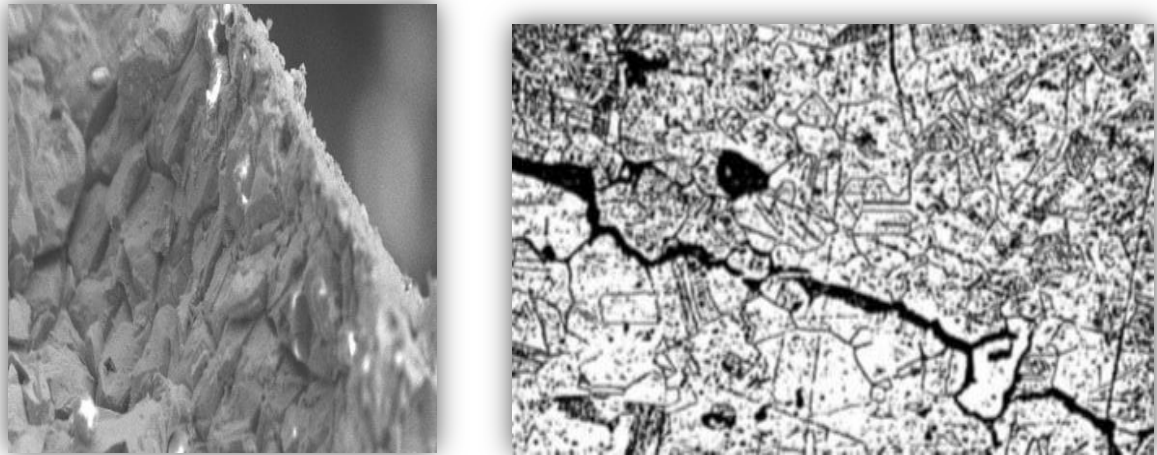
### I.3.3 Corrosion inter granulaire

Appelée encore corrosion inter-cristalline est une forme particulière de corrosion localisée. 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 [15, 16].



Les teneurs en carbones suivantes permettent de s'affranchir de ce type de corrosion :

- aciers austénitiques :  $C < 0,03 \%$
- aciers ferritiques :  $C < 0,02 \%$

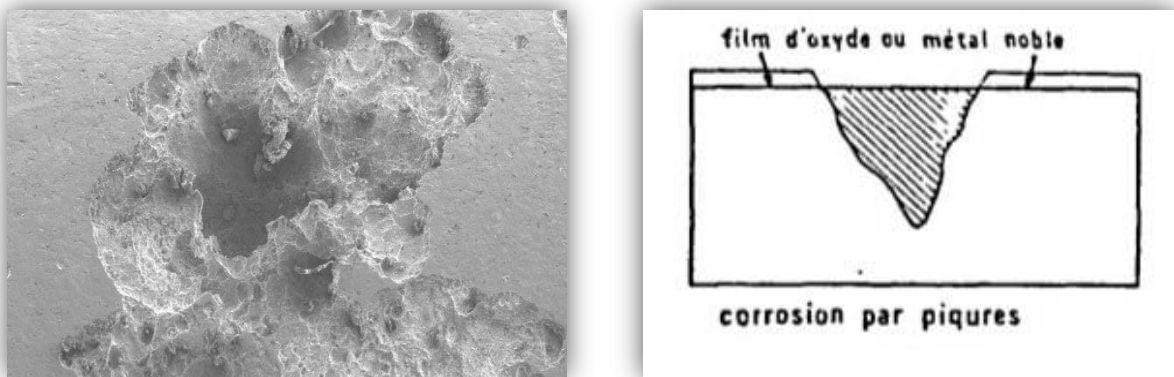


*Figure I.3 : Corrosion inter granulaire.*

### I.3.4 Corrosion par piqûres

C'est un phénomène pratiquement immédiat qui se déclenche en principe peu après l'immersion du métal dans l'eau de mer.

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium) [17].



*Figure I.4 : Corrosion par piqûres.*

### I.3.5 Corrosion par crevasses

La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasses est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique [18]. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène [13]. La première recommandation pour éviter la corrosion caverneuse est d'optimiser la conception de votre pièce de façon à éviter toute caverne artificielle.

Une caverne artificielle peut être créée par un joint mal fixé, une soudure non abrasée ou mauvaise, des dépôts, des interstices entre deux tôles etc.... [18].

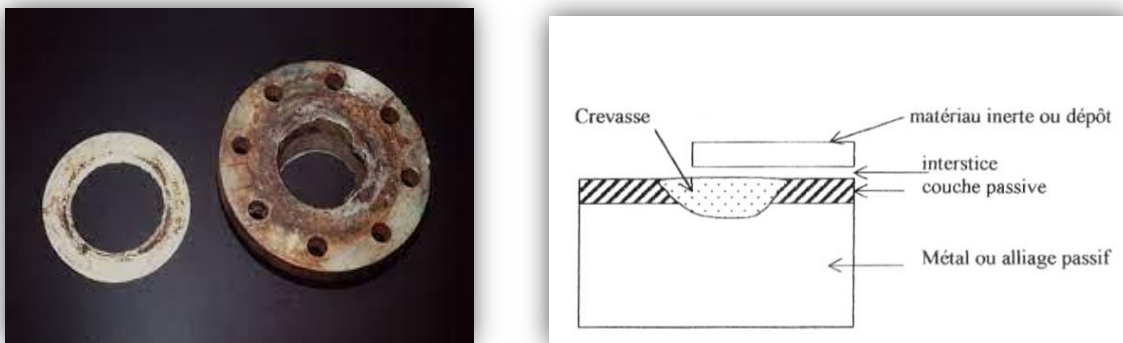


Figure I.5 : Corrosion caverneuse.

### I.3.6 Corrosion galvanique

L'une des caractéristiques fondamentales de l'eau de mer est la grande augmentation des effets galvaniques qu'elle offre par rapport à l'eau douce. Le terme "corrosion galvanique" décrit à la fois la corrosion croissante d'un métal et la corrosion décroissante d'un second métal (protection cathodique) quand ils sont en contact métallique (électrique) dans un électrolyte (eau de mer) [19].

Cependant, la corrosion galvanique ne peut se produire seule, c'est-à-dire sans qu'il y ait une action protectrice du second métal qui doit être plus noble. Les règles à observer sont les suivantes :

Chaque fois qu'il est possible, n'utiliser qu'un seul métal pour construire un équipement s'il n'est pas possible d'utiliser un seul alliage, les alliages utilisés doivent être nobles et protégés. Pour cela, il est important de s'assurer que les éléments essentiels sont plus cathodiques dans l'échelle des potentiels galvaniques que les autres éléments constitutifs de la construction.

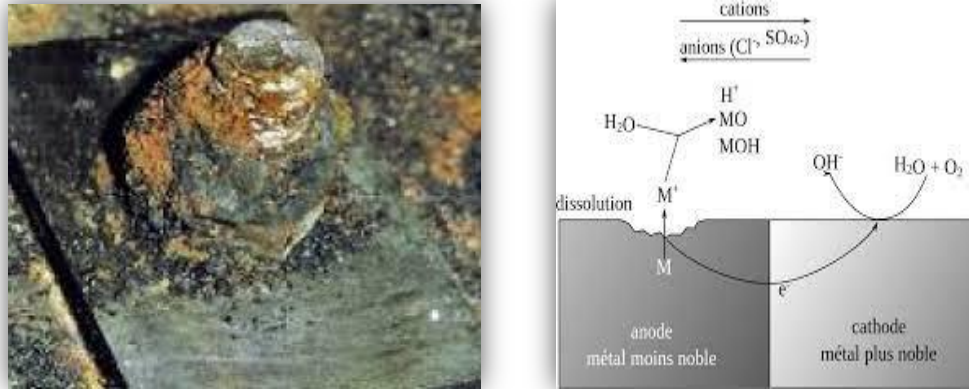


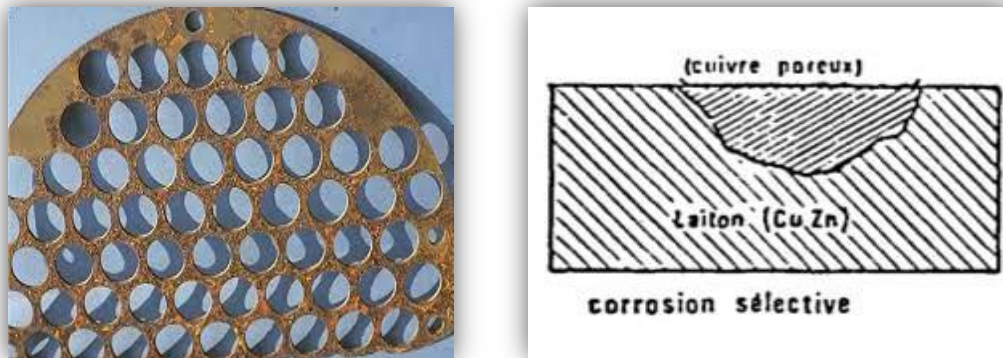
Figure I.6 : Corrosion galvanique.

Noble et cathodique	↑
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Platine</li> <li>Or</li> <li>Graphite</li> <li>Titane</li> <li>Argent</li> <li>{ Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)</li> <li>  Hastelloy C (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)</li> <li>{ 18-8 Mo acier inoxydable (passivé)</li> <li>  18-8 acier inoxydable (passivé)</li> <li>  Acier inoxydable au chrome 11-30% Cr (passivé)</li> <li>  Inconel (passivé) (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)</li> <li>  Nickel (passivé)</li> <li>  Soudure à l'argent</li> <li>  Monel ( 70 Ni, 30 Cu)</li> <li>{ Cupro-nickels (60-90 Cu, 40-10 Ni)</li> <li>  Bronzes (Cu-Sn)</li> <li>  Cuivre</li> <li>  Laiton (Cu-Zn)</li> <li>{ Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)</li> <li>  Hastelloy B (60 Ni, 30 Mo, 6 Fe, 1 Mn)</li> <li>  Inconel</li> <li>  Nickel</li> <li>  Etain</li> <li>  Plomb</li> <li>  Soudure à l'étain</li> <li>{ 18-8 Mo acier inoxydable</li> <li>  18-8 acier inoxydable</li> <li>  Fonte au Nickel</li> <li>  Acier inoxydable au Chrome, 13 % Cr</li> <li>{ Fonte</li> <li>  Acier ou Fer</li> <li>  2024 Aluminium ( 4,5 Cu,; 1,5 Mg; 0,6 Mn)</li> <li>  Cadmium</li> <li>  Aluminium commercialement pur</li> <li>  Zinc</li> <li>  Magnésium et alliages</li> </ul>
Actif et anodique	↓

Figure I.7 : Série galvanique de différents matériaux dans l'eau de mer.

### I.3.7 Corrosion sélective

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'insoupçonné, Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [20]. Cette corrosion ne se produit que si la teneur en éléments préférentiellement soluble (qui s'oxyde) dépasse un certain seuil. Le cas le plus connu sous cette forme de corrosion est le cas de la déliquescence des laitons [21].



*Figure I.8 : Corrosion sélective.*

### I.3.8 Corrosion filiforme

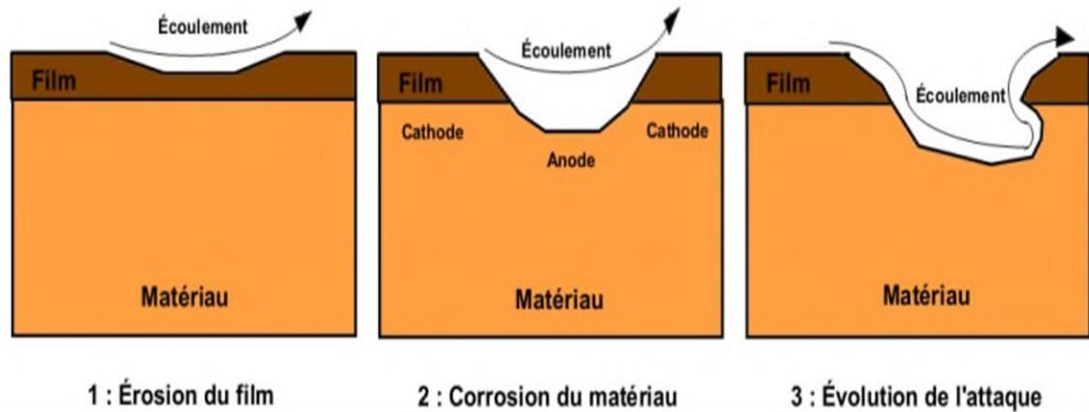
La corrosion filiforme est une forme de corrosion spécifique aux métaux recouverts d'une peinture. Elle est nommée ainsi car elle forme des filaments étroits à l'interface métal-peinture (de quelques millimètres de longueur). Une cellule d'aération différentielle se crée entre la tête du filament appauvri en oxygène qui joue le rôle d'anode et se propage sous le revêtement, et la queue où la réduction de l'oxygène a lieu. L'origine de ce type de corrosion est souvent un défaut ou une rayure mécanique du revêtement [19]. C'est une forme de corrosion qui se produit dans certains revêtements sous forme de filaments filiformes distribués aléatoirement comme la peinture par exemple (Figure I.9) [22].



*Figure I.9 : Corrosion filiforme.*

**I.3.9 Corrosion avec érosion**

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) [20]. Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle est souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide et se développe progressivement selon trois étapes telles que cela est représenté sur la (Figure I.10) [23].



*Figure I.10: Etapes de développement du phénomène de corrosion-érosion.*

**I.4 Facteurs affectant la corrosion**

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

*Tableau I.1 : Facteurs de corrosion [24].*

<b>Facteurs du milieu corrosif</b>	<b>Facteur métallurgique</b>	<b>Facteur définissant les conditions d'emploi</b>	<b>Facteurs dépendant du temps.</b>
- Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression -vitesse d'écoulement.	- Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'Assemblage (assemblage sous tension, couplage galvanique...)	- Vieillessement - Tensions mécaniques -Modification des revêtements protecteurs.



#### I.5 Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle [25, 26].

##### a) Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de la corrosion, car elle diminue le domaine de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions [27].

##### b) Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [28].

##### c) Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [26].

##### d) La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires. La salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [27].

#### I.6 Moyens de lutte contre la corrosion

La protection contre la corrosion est utilisée partout où des aciers non rouillés ou des métaux oxydants doivent être protégés contre la corrosion. Dans le domaine des armes, il s'agit classiquement de toutes les pièces métalliques, car les alliages d'acier utilisés dans les armes sont généralement à haute ou ultra-haute résistance. Dans la plupart des cas, ces aciers ont tendance à s'oxyder (réaction avec l'oxygène) et donc à se corroder.

### II.6.1 Prévention par un choix judicieux des matériaux

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistant à la corrosion dans certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent, déterminant. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul [29]. Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

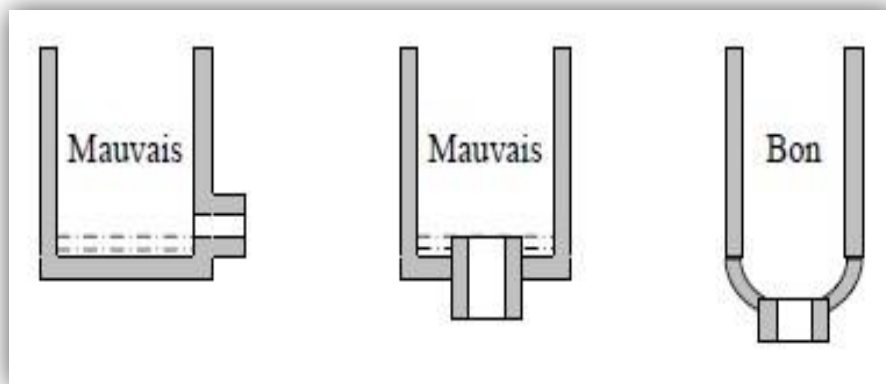
- domaine d'utilisation ;
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques ;
- traitements sélectionnés ;
- prix et disponibilité des matériaux.

### I.6.2 Prévention par la forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie [29].

#### a) Dans les zones humides

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients.



*Figure I.11 : Prévention par la forme du récipient.*

Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie.

### b) Contact entre matériaux différents

Un contact électrolytique entre différents métaux permet la formation de piles galvaniques, causant une corrosion accélérée du métal moins noble. Par un choix adapté des matériaux, en séparant différents métaux par un isolant, on évite ce type de corrosion.

Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement différents métaux. L'emploi de pièces sacrificielles, peu coûteuses et facilement remplaçables, permet de résoudre le problème dans certains cas. Par exemple, le cas de la figure I.11, représente une pièce sacrificielle en acier, placée entre une conduite en laiton et un échangeur de chaleur en acier.

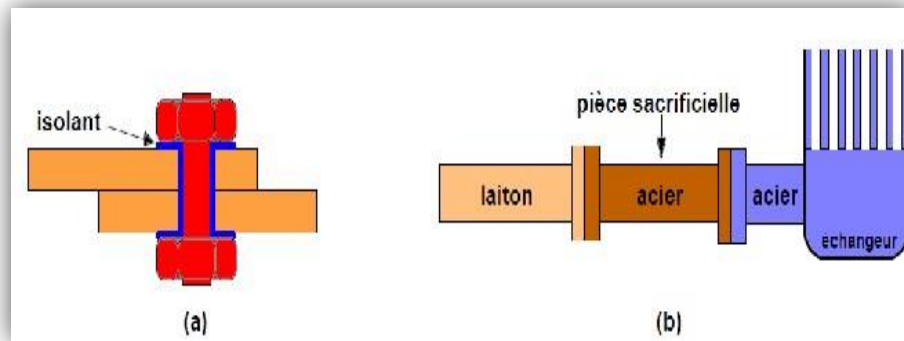


Figure I.12 : Protection contre la corrosion galvanique : (a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle.

### c) Sous contraintes

La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon par exemple, évite la concentration des contraintes. L'exemple ici met en relief la diminution du risque de corrosion sous contrainte d'une tête de vis.

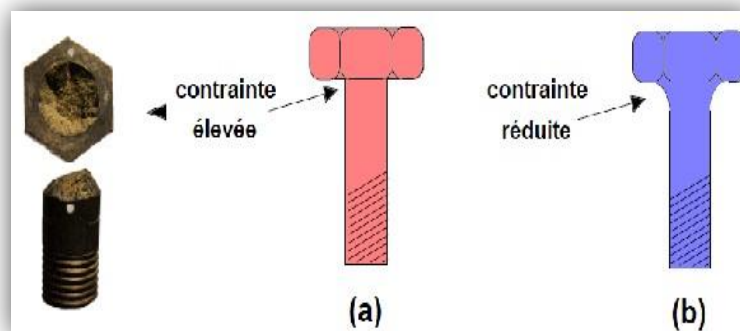


Figure I.13 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.



#### d) Écoulement des fluides

Une conception judicieuse des canaux pour l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction (Figure I.13).

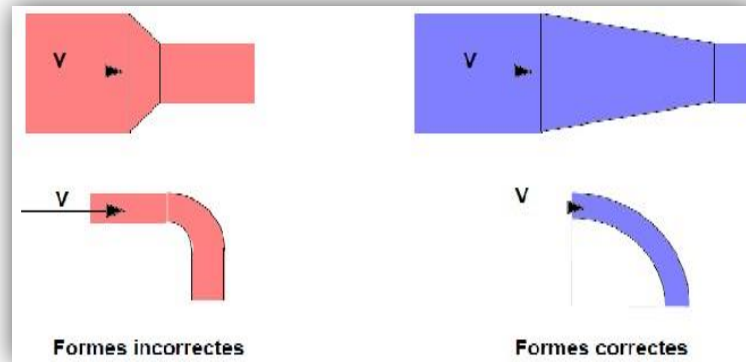


Figure I.14 : Diminution des risques de corrosion – érosion et de corrosion – cavitation.

#### I.6.3 Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel loin de son potentiel de corrosion pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. Il existe deux types : protection cathodique et protection anodique [30].

##### I.6.3.1 Protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert sur tout à protéger les structures lourdes en acier, se définit comme une méthode de protection où le métal est déplacé dans sa zone d'immunité [31].

##### I.6.3.2 Protection anodique

Certain métal tel que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégé efficacement en les plaçant en anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique. Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un équipement électrochimique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat [32].

### I.6.4 Protection par inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif".

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration " [33, 35].

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes)
- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux)
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

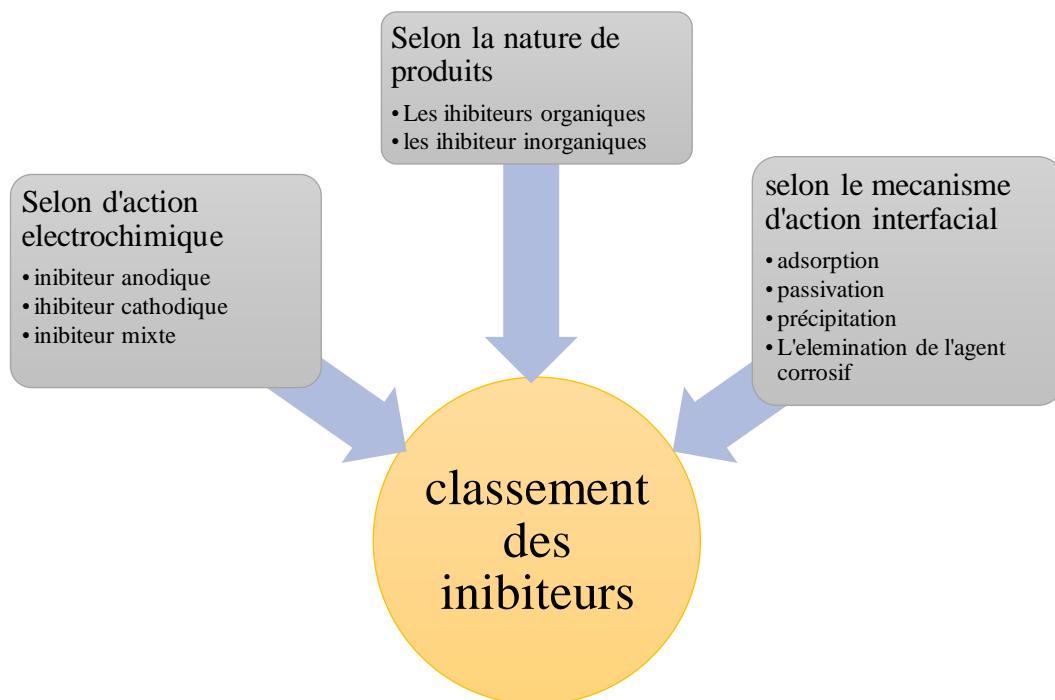


Figure I.15 : Classement des inhibiteurs.

#### I.6.5 Protection par revêtements

Plusieurs types de revêtements sont utilisés 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 des métaux ferreux est particulièrement importante.

##### I.6.5.1 Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment utilisés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anticorrosion, les revêtements métalliques remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure. Il existe deux types de revêtements métalliques :

###### a) Revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. L'épaisseur est un élément important pour ce type de revêtement. Elle est en générale comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  [36].

###### b) Revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base. Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [37].

##### I.6.5.2 Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles [38] :

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

#### a) Peintures et vernis

L'importance économique des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des métaux sont protégés par des peintures. Il est nécessaire d'appliquer deux ou plusieurs couches. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme primaires anticorrosion. Ils sont distingués par des couches très minces ( $<100\mu\text{m}$ ).

#### b) Bitumes

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

#### c) Revêtements polymériques

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC...), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters,...). Leur épaisseur est normalement de 100 à 500  $\mu\text{m}$ .

#### I.6.5.3 Revêtements étrangers au substrat

On regroupe dans cette catégorie les revêtements à base de ciment utilisés en génie civil et que l'on applique aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de canalisations enterrées en acier ou en fonte. D'autres matériaux sont aussi utilisés comme l'émail que l'on applique sous forme de pâte (barbotine) et qui offre une bonne protection contre les gaz à haute température (tuyères d'échappement).

#### I.6.6 Remède au couplage galvanique

On sait qu'une corrosion peut naître suite à un assemblage de métaux différents, à cause de leur différence de potentiels. Pourtant, parfois dans l'industrie, pour des raisons de conception, on est dans l'obligation d'assembler des pièces de matériaux différents, par exemple c'est le cas des branchements des abonnées (conduite en cuivre) sur les réseaux de distribution de gaz (conduite en acier). Cela conduit les concepteurs à prévoir des solutions pour éviter la dégradation du métal le moins noble en utilisant soit un joint isolant ou une pièce de rechange.

#### III.7 Synthèse bibliographique de revêtement de l'alliage CoNiW

- **Kannan et al** ont préparé des films minces CoNiW nanocristallins. Ces films ont été synthétisés par la méthode d'électrodéposition. Les films minces CoNiW ont été électrodéposés sur un substrat de cuivre en appliquant un courant constant de 7.5 mA pendant 15 minutes. Les couches minces recouvertes de CoNiW ont été soumises à diverses techniques de caractérisation comme EDX, DRX, SEM et Vickers essai de dureté. L'analyse par EDX à montre une teneur en Co de 75,37 %, en Ni de 13,67 % et de 10,96 % en poids de W. La morphologie de surface du film enduit est analysée à l'aide de photographies MEB. DRX a montré l'existence de la phase nanocristalline de CoNiW. La taille moyenne des cristallites des films minces de CoNiW ont été calculé à partir de DRX, avec une valeur de l'ordre 34 nm. La dureté Vickers est de 105 VHN tout en appliquant la charge de 25 g. Les couches minces de CoNiW adhéraient fortement sur la de substrat de cuivre [39].

-**Shisheng et al** ont synthèse et caractérisation de revêtement en alliage CoNiW électrodéposé sur l'acier par la méthode d'électrodéposition pour améliorer considérablement la résistance à l'usure. L'électrodéposition de CoNiW appartient à une sorte de codéposition induite. Les ions de tungstate dans la solution de revêtement sont utilisés pour augmenter la masse de dépôt. En outre, les atomes de tungstène pourraient occuper sites des atomes de nickel et de cobalt pour réduire la taille du grain, et par la suite une diminution de la rugosité de surface. Ce phénomène conduit à l'amélioration de la performance au niveau de la résistance à l'usure. Par rapport au revêtement Co et de l'alliage CoNi, les revêtements électrodéposés de l'alliage ternaire CoNiW on les meilleurs résistances à l'usure avec une faible rugosité de surface (0,179  $\mu\text{m}$ ) [40].

- **Sakita et al** ont synthésé et caractérisation l'influence de la densité de courant, à l'intervalle 50 mA /cm<sup>2</sup>, sur les propriétés structurales et magnétiques d'alliages électrodéposés (Co<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>100-y</sub>W<sub>y</sub> (x  $\frac{1}{4}$  23e33, 5 at. % Ni, y  $\frac{1}{4}$  1,7e7, 3 at. % W) a été étudiée à partir d'un bain contenant de la glycine. La teneur en W diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Les données de rayons X ont montré la formation d'une structure hexagonale compacte, cubique à face centrée ou un mélange de ces structures en fonction la densité de courant cathodique appliquée. Pour des valeurs inférieures à 50 mA /cm<sup>2</sup>. Deux transitions de phase structurelles ont été observées : une de la transition structurelle hexagonale compacte à la transition structurelle cubique à faces centrées se produisant pour une densité de courant de 20 mA/cm<sup>2</sup>, et une autre, de la phase cristalline cubique à l'état amorphe, qui se produit pour des valeurs supérieures à 50 mA/cm<sup>2</sup>. Ces transitions de phase structurelles semblent être

### Chapitre I

associées à la teneur en W ainsi qu'à la taille moyenne des cristallites qui diminuent avec l'augmentation de la valeur de la densité de courant appliquée [41].

- **Fisher et al** ont préparé des films pulvérisés de différentes compositions CoNiW ont été évalués quant aux propriétés magnétiques. La variation de la composition de l'alliage à indiqué l'existence d'une teneur optimale en tungstène (25 % en poids) pour un champ coercitif maximal de 650oe à une épaisseur de 750 Å. Le carré de l'hystérésis ( $M_r/M_s$ ) et le carré de la coercivité ( $S'$ ) étaient de 0,78 et 0,93, respectivement, et n'ont pas été altérés par rapport aux performances d'enregistrement numérique de base et comparés aux ajouts de tungstène à 25 % ou moins. Une composition CoNiW sélectionnée était une amélioration par rapport aux revêtements du matériau  $Fe_2O_3$ . Les films CoNiW présentent environ 15 dB SNR des disques pulvérisés basés sur la capacité de densification surfacique est au moins 3 fois supérieure à celle des revêtements d'oxyde actuels  $1,02 \cdot 10^6$  bits par  $cm^2$  et  $3,66 \cdot 10^6$  bits par  $cm^2$  pour les films d'oxyde et de métal pulvérisé, respectivement [42].

#### Références bibliographiques

- [1] P.O. Gartlan «*Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines*», Corr Ocean USA, Nace, Houston, (1998).
- [2] U. R. Evans, J. Franclin, Institut cité dans Robin J, Introduction aux méthodes électrochimiques. Edition Masson et Cie, 1967, (1929),
- [3] C. Wagner, W. Traud , Uber die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von electrochemischen Teil vorgängen und ubre die Potencialbildung am Mischel Electroden, Z. F, Elektrochem, 44, (1938).
- [4] C.M. Rangel, I.T. Fonseca and R.A. Leitão, Electrochimica. Acta. 31 (12) (1986) 1659.
- [5] D. Landolt , Corrosion et chimie de surfaces des métaux (TM volume 12), Edition presses polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [6] E. Guettaf, « *Élaboration et caractérisation des revêtements de nickel et des ses composite Ni/Mo élaboré par voie électrolytiques en présence d'un inhibiteur de corrosion*». Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [7] <http://www.cefracor.org/doc/cours-03.pdf>, pp 48,49.
- [8] G. Daufin, J. Talbot, « *Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, La corrosion des métaux et alliages*». INRA Editions No 507 (1971).
- [9] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot : «*Métallurgie générale*». 2<sup>ème</sup> Edition, Masson, Paris, (1991).
- [10] <http://www.matériaux métliques.com/corrosion.html>, (2007).
- [11] L. Jaubert « *Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques*». L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004).
- [12] D. Landolt «*Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des Matériaux, Presses*». Polytechniques et Universitaires Romande, (2003).
- [13] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux : «*Corrosion Localisée*». Les Editions de Physique, (1994).
- [14] A.J. Sedriks, « *Role of sulphide inclusions in pitting and crevice corrosion of stainless steels*». International metals reviews, 28, (1), (1983).
- [15] I. Hilt «*Manuel corrosion*». Octobre (2015).
- [16] C. Defontaine «*Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré*», Journée thématique du 24 mars (2011).

- [17] A. Oulabasbas «*Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement*». Mémoire magistère, l'université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, (2013 ).
- [18] A. Maillet «*interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats a 10 ans de contact* », Thèse de doctorat, L'université de Poitiers,( 2012).
- [19] S. Europe «*l'acier inoxydable et la corrosion*». Arcelor Mittal la Plaine Saint Denis -Paris: FR93212, (2010).
- [20] S.M.N. Bouamama, «*Élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin*», Mémoire de fin d'études, Université A. Mira, Bejaia, (2015).
- [21] A. V. Y. B. P. C. J. Philibert, «*métallurgie. du minerai au matériau* », paris,( 2002).
- [22] C. L. N. P. C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*. Hermès Science Publications, (2002).
- [23] A. Col, M. Colombié,«*Phénomènes de Corrosion, 4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse* », Matériaux Métalliques, Dunod,( 2010).
- [24] N.Madora «*Etude de l'effet d'inhibition des composants Dithiolethiones et sont sel dérive dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*». Mémoire de magister. Université d'Ouargla. (2011).
- [25] H. Uhlig, «*corrosion et protection*», E.d. Dunod, Paris ( 1970).
- [26] P. Olav Gartland «*Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gaspipelines*», Corr Ocean USA, Paper, Nace, Houston, (1998).
- [27] P. Boumersbach, C. Dumont, J.P. Millet «*Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism*». 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada),15-20 mai (2005).
- [28] R.D. Kane, S. Srinivasan, «*Experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production*». CLI International, INC, HOUSTON, TX, (1996).
- [29] H.H. Uhlig , *Corrosion et Protection*, Dunod, Paris ,France (1970).
- [30] M.C. Nebbar «*Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion*». Mémoire magistère, l'université Mohamed Khider, Biskra, (2010 ).
- [31] E. Guettaf Temam «*Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et des ses Composite Ni/Mo Elaboré par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion* », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, (2015).
- [32] D. Landolt «*corrosion et chimie de surface des métaux* », presses polytechniques et Universitaires romandes, Lausanne, (1993).



- [33] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [34] S. Audisio, G. Beranger « *anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le genie civil et les ouvrages industriels* » .Presses Polytechniques et Universitaires Romande, pp 213.
- [35] F. Abdelali «*synthèses caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides* ». Thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2007).
- [36] N. Boudieb «*Évaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques*». Mémoire magistère, l'université M'Hamed Bougara boumerdes,( 2007) .
- [37] J. C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, Masson, 125, (1995), 121123.
- [38] A .Campa, Protection des surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les mécaniciens, Tome 2, Paris, les Editions Foucher, (1971).
- [39] R. Kannan, S. kokila, « *Synthesis and structural characterization of CoNiW alloy thin films by electrodeposition* » international journal of thin films sciences and technology , Tamil Nadu , India, 1, (2015),59.
- [40] Li.Shisheng, Yuan. Qiong, « *electrodeposition of CoNiW coating on 1045 steel as piston materials and its wear resistance performance*» international journal of electrochemical sciences and technology, China,18, (2023), 38.
- [41] A.M.P. Sakita, E.C. Passamani, H. Kumar, D.R. Cornejo, C.S. Fugivara, R.D. Noce, A.V. Benedetti, «Influences of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys» journal materials chemistry and physics , Brazil, 141, (2013) ,576.
- [42] R.D. Fisher, L. Herte, A. Lang, «Recording performance and magnetic characteristics of sputtered CoNiW» IEEE transactions on magnetics 17, 6, (1981).

*Chapite II*

*Dispositifs et methodes  
expèrimentaux*

#### II.1 Dispositifs et méthodes

Dans ce chapitre nous allons décrire d'une part le dispositif expérimental d'électrodéposition, la procédure expérimentale (préparations des surfaces, en composition des bains utilisés, condition opératoires, etc.), cela permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Et d'autre part, présenter les différentes techniques de caractérisations 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 Dispositifs expérimentaux

On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos dépôts : les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse, les électrodes, les cellules électrochimiques et le montage électrochimique.

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques d'élaboration et de la caractérisation des échantillons à savoir : les techniques électrochimiques ou structurale.

##### II.1.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi d'une capacité de 15 ml munie d'un couvercle de quatre orifices, un orifice pour le barbotage de l'azote pour désaérer la solution. Les trois autres orifices permettent l'entrée des électrodes nécessaires :

**Electrode de référence** : L'électrode de référence que nous avons utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = +0.245 \text{ V}/\text{ENH}$ .

**Contre électrode** : La contre électrode utilisée dans tous les essais électrochimiques est constitué d'un fil de platine placé en parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.

**Electrode de travail** : C'est une électrode en plaques de cuivre dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude où les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont effectués.

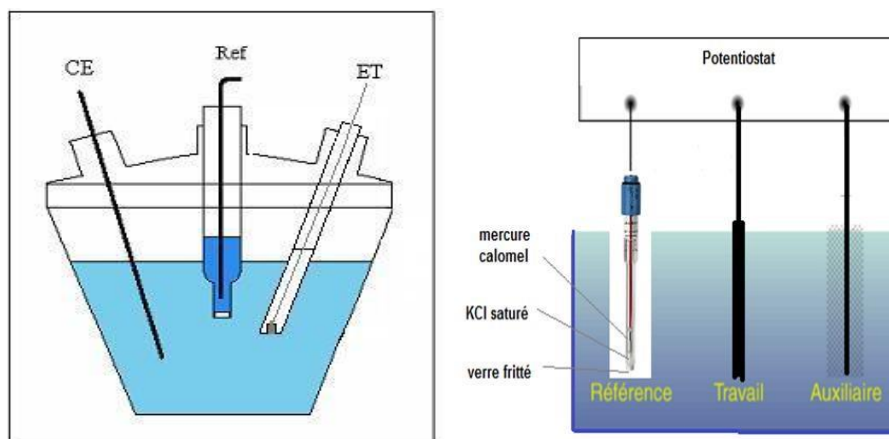


Figure II.1 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

Les électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un microordinateur doté d'un logiciel Volta master, prédestiné pour commander le potentiostat précité. Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa [2].

### II.1.2 Préparations des substrats

Le substrat, nous avons des plaque de cuivre, avant chaque dépôts, afin d'avoir des surfaces planes on mit de vernie pour laisser seulement la partie active du surface et ensuite nettoyée avec l'eau distillée après la formation de dépôts puis séchée par un papier absorbant. La qualité de cette préparation est importante car les dépôts des couches minces sont sensibles à l'état de surface. Voici le bain d'électrolyte et les conditions d'élaboration des dépôts :

Le bain d'électrodéposition de l'alliage CoNi et CoNiW est dans tous les cas composé comme suivant :

Tableaux II.1 : Composition des électrolytes lors de la déposition d' alliage CoNi.

Electrolytes	Concentrations (mol/l)	pH	Température (°C)
Sulfate de nickel NiSO <sub>4</sub>	0.1	5.8	25
Sulfate de cobalt CoSO <sub>4</sub>	0.1		
Sulfate de sodium Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1		
Citrate de sodium Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.5		

*Tableaux II.2 : Composition des électrolytes lors de la déposition d'alliage CoNiW.*

Electrolytes	Concentrations (mol/l)	pH	Températures (°C)
Sulfate de nickel NiSO <sub>4</sub>	0.1	5.8	25
Sulfate de cobalt CoSO <sub>4</sub>	0.1		
Sodium tungstate Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0.01		
Sulfate de sodium Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1		
Citrate de sodium Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.5		

### II.1.3 Appareillage et montages électrochimiques

L'étude électrochimique a été réalisée au Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, à l'aide d'un Voltalab 40 (PGZ 301), piloté par un micro-ordinateur (Voltmaster 04 Software). En utilisant le montage à trois électrodes présenté sur la Figure II.2 [1].



*Figure II.2 : Dispositif expérimental (la cellule et le Voltalab).*

## II.2 Méthodes d'élaborations et de caractérisations

### II.2.1 Méthodes électrochimiques

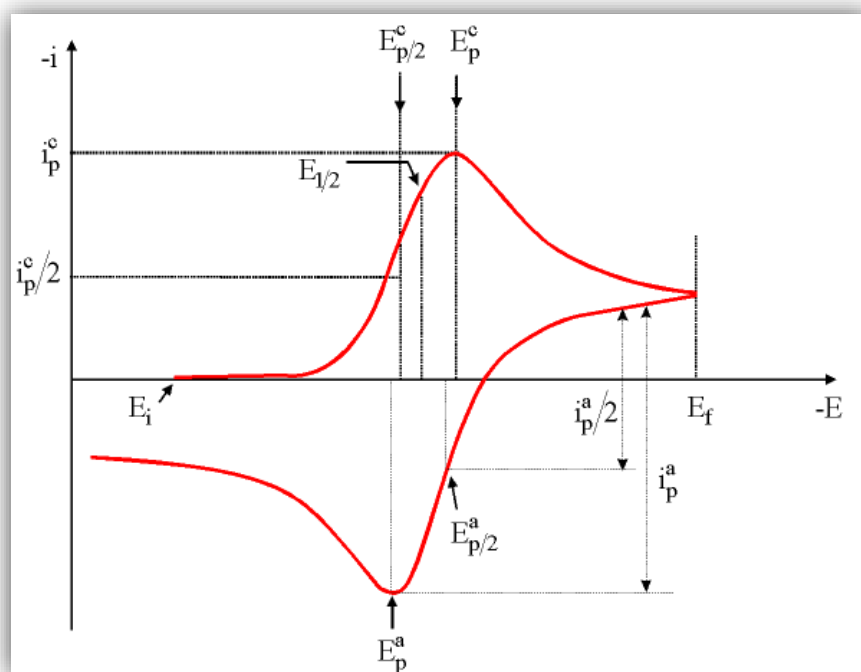
#### II.2.1.1 Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique est une technique d'analyse chimique qui utilise dans l'électrochimie pour mesurer les propriétés électrochimiques d'une solution. Le dispositif se compose d'une

électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une électrode auxiliaire plongées dans une solution électrolytique.

La voltamétrie cyclique utilise des cycles de potentiels appliqués pour fournir des informations sur les espèces chimiques dans la solution. Les cycles commencent par une polarisation à une valeur de potentiel fixe, suivie d'un balayage linéaire du potentiel vers une valeur limite. Le potentiel est ensuite inversé pour retourner à la position initiale [3].

Les variations de courant entre les électrodes sont mesurées pendant les cycles pour fournir des informations sur les processus électrochimiques se déroulant dans la solution. En utilisant la technique de voltamétrie cyclique, il est possible de déterminer la nature des espèces chimiques dans une solution, leur concentration et leur cinétique électrochimique.



**Figure II.3 :** Allure générale de la courbe voltamétrique et ces grandeurs caractéristiques.

Avec :

$i_{pa}$ ,  $i_{pc}$  : courants de pic anodique et cathodique.

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

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

$\Delta E_p$  : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

#### II.2.1.2 Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui mesure la variation de courant en fonction du temps, lorsqu'un potentiel électrique est appliqué à une électrode. Elle est utilisée pour étudier les processus électrochimiques et les cinétiques de réactions électrochimiques.

Lorsque l'on applique un potentiel électrique à une électrode, des réactions électrochimiques peuvent avoir lieu à la surface de l'électrode. Ces réactions peuvent générer ou consommer des électrons, ce qui entraîne une variation du courant électrique mesuré.

En chronoampérométrie, le potentiel électrique est appliqué de manière à générer une réaction électrochimique spécifique et la variation de courant est enregistrée en fonction du temps. Cette technique peut être utilisée pour mesurer la vitesse de réaction, la cinétique de formation de produits électrochimiques, et la stabilité des électrodes [4].

Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell [5].

$$i = nFC \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$i$  : Densité du courant appliquée ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).

$n$  : Nombre d'électrons d'échange.

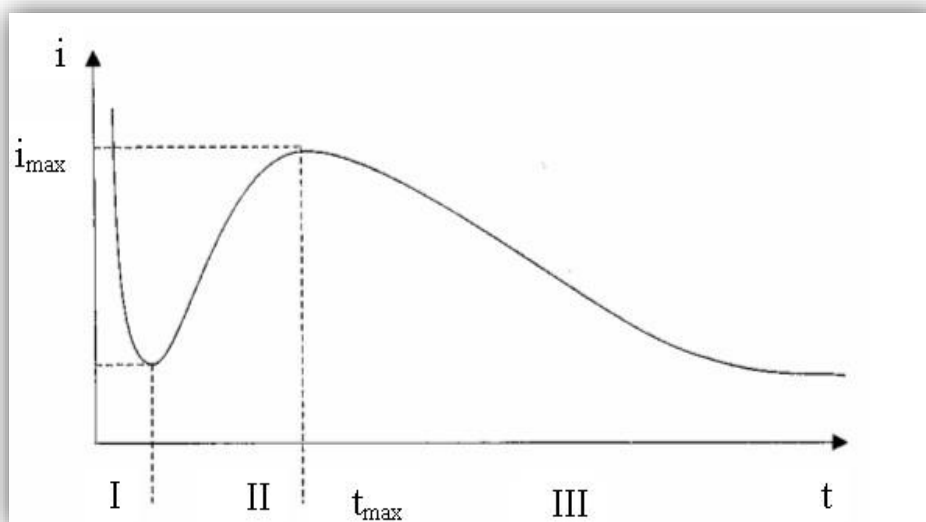
$F$  : Constante de Faraday ( $96500 \text{ C}/\text{mol}$ ).

$D$  : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$C$  : Concentration ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

$t$  : Temps (s).

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.4) comprend trois zones distinctes [6, 7] :



**Figure II.4** : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

Zone I : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.

Zone II : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone III : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

### II.2.1.3 Courbe de polarisation (CP)

La courbe de polarisation (CP) est un graphe représentant l'évolution de la différence de potentiel électrique (tension) entre deux électrodes immergées dans une solution chimique dans le temps, en fonction du courant électrique qui circule entre ces deux électrodes. La CP est utilisé en électrochimie pour étudier les propriétés électrochimiques des matériaux en contact avec la solution électrolytique.

La CP est réalisé en appliquant une différence de potentiel électrique entre deux électrodes, une anode et une cathode, plongées dans une solution électrolytique. Le courant électrique qui circule entre les deux électrodes est enregistré en fonction de la tension appliquée. La tension est augmentée ou diminuée progressivement de manière continue pendant l'enregistrement, ce qui permet d'obtenir une courbe de polarisation.

La CP permet de déterminer divers paramètres électrochimiques tels que la vitesse de corrosion, la résistance de polarisation, la capacité d'oxydation ou de réduction des électrodes. Elle permet également d'identifier les différentes réactions électrochimiques qui se produisent au niveau de l'interface électrode-solution et de caractériser la couche passive de surface formée sur l'électrode.



Les mesures de polarisation potentiel dynamique ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS). Cette cellule, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est mesuré entre l'électrode de travail (ET) et la contre électrode (CE) pour une vitesse de balayage différents. Les mesures électrochimiques ont été conduites en utilisant potentiostat / Galvanostat (Voltalab PGZ 301). Les courbes de polarisation ont été réalisées à l'aide du logiciel voltmaster 4 [8].

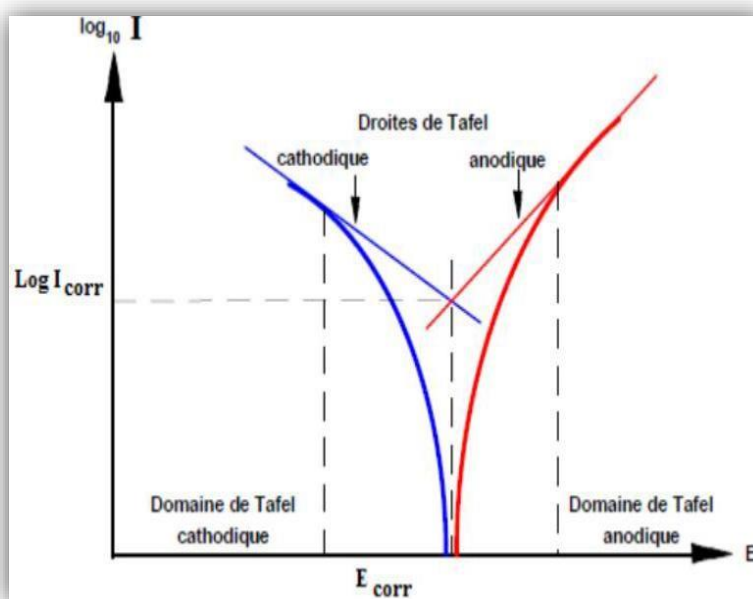


Figure II.5 : Représentation d'une courbe du Tafel.

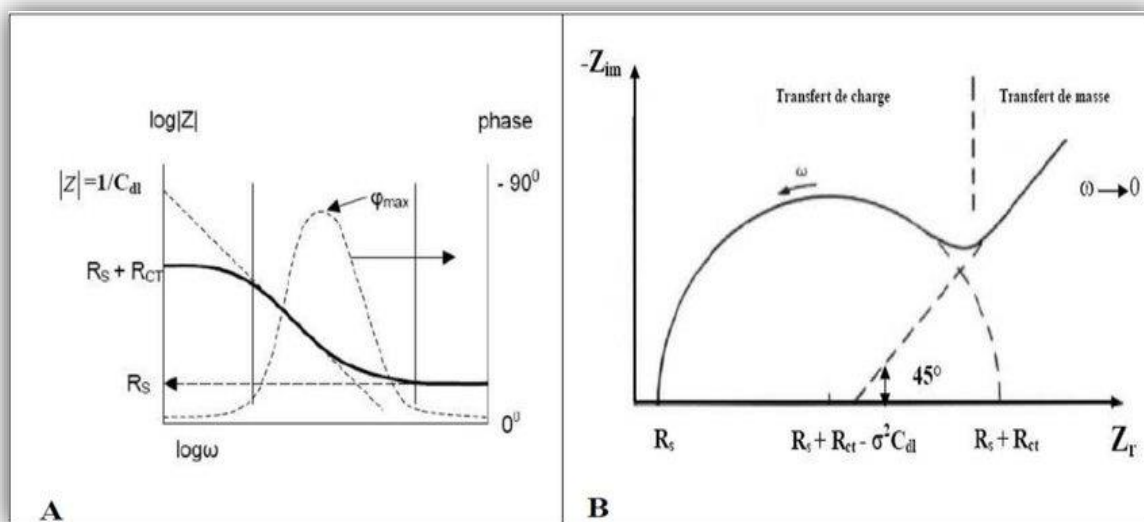
#### II.2.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique électrochimique largement utilisée pour étudier les propriétés électriques d'un système électrochimique. Elle consiste à appliquer une perturbation électrique à un système électrochimique et à observer la réponse électrique en utilisant des mesures d'impédance électrique.

La perturbation électrique peut être un signal sinusoïdal de fréquence constante ou une série de signaux sinusoïdaux de différentes fréquences. La réponse électrique obtenue est mesurée à chaque fréquence et est appelée impédance électrique. L'impédance électrique peut être représentée graphiquement en utilisant des diagrammes de Bode ou de Nyquist.

La SIE peut être utilisée pour étudier une variété de phénomènes électrochimiques, y compris des réactions électrochimiques, des propriétés de transport dans les électrolytes, l'adsorption d'espèces sur les électrodes, la couche de passivation sur les électrodes, et bien d'autres encore. Elle est largement utilisée en recherche industrielle et académique ainsi qu'en contrôle qualité dans l'industrie.

La SIE est une technique non destructive et non invasive qui permet une analyse en temps réel des propriétés électriques des systèmes électrochimiques. C'est également une méthode très sensible qui peut détecter des changements subtils dans la réponse électrique du système en réponse à une perturbation électrique.



*Figure II.6 : Représentation de l'impédance électrochimique dans le plan complexe (A) de Bode et (B) de Nyquist pour un système faradique.*

## II.2.2 Méthodes morphologiques

### II.2.2.1 Méthode morphologique par microscope à force atomique (AFM)

La méthode morphologique par microscope à force atomique (AFM) est une technique de microscopie qui permet de visualiser les structures à l'échelle nanométrique ( $10^{-9}$  m). Elle est basée sur la mesure de la force qui s'exerce entre la pointe du microscope et l'échantillon.

Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur la mesure de la déflexion d'un faisceau laser. La pointe du microscope est placée en contact avec l'échantillon et la déflexion du faisceau laser est mesurée en fonction de la position de la pointe. Cette mesure permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface de l'échantillon à une résolution de l'ordre du nanomètre [9].

L'AFM peut être utilisé pour caractériser une grande variété de matériaux, tels que les polymères, les métaux, les céramiques, les protéines, les cellules vivantes, etc. Cette technique permet également de mesurer les propriétés mécaniques et électriques des matériaux, telles que la dureté, l'élasticité, la conductivité électrique, etc.

Elaboration faite a laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN)  
Faculté des Sciences Université Ferhat Abbas Sétif 1.



*Figure II.7 : Représentation d'un microscope à force atomique AFM de type MFP-3D Classique.*

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes :

**a) Mode contact**

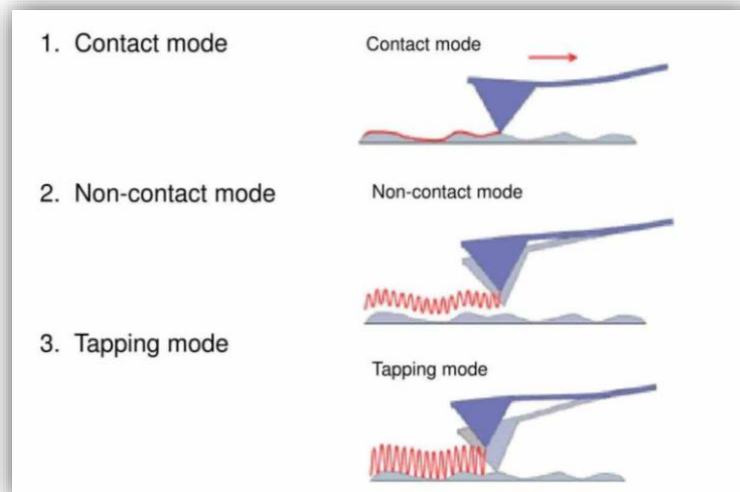
Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié

**b) Mode non-contact**

Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

**c) Mode contact intermittent ou tapping**

Dans ce mode le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et a une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur  $z$  de l'échantillon.



*Figure II.8 : Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM.*

#### II.2.2.2 Méthode microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou Scanning Electron Microscopy- SEM) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons matière. Il utilise un faisceau d'électrons pour balayer la surface de l'échantillon, créant une image en trois dimensions de sa topographie.

Le MEB a une résolution beaucoup plus élevée que les microscopes optiques et peut magnifier l'échantillon jusqu'à 100 000 fois. Il peut également être utilisé pour analyser la composition chimique de l'échantillon en utilisant une technique appelée spectrométrie de rayons X dispersifs en énergie.

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Pour le MEB Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or [13].



*Figure II.10 : Représentation d'un microscope électronique à balayage de type JCM-5000.*

### II.2.3 Méthode structurale

#### II.2.3.1 Méthode structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La méthode structurale par diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle est importante pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [10].

Elle est basée sur le principe que lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un cristal, les atomes du cristal interfèrent avec les rayons X, en diffusant une partie de leur énergie et en produisant des motifs de diffraction caractéristiques. Ces motifs peuvent être mesurés et analysés pour déterminer la structure cristalline exacte du matériau. Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [11].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$D_{hkl}$  : Distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.

$\theta$  : L'angle entre le faisceau de rayon X.

n : Ordre de la réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

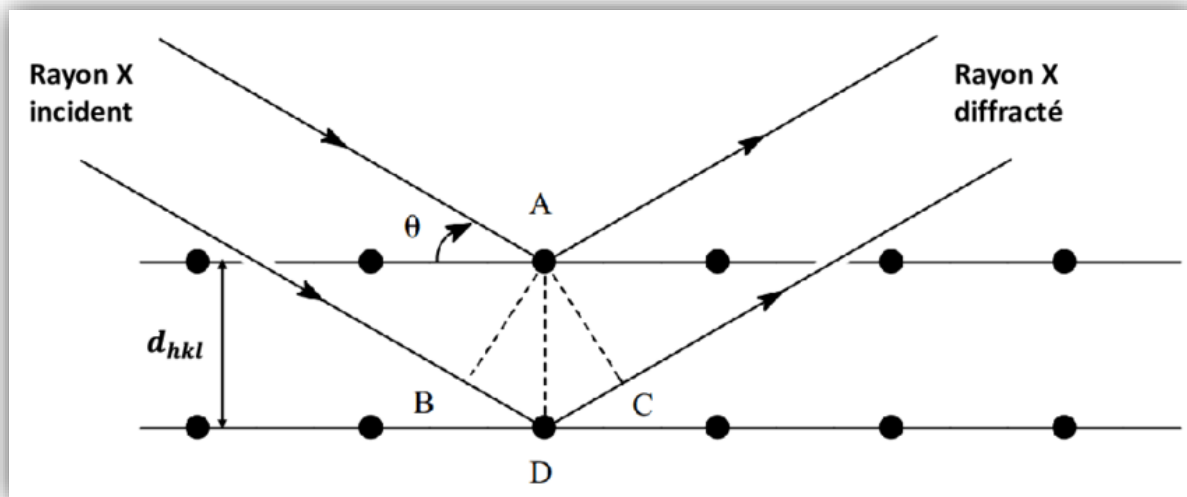


Figure II.9 : Illustration de la Loi de Bragg.

La technique DRX implique l'utilisation d'un diffractomètre à rayons X qui tire un faisceau de rayons X sur un échantillon cristallin. Le matériau cristallin réfléchit alors les rayons X selon des angles spécifiques en fonction de leur structure cristalline. Les angles de diffraction des rayons X sont mesurés à l'aide de détecteurs, puis analysés pour déterminer la distance entre les atomes dans le cristal, ainsi que leur agencement tridimensionnel. Les données de diffraction sont ensuite analysées en utilisant des techniques de cristallographie pour déterminer la structure cristalline complète du matériau.

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [12] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

Où :

D : Taille moyenne des cristallites (nm).

$\beta$  : Largeur à mi hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

0,9 : Constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : Angle de diffraction.

#### Références bibliographiques

- [1] S. Tebakhe, « Effets de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de NiCo obtenues par électrodéposition », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2016).
- [2] F. Hafaidia, « électrodéposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcaline et leur propriété électro catalytique », Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2010).
- [3] A. Tallec, «*Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes*», Edit. Masson, (1985).
- [4] B. Trémillon, « *Electrochimie Analytique et Reaction en Solution*», Tome 2, édmon Masson, Paris, (1993).
- [5] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry Principles. Methods and Applications*. Oxford university press Inc, New York, (1994).
- [6] Y. Castillejo, M. R. Bermejo, A. Barradu, R. Pardo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochim. Acta*, 50, (2005), 2047.
- [7] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochim. Acta*, 51, (2005), 1941.
- [8] H.G. Qasem, « *Préparation ET Caractérisation des dépôts Composites Ni-Co-SiC Electrodepositées* », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2020).
- [9] S. Decossas, « *Nanotribologie par Microscopie de Force Atomique (AFM) sur des nanotubes de carbone*», Thèse de Doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier, (2001).
- [10] A. Michel, Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France, (1995).
- [11] P. Lavature, C. Jean, M.G. Hill, *Chimie des Solutions*, Québec, (1985).
- [12] B.D. Cullity, «*Elements of X-ray Diffraction*», 2<sup>eme</sup> édition, Addison-Wesley, Reading, MA. (1978).
- [13] M.R. Khalladi, «*Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur* », Thèse en Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2012).

## *Chapitre III*

# *Etude de revêtements de l'alliage CoNi sur CU*

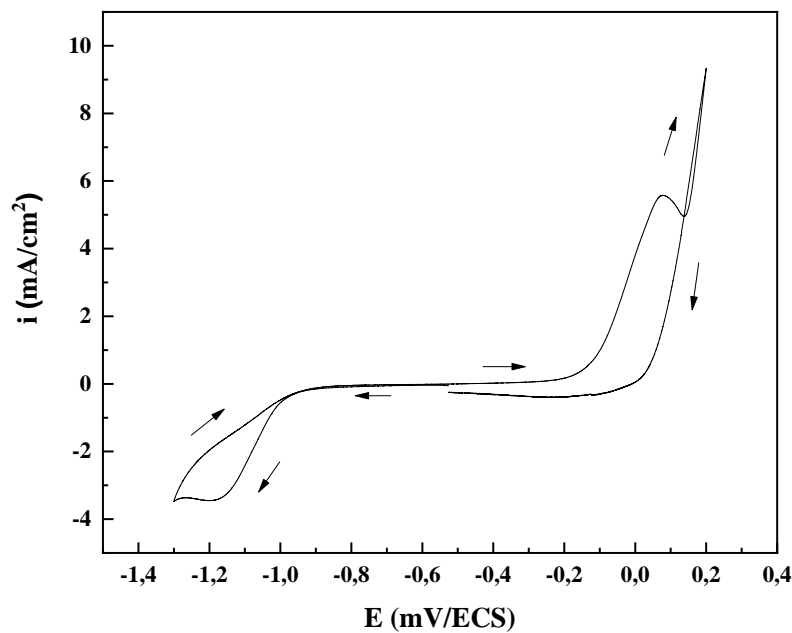


### III. 1 Etude électrochimique du système CoNi sur Cu

#### III.1.1 Voltamètre cyclique l'alliage (CV)

La voltampérométrie est une technique d'analyse électrochimique permettant d'étudier la variation de la densité de courant en fonction de potentiel. Elle implique l'application d'un potentiel électrique à une électrode de travail plongée dans une solution contenant les ions l'électroactive, ce qui génère une réponse électrique correspondant à la réactivité de l'électrolyte.

L'étude de la cinétique de dépôt est très importante pour chaque élément constituant notre système binaire CoNi, pour cela on fait appel à la technique de voltampérométrie cyclique. En effet le but de cette étude est de déterminer le potentiel ou bien le courant de réduction en solution aqueuse des espèces électroactives à déposer (cobalt et nickel) dans notre étude. Dans le bain contenant les ions  $\text{Ni}^{+2}$  et  $\text{Co}^{+2}$ , on plonge notre cathode de travail (le substrat de Cu) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s à pH=5.8. Le voltamogramme correspondant est illustrée dans la figure III.1.



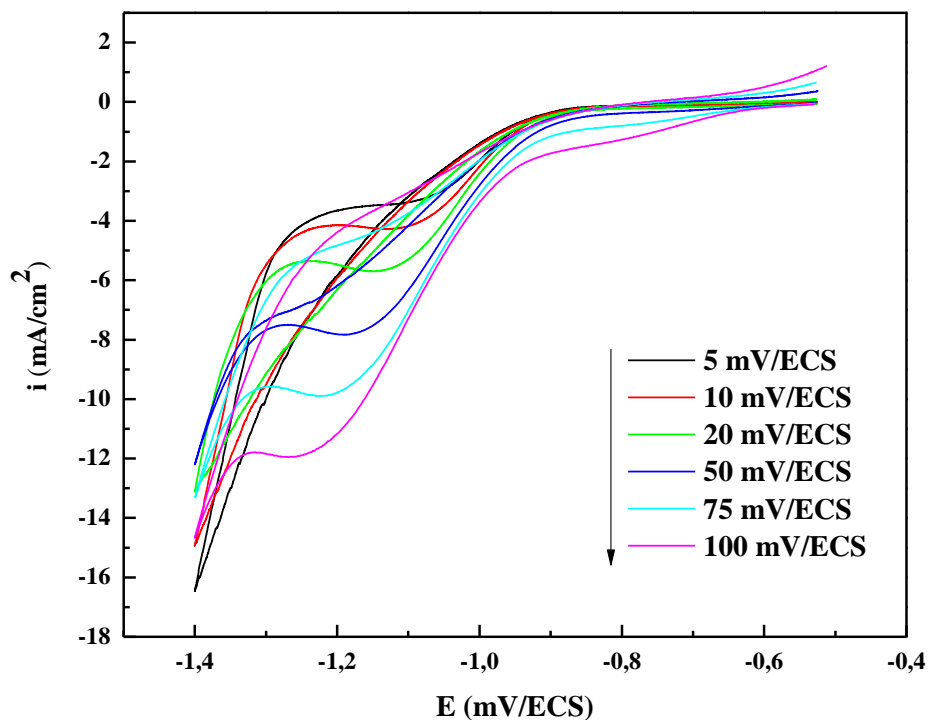
**Figure III.1 :** Voltampérométrie cyclique d'une électrode de cuivre lors de l'électrodéposition de l'alliage CoNi à pH=5.8 et une vitesse de balayage de 20 mV/s.

La Figure III.1 représente un voltamogramme cyclique d'une solution contenant les ions de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  pour une vitesse de balayage de 20 mV/s. Un seul pic cathodique est observé à un potentiel de -1.16 V/ECS, ce qui indique la formation de la couche du système CoNi sur le substrat de Cu. Lors du balayage retour, un seul pic anodique est observé aussi vers un potentiel de -0.01V/ECS, indiquant la dissolution de la couche CoNi déposée précédemment sur le substrat de Cu.

### III.1.2 Effet de vitesse du système CoNi

L'étude cinétique de la réaction principale du dépôt CoNi/Cu a été réalisée par la voltampérométrie cyclique avec une variation de la vitesse de balayage de 5 à 100 mV/s dans 0.1 M  $\text{CoSO}_4 + 0.1 \text{ NiSO}_4 + 1 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  à  $\text{pH}=5.8$ . La figure III.2 permet l'étude de la nature ou bien la cinétique de la réaction électrochimique, des limitations cinétiques comme le transfert de masse et des charges.

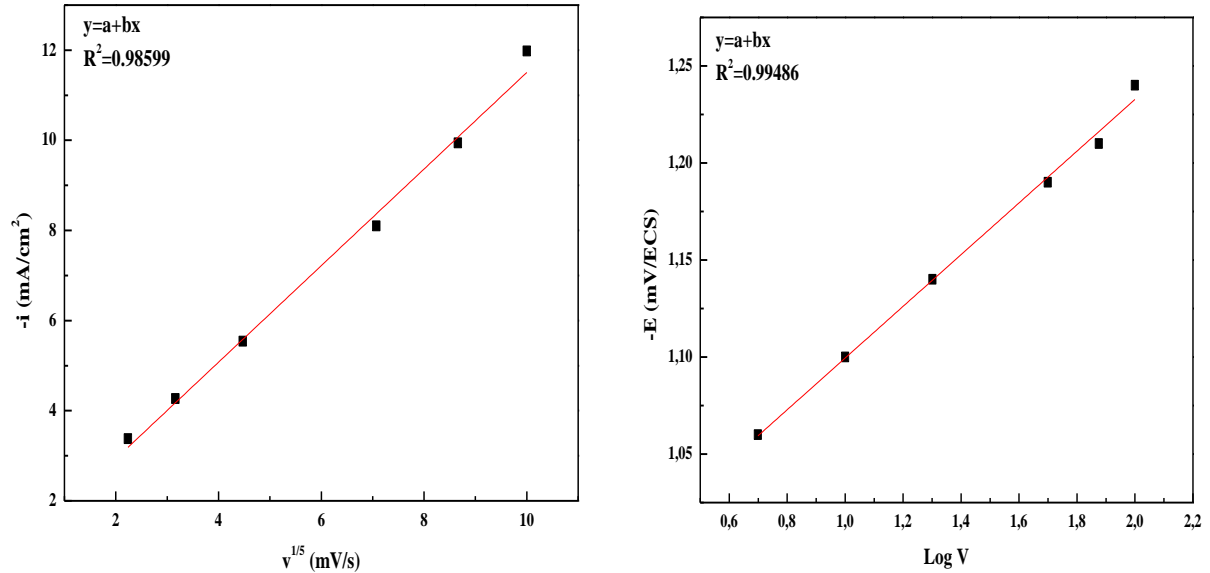
L'étude cinétique du système est un moyen important qui permet de définir les étapes de la réaction dans le milieu étudié. Nous avons ainsi tracé la voltampérogrammes de l'électrodéposition du système binaire CoNi sur un substrat de cuivre avec différentes vitesses de balayages (5, 10, 20, 50, 75, 100 mV/s). Dans tous les cas, les voltammogrammes cycliques du système binaire CoNi/Cu (Figure III.2), montrant que l'augmentation de la vitesse de balayage conduit à l'augmentation du pic cathodique dans la branche cathodique étudié.



**Figure III.2 :** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre lors de l'électrodéposition de l'alliage CoNi à  $\text{pH}=5.8$  et à différentes vitesses de balayages.

La figure III.3 montre le tracé de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $I_{pc} = (v^{1/2})$ ) et le potentiel cathodique en fonction de la variation du logarithme de la vitesse de balayage en fonction du potentiel cathodique ( $E_{pc} = \log(v)$ ). Il a été confirmé que le courant du pic cathodique varie linéairement avec la racine carré de la vitesse de balayage et aussi le potentiel du pic cathodique varie linéairement en fonction de logarithme de la vitesse de balayage au des pentes positives pour les deux cas. Ceci indique

clairement que la cinétique de la réaction de dépôt de notre système binaire CoNi sur cuivre est contrôlée par diffusion [1,2] même phénomène est observer par chem et al, lors de l'élaboration de alliage CoNi [3].

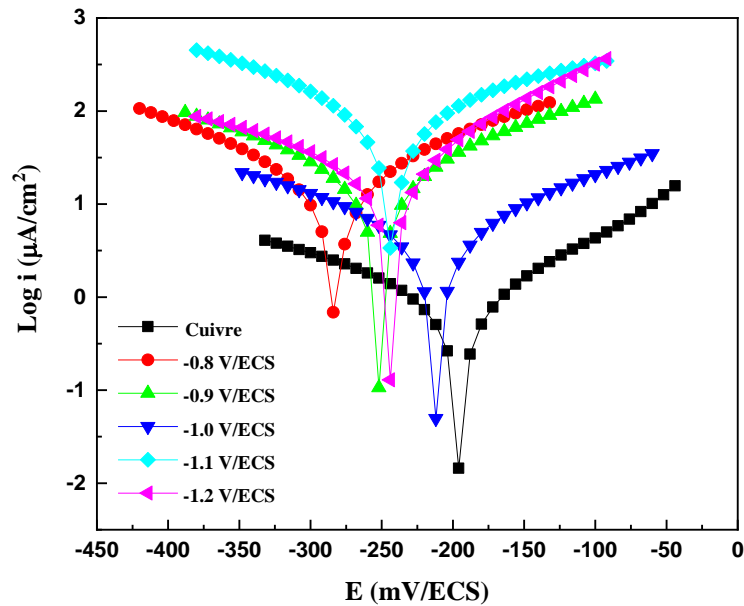


**Figure III.3 :** Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ).

## III.2 Effet du potentiel de dépôt sur corrosion

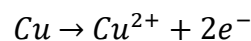
### III.2.1 Courbes de polarisation (courbe de tafel )

Les courbes de polarisation dite courbes de Tafel en absence et en présence de dépôt de l'alliage CoNi sur Cu, à différents potentiel cathodiques en milieu NaCl 3.5% à 25° sont présentées dans la figure III.4. Selon les résultats obtenus, l'effet de revêtement de l'alliage CoNi par la variation du potentiel cathodique se traduit par une diminution des densités de courant cathodique.

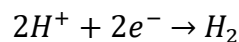


**Figure III.4 :** Courbes de polarisation d'électrode de cuivre avec et sans revêtement de l'alliage CoNi à différents potentiel cathodique dans un milieu de NaCl 3.5% à une température de 25°C.

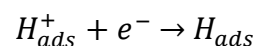
Une première analyse de ces courbes de Tafel montre, que les réactions cathodiques sont affectées par l'effet de revêtement de l'alliage (effet de potentiel cathodique). En effet, en plus du léger déplacement du potentiel vers des valeurs moins nobles, l'effet de potentiel de déposition électrochimique en solution NaCl (3.5%) induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal de cuivre décrite par la réaction :



Egalement la diminution du courant cathodique correspondant à la réaction de dégagement de l'hydrogène selon la réaction suivante:

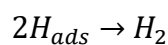


On admet généralement en électrochimie que cette réaction nécessite deux étapes de réaction successives [4, 5], la première est la réaction de décharge avec la formation ad-atome  $H_{ads}$  :

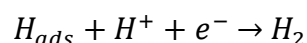


La deuxième étape pourrait être :

Soit réaction chimique (réaction de Tafel) :



Soit réaction électrochimique (réaction d'Heyrovsky) :



Dans ce travail, les courbes de Tafel (branche cathodique) présentent une partie linéaire (droit de Tafel) indiquant que la réaction de dégagement de l'hydrogène à la surface de du substrat de cuivre se fait selon un mécanisme réactionnelle d'activation pure.

Les valeurs de densité du courant de corrosion( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ), le taux de recouvrement ( $\theta$ ) et l'efficacité de protection à la corrosion ( $EP$  %) pour les différents potentiels de déposition en milieu NaCl sont regroupés dans le tableau III.1. Le pouvoir d'efficacité de protection à la corrosion et le taux de recouvrement de la surface du métal de cuivre est défini par les deux relations suivantes [6] :

$$EP (\%) = \left( \frac{i_{coor} - i_{corr(rev)}}{i_{coor}} \right) \times 100 \quad (III.1)$$

$$\theta = \frac{i_{coor} - i_{corr(rev)}}{i_{coor}} \quad (III.2)$$

Où  $i_{coor}$  et  $i_{corr(rev)}$  sont les valeurs de densité du courant de corrosion du cuivre déterminées par extrapolation des courbes de Tafel, après immersion du métal de cuivre en milieu NaCl avec et sans les revêtements de l'alliage CoNi à différents potentiels déposition.

**Tableau III.1:** Paramètres électrochimiques de corrosion pour les différentes revêtements de l'alliage CoNi sur la corrosion du métal de cuivre dans un milieu NaCl 3.5% à 25 °C obtenus par les courbes de polarisation de Tafel.

Revêtement	$-E_{Dépos}$ (mV/ECS)	$-E_{coor}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ (kΩcm <sup>2</sup> )	$i_{coor}$ (μA/cm <sup>2</sup> )	EP (%)	$\theta$
Co-Ni	Banc	277.40	161.8	110.7	0.03	25.69	////	////
	0.8	292.9	177.2	172.5	1.58	18.01	30	0.30
	0.9	252.1	175.6	175.6	1.56	18.66	27	0.27
	1.0	212.0	167.3	167.3	6.41	04.38	82	0.82
	1.1	242.5	219.3	267.9	0.60	23.61	08	0.08
	1.2	246.5	220.5	125.9	1.28	22.24	13	0.13

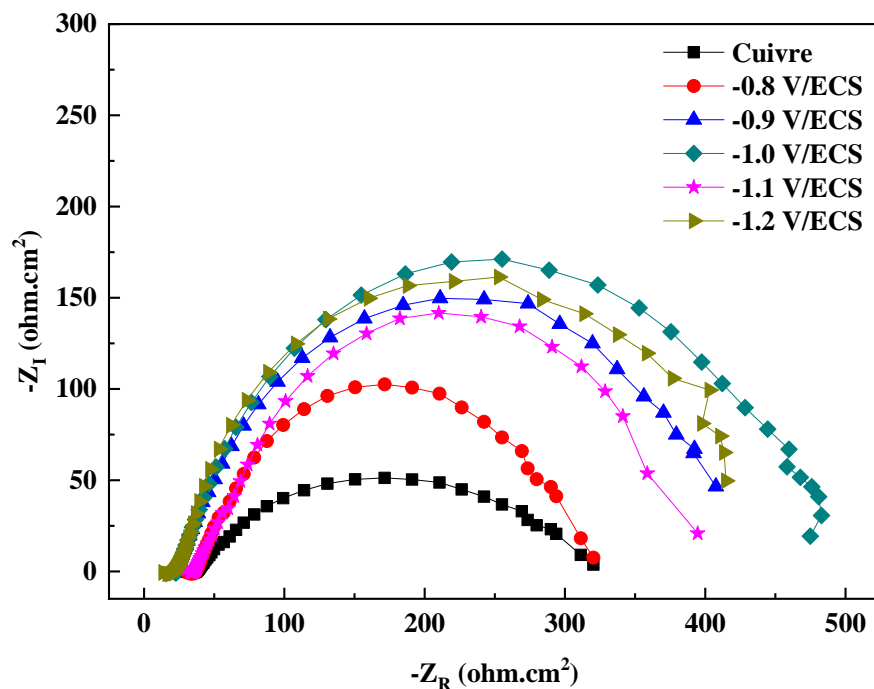
L'analyse du tableau III.1 tire des courbes de polarisation avec et sans les revêtements de l'alliage CoNi/Cu dans milieu NaCl 3.5% à 25 °C obtenus précédemment, a permis de constater

que les densités du courant de corrosion diminuent au fur et à mesure que le potentiel d'élaboration des revêtements de l'alliage binaire CoNi augmente avec le pouvoir de protection contre le phénomène de corrosion du métal de cuivre. Le taux de recouvrement de la surface du cuivre est de l'ordre maximal (0.82) pour le dépôt élaboré à un potentiel cathodique de - 1.0 mV/ECS et aussi il est minimal (0.08) pour le dépôt élaboré à un potentiel cathodique de - 1.1 mV/ECS.

### III.2.2 Spéctroscopie d'impédance électrochimique (sie)

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour les différents potentiel cathodiques de revêtements de l'alliage binaire CoNi sur un métal de cuivre en milieu NaCl 3.5% à 25°C pour le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et de protection de notre électrode de travail .

Les diagrammes de Nyquist de métal de cuivre immergé dans le milieu NaCl 3.5% à 25°C sans et avec les revêtements de l'alliage CoNi/Cu à différentes potentiel de déposition cathodiques en circuit ouvert sont représentés sur la Figure III.5.



**Figure III.5 :** Courbes d'impédance électrochimique d'électrode de cuivre avec et sans revêtement de l'alliage CoNi à différents potentiel cathodique dans un milieu de NaCl 3.5% à une température de 25°C.

Pour toutes les potentiel de déposition de l'alliage CoNi sur le métal de cuivre, un seul boucle (demi-cercle) capacitif est observe. Cette boucle correspondant à la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière. Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec l'augmentation du potentiel

cathodique d'élaboration de l'alliage CoNi par rapport au métal de cuivre. A partir de ces diagrammes d'impédance réalisées, il est facile d'accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) et par conséquent à l'efficacité de protection contre la corrosion (EP) dans des conditions opératoires selon la relation suivante [6] :

$$EP(\%) = \frac{R_{ct_0}^{-1} - R_{ct}^{-1}}{R_{ct_0}^{-1}} \times 100 \quad (III.3)$$

Ou  $R_{ct_0}^{-1}$  et  $R_{ct}^{-1}$  sont les valeurs des résistances de transferts de charges du métal de cuivre et de dépôts de revêtement de l'alliage CoNi à différents potentiel cathodique, respectivement. Les valeurs des paramètres électrochimiques sont obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupés dans le tableau III.2.

L'augmentation du potentiel cathodique d'élaboration de l'alliage CoNi sur cuivre et par rapport au métal de protection conduit également à une augmentation de la résistance de transfert de charges ( $R_{ct}$ ) et de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ). La résistance de l'électrolyte dit de solution ( $R_s$ ) est presque constante.

L'efficacité de protection contre la corrosion du métal de cuivre électrodéposé augmente en fonction du potentiel cathodique imposé et atteint deux valeurs maximales de 65% et 66% pour les deux potentiels de déposition -1.0 V/ECS et -1.2 V/ECS, respectivement.

***Tableau III.2:** Paramètres électrochimiques de corrosion pour les différents revêtements de l'alliage CoNi sur la corrosion du métal de cuivre dans un milieu NaCl 3.5% à 25 °C obtenus par les courbes de d'impédance électrochimique.*

<b>Revêtement</b>	$-E_{Dépos}$ (mV/ECS)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	<b>EP (%)</b>	<b><math>\theta</math></b>
<b>Co-Ni</b>	Banc	27.40	161.8	550.7	////	////
	0.8	37.55	272.7	379.2	42	0.42
	0.9	22.81	402.0	262.3	60	0.60
	1.0	23.82	449.1	252.0	65	0.65
	1.1	33.46	331.5	320.3	55	0.55
	1.2	22.23	465.2	420.1	66	0.66

#### III.3 Caractérisations des couches minces de CoNi

##### III.3.1 Caractérisation morphologique par microscope à force atomique

La rugosité de surface est l'une des paramètres topographiques le plus important de l'analyse obtenu à partir des images du microscope à force atomique (AFM) [7, 8]. Les résultats sont exprimés sous forme de rugosité moyenne ( $R_m$ ) qui présente la moyenne arithmétique de la variation de la hauteur sur les profils de rugosité, ainsi que le RMS (Root Mean Square) qui est l'écartement moyen des pics de la rugosité de surface [9]. La variation de ces paramètres, exprimés en nanomètre (nm), donne une description générale sur l'influence du potentiel cathodique appliquée sur les deux systèmes élaborés CoNi et CoNiW sur la surface du cuivre.

Les images des couches minces de nos dépôts ont été réalisées par un microscope à force atomique de type MFP-3D (Asylum Research). Cette caractérisation a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN) Université Ferhat Abbas Sétif -1.

La figure III.6 présente des images en 2D et 3D obtenus par AFM. Les dépôts sont synthétisés à différents potentiels de déposition : - 0.8, - 0.9, - 1.0, - 1.1, - 1.2 V/ECS à un temps 15 min. Les images par AFM-2D ou bien AFM-3D montrent clairement la distribution totale du dépôt sur la surface du substrat de cuivre. On observe aussi que les dépôts préparés à partir de solution sont formés de grains aléatoires avec des géométries presque sphériques. En fait, durant l'électrodéposition de l'alliage CoNi, une partie du courant est consommée par la réaction de réduction d'hydrogène. Ce dernier est adsorbé à la surface du substrat en bloquant ainsi la cinétique de déposition de l'alliage dans certains sites de surface ce qui conduit à l'apparition des trous observés sur les images. Egalement, les grains obtenus deviennent de plus en plus fins en diminuant le potentiel [10]. Ces images montrent aussi la présence de quelques trous qui sont dues au dégagement des bulles d'hydrogène à la surface de notre électrode de travail.

Afin de quantifier cette étude morphologique, les valeurs de la rugosité de surface (RMS) sont regroupées dans le tableau III.3. La rugosité de surface est un paramètre physique important dont l'influence sur certaines propriétés peut être non négligeable. C'est pourquoi, on a jugé nécessaire et intéressant d'analyser l'état de surface de film d'alliage CoNi synthétisés par voie électrochimique dans le cadre de ce travail. Pour cela, on a utilisé un microscope à force atomique AFM pour obtenir ce paramètre de surface de dépôt de l'alliage CoNi sur Cu.



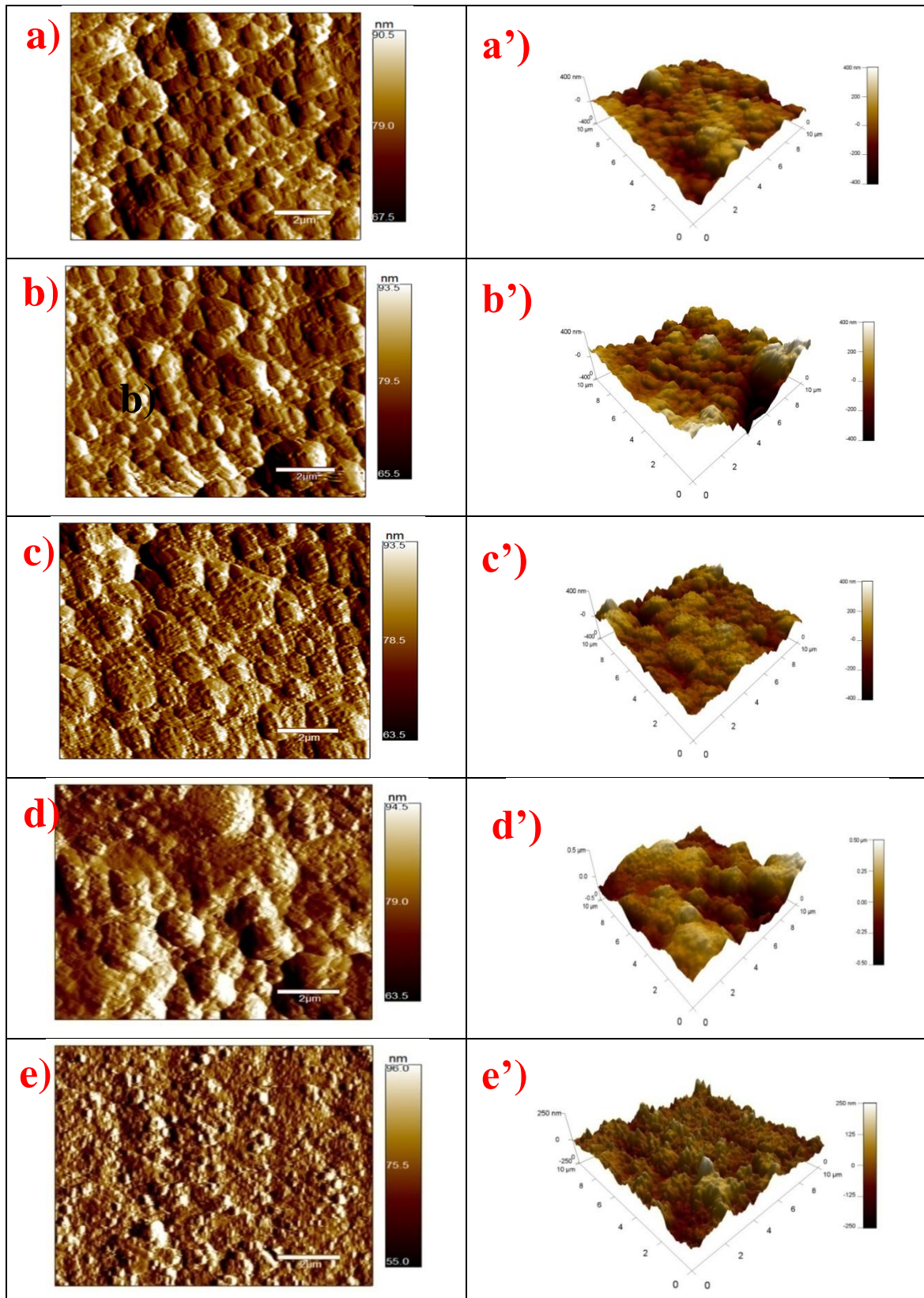


Figure III.6 : image AFM en 2Det 3D de la topographie des surfaces des dépôts d'alliage CoNi obtenus à partir de différents potentiel : (a, a') -0.8 V, (b, b') -0.9 V, (c, c') -1.0 V, (d, d') -1.1 V et (e, e') -1.2 V/ECS.

Ces valeurs indiquent clairement que la rugosité augmente progressivement en fonction du potentiel de déposition cathodique de - 0.8 V/ECS à - 1.1 V/ECS. Le dépôt obtenu à un potentiel de - 1.1 V/ECS possède la surface la plus rugueuse avec une RMS = 139,85 nm. Par contre, la surface la plus faible en rugosité (RMS=46.23 nm) est obtenue à un potentiel de -1.2 V/ECS. Également, les grains obtenus à ce potentiel deviennent de plus en plus fins (70 nm à 10 nm) en diminuant la quantité de cobalt dans l'alliage. Cette différence de la rugosité est due à l'état de surface et probablement due à l'existence d'une faible quantité de dépôt de l'alliage CoNi sur le substrat de cuivre.

***Tableau III.3 :** Valeurs expérimentales de la rugosité et de la taille des grains mesurés par AFM des alliages de CoNi obtenus sur cuivre.*

-E (V/ECS)	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
Taille des grains (nm)	800 à 200	900 à 100	950 à 300	1000 à 200	70 à 10
RMS (nm)	79.14	85.66	123.23	139.85	46.23

### **III.3.2 Caractérisation structurale par diffraction de rayon X (DRX)**

Les essais de diffraction des rayons X sont réalisés sur un diffractomètre D5000 Siemens sur un goniomètre  $\theta/2\theta$ . Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54056$  Å). La figure III.7 rassemble les diffractogrammes DRX des couches électro déposées de l'alliage binaire CoNi/Cu pour les deux potentiels cathodiques - 0.8 V/ECS et - 0.9 V/ECS pendant 20 minutes.

Les deux diffractogrammes indiquent que les films de l'alliage binaire CoNi ont une structure polycristalline (cfc et hcp) marqué par la présence de trois pics. Le premier situé à  $2\theta = 44,5^\circ$  correspond à la structure cfc avec l'orientation (111), le deuxième vers  $2\theta = 52,03^\circ$  qui correspond à la structure cfc aussi avec l'orientation (200) et le troisième situé à  $2\theta = 76,20^\circ$  correspond à la structure hcp avec l'orientation (220). L'absence de pics d'oxydes et hydroxydes de deux éléments de Co et Ni atteste que les dépôts synthétisés sont purs. Cela est en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [11 ,12]. Ainsi, les trois pics intenses de position angulaire de  $2\theta = 43,22^\circ$ ,  $50.41^\circ$  et  $73.70^\circ$  correspondent à la structure cfc de notre substrat de Cu (111), (200) et (220), respectivement.

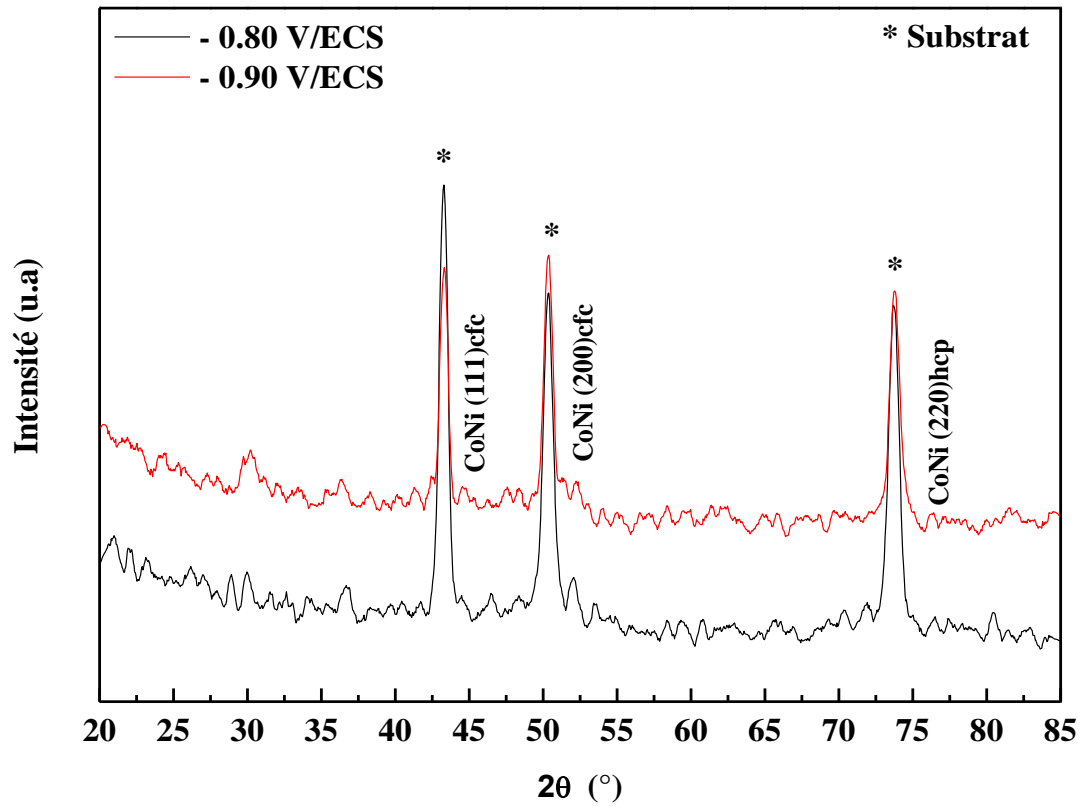


Figure III.7 : Diffractogramme de DRX de revêtement de l'alliage CoNi sur Cu à différents potentiel cathodique : -0.8 et -0.9 V/ECS pendant 20 min à une température de 25°C.

#### Conclusion

Le but de ce travail était d'étudier l'effet de revêtements d'alliage CoNi sur une électrode métallique de cuivre pour la lutte contre la corrosion dans un bain électrolytique de 3.5 % NaCl à 25°C. Montre que :

- L'étude par voltampérométrie cyclique a révélé que dans le bain d'électrolytique CoNi a été affecté sur le substrat de Cu. Cet effet a causé des changements remarquables des Voltampérogramme cyclique. En effet, l'électrodéposition du dépôt précédent est caractérisée par un seul pic cathodique est observé ce qui indique la formation de la couche du système Co-Ni sur le substrat de Cu. Lors du balayage retour, un seul pic anodique est observé ce qui indiquant la dissolution de la couche CoNi déposée précédemment sur le substrat de Cu.
- L'effet de vitesse a révélé que l'augmentation de la vitesse de balayage conduit à l'augmentation du pic cathodique dans la branche cathodique étudié. Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de déposition de notre système binaire CoNi sur cuivre est contrôlée par diffusion.
- La résistance à la corrosion des films de CoNi a été caractérisée à l'aide des courbes de polarisation. L'analyse des courbes de polarisation avec et sans les revêtements de l'alliage CoNi/Cu dans milieu NaCl 3.5% à 25 °C obtenus précédemment, a permis de constater que les densités du courant de corrosion diminuent au fur et à mesure que le potentiel d'élaboration des revêtements de l'alliage binaire CoNi augmente avec le pouvoir de protection contre le phénomène de corrosion du métal de cuivre.
- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) montre que l'augmentation du potentiel cathodique d'élaboration de l'alliage CoNi sur cuivre et par rapport au métal de protection conduit également à une augmentation de la résistance de transfert de charges ( $R_{ct}$ ) et diminution de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ). La résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) est presque constante.
- La caractérisation morphologique menée par AFM indique que la morphologie des dépôts élaborés sur le cuivre est de forme sphériques avec des grains de tailles aléatoires.
- L'étude structurale effectuée par DRX a met en évidence la présence d'une structure polycristalline mixte entre cfc et hcp.

**Références bibliographiques**

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York USA (1980).
- [2] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, PP 283-316, Horwood Publishing. Limited, England (1985).
- [3] Y Chen, H Yang, H Feng, P Yang, J Zhang, B Shu, *Materiels today communications*, 35 (2023) 106058.
- [4] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et Techniques corrosion*, 36 (1988).
- [5] E.W. Flick, *Corrosion Inibihitors*, Ridge, New Jersey 68 (1987).
- [6] I. Kaabi, « *Synthèse et étude des propriétés électrochimiques des complexes des dérivés de 4,4 diamiodiphényléther* », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas (2015).
- [7] J.R. Smith, S. Breakspear, S. A. Campbell, *Trans. Inst. Met. Finish.* 81 (2003) 26.
- [8] R. Sekar, C. Eagammai, S. Jayakrishnan, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 49.
- [9] W. Plieth "*Electrochemistry for Materials Science*" Elsevier (2008).
- [10] S. R. Brankovic, *Electrochim. Acta* 139 (84) (2012).
- [11] S. Thanikaikarasan, R. Kanimozhi, M. Saravannan, R. Perumal, *Mater. Today. Proce.* 46 (2021) 34.
- [12] E. Gomez, A. Fons, R. Cestaro, A. Serra, *Electrochim. Acta.* 435 (2022) 141428.

*Chapitre IV*

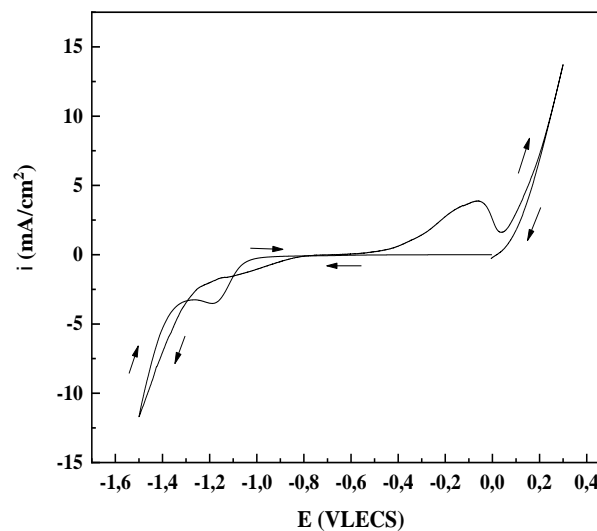
*Etude de revêtements de  
l'alliage CoNi sur CU*

## IV. 1 Etude électrochimique du système CoNiW sur Cu

## IV.1.1 Voltamètre cyclique l'alliage (CV)

La voltampérométrie est une technique d'analyse électrochimique permettant d'étudier la variation de la densité de courant en fonction de potentiel. Elle implique l'application d'un potentiel électrique à une électrode de travail plongée dans une solution contenant les ions l'électroactive, ce qui génère une réponse électrique correspondant à la réactivité de l'électrolyte.

L'étude de la cinétique de dépôt est très importante pour chaque élément constituant notre système CoNiW, pour cela on fait appel à la technique de voltampérométrie cyclique (VC). En effet le but de cette étude est de déterminer le potentiel ou bien le courant de réduction en solution aqueuse des espèces électroactives à déposer (cobalt, nickel et tungstène) dans notre étude. Dans un bain contenant les ions  $Ni^{+2}$  et  $Co^{+2}$  et  $WO_4^{-2}$ , on plonge notre cathode de travail (le substrat de Cu) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s à pH=5.8. Le voltamogramme correspondant est illustrée dans la figure IV.1.



**Figure IV.1 :** Voltampérométrie cyclique d'une électrode de cuivre lors de l'électrodéposition de l'alliage CoNiW à pH=5.8 à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

La figure IV.1 représente un voltamogramme cyclique d'une solution contenant les ions de  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  et  $WO_4^{-2}$  pour une vitesse de balayage de 20 mV/s. Un seul pic cathodique est observé à un potentiel de -1.2 V/ECS, ce qui indique la formation de la couche du système CoNiW sur le substrat de Cu. Lors du balayage retour, un seul pic anodique est observé aussi vers un potentiel de -0.1V/ECS, indiquant la dissolution de la couche CoNiW déposée précédemment sur le substrat de Cu. Une autre caractéristique de ce voltamogramme est la présence d'un noeud de croisement des branches cathodiques et anodiques ce qui est due aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline [1, 2].



**Mécanisme de formation de tungstène**

Le tungstène a la caractéristique de n'être co-déposé qu'avec d'autres métaux, c'est-à-dire qu'il ne se dépose pas seul, et cette caractéristique est appelée co-déposition induite, comme le montre le schéma de la figure IV.2. Le processus de co-déposition se produit généralement par un métal du groupe ferreux commence à subir une réduction et forme une couche qui catalyse le tungstène permettant son dépôt. En raison du processus de co-déposition induite, les alliages de tungstène ne sont pas capables d'atteindre 100 % de l'efficacité faradique, car lors de l'électrodéposition de ce métal, même avec de faibles courants, le dégagement d'hydrogène et l'augmentation du pourcentage de tungstène dans l'alliage forme des films d'oxyde [3]. Lors de l'électrodéposition, l'hydrogène peut s'adsorber sur la couche métallique inductive, nécessitant un transfert de charge plus important et un rendement faradique plus faible [4].

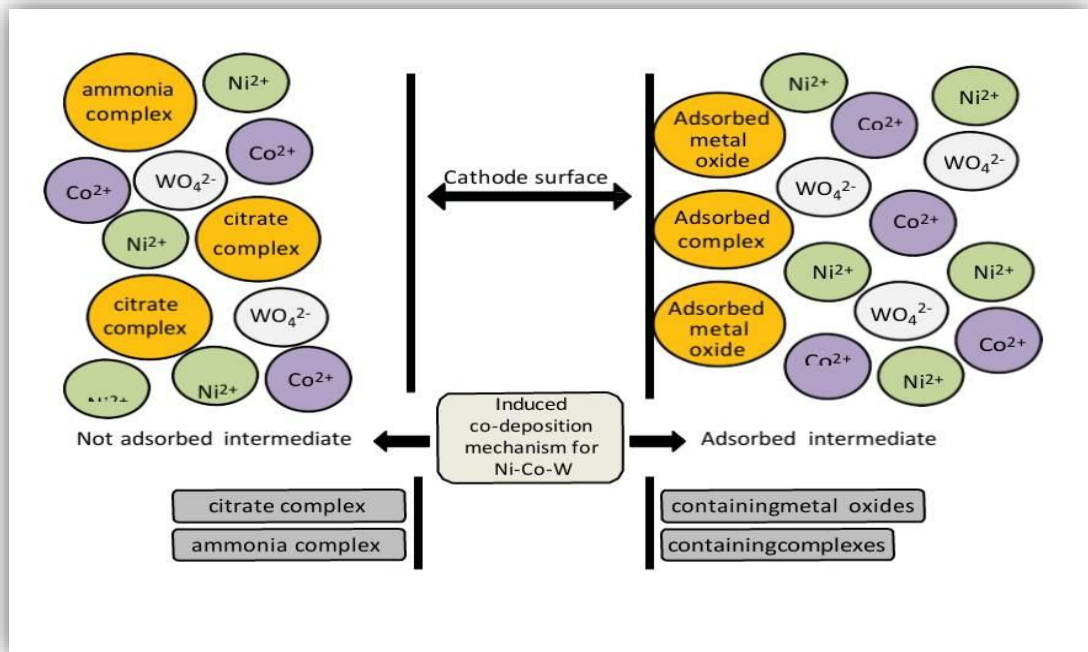
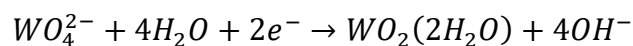


Figure IV.2 : Mécanisme d'électrodéposition d'alliage CoNiW [5].

Généralement, le mécanisme d'électrodéposition de deux systèmes binaire CoNi et ternaire CoNiW est expliqué par les deux équations suivantes [6-8] :

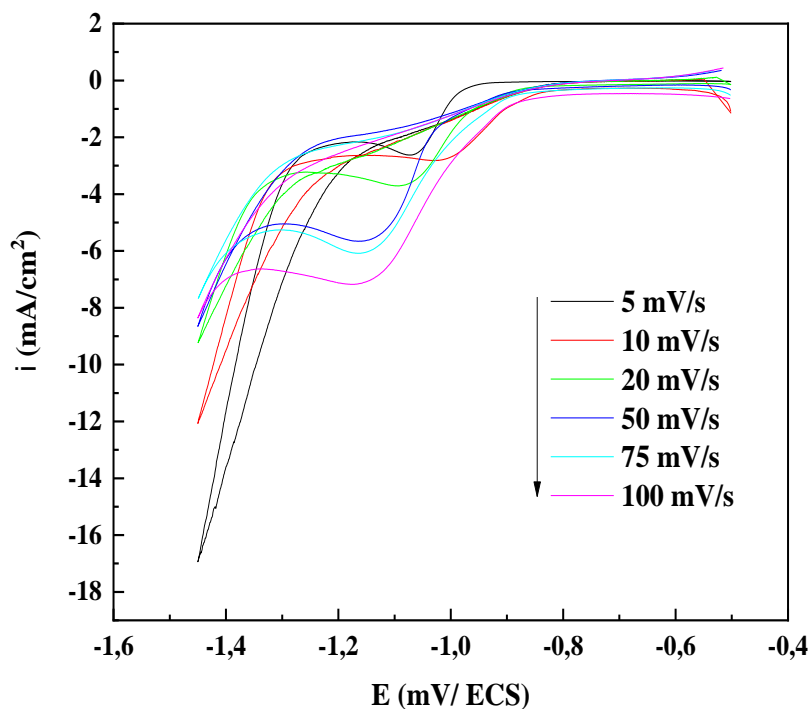




## IV.1.2 Effet de vitesse du système CoNiW

L'étude cinétique de la réaction principale du dépôt CoNiW/Cu a été réalisée par la voltampérométrie cyclique avec une variation de la vitesse de balayage de 5 à 100 mV/s dans 0.1 M CoSO<sub>4</sub>+ 0.1 M NiSO<sub>4</sub>+ 0.01 M Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> à pH=6.2. La figure IV.3 permet l'étude de la nature ou bien la cinétique de la réaction électrochimique, des limitations cinétiques comme le transfert de masse et des charges.

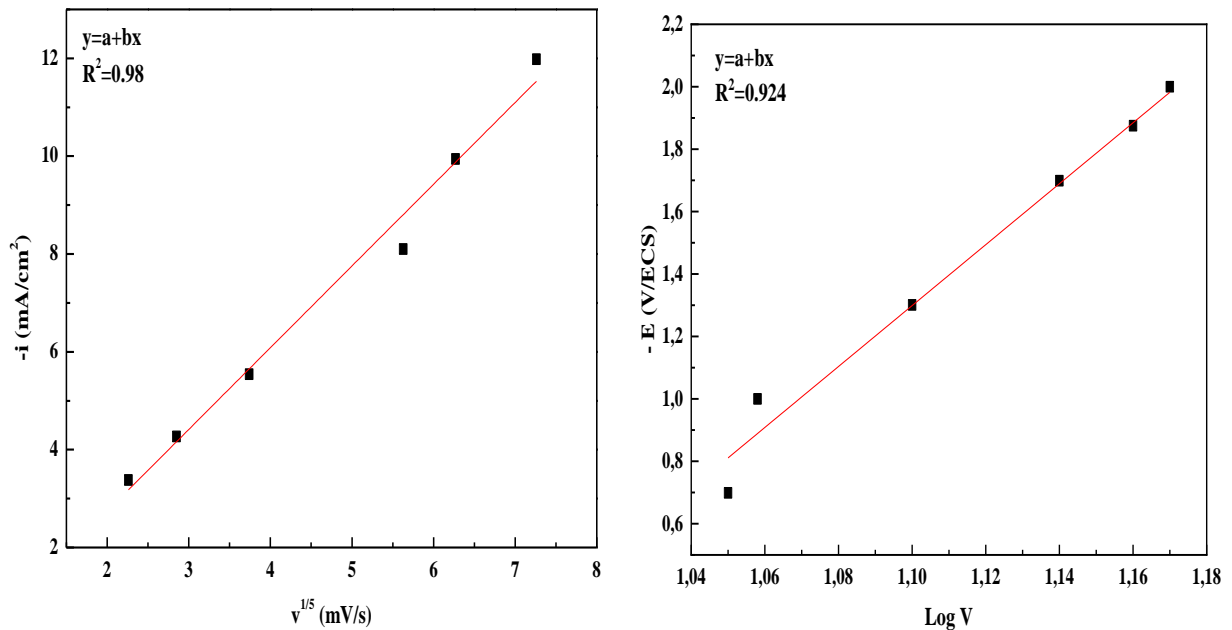
L'étude cinétique du système est un moyen important qui permet de définir les étapes de la réaction dans le milieu étudié. Nous avons ainsi tracé la voltampérogrammes de l'électrodéposition du système CoNiW sur un substrat de cuivre avec différentes vitesses de balayages (5, 10, 20, 50, 75, 100 mV/s). Dans tous les cas, les voltammogrammes cycliques du système CoNiW/Cu (figure IV.2), montrant que l'augmentation de la vitesse de balayage conduit à l'augmentation du pic cathodique dans la branche cathodique étudié.



**Figure IV.3 :** Voltampérogramme cyclique d'une électrode de cuivre lors de l'électrodéposition de l'alliage CoNiW à pH=5.8 à différents vitesses de balayages.

La figure IV.4 montre le tracé de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $I_{pc} = (v^{1/2})$ ) et le potentiel cathodique en fonction de la variation du logarithme de la vitesse de balayage en fonction du potentiel cathodique ( $E_{pc} = \log(v)$ ). Il a été confirmé que le courant du pic cathodique varie linéairement avec la racine carré de la vitesse de balayage et aussi le potentiel du pic cathodique varie linéairement en fonction de logarithme de la vitesse de balayage au des pentes positives pour les deux cas. Ceci indique

clairement que la cinétique de la réaction de dépôt de notre système CoNiW sur cuivre est contrôlée par diffusion [6, 7].

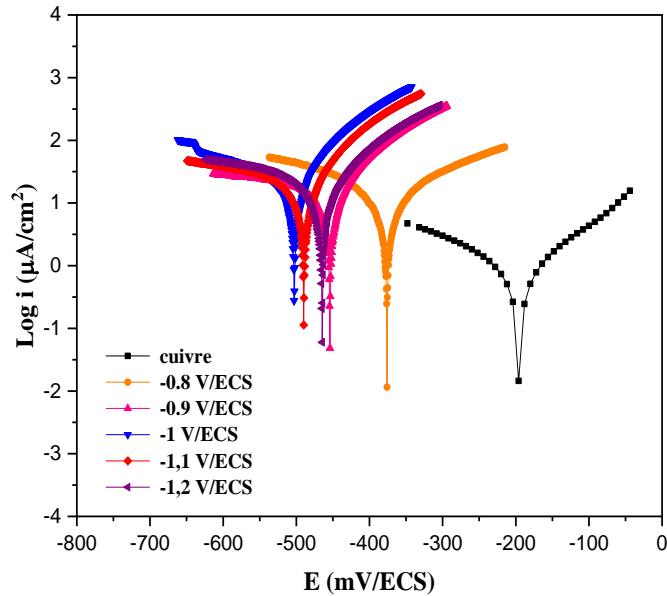


**Figure IV. 4:** Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ) et de potentiel du pic cathodique ( $E_{pc}$ ) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ( $\log v$ ).

## IV.2 Effet du potentiel de dépôt sur corrosion

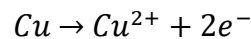
### IV.2.1 Courbes polarisations (courbe de Tafel)

Les courbes de polarisation dite courbes de Tafel en absence et en présence de dépôt de l'alliage CoNiW sur Cu, à différents potentiel cathodiques en milieu NaCl 3.5% à 25° sont présentées dans la figure IV.5. Selon les résultats obtenus, l'effet de revêtement de l'alliage CoNiW par la variation du potentiel cathodique se traduit par un phénomène aléatoire. Par contre, à notre electrode de cuivre le phenomene de la lutte contre la corossion se traduit par une protection cathodique (Figure IV.5).

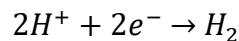


**Figure IV.5 :** Courbes de polarisation d'électrode de cuivre avec et sans revêtement de l'alliage CoNiW à différents potentiels cathodiques dans un milieu de NaCl 3.5% à une température de 25°C.

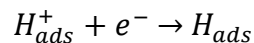
Une première analyse de ces courbes de Tafel montre, que les réactions cathodiques sont affectées par l'effet de revêtement de l'alliage (effet de potentiel cathodique). En effet, en plus du léger déplacement du potentiel vers des valeurs moins nobles, l'effet de potentiel de dépôt électrochimique en solution NaCl (3.5%) induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal de cuivre décrite par la réaction :



Egalement, la diminution du courant cathodique correspondant à la réaction de dégagement de l'hydrogène selon la réaction suivante:

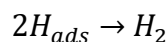


On admet généralement en électrochimie que cette réaction nécessite deux étapes de réaction successives [9.10], le premier est la réaction de décharge avec la formation ad-atome  $H_{ads}$  :

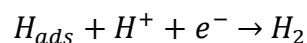


La deuxième étape pourrait être :

Soit réaction chimique (réaction de Tafel) :



Soit réaction électrochimique (réaction d'Heyrovsky) :



**Chapitre IV**

Dans ce travail, les courbes de Tafel (branche cathodique) présentent une partie linéaire (droit de Tafel) indiquant que la réaction de dégagement de l'hydrogène à la surface de du substrat de cuivre se fait selon un mécanisme réactionnelle d'activation pure.

Les valeurs de densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ), le taux de recouvrement ( $\theta$ ) et l'efficacité d'inhibition ( $EI$  %) pour les différents potentiels de déposition en milieu NaCl sont regroupés dans le tableau IV.1. Le pouvoir d'efficacité de protection à la corrosion et le taux de recouvrement de la surface du métal de cuivre est défini par les deux relations suivantes [11] :

$$EP (\%) = \left( \frac{i_{coor} - i_{corr(rev)}}{i_{coor}} \right) \times 100 \quad (IV.1)$$

$$\theta = \frac{i_{coor} - i_{corr(rev)}}{i_{coor}} \quad (IV.2)$$

Où  $i_{coor}$  et  $i_{corr(rev)}$  sont les valeurs de densité du courant de corrosion du cuivre déterminées par extrapolation des courbes de Tafel, après immersion du métal de cuivre en milieu NaCl avec et sans les revêtements de l'alliage CoNiW à différents potentiels déposition.

*Tableau IV.1: Paramètres électrochimiques de corrosion pour les différentes revêtements de l'alliage CoNiW sur la corrosion du métal de cuivre dans un milieu NaCl 3.5% à 25 °C obtenus par les courbes de polarisation de Tafel.*

Revêtement	$-E_{Dépos}$ (mV/ECS)	$-E_{coor}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ (kΩcm <sup>2</sup> )	$i_{coor}$ (μA/cm <sup>2</sup> )	EP (%)	$\theta$
CoNiW	Banc	277.40	161.8	110.7	0.03	25.69	////	////
	0.8	279.1	266.2	209.9	2.26	14.00	45	0.45
	0.9	454.1	332.9	144.5	1.68	28.829	11	0.11
	1.0	502.8	282.1	126.9	1.01	43.026	40	0.40
	1.1	489.7	519.4	109.3	1.23	36.437	30	0.30
	1.2	196.0	161.9	119.7	1.53	32.943	22	0.22

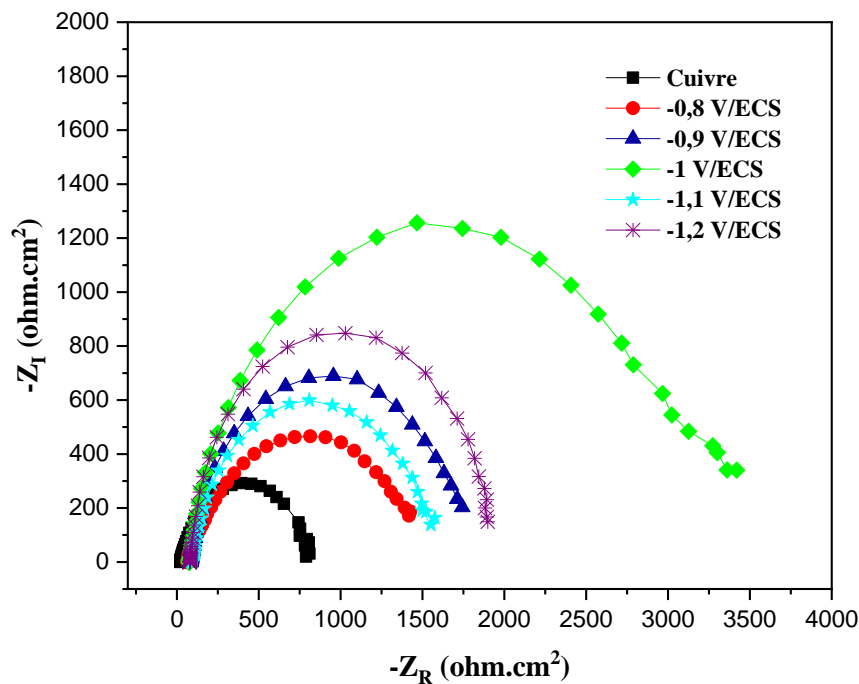
L'analyse du tableau IV.1 tires des courbes de polarisation avec et sans les revêtements de l'alliage CoNiW/Cu dans milieu NaCl 3.5 % à 25 °C obtenus précédemment, a permis de constater

que les densités du courant de corrosion diminuent au fur et à mesure que le potentiel d'élaboration des revêtements de l'alliage CoNiW augmente avec le pouvoir de protection contre le phénomène de corrosion du métal de cuivre. Le taux de recouvrement de la surface du cuivre est de l'ordre maximal (0.45) pour le dépôt élaboré à un potentiel cathodique de -0.8 mV/ECS et aussi il est minimal (0.11) pour le dépôt élaboré à un potentiel cathodique de -0.9 mV/ECS.

#### IV.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour les différents potentiel cathodiques de revêtements de l'alliage ternaire CoNiW sur le métal de cuivre en milieu NaCl 3.5% à 25°C a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et de protection de notre électrode de travail.

Les diagrammes de Nyquist de métal de cuivre immergé dans le milieu NaCl 3.5% à 25°C sans et avec les revêtements de l'alliage CoNiW/Cu à différents potentiel de déposition cathodiques en circuit ouvert sont représentés sur la figure IV.6.



**Figure IV.6 :** Courbes d'impédance électrochimique d'électrode de cuivre avec et sans revêtement de l'alliage CoNiW à différents potentiel cathodique dans un milieu de NaCl 3.5% à une température de 25°C.

Pour toutes les potentiel de déposition de l'alliage CoNiW sur le métal de cuivre, un seul boucle (demi-cercle) capacitif est observé. Cette boucle correspondant à la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée

**Chapitre IV**

par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière. Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec l'augmentation du potentiel cathodique d'élaboration de l'alliage CoNiW par rapport au métal de cuivre. A partir de ces diagrammes d'impédance réalisées, il est facile d'accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) et par conséquent à l'efficacité de protection contre la corrosion (EP) dans des conditions opératoires selon la relation suivante [11] :

$$EP(\%) = \frac{R_{ct_0}^{-1} - R_{ct}^{-1}}{R_{ct_0}^{-1}} \times 100 \quad (III.3)$$

Où  $R_{ct_0}^{-1}$  et  $R_{ct}^{-1}$  sont les valeurs des résistances de transferts de charges du métal de cuivre et de dépôts de revêtement de l'alliage CoNiW à différents potentiel cathodique, respectivement. Les valeurs des paramètres électrochimiques sont obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupés dans le tableau IV.2.

L'augmentation du potentiel cathodique d'élaboration de l'alliage CoNiW sur cuivre et par rapport au métal de protection conduit également à une augmentation de la résistance de transfert de charges ( $R_{ct}$ ) et de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ). La résistance de l'électrolyte dit de solution ( $R_s$ ) est presque constante.

L'efficacité de protection contre la corrosion du métal de cuivre électrodéposé augmente en fonction du potentiel cathodique imposé et atteint deux valeurs maximales de 50% de potentiels de déposition -1 V/ECS.

*Tableau IV.2: Paramètres électrochimiques de corrosion pour les différents revêtements de l'alliage CoNiW sur la corrosion du métal de cuivre dans un milieu NaCl 3.5% à 25 °C obtenus par les courbes de d'impédance électrochimique.*

<b>Revêtement</b>	$-E_{Dépos}$ (mV/ECS)	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$EP$ (%)	$\theta$
<b>CoNiW</b>	Banc	27.40	161.8	550.7	////	////
	0.8	84.96	240.7	226.1	33	0.33
	0.9	83.40	267.6	759.5	40	0.40
	1.0	61.60	309.5	647.8	50	0.50
	1.1	75.72	285.7	856.9	43	0.43
	1.2	94.00	258.9	801.1	37	0.37

### Chapitre IV

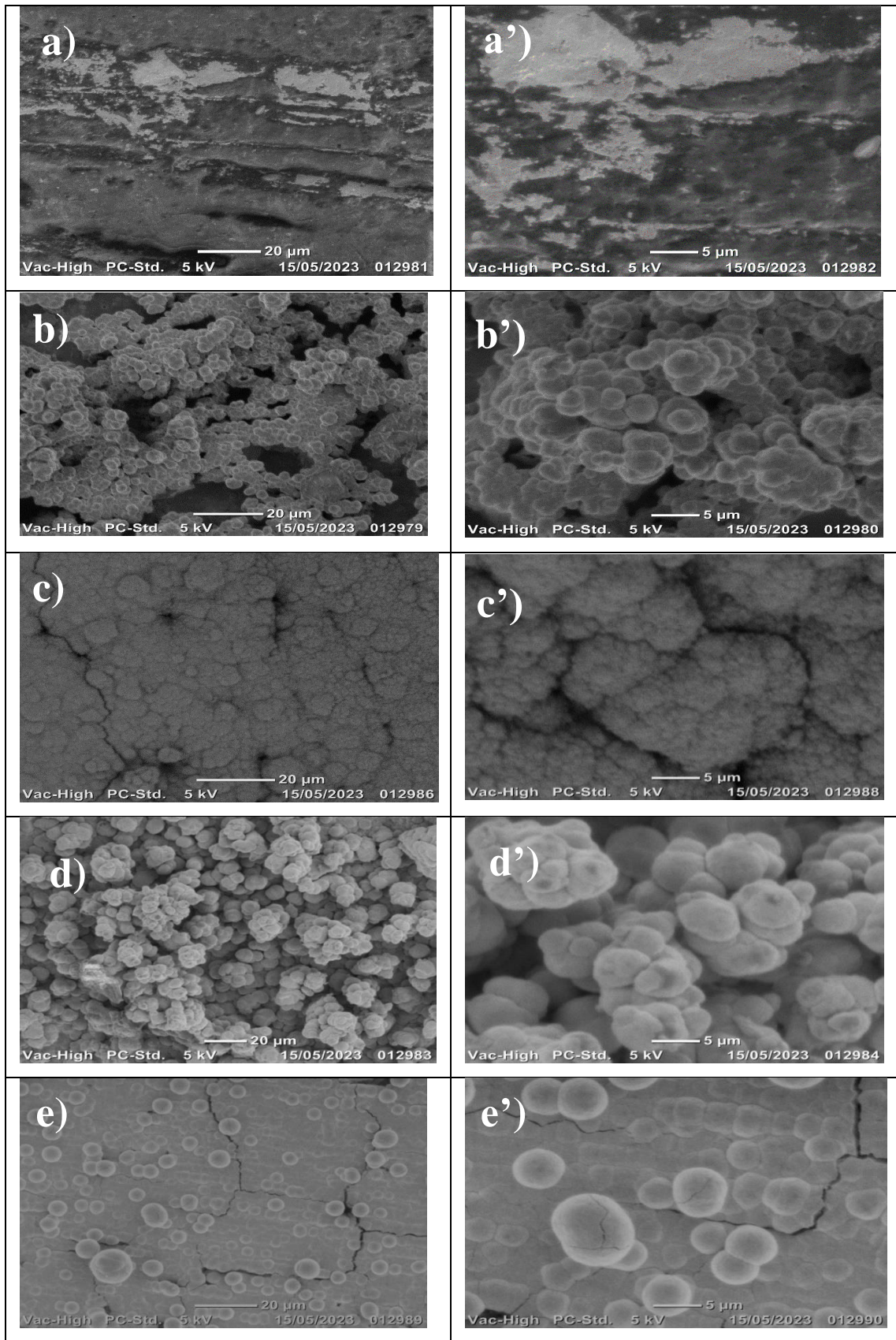
#### IV.3. Caractérisation des couches minces de CoNiW

##### IV.3.1 Caractérisation morphologique par MEB

Dans le but d'observer l'impact de la variation du potentiel de dépôt sur la morphologie des couches minces de système CoNiW synthétisées par voie électrochimique, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de marque NeoScope de type JCM-500 au niveau de l'unité de recherche en fabrication additive URFA-Setif.

La figure III.9 montre des images MEB prises à deux grossissements ( $\times 1000$  et  $\times 2500$ ). L'analyse des images de microscope électronique à balayage montre des variations importantes de la morphologie avec l'augmentation de potentiel de dépôt cathodique. En effet, pour l'échantillon élaboré à  $-0.8$  V/ECS (Figure III.9 a-a'), la surface montre une morphologie hétérogène avec la formation de deux zones : blanche et noire. Pour les deux dépôts élaborés à  $-0.9$  V/ECS et  $-1.1$  V/ECS (Figure III.9 b-b' et d-d'), les particules se présentent sous forme d'agglomération de particules quasi-sphériques possédant une surface avec des aspérités et un diamètre inférieur à  $5 \mu\text{m}$  ce phénomène est expliqué par la forte interaction magnétique existant entre le Co et Ni [12, 13]. Pour un dépôt à  $-1.0$  V/ECS (Figure III.9 c-c'), les particules deviennent des sphères composées d'assemblage avec une forme de type chauffeur. Quant à l'échantillon élaboré à  $-1.2$  V/ECS (Figure III.9 e-e'), même forme a été observée par Li et al [14] la morphologie des particules de CoNiW adopte la forme nodulaire avec des tailles variables dans le diamètre entre  $1 \mu\text{m}$  à  $8 \mu\text{m}$ . La forme nodulaire est observée aussi par Santana et al [15] lors de l'électrodéposition de l'alliage CoNiW sur Cu. La morphologie de dépôt à  $-1.2$  V/ECS, montre aussi des fissures dans la direction de l'épaisseur de la couche. Cette fissuration au niveau de la couche de l'alliage CoNiW est due à la grande surtension de dégagement de l'hydrogène est observée aussi par Sakita et al [16].





**Figure IV.7 :** Images correspondant aux cinq dépôts de Co-Ni-W/Cu élaborées à différents potentiel cathodique : (a, a') -0.8 V, (b, b') -0.9 V, (c, c') -1.0 V, (d, d') -1.1 V et (e, e') -1.2 V/ECS.



## IV.3.2 Caractérisation structurale par diffraction de rayon X (DRX)

Les analyses par la de diffraction des rayons X sont réalisés sur un diffractomètre D5000 Siemens sur un goniomètre  $\theta/2\theta$ . Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ). La figure III.10 rassemble les diffractogrammes DRX des couches électrodéposées de l'alliage binaire CoNiW/Cu pour les deux potentiels cathodiques - 0.8 V/ECS et - 0.9 V/ECS pendant 30 minutes. Les diffractogrammes obtenues à température ambiante de deux échantillons sont représentés sur la figure IV.10.

Tous les pics de diffraction présents dans tous les diffractogrammes peuvent être indexés comme aux réflexions de Bragg (111), (130) et (420) de la structure cubique à faces centrées (cfc) de l'alliage CoNiW, selon les trois positions angulaires  $2\theta = 43.64^\circ$ ,  $50.70^\circ$  et  $74.55^\circ$ , respectivement. L'absence de pics d'oxydes et hydroxydes de deux éléments de Co et Ni signifie que les dépôts synthétisés de notre alliage CoNiW sont purs. Cela est en accord avec les résultats obtenus par Kannan et al [17]. La comparaison de ces digrammes de diffraction révèle aussi la présence d'une structure cfc de l'alliage CoNiW et du métal Ni situé à  $2\theta = 43.64^\circ$ .

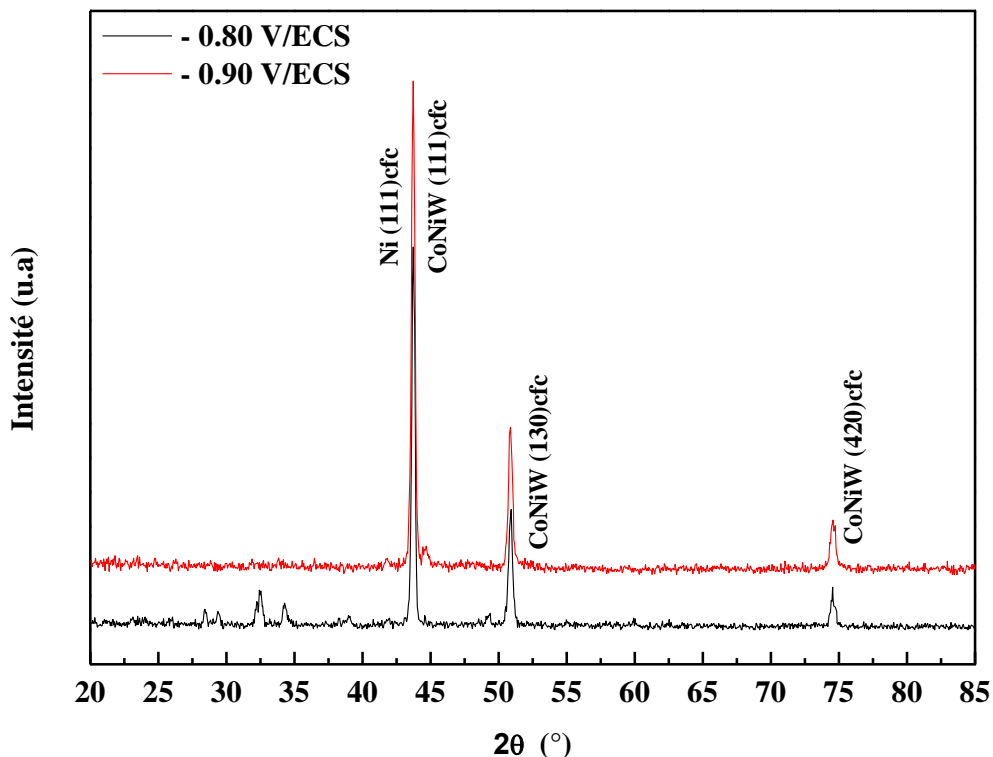


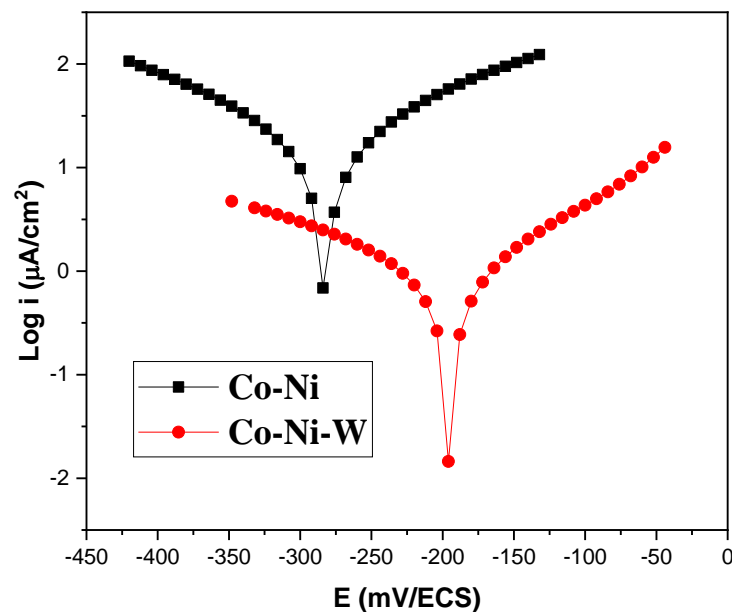
Figure IV.8 : Diffractogramme de DRX de revêtement de l'alliage CoNiW sur Cu à différents potentiels cathodiques : - 0.8 et - 0.9 V/ECS pendant 30 min à une température de 25°C.

**IV.4 Comparaison entre l'alliage CoNi et CoNiW**

**IV.4.1 courbe de polarisation**

Le comportement à la corrosion de l'alliage binaire CoNi et ternaire CoNiW déposé sur substrat de cuivre avec les paramètres d'alliage opérationnels optimisés a été réalisé par des courbes de polarisation linéaire. La figure montre les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues pour les alliages CoNi et CoNiW déposés dans des conditions (NaCl 3.5%). On peut observer que les électrodes du CoNiW avaient des potentiels de corrosion -0.8 mV est plus positive que celle de dépôt contenant CoNi.

La résistance à la corrosion de l'alliage CoNiW elle est plus importante que l'alliage binaire cet augmentation est du généralement a l'augmentation du pourcentage de tungstène dans le dépôt [18]. Le processus de dissolution de la structure à la fois les alliages a augmenté avec l'augmentation du potentiel; cependant, le dépôt CoNiW a montré une plus grande résistance et une plus grande stabilité pendant le processus corrosif. L'analyse des courbes de polarisation révèle que l'alliage CoNiW est plus résistant à la corrosion que l'alliage CoNi (tableau IV.3).



**Figure IV.9 :** Courbe de polarisation cathodique de l'alliage CoNi (pH 5.8) ; et courbe de polarisation cathodique de l'alliage CoNiW (pH 5.8).

**Tableau IV.3 :** paramètre de corrosion obtenu a partie de courbe de polarisation.

Corrosion	CoNiW	CoNi
E <sub>corr</sub> ( mV/ECS)	-279.1	-292.9
R <sub>p</sub> (kΩcm <sup>2</sup> )	2.26	1.58

## IV.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées pour obtenir des informations détaillées sur le comportement de résistance à la corrosion des alliages CoNiW et CoNi. La figure montre le diagramme d'impédance, qui représente le potentiel de circuit dans le même potentiel -0.8 mV/ECS.

L'alliage CoNiW avait des valeurs d'impédance moins élevées que l'alliage CoNi, confirmant ainsi la résistance à la corrosion la plus élevée. De plus, les figures montrent des schémas typiques d'un processus de transfert de charge à l'interface, indiquant que des réactions de surface se produisent déjà respectivement à l' $i_{ocp}$  et au potentiel de corrosion. Le même type de processus de passivation et de dissolution a également été observé par Santana et al [19] et Keddani et al [20]. Les diagrammes d'impédance, montre qui peuvent être associés à la transpassivation et pourraient être attribués au processus de dissolution du film passif. Un comportement similaire du diagramme d'impédance pour le processus de dissolution a également été observé par Keddani et al [21,22] et Bojinov et al [23] dans leurs études.

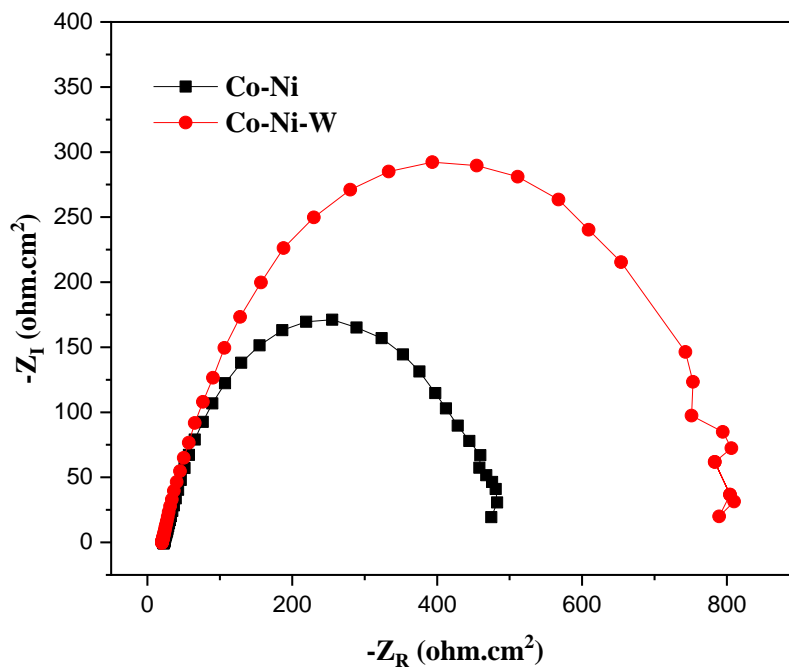


Figure IV.10 : Diagrammes d'impédance des alliages CoNiW et CoNi.

#### Conclusion

Le but de ce travail était d'étudier l'effet de revêtements d'alliage ternaire CoNiW sur une électrode métallique de cuivre pour la lutte contre la corrosion dans un bain électrolytique de 3.5 % NaCl à 25°C. Cette étude a montré que :

- L'étude par voltampérométrie cyclique a révélé la formation d'une couche mince de système CoNiW sur Cu. Ainsi, la présence d'un nœud de croisement des branches cathodiques et anodiques est caractéristique de phénomène de nucléation et de croissance cristalline.
- L'effet de vitesse de balayage a montré clairement que la cinétique de la réaction de co-déposition de notre système CoNiW sur cuivre est contrôlée par diffusion.
- L'analyse des courbes de polarisation avec et sans les revêtements de l'alliage CoNiW/Cu dans milieu NaCl 3.5% à 25 °C, a permis de constater que les densités du courant de corrosion diminuent au fur et à mesure que le potentiel d'élaboration des revêtements de l'alliage ternaire CoNiW, conduisant l'augmentation du pouvoir de protection contre le phénomène de corrosion du métal de cuivre.
- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) montre que l'augmentation du potentiel cathodique d'élaboration de l'alliage CoNiW sur Cu conduit à l'augmentation de la résistance de transfert de charges ( $R_{ct}$ ) et la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ). Par contre, La résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) est presque constante.
- La caractérisation morphologique menée par MEB a indiqué une différence dans la morphologie (nodulaire, agglomération de particules quasi-sphérique, choux-fleur) des dépôts élaborés sur le cuivre en fonction du potentiel cathodique imposé.
- L'étude structurale effectuée par DRX met en évidence la présence d'une structure cubique à faces centrées (cfc) de l'alliage ternaire CoNiW. Ainsi que, l'absence des pics d'oxyde et hydroxyde métallique signifie que les dépôts synthétisés sont purs.
- Comparé au revêtement CoNi, le revêtement électrodépôts CoNiW présente les meilleures performances de résistances à la corrosion ( $R_p = 2.26 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$  et  $E_{\text{Corr}} = -0.27 \text{ V/ECS}$ ).

Références bibliographiques

- [1] A .N. Correa, S.A.S. Machado, *Electrochim. Acta*, 45, (2000), 1733.
- [2] S. Fletcha, *Electrochim. Acta*, 28, (1983), 917.
- [3] M. Donten, J.S. State, *Electrochem*, 3, (1999), 87.
- [4] M.A.M. Ibrahim, S.S.A. El Rehim, S.O. Moussa, *J. Appl. Electrochem*, 33, (2003), 627.
- [5] M.H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A.R. Rezvanian, V. Torabinejad, A.R. Rouhaghdam, *Surf. Coat. Technol*, 307, (2016), 978.
- [6] S. Li, Q.Yuan, *Int.J.Electrochim.Sci*, 18, (2023), 38.
- [7] Q.S. Chen, Z.Y. Zhou, G.C. Guo, S.G. Sun, *Electrochim. Acta*, 113, (2013), 694.
- [8] A.M.P.Sakita, E.C. Passamani, H .Kumar, D.R. Cornejo, C. Fugivara, R.D .Noce, A.V.Mater, *Chem. Phys*,141, (2013), 576.
- [9] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et Techniques corrosion*, 36, (1988).
- [10] E.W. Flick, « *Corrosion Inhibitors, Ridge* », New Jersey 68, (1987).
- [11] I. Kaabi, « *Synthèse et étude des propriétés électrochimiques des complexes des dérivés de 4,4 diamiodiphenyléther* », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas (2015).
- [12] D.O. Jayakumar, G.H. Salunke, K.A. Tyagi, *S. State. Commun.* 149, (2009), 1769.
- [13] H. Li, Z. Jin, H. Song, S. Liao, *J. Magn. Mater.* 322, (2010), 30.
- [14] S. Li, Q. Yuan, *Int. J. Electrochem Sci* 18, (2023), 38.
- [15] R.A.C. Santana, N.A.R.N. Campos, E.A. Medeiros, A.L.M. Oliveira, L.M.F. Silva, S. Prasad, *J. Mater. Sci.* 42, (2007), 9137.
- [16] A.M.P. Sakita, E.C. Passamani, H. Kumar, D.R. Cornejo, C.S. Fugivara, R.D. Noce, A.V. Benedetti, *J. Mater, Phys*, 141, (2013), 576.
- [17] R. Kannan, and S. Kokila, *Int. J. Thin Fil. Sci. Tec.* 4, (2015), 59.
- [18] R.A.C. Santana, A.R.N. Campos, E.A. Medeiros, A.L.M. Oliveira, L.M.F. Silva, S. Prasad, « *electrodeposition and corrosion behavior of a CoNiW amorphous alloy*», Department of chemical engineering, Universidade federale de campina grand, Brazil, 42, (2007), 9137.
- [19] R.A.C. Santana, S. Prasad, A.R.N. Campos, F.O. Araújo, G.P. Silva, P. deLima-Neto, *J. Appl. Electrochem*, 36, (2006), 105.
- [20] M. Keddam, O.R. Mattos, H.J. Takenouri, *J. Electrochem. Soc*, (1981).
- [21] M. Keddam, J.F. Lizee, C. Pallotta, H.J. Takenouti, *J. Electrochem .Soc*, 131, (1984), 2016.
- [22] M. Keddam, O.R. Mattos, H.J. Takenouti, *Electrochim .Acta*, 31, (1986), 1147.
- [23] M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff, *Electrochim. Acta*, 44, (1998), 721.

*Conclusion*

*Et*

*Perspective*

## Conclusion générale et perspective

---

Le but de ce travail était d'étudier l'effet de revêtements d'alliage CoNi et CoNiW sur Cu pour la lutte contre la corrosion. Cette étude a montré que :

- L'étude par voltampérométrie cyclique (VC) a révélé un seul pic cathodique et anodique caractéristique de la déposition et de la dissolution des alliages CoNi et CoNiW sur Cu. La codéposition de l'alliage CoNi est de type anormale, le Co qui est moins noble se dépose avant le Ni.
- L'effet de vitesse de balayage a montré clairement que la cinétique de la réaction de déposition de notre système CoNi et CoNiW sur cuivre est contrôlée par diffusion.
- La résistance à la corrosion des films de CoNiW a été caractérisée à l'aide des courbes de polarisation. L'analyse des courbes de polarisation avec et sans les revêtements de l'alliage binaire CoNi/Cu et ternaire CoNiW/Cu dans milieu NaCl 3.5% à 25 °C, a permis de constater que les densités du courant de corrosion diminuent au fur et à mesure que le potentiel d'élaboration des revêtements de l'alliage CoNi et CoNiW.
- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) montre que l'augmentation du potentiel cathodique d'élaboration de l'alliage CoNi et CoNiW sur cuivre conduit à une augmentation de la résistance de transfert de charges ( $R_{ct}$ ) et la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ). La résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) est presque constante.
- La caractérisation morphologique menée par AFM de l'alliage CoNi a indiqué que la morphologie des dépôts élaborés sur le cuivre est de forme sphériques avec des grains de tailles aléatoires et par MEB de l'alliage CoNiW a indiqué une différence dans la morphologie (nodulaire, agglomération de particules quasi-sphérique, choux-fleur).
- L'étude structurale effectuée par DRX met en évidence la présence d'une structure cubique à faces centrées (cfc) et hexagonal (hcp) pour l'alliage CoNi et pour l'alliage CoNiW une cubique à faces centrées (cfc).
- Comparé au revêtement CoNi, le revêtement électrodépôts CoNiW présente les meilleures performances de résistances à la corrosion ( $R_p = 2.26 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$  et  $E_{\text{Corr}} = -0.27 \text{ V/ECS}$ ).

Finalement, ce travail de mémoire nous a permis de maîtriser l'effet du potentiel de déposition sur la qualité des couches minces de l'alliage binaire CoNi et ternaire CoNiW élaborés sur cuivre. Une perspective intéressante de ce travail serait d'améliorer la morphologie de dépôt par l'utilisation du courant impose dans le cadre d'augmenté la qualité de revêtement de l'alliage CoNiW par l'augmentation des performances de résistances à la corrosion par rapport au CoNi.

## Résumé

Dans ce travail, une tentative a été faite pour étudier le comportement des revêtements des films minces de CoNi et CoNiW sur un substrat conducteur de cuivre à température ambiante (25°) en utilisant la technique d'électrodéposition. D'après l'étude, les paramètres opérationnels tels que la valeur de pH de 5.8, le potentiel (-0.8 et -1.2 V/ECS) et le temps de dépôt de 30 min ont été trouvés comme optimaux pour la préparation des couches minces de CoNi et CoNiW. Par conséquent, les caractéristiques des alliages CoNi et CoNiW préparés à ces paramètres de dépôt optimaux ont été rapportées. Le diffractogramme de rayons X a révélé une cristallinité dans dépôt. Les micrographies de dépôts de l'alliage CoNi et CoNiW par AFM et MEB confirment la morphologie nodulaire des films. Les films de l'alliage CoNiW déposés (- 0.8 V/ECS) sur le substrat en cuivre ont montré un meilleur comportement à la résistance à la corrosion ( $R_p = 2.26 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$  et  $E_{\text{corr}} = -0.27 \text{ V/ECS}$ ) par rapport aux films de l'alliage CoNi déposés sur le même substrat.

**Mots Clés :** Alliage, CoNi, CoNiW, corrosion, DRX, électrodéposition, Morphologie.

## Abstrat

In this work, an attempt was made to study the behavior of CoNi and CoNiW thin film coatings on a conductive copper substrate at ambient temperature (25°) using the electrodeposition technique. From this study, we could distinguish operational parameters such as pH value 5.8, potential (-0.8 and -1.2 V/ECS) and deposition time is 30 min were found to be optimal for thin film preparation of CoNi and CoNiW. Therefore, the characteristics of CoNi and CoNiW alloys prepared at these optimal deposition parameters have been reported. The X-ray diffractogram revealed crystallinity in the deposit. The micrographs of CoNi and CoNiW alloy deposits by AFM and SEM confirm the nodular morphology of the films. The films of the CoNiW alloy deposited (- 0.8 V/ECS) on the copper substrate showed better corrosion resistance behavior ( $R_p = 2.26 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$  and  $E_{\text{corr}} = -0.27 \text{ V/ECS}$ ) compared to films of the CoNi alloy deposited on the same substrate.

**Keywords:** Alloy, CoNi, CoNiW, corrosion, XRD, electrodeposition, morphology.

## الملخص

في هذا العمل ، جرت محاولة لدراسة تشكل طبقات التغليف الرقيقة CoNi و CoNiW على صفيحة نحاسية عند درجة حرارة الغرفة (25 درجة) باستخدام تقنية التوضع الكهروكيميائي. من هذه الدراسة ، تم العثور على المعلمات التالية مثل قيمة pH= 5.8 و التوتر الكهربائي (-0.8 / -1.2 mV/ECS) حيث كان وقت الترسيب 30 دقيقة ليكون الأمثل لإعداد الأغشية الرقيقة للخليط CoNi و CoNiW لذلك ، ثم تم استنتاج خصائص الخليط CoNi و CoNiW المحضرة بالطريقة المثلى. كشف DRX عن التبلور في الرواسب. تؤكد الصور المجهرية لرواسب الخليط CoNi و CoNiW بواسطة AFM و MEB تشكل العنقدي للأفلام. أظهرت أفلام CoNiW على الصفيحة النحاسية أفضل لمقاومة التآكل مقارنة بأغشية CoNi الموضوعة على نفس المادة المتفاعلة  $R_p = 2.26 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$  و  $E_{\text{corr}} = -0.27 \text{ V/ECS}$ .

**الكلمات المفتاحية:** خليط ، CoNi ، CoNiW ، التآكل ، DRX ، التوضع الكهروكيميائي ، الشكل.