

ORDRE N° : .....

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIÈRE : CHIMIE  
SPÉCIALITÉ : CHIMIE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER ACADEMIQUE

**THÈME**

**ETUDE DE LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION DE L'ACIER PAR DEPOTS  
DE ZINC ET DE NICKEL**

Présenté par :  
- **SOUAMI Sabrina**  
- **OUGUENOUNE Célia**

*Mémoire soutenu publiquement, le 25/06/2025 devant le jury composé de :*

| <b>Nom et Prénom</b>                    | <b>Grade</b>                              | <b>Affiliation</b> | <b>Qualité</b> |
|---|---|--------------------|----------------|
| <b>BOUDINAR SALEM</b>                   | <b>MCA</b>                                | UMMTO              | Président      |
| <b>BENMOUHOUB CHABHA</b>                | <b>MCB</b>                                | UMMTO              | Examineur      |
| <b>BOUGHRARA - MOHELLEBI<br/>DALILA</b> | <b>Professeur</b>                         | UMMTO              | Encadrant      |
| <b>TAMOUD TAOUS</b>                     | <b>Chef de<br/>service<br/>Production</b> | ENIEM              | Co-encadrant   |

Promotion 2024-2025



# Remerciements

Il y a des projets qui ne sont pas uniquement des travaux scientifiques, mais des aventures humaines, remplies de doutes, de découvertes, de fatigue... et de belles rencontres. Ce mémoire en fait partie.

Avant tout, nous remercions Dieu, pour nous avoir donné la force de continuer, même dans les moments d'incertitude. Sans sa guidance, rien de tout cela n'aurait eu de sens.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance et notre gratitude à **Madame TAMOUD Taous**, notre co-encadrante à l'ENIEM, pour son accompagnement précieux, son suivi rigoureux et sa grande bienveillance. Merci pour votre présence constante, vos conseils clairs, votre patience, et pour avoir cru en nous même quand nous doutions. Votre soutien a fait toute la différence dans notre travail, mais aussi dans notre manière d'y croire.

Nous remercions également **Madame BOUGHRARA-MOHELLEBI Dalila**, pour son encadrement, sa disponibilité, et les orientations scientifiques qui ont enrichi ce mémoire.

Un grand merci à toute l'équipe du laboratoire de l'ENIEM, pour leur accueil chaleureux, leur soutien technique, et l'environnement de travail respectueux et collaboratif qu'ils ont su offrir.

Nous n'oublions pas nos enseignants à l'Université de Mouloud Mammeri, qui nous ont formée avec passion et rigueur, et nous ont transmis les outils qui nous ont permis d'arriver jusqu'ici.

Enfin, un merci du fond du cœur à nos camarades, à tous ceux avec qui nous avons partagé cette route entre fatigue, stress, mais aussi éclats de rire, motivation et entraide. Sans vous, cette aventure aurait été bien plus difficile.



# Dédicaces

Ce mémoire est bien plus qu'un document, c'est le reflet d'un chemin parcouru avec cœur, persévérance et beaucoup d'émotion. C'est pourquoi je souhaite le dédier, avec une profonde tendresse

À mes **chers parents**, pour votre amour immense, votre patience infinie et vos sacrifices silencieux. Vous êtes les racines de ma force, le souffle de mon courage. Ce travail, c'est le fruit de votre confiance et de vos prières.

À ma **famille**, pour vos encouragements, vos mots simples mais puissants, vos sourires au bon moment. Vous êtes mon refuge et mon moteur.

À mon frère **Samy** et ma sœur **Lynda**, pour être là sans qu'on ait besoin de le dire. Pour vos regards complices, votre présence dans l'ombre, mais toujours à mes côtés.

À mes **amies sincères**, pour votre lumière dans les moments sombres, pour les fous rires partagés, pour votre patience face à mes absences. Merci d'avoir été là, tout simplement.

À **ma binôme Célia**, merci d'avoir été bien plus qu'une simple partenaire de travail. Ton calme, ta gentillesse, ta solidarité et ton engagement tout au long de ce parcours ont rendu cette expérience plus humaine, plus belle, et surtout plus forte. Merci pour les heures passées ensemble à chercher, à comprendre, à douter... et à avancer. Je suis reconnaissante d'avoir partagé ce chapitre de ma vie avec toi.

Et enfin, à **tous ceux qui ont croisé mon chemin**, de près ou de loin, et qui ont laissé un mot, un geste, un sourire qui m'ont aidé à avancer.

**SABRINA**



# Dédicaces

Chaque réussite est le reflet d'un chemin parcouru avec le cœur, entourée de ceux qui nous élèvent, nous soutiennent et croient en nous, même dans le silence.

À **ma mère**, pour sa tendresse infinie, ses prières discrètes, et sa force de chaque instant. Tu es mon pilier, mon refuge, ma plus belle source de courage.

À **mon père**, pour sa patience, sa sagesse et son soutien constant. Merci d'avoir toujours cru en moi, même quand moi je doutais.

À mes frères ( **Mohend, Fodil, Toufik, Khaled, Massi** ) et à ma sœur chérie **Hayet**, pour votre amour sincère, vos mots réconfortants et votre présence qui m'ont accompagnée dans cette aventure.

À ma précieuse amie **Maya**, merci pour ta fidélité, ton écoute, et ton soutien sans faille. Tu as été là dans les bons comme les mauvais jours, et cela a compté plus que tu ne peux l'imaginer.

À mon **fiancé**, pour sa patience, sa compréhension et son soutien moral inestimable. Ta présence m'a donné la force d'aller jusqu'au bout.

À **Sabrina**, mon binôme, ce mémoire est le fruit de notre travail commun, complicité, de nos efforts partagés, de notre persévérance et de notre volonté commune d'aller jusqu'au bout. Merci pour ton sérieux, ta confiance, et ta belle énergie.

Et enfin,

À **Madame Boughrara Dalila**, pour son encadrement bienveillant, son professionnalisme et sa disponibilité. Merci de nous avoir accompagnées avec autant de générosité et d'attention.

**CELIA**

# Résumé

Ce mémoire de Master, mené en collaboration avec l'ENIEM et le laboratoire LPCM de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, explore la protection contre la corrosion des alliages d'acier à travers une approche théorique et expérimentale. Il examine les procédés de zingage électrolytique et de nickelage, ainsi que les facteurs influençant la qualité des dépôts (pH, température, durée, etc.). Les expérimentations sont menées sur des substrats en acier au carbone traités dans des bains de zinc et de nickel. Des tests en brouillard salin de 24 heures et des analyses électrochimiques — voltamétrie cyclique, chronoampérométrie et courbes de Tafel — ont permis de comparer l'efficacité des revêtements. Les résultats montrent que le zinc offre une protection grâce à son effet sacrificiel, tandis que le nickel assure une meilleure durabilité, sous réserve d'un dépôt homogène et bien contrôlé. Ce travail propose enfin des recommandations pour optimiser les procédés industriels : maîtrise des paramètres des bains, traitements post-déposition, et recours éventuel à des revêtements combinés Zn-Ni afin de tirer parti des avantages respectifs des deux métaux.

**Mots clés :** Corrosion, Protection anticorrosion, Zingage, Nickelage, Revêtement métallique, Acier au carbone, Brouillard salin, Voltamétrie cyclique, Courbes de Tafel, Chronoampérométrie.

# Abstract

This Master's thesis, conducted in collaboration with ENIEM and the Laboratory of Physics and Chemistry of Materials (LPCM) of Mouloud Mammeri University of Tizi-Ouzou, investigates corrosion protection strategies for steel alloys through a combined theoretical and experimental approach. The study focuses on electrolytic zinc and nickel plating processes, examining key parameters that influence deposit quality, such as pH, temperature, metal ion concentration, and deposition time. Experiments were carried out on carbon steel substrates treated in zinc and nickel baths. The salt spray testing (24 hours) and electrochemical techniques — cyclic voltammetry, chronoamperometry, and Tafel polarization— were used to evaluate the effectiveness of the coatings. The findings indicate that zinc provides effective short-term protection due to its sacrificial nature, whereas nickel offers superior long-term corrosion resistance, provided the deposit is uniform and well-controlled. Based on the results, the study proposes practical recommendations for optimizing industrial plating processes : precise control of bath parameters, post-deposition treatments, and the potential use of Zn-Ni alloy coatings to combine the advantages of both metals.

**Keywords :** Corrosion, Corrosion protection, Zinc coating, Nickel plating, Metallic coating, Carbon steel, Salt spray test, Cyclic voltammetry, Tafel plots, Chronoamperometry.

## Sommaire

Introduction générale.....

### CHAPITRE I :

#### GENERALITES SUR LA CORROSION ET LES DEPOTS METALLIQUES

|  |    |
|--|----|
| I.1. Introduction et contexte .....  | 1  |
| I.1.1 Présentation de l'entreprise ENIEM.....                                    | 1  |
| I.1.2 Contexte et problématique .....  | 3  |
| I.1.3 Objectifs du mémoire .....   | 3  |
| I.1.4 Méthodologie générale.....   | 4  |
| I.1.5 Choix des substrats et des techniques de dépôt .....                       | 4  |
| I.2 Corrosion : définition et types.....   | 5  |
| I.3 Propriétés du zinc et du nickel.....   | 6  |
| I.4 Méthodes de protection contre la corrosion par revêtements métalliques ..... | 7  |
| I.4.1 Revêtement anodique .....  | 8  |
| I.4.2 Revêtement cathodique .....  | 8  |
| I.5 Techniques de dépôt des métaux sur acier .....                               | 9  |
| I.5.1 Dépôt de zinc .....  | 9  |
| I.5.2 Dépôt de nickel .....  | 12 |
| I.6 Facteurs influençant la qualité des revêtements.....                         | 14 |
| I.7 Comparaison des mécanismes de protection du Zn et du Ni .....                | 15 |
| I.8 Méthodes d'évaluation de la corrosion.....                                   | 16 |
| I.8.1 Essais en brouillard salin .....   | 16 |
| I.8.2 Méthodes électrochimiques.....   | 16 |

### CHAPITRE II :

#### ETUDE EXPERIMENTALE

|   |    |
|---|----|
| II.1 Présentation des matériaux .....                                   | 22 |
| II.1.1 Nature de substrat .....   | 22 |
| II.1.2 Produits chimiques utilisés durant le traitement de surface..... | 22 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II.1.3 Analyses des bains de traitements .....</b>                     | <b>28</b> |
| <b>II.2 Essai au brouillard salin .....</b>                               | <b>32</b> |
| <b>II.2.1 Principe de fonctionnement de l'appareil .....</b>              | <b>33</b> |
| <b>II.2.2 Résultats obtenus lors de l'essai au brouillard salin .....</b> | <b>34</b> |
| <b>II.3 Etude électrochimique des dépôts de Zn et Ni .....</b>            | <b>34</b> |
| <b>II.3.1 Dispositif expérimentale .....</b>                              | <b>34</b> |
| <b>II.3.2 Méthodes électrochimiques appliquées .....</b>                  | <b>35</b> |
| <b>II.3.3 Etude électrochimique de corrosion .....</b>                    | <b>38</b> |
| <b>II.3.3.a Mesures OCP .....</b>   | <b>38</b> |
| <b>II.3.3.b Méthodes de Tafel .....</b>                                   | <b>39</b> |
| <b>II.3.3.c Mesure d'impédance électrochimique .....</b>                  | <b>41</b> |
| <b>Conclusion Perspectives et recommandations .....</b>                   | <b>43</b> |
| <b>Références .....</b>   | <b>46</b> |

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

|   |    |
|---|----|
| <b>FIGURE I.1</b> : Types de corrosion .....                                      | 6  |
| <b>FIGURE I.2</b> : Revêtement anodique.....                                      | 8  |
| <b>FIGURE I.3</b> : Revêtement cathodique : corrosion de fer Ni reste intact..... | 8  |
| <b>FIGURE I.4</b> : Procédés de galvanisation à chaud .....                       | 10 |
| <b>FIGURE I.5</b> : Principe d'électrozingage .....                               | 11 |

### Chapitre II

|  |    |
|--|----|
| <b>FIGURE II.1</b> : Aspect des pièces revêtues après a) zingage et b) nickelage.....  | 24 |
| <b>FIGURE II.2</b> : Dispositif de brouillard salin.....   | 33 |
| <b>FIGURE II.3</b> : Apparition de la rouille blanche dans 24h sur une pièce zinguée .....   | 34 |
| <b>FIGURE II.4</b> : Cellule de mesures électrochimiques .....   | 35 |
| <b>FIGURE II.5</b> : Courbes de voltamétrie cyclique du dépôt de nickel et de zinc obtenus sur platine à 50 mV/s.....  | 35 |
| <b>FIGURE II.6</b> : Courbes de chronoampérométrie de l'électrodéposition de zinc .....  | 37 |
| <b>FIGURE II.7</b> : Courbes de chronoampérométrie de l'électrodéposition de nickel .....  | 38 |
| <b>FIGURE II.8</b> : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier nu et revêtu durant 30mn d'immersion dans NaCl à 3%.....                                     | 39 |
| <b>FIGURE II.9</b> : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier nu et des revêtements de Zn et Ni obtenues après 30 mn d'immersion dans NaCl à 3%..... | 40 |
| <b>FIGURE II.10</b> : Diagramme d'impédance de l'acier en représentation de Nyquist au potentiel de corrosion, Agrandissement hautes fréquences.....             | 42 |
| <b>FIGURE II.11</b> : Circuit électrique équivalent modélisant l'interface des échantillons d'acier, exemple d'analyse de diagramme par le logiciel FRA .....    | 43 |

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I.1</b> : Propriétés physico-chimique de zinc et de nickel .....                   | 7  |
| <b>Tableau I.2</b> : Différences entre les mécanismes de protection de zinc et du nickel..... | 16 |

### Chapitre II

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau II.1</b> : Composition typique de l'acier au carbone .....  | 22 |
| <b>Tableau II.2</b> : Variable et parametre de la chaine dde zingage .....   | 25 |
| <b>Tableau II.3</b> : Paramètres de fonctionnement de la chaine de nickelage.....  | 28 |
| <b>Tableau II.4</b> : Résultats des analyses des bains de la chaine de zingage.....  | 31 |
| <b>Tableau II.5</b> : Résultats des analyses des bains de la chaîne de nickelage .....                                     | 32 |
| <b>Tableau II.6</b> : Paramètres électrochimiques extraits des courbes de Tafel pour les différents matériaux .....        | 41 |
| <b>Tableau II.7</b> : Valeurs des paramètres électriques obtenus à partir d'un circuit équivalent $R_s$ - $R_c$ //CPE...43 | 43 |

## LISTE DES ABREVIATIONS

| Abréviatiion      | Signification   |
|-------------------|---|
| ENIEM             | Entreprise Nationale des Industries Électroménagères    |
| LPCM              | Laboratoire de physique et chimie des matériaux         |
| SONELEC           | Société Nationale de l'Électricité et de l'Électronique |
| Zn                | Zinc  |
| Ni                | nickel  |
| pH                | Potentiel de l' hydrogène                               |
| CV                | Voltamétrie Cyclique ( <i>Cyclic Voltammetry</i> )      |
| CA                | Chronoampérométrie                                      |
| $E_{\text{corr}}$ | Potentiel de corrosion                                  |
| $i_{\text{corr}}$ | Densité de courant de corrosion                         |
| EDTA              | Ethylene Diamine Tetraacetic Acid                       |
| ATM               | Atmosphère (unité de pression)                          |
| CPE               | Constant Phase Elément                                  |
| $R_s$             | Résistance de solution                                  |
| $R_{\text{tc}}$   | Résistance de transfert de charge                       |

## LISTE DES SYMBOLES

| symbole       | signification                           |
|---------------|---|
| E             | Potentiel Électrique (V)                |
| I             | Intensité du courant (A)                |
| t             | Temps (s)                               |
| T             | Température (°C)                        |
| C             | Concentration en ion métallique (mol/L) |
| $\mu\text{A}$ | microampère                             |
| $\mu\Omega$   | Micro-ohm                               |
| daN           | décanewton                              |
| $\omega$      | Pulsation angulaire                     |
| Ah            | Ampère-heure                            |




# **Introduction générale**

La corrosion des métaux représente un enjeu économique et technique majeur dans de nombreux secteurs industriels. Elle entraîne une dégradation progressive des matériaux, pouvant compromettre la sécurité, la fiabilité et la longévité des équipements. Dans l'industrie des appareils électroménagers, où l'acier est largement utilisé pour sa solidité et sa disponibilité, la protection contre la corrosion est essentielle pour garantir la durabilité des produits et répondre aux exigences de qualité. Parmi les méthodes les plus utilisées pour protéger les surfaces métalliques, les dépôts électrolytiques occupent une place centrale. Le zinc, métal moins noble que le fer, offre une protection de type sacrificielle, tandis que le nickel, plus noble, agit comme une barrière physique et chimique contre les agents agressifs. Le choix entre ces deux métaux dépend de plusieurs facteurs, notamment l'environnement d'utilisation, le coût, l'efficacité de protection et les propriétés esthétiques recherchées.

Ce mémoire s'inscrit dans une collaboration entre l'Entreprise Nationale des Industries Électroménagères (ENIEM) et le Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. L'objectif principal est d'évaluer et de comparer l'efficacité des dépôts électrolytiques de zinc et de nickel dans la protection de l'acier contre la corrosion, à travers une approche expérimentale combinant des tests en laboratoire (voltamétrie cyclique, courbes de Tafel, chronoampérométrie, etc...) et des essais de corrosion accéléré (brouillard salin). Les revêtements métalliques comme le zinc et nickel sont largement utilisés pour leurs propriétés anticorrosion et leurs capacités à améliorer la durabilité, la performance et l'esthétique des produits. Et par rapport à l'acier le nickel est cathodique, tandis que le zinc est anodique dans la plupart des cas [2].

Le mémoire est structuré en deux chapitres, une introduction, une conclusion et des perspectives :

- Chapitre I : Présentation du contexte, de la problématique et des objectifs de l'étude suivie d'une partie théorique : Explication des mécanismes de corrosion, des propriétés du zinc et du nickel, et des procédés de dépôt existants ainsi que des méthodes d'étude de la corrosion.
- Chapitre II : Méthodologie expérimentale : Présentation des matériaux, des techniques de dépôt et des méthodes d'analyse employées. Présentations des résultats des analyses des performances des revêtements en fonction des conditions expérimentales et leurs discussions.



# **CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION ET LES DEPOTS METALLIQUES**

## Chapitre I : Généralités sur la corrosion et les dépôts métallique

---

Ce chapitre présente, après introduction et contexte, les méthodes appliquées à l'anti-corrosion : la galvanisation, le dépôt chimique et électrochimique (électrodéposition) des revêtements métalliques.

### I.1. Introduction et contexte

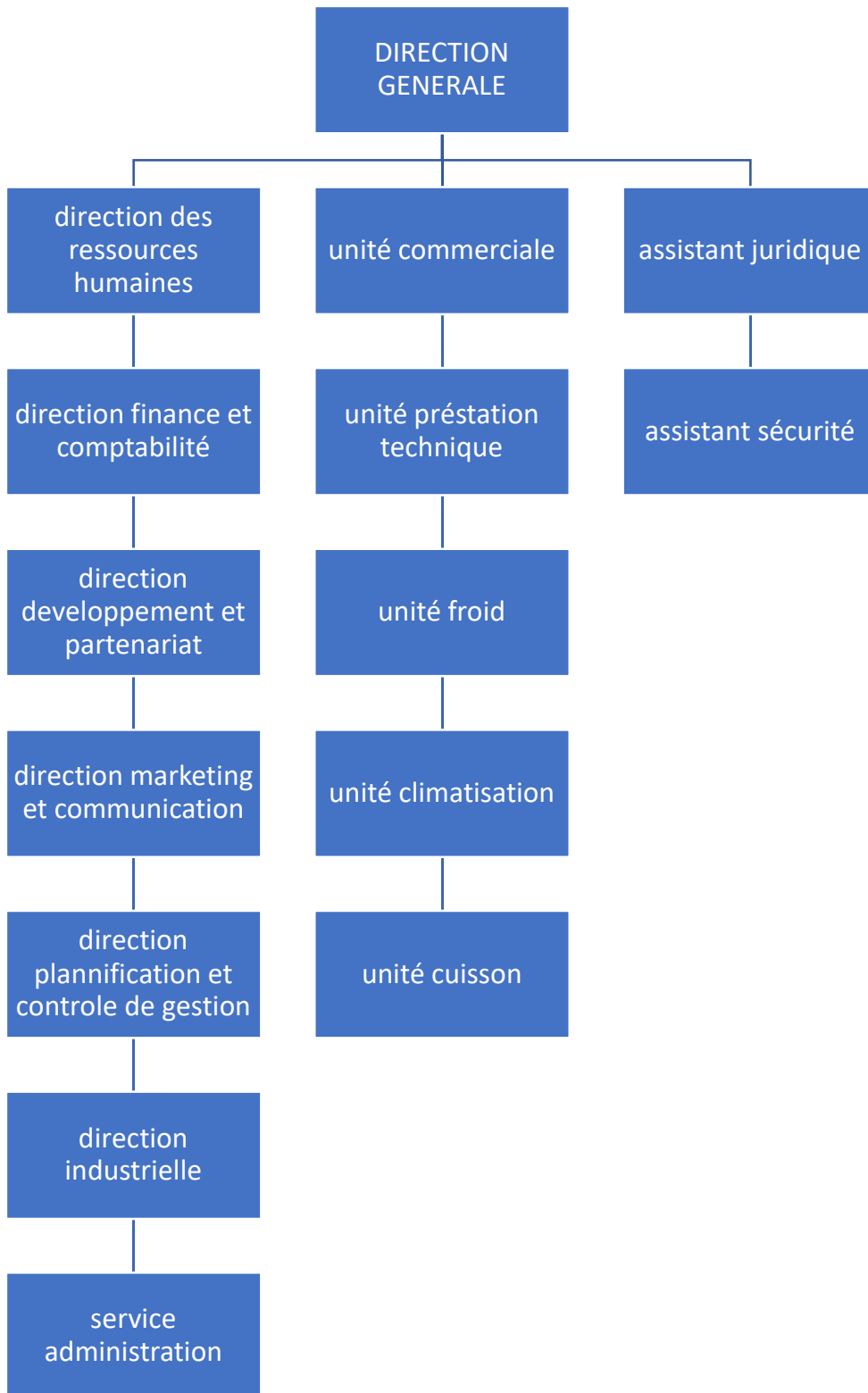
#### I.1.1 Présentation de l'entreprise ENIEM

**L'E.N.I.E.M** (Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager) est une Entreprise Publique Économique de droit Algérien constituée le 02 janvier 1983 mais qui existe depuis 1974 sous tutelle de l'Entreprise SONELEC. Son siège social se situe au chef-lieu de la Wilaya de Tizi-Ouzou.

Les unités de production Froid, Cuisson, et Climatisation sont implantées à la zone industrielle Aissat Idir de Oued-Aissi, distante de 7 km du chef-lieu de wilaya.

La filiale sanitaire est installée à Miliana, wilaya de Ain Defla, et la filiale lampe à Mohammadia, wilaya de Mascara. OBJET SOCIAL & CHAMP D'ACTIVITÉ ENIEM est leader de l'Electroménager en Algérie, elle possède des capacités de production et une longue expérience dans le domaine dans la fabrication et le développement dans les différentes branches de l'électroménager, notamment :

- Les appareils ménagers domestiques,
- Les appareils de collectivités,
- Les lampes d'éclairage,
- Les produits sanitaires.



**Organigramme de l'entreprise**

### I.1.2 Contexte et problématique

Les revêtements métalliques appliqués sur un métal visent principalement à isoler la surface du métal ; un environnement corrosif [2]. Ils peuvent être divisés en deux groupes :

- les revêtements cathodiques qui sont plus nobles que le substrat (avec un potentiel redox plus élevé), et
- les revêtements anodiques, qui sont moins nobles que le substrat (avec un potentiel redox plus inférieur).

Les revêtements métalliques comme le zinc et le nickel sont largement utilisés pour leurs propriétés anticorrosion et leurs capacités à améliorer la durabilité, la performance et l'esthétique des produits. Et par rapport à l'acier le nickel est cathodique, tandis que le zinc est anodique dans la plupart des cas [3].

### I.1.3 Objectifs du mémoire

Ce mémoire vise à explorer et améliorer les techniques de dépôt du zinc et du nickel afin de renforcer la protection des surfaces en acier utilisées dans les appareils électroménagers. En effet, ces revêtements métalliques jouent un rôle clé dans la prévention de la corrosion, augmentant ainsi la durabilité et les performances des matériaux exposés à des conditions environnementales variées.

Pour cela, plusieurs aspects seront étudiés :

- L'identification et l'évaluation des différentes méthodes de dépôt, notamment la galvanisation à chaud et l'électrodéposition pour le zinc, ainsi que l'électrodéposition et le dépôt chimique autocatalytique pour le nickel.
- L'analyse des paramètres influençant la qualité du revêtement, tels que la nature du substrat, les conditions opératoires et la composition des bains de traitement.
- Une comparaison approfondie de la résistance à la corrosion des couches de zinc et de nickel afin de déterminer la solution la plus efficace en fonction des contraintes d'utilisation.

- Enfin, des recommandations seront proposées pour optimiser ces techniques de dépôt, en tenant compte des performances attendues, des coûts de production et des impacts environnementaux.

Cette étude permettra de mieux comprendre les mécanismes de protection offerts par le zinc et le nickel et d'identifier les meilleures conditions pour un dépôt optimal, garantissant ainsi une meilleure longévité des appareils électroménagers.

### I.1.4 Méthodologie générale

La méthodologie adoptée dans ce mémoire repose sur une approche expérimentale et analytique visant à évaluer les techniques de dépôt du zinc et du nickel sur l'acier. Cette section détaille les étapes essentielles suivies pour mener à bien l'étude.

### I.1.5 Choix des substrats et des techniques de dépôt

L'étude commencera par la sélection des matériaux et des procédés à analyser :

- **Substrats étudiés** : Acier doux ou acier au carbone utilisé dans l'industrie des appareils électroménagers.
- **Techniques de dépôt sélectionnées** :
  - **Zingage** : Galvanisation à chaud, électrodéposition.
  - **Nickelage** : Électrodéposition, dépôt chimique autocatalytique. Ce choix permettra d'évaluer les différences de performance selon les méthodes utilisées.

### I.2 Corrosion : définition et types

La corrosion des métaux, comme l'acier, se produit lorsqu'il y a oxydation, ou réaction électrochimique entre le métal et l'environnement, qui conduit à la dégradation des propriétés du matériau (formation de la rouille). Elle est présente sous différentes formes :

#### a Corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée [3].

#### b Corrosion galvanique

C'est en général, lorsque deux métaux différents sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. La corrosion s'établit sur le métal le moins noble et s'arrête sur le métal le plus noble. Les sites anodiques et cathodiques sont distincts [4].

#### c Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est l'attaque locale d'une surface passive. Elle nécessite la présence d'anions agressifs, tels les ions halogénures ( $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ ) et d'un oxydant. Elle se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres), alors que la surface passive reste intacte [5].

#### d Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (CSC) est une forme de corrosion localisée qui résulte de l'action combinée d'un effort mécanique et d'un environnement corrosif. Elle provoque l'apparition de fissures, pouvant entraîner la rupture prématurée des pièces en service [6].



**Figure I.1 : Types de Corrosion.**

### I.3 Propriétés du zinc et du nickel

#### I.3.1 Zinc

Le zinc est un métal non ferreux de couleur blanc bleuâtre, reconnu pour sa malléabilité. Il se classe au troisième rang des métaux non ferreux les plus produits, après l'aluminium et le cuivre, et se trouve en abondance dans l'écorce terrestre, avec une teneur moyenne de 80 g/tonne. Essentiel à la vie, le zinc joue un rôle clé en biologie et en agriculture, où sa présence est indispensable à l'équilibre de l'environnement. Il occupe également une place de plus en plus importante dans l'industrie, notamment automobile, grâce à ses propriétés physico-chimiques et mécaniques, particulièrement recherchées pour la protection de l'acier contre la corrosion, via des procédés tels que la galvanisation ou d'autres revêtements spécialisés. [7]

#### I.3.2 Nickel

Le nickel est un métal de transition, blanc argenté aux propriétés sidérophiles qui facilitent la formation d'alliages fer-nickel [8]. Il est malléable et ductile, ce qui signifie qu'il peut être déformé par laminage et étiré en fils sans se rompre. Sa grande résistance à l'oxydation et à la corrosion, fait de lui un matériau de choix dans de nombreux secteurs industriels, notamment

## Chapitre I : Généralités sur la corrosion et les dépôts métallique

pour la fabrication d'alliages, d'aciers inoxydables (Inox) et en galvanoplastie. Ses applications variées vont de l'électroménager et l'agroalimentaire aux secteurs pharmaceutique, chimique, énergétique et du transport. [9] [10]. Il procure un aspect brillant et une résistance à la corrosion atmosphérique, très utiles dans la robinetterie et la quincaillerie.

Les principales propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau I.1.

| Caractéristiques   | Zinc  | Nickel   |
|--|---|--|
| Masse volumique (g /cm <sup>3</sup> )  | 7,14  | 8,89   |
| Point de fusion (°C)   | 419,5   | 1440   |
| Chaleur spécifique à 20°C (cal. g <sup>-1</sup> . °C <sup>-1</sup> )                         | 0,093   | 0,109  |
| Coefficient de dilatation par °C de 20 à 100 °C (°C <sup>-1</sup> )                          | 2,9 .10 <sup>-5</sup>   | 1,33 .10 <sup>-5</sup>   |
| Conductibilité thermique à 20 °C (cal.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> . °C <sup>-1</sup> ) | 0,268   | 0,49   |
| Résistivité électrique à 20 °C (μΩ.cm)   | 5,9   | 9,2  |
| Module d'élasticité à la traction (daN/mm <sup>2</sup> )                                     | 10 000  | 21000  |
| Masse molaire (g/mol)  | 65,38   | 58,69  |
| Potentiel standard (V/ESH)   | -0,76   | -0,25  |
| Couche de valence  | [ <sub>30</sub> Zn] = [ <sub>18</sub> Ar]<br>3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> | [ <sub>28</sub> Ni] = [ <sub>18</sub> Ar]<br>3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> |

TABLEAU I.1: Propriétés physico-chimiques de zinc et de nickel

### I.4 Méthodes de protection contre la corrosion par revêtements métalliques

Il existe plusieurs méthodes de protection contre la corrosion. Parmi elles on peut citer : les revêtements (métalliques et non métalliques), la protection cathodique et anodique, la passivation, la protection par inhibiteur de corrosion,...

Dans ce travail, seule la protection par revêtement métallique a été tenue comme voie de protection de l'acier. On distingue dans cette catégorie 2 types: [11] [12]

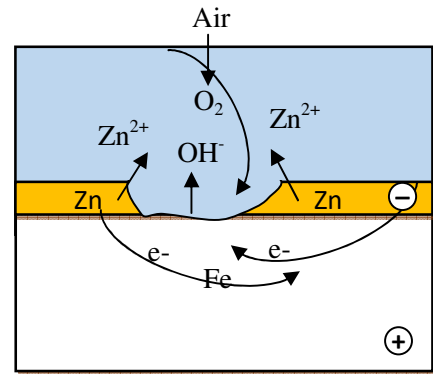
- revêtement **anodique**
- revêtement **cathodique**

### I.4.1 Revêtement anodique

Il est formé par des métaux passivables, meilleurs réducteurs ou moins nobles dont le potentiel est plus négatif que le métal à protéger.

**Exemple :** zinc sur l'acier = acier galvanisé.

S'il se produit une piqûre ou une fissure dans le revêtement, il se forme une pile de corrosion à l'endroit correspondant : le métal protecteur (le revêtement) s'oxyde joue le rôle d'anode (les produits d'oxydation du zinc colmatent la fissure) et le métal sous le revêtement (cathode) continu d'être protégé (l'acier est dans le domaine d'immunité = immunité par contact). Donc, la porosité du métal protecteur est moins gênante que celle dans le cas de revêtement cathodique. Mais la durée de vie de la couche protectrice est limitée.



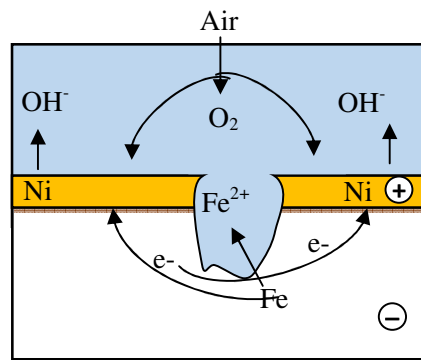
**FIGURE I.2 : Revêtement anodique.**

### I.4.2 Revêtement cathodique

Le revêtement cathodique est plus noble (potentiel plus positif) que le substrat.

**Exemple :** Nickel, chrome ou étain sur l'acier (nickelage, chromage, étamage)

Il corrode localement le métal le moins noble (anode) avec une vitesse plus grande que si la pièce n'avait pas été protégée, et  $O_2$  se réduit sur le revêtement plus noble (moins réducteur). Les revêtements cathodiques ne doivent donc contenir aucun défaut.



**FIGURE I.3 : Revêtement cathodique : Corrosion du fer Ni reste intact.**

### I.5 Techniques de dépôt des métaux sur acier

#### I.5.1 Dépôt de zinc

##### I.5.1.1 Galvanisation à chaud

Le procédé de galvanisation à chaud par trempage, consiste à plonger des pièces en acier dans un bain de zinc fondu à environ 450°C. A cette température le fer est solide tandis que le zinc est liquide. Il se forme un alliage Fe-Zn en surface. On protège ainsi les carrosseries des voitures. Une fois galvanisés, ces articles ne doivent être ni soudés, ni coupés, ni forés, car cela romprait la continuité du revêtement protecteur.

Le procédé de galvanisation à chaud assure une double protection :

- **Protection par écran** : Le revêtement de zinc forme une barrière physique contre l'humidité et les agents corrosifs.
- **Protection sacrificielle** : En cas de rayure ou de dommage, le zinc s'oxyde en priorité, protégeant ainsi l'acier sous-jacent.

Le processus de galvanisation à chaud se déroule en plusieurs étapes successives, garantissant une adhésion optimale du zinc sur l'acier et une protection efficace contre la corrosion.

Tout d'abord, les pièces métalliques subissent une phase de dégraissage, destinée à éliminer les impuretés telles que les huiles, les graisses et autres contaminants de surface. Cette opération est généralement réalisée à l'aide de solutions alcalines ou de solvants.

Ensuite, les pièces sont soumises à un décapage chimique dans une solution acide, le plus souvent de l'acide chlorhydrique (HCl), afin de retirer les oxydes et les résidus de rouille présents à la surface du métal. Cette étape est essentielle pour assurer une bonne adhésion du zinc.

Après le décapage, vient l'étape du fluxage, où les pièces sont immergées dans une solution de chlorure de zinc et d'ammonium. Ce traitement prévient l'oxydation du métal avant l'immersion dans le bain de zinc et améliore la mouillabilité de la surface, facilitant ainsi la réaction métallurgique entre l'acier et le zinc.

Une fois préparées, les pièces sont plongées dans un bain de zinc en fusion, maintenu à une température d'environ 450°C. À ce stade, le zinc liquide réagit avec l'acier pour former une série de couches d'alliage fer-zinc, qui assurent la robustesse et la durabilité du revêtement.

Après l'immersion, les pièces sont extraites du bain et laissées à refroidir, soit à l'air libre, soit dans de l'eau. Ce refroidissement permet la solidification du revêtement et stabilise sa structure.

Enfin, une inspection de qualité est réalisée afin de vérifier l'uniformité et l'épaisseur du revêtement, garantissant ainsi que les pièces galvanisées répondent aux normes en vigueur.

Ce procédé confère aux pièces métalliques une protection durable contre la corrosion, allongeant significativement leur durée de vie, même en environnements agressifs.

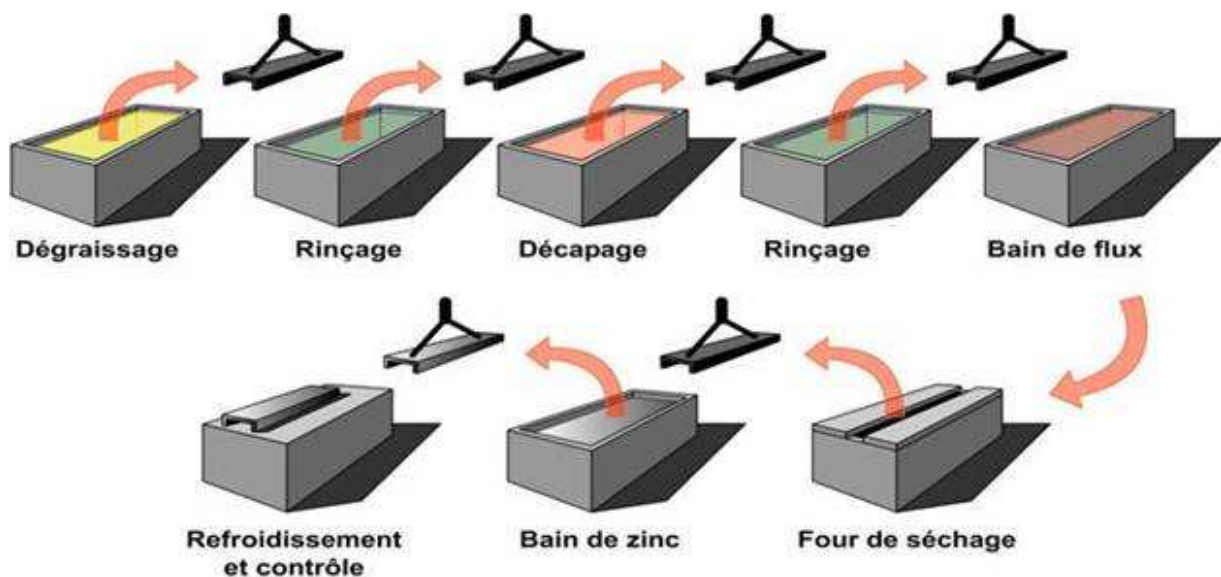
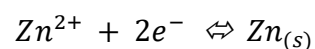


FIGURE I.4 : Procédé de la galvanisation à chaud du zinc.

### I.5.1.2 Dépôt électrolytique de zinc

#### a. Principe

C'est l'opération de dépôt par électrolyse. Les pièces en aciers sont plongées dans une solution de sels de zinc. Un courant électrique est appliqué pour réduire les ions zinc ( $Zn^{2+}$ ) en zinc métallique (Zn) sur la surface de la pièce à traiter :



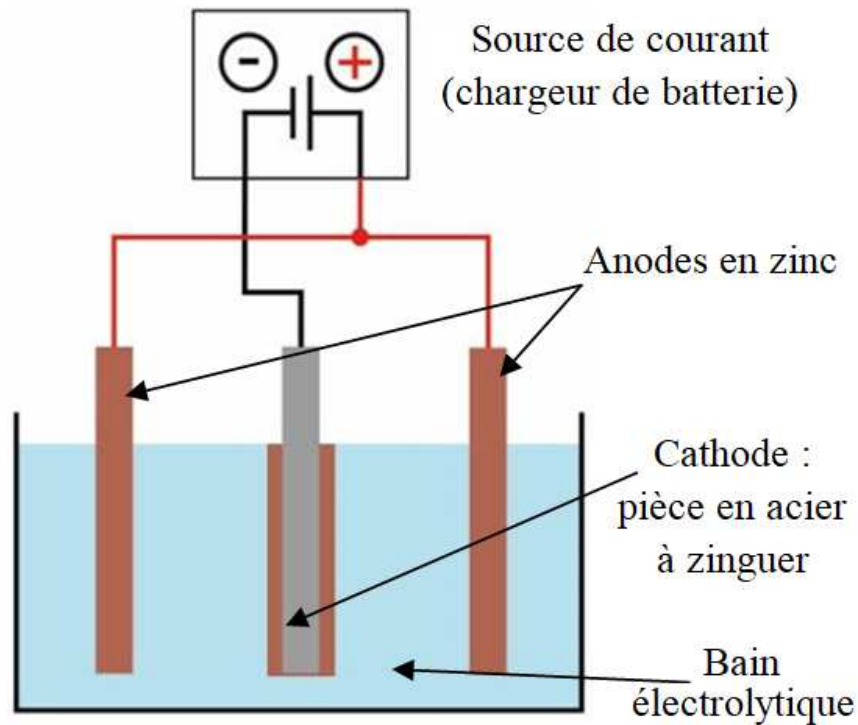


FIGURE I.5: Principe d'électrozingage

## b. Etapes du procédé

### 1. Préparation de la surface

- **Dégraissage** : Élimination des impuretés, huiles et graisses à l'aide de solvants ou de solutions alcalines.
- **Décapage** : Plongée dans une solution acide (souvent HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour retirer les oxydes et améliorer l'adhésion du zinc.

### 2. Dépôt du zinc par électrolyse

- La pièce à recouvrir est immergée dans un bain électrolytique contenant des sels de zinc (comme ZnCl<sub>2</sub> ou ZnSO<sub>4</sub>).
- Elle est reliée à la cathode (-) d'un générateur de courant continu, tandis qu'une anode de zinc est placée en face.

- Un courant électrique est appliqué, forçant les ions  $Zn^{2+}$  à se réduire en zinc métallique (Zn) sur la surface de la pièce.
- L'épaisseur du dépôt est contrôlée par la densité de courant et le temps d'immersion.

### 3. Finitions et traitements post-déposition

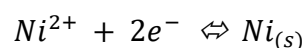
- **Passivation** : Application d'un traitement chimique (ex. chromates) pour renforcer la résistance à la corrosion.
- **Séchage et contrôle qualité** : Vérification de l'uniformité et de l'adhérence du revêtement.

## I.5.2 Dépôt de nickel

### I.5.2.1 Electrodeposition du nickel

#### a. Principe

Le nickelage électrolytique est un procédé de finition de surface à la fois commercialement important et polyvalent [13]. Il repose sur le passage d'un courant électrique dans un bain contenant des ions nickel ( $Ni^{2+}$ ) qui sont réduits et déposés sous forme métallique sur un substrat conducteur.



#### b. Etapes du procédé

Comme pour le zinc, le dépôt électrolytique de nickel implique diverses étapes. Voici une description détaillée du fonctionnement du mécanisme:

##### 1. Préparation du substrat (pièce à revêtir)

Pour garantir une bonne adhérence du dépôt, la pièce métallique (souvent en acier) doit être soigneusement préparée selon les étapes suivantes :

- **Dégraissage** (élimination des huiles et graisses).
- **Décapage chimique** (élimination des oxydes avec une solution acide comme HCl ou  $H_2SO_4$ ).

- **Activation de surface** (souvent par un bain acide léger pour assurer une surface propre et réactive).

### 2. Mise en solution des ions Ni<sup>2+</sup>

Les ions nickel dissous dans l'électrolyte proviennent :

- **d'une anode soluble en nickel** :  $\text{Ni}_{(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^{-}$
- **ou de sels de nickel ajoutés dans le bain** (si l'anode est insoluble, ex. anode en titane).

L'électrolyte contient souvent du **sulfate de nickel (NiSO<sub>4</sub>)**, du **chlorure de nickel (NiCl<sub>2</sub>)** pour améliorer la conductivité et de l'**acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)** pour stabiliser le pH.

### 3. Transport des ions Ni<sup>2+</sup> vers la cathode

Les ions nickel se déplacent vers la cathode sous l'effet du champ électrique par trois mécanismes : **diffusion, convection et migration ionique**.

#### I.5.2.2 Dépôt autocatalytique de nickel (nickelage chimique)

Le processus de nickelage chimique, également connu sous le nom de dépôt autocatalytique de nickel, est une technique dans laquelle le nickel se dépose sans l'utilisation d'un courant électrique. L'action est auto-catalytique, ce qui implique que le nickel déposé persiste à déclencher la réaction, favorisant une expansion homogène sur l'ensemble de la surface de l'élément, y compris sur les formes complexes.

##### a. Principe

Contrairement au nickelage électrolytique, où un courant électrique réduit les ions Ni<sup>2+</sup> sur la cathode, ici, la réduction du nickel est réalisée chimiquement par un agent réducteur, généralement de l'**hypophosphite de sodium (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)**.

**Réaction principale :**  $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_{(s)} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+$

Le nickel métallique se dépose directement sur la surface de la pièce, tandis que le phosphore peut être Co-déposé, formant un alliage **Ni-P** dont les propriétés varient selon la teneur en phosphore.

### b. Composition du bain de nickelage

- **Source de nickel** : Sulfate de nickel ( $\text{NiSO}_4$ ) ou chlorure de nickel ( $\text{NiCl}_2$ ).
- **Agent réducteur** : Hypophosphite de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ).
- **Stabilisant** : Empêche une réduction prématurée du nickel en solution.
- **Complexant** : Maintient les ions nickel en solution pour éviter la précipitation.
- **Tampon (pH 4-7)** : Acide acétique ou borate pour stabiliser le pH.

### c. Mécanisme du dépôt chimique de nickel

#### 1. Préparation de la surface:

- Nettoyage, dégraissage et activation de la surface pour assurer une bonne adhérence du dépôt.
- Un catalyseur (ex. palladium) peut être appliqué sur les surfaces non métalliques (verre, plastique, caoutchouc, céramique, ...).

#### 2. Initiation de la réaction autocatalytique :

- L'agent réducteur (hypophosphite) réagit avec les ions  $\text{Ni}^{2+}$ , libérant du nickel métallique.
- Une fine couche de nickel se forme sur la pièce, qui devient ensuite autocatalytique.

#### 3. Croissance uniforme du dépôt :

- Le nickel nouvellement déposé catalyse la réduction continue du nickel en solution.
- La couche s'épaissit progressivement sans besoin de champ électrique.

## I.6 Facteurs influençant la qualité des revêtements

- **Préparation de substrat** : un substrat mal préparé entraîne des défauts d'adhérence et des dépôts non homogènes.
- **Composition des bains électrolytique ou chimique** :
  - Concentration en métal ( $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ) : Influence la vitesse et la qualité du dépôt.
  - Agents complexant : Stabilisent les ions métalliques en solution.

- Présence d'additifs (agents de brillance, tensioactifs) : Améliorent la finition et réduisent les défauts (dendrites, rugosité).
- **Température du bain** : une température trop basse ralentit la réaction et produit un dépôt poreux tandis qu'une température trop élevée favorise la formation de grains grossiers ou la dégradation des additifs.
- **Densité de courant** (zingage et nickelage électrolytique) : une densité de courant faible donne un dépôt trop fin et irrégulier et une densité élevée favorise la formation de nodules et un dépôt rugueux.
- **Agitation du bain** : Une agitation contrôlée (mécanique ou par bullage) permet :
  - Une homogénéisation des ions métalliques.
  - Une réduction des gradients de concentration autour de la pièce.
  - Une limitation des inclusions gazeuses dans le dépôt.
- **pH du bain** : Un pH instable peut précipiter les sels métalliques et provoquer des défauts.
  - L'acide borique (dans les bains de nickel) stabilise le pH.
- **Temps d'immersion** :
  - Un temps trop court donne un dépôt trop mince par contre un temps trop long favorise la croissance de grains grossiers et la fragilisation du revêtement.
- **Traitements post-dépôt** :
  - Passivation (zingage) : Protège le zinc contre l'oxydation prématurée.
  - Traitement thermique (nickelage chimique) : Améliore la dureté et réduit les contraintes internes.

### I.7 Comparaison des mécanismes de protection du Zn et du Ni

Le **tableau I.2** présente une comparaison des mécanismes de protection contre la corrosion des revêtements de zinc et de nickel :

| Critère                     | Zinc (Zn)  | Nickel (Ni)   |
|-----------------------------|--|---|
| Mécanisme principal         | Protection cathodique (sacrificielle)            | Formation d'une couche passive protectrice (NiO)                  |
| Protection locale (piqûres) | Moins efficace, surtout en milieux agressifs     | Très efficace, notamment dans des environnements acides et marins |
| Environnements adaptés      | Milieux salins, atmosphère humide                | Milieux acides, alcalins, marins, haute température               |
| Durée de protection         | Plus courte (revêtement sacrificiel)             | Protection durable et auto-régénérant                             |
| Applications typiques       | Galvanisation de l'acier, structures extérieures | Alliages de nickel (Inconel, Monel), équipements industriels      |

TABLEAU I.2 : Différences entre les mécanismes de protection par zinc et nickel

## I.8 Méthodes d'évaluation de la corrosion

### I.8.1 Essais en brouillard salin

Le brouillard salin neutre est le plus ancien des essais de corrosion normalisés (1939). Cet essai, très utilisé dans l'industrie, ne peut pas être considéré comme représentatif d'une atmosphère sous influence marine et donc, a fortiori, de tout autre type d'atmosphère polluée (urbaine ou industrielle). Une des raisons de cette absence de représentativité peut être attribuée à la présence constante, au cours de l'essai, d'un ruissellement de solution saline sur les échantillons. Dans la plupart des cas, ce ruissellement lessive les produits de corrosion et privilégie donc les processus électrochimiques de dissolution aux dépens de réactions chimiques de cristallisation des sels de corrosion qui peuvent conduire à la formation d'une couche de passivation [6].

### I.8.2 Méthodes électrochimiques

#### I.8.2.1 Polarisation potentiodynamique

La polarisation potentiodynamique est une méthode électrochimique utilisée pour étudier les mécanismes de corrosion. Elle consiste à faire varier le potentiel électrique d'une électrode par un **balayage linéaire** contrôlée tout en enregistrant la densité de courant résultante. Cela permet

## Chapitre I : Généralités sur la corrosion et les dépôts métallique

---

de caractériser les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent à la surface du matériau.

L'intérêt principal de la polarisation potentiodynamique est d'analyser comment les **cinétiques des réactions électrochimiques** (transfert de charge, diffusion, ..) sont **modifiées** dans le processus de corrosion, notamment l'évolution des courants et des potentiels de corrosion [6].

L'extrapolation des droites de Tafel (Fig. I.6) au potentiel de corrosion est l'une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion. Le schéma en Figure I.6 montre la méthode de l'intersection des deux droites de Tafel au potentiel corrosion,  $E_{\text{corr}}$ , qui permet d'obtenir la densité de courant de corrosion,  $i_{\text{corr}}$ .

Cette méthode consiste à polariser fortement le coté anodique ( $\eta \gg 100$  mV) et cathodique ( $\eta \ll 100$  mV). Cette dernière exprime une linéarité entre la surtension  $\eta$  et le logarithme de la densité du courant  $i$ . Elle est basée sur l'extrapolation de l'équation  $i = f(E)$  de Butler-Volmer. [14]

$$i_T = i_a + i_c = i_0 \left( e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{\beta n F}{RT} \eta} \right) \quad (\text{éq. I.1})$$

Avec :

- $i_T$  : densité de courant totale (en  $\text{A.m}^{-2}$ ),
- densité de courant d'échange (incluant la constante de vitesse),
- $\eta = E - E_{\text{eq}}$  : surtension ou polarisation (en V),
- T : température (en K),
- nombre d'électrons intervenant dans l'étape déterminant la vitesse de réaction,
- F : constante de Faraday (en  $\text{C.mol}^{-1}$ ),
- R : constante des gaz parfaits (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),
- $\alpha$  : coefficient de transfert de charge.

- Pour  $\eta \gg 100$  mV, le terme  $i_c$  est négligeable, on aura que le terme anodique :

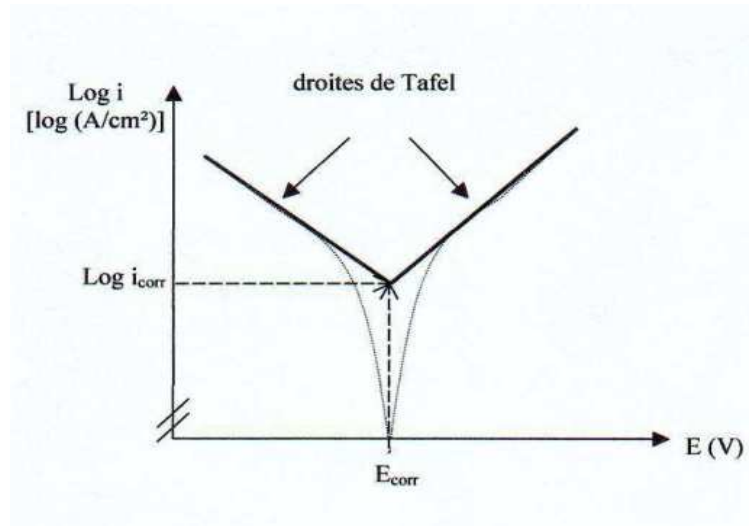
$$i_T = i_a = i_0 e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} \quad (\text{éq. I.2})$$

On peut alors écrire l'équation de Tafel :  $\text{Log } i_a = \text{log } i_0 + 2.3\alpha \frac{nF}{RT} \eta$  (éq. I.3)

➤ A  $\eta \ll 100$  mV, le terme  $i_a$  est négligeable, on aura que le terme cathodique.

$$i_T = i_c = -i_0 e^{-\frac{\beta n F}{RT} \eta} \quad (\text{éq. I.4})$$

Ce qui permet d'écrire l'équation de Tafel suivante :  $\text{Log } i_c = \text{log } i_0 - 2.3\beta \frac{nF}{RT} \eta$  (éq. I.5)



**Figure I.6 : Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel.**

### I.8.2.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à **appliquer un potentiel constant** à une électrode de travail pendant un temps déterminé, et à **suivre l'évolution du courant** en fonction du temps ( $i = f(t)$ ). Cette méthode est très utile pour étudier les **phénomènes transitoires**, tels que :

- la formation ou la rupture de films passifs,
- les réactions de précipitation ou de diffusion,
- l'évaluation de la stabilité électrochimique d'un revêtement.

### I.8.2.3 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une méthode dynamique qui implique un **balayage cyclique (aller-retour)** du potentiel dans les deux directions (anodique puis cathodique), tout en enregistrant la densité de courant, ce qui permet d'obtenir une courbe intensité-potentiel de type  $i = f(E)$  (Figure I.6) [14].

Elle permet de détecter :

- les **réactions redox réversibles ou irréversibles**,
- la **formation et dissolution de films passifs**,
- les **transitions électrochimiques** au sein du revêtement ou à l'interface métal/solution.

C'est une méthode qui permet d'identifier la présence d'**espèces électroactives** (oxydes, ions métalliques) et de comprendre les **mécanismes réactionnels** sur des surfaces métalliques modifiées.

Cette méthode a été utilisée pour caractériser la cinétique de dépôt de Zn et de Ni.

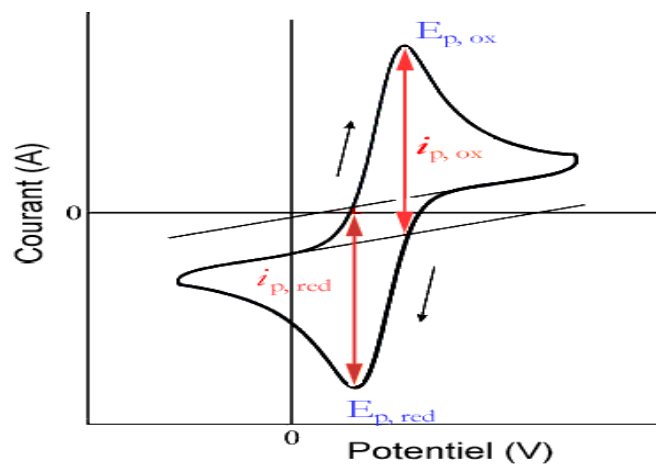


Figure II.6 : Allure générale d'un voltammogramme cyclique

### I.8.2.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

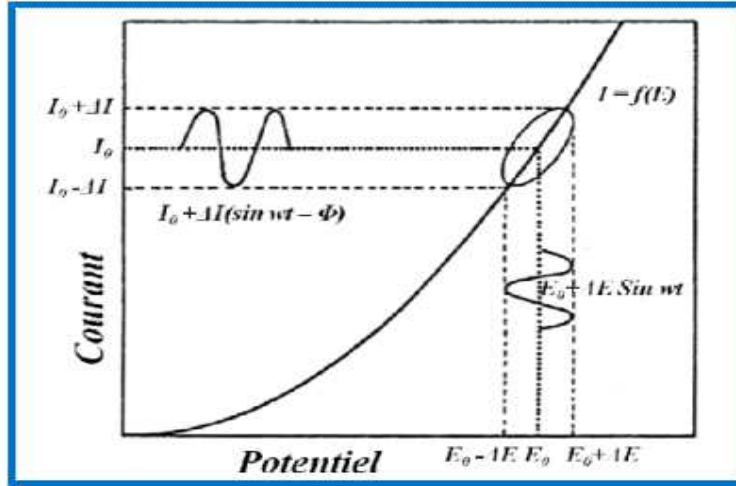
C'est une technique non destructive qui consiste à appliquer une **petite perturbation en tension** (de faible amplitude  $\approx 10$  mV) sinusoïdale ( $\Delta E(\omega t)$ ) sur une tension continue ( $E$ ) et sur une large gamme de fréquences (0,01 à 10000 Hz), et à analyser la réponse en courant en fonction de la fréquence ( $f$ ) (Fig. I.7). [15-16]

$$E(t) = E + \Delta E \quad \Delta E = \Delta E \cdot e^{j\omega t} \quad (\text{éq. I.6})$$

$$I(t) = I + \Delta I \quad \Delta I = \Delta I e^{j(\omega t - \varphi)} \quad (\text{éq. I.7})$$

## Chapitre I : Généralités sur la corrosion et les dépôts métallique

avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) et un déphasage  $\varphi$ .



**Figure I.7 :** Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale

L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$  ; c'est la résultante du rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi \quad (\text{éq. I.8})$$

avec,  $Z_{\text{Re}} = |Z| \cos \varphi$  la partie réelle et  $Z_{\text{Im}} = |Z| \sin \varphi$  la partie imaginaire (éq. I.9)

$$j = \sqrt{-1}, Z_{\text{Re}} \text{ et } Z_{\text{Im}} \text{ en } \Omega \cdot \text{cm}^2$$

L'interprétation se fait à travers les représentations des diagrammes de Bode et de Nyquist, et souvent via des **circuits équivalents**.

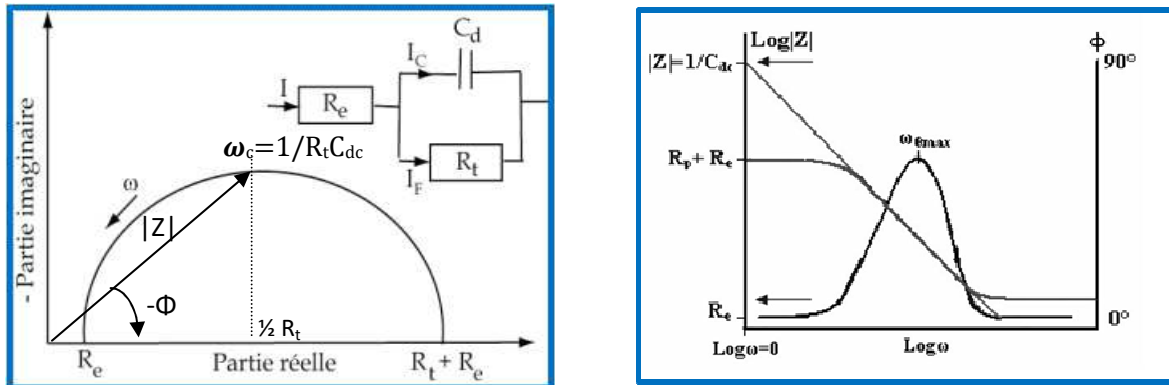
- **Représentations des diagrammes :**

- **Nyquist :** coordonnées cartésiennes : partie imaginaire en fonction de la partie réelle en utilisant la même échelle (axes orthonormés) :  $-Z_{\text{Im}}(\omega) = f(Z_{\text{Re}}(\omega))$  (éq. I.10)

- **Bode :** représentation polaire : Le module :  $\log(|Z(\omega)|) = f(\log(f))$  (éq. I.11)

et le déphasage :  $\varphi = f(\log(f))$

L'impédance selon les plans de Nyquist et de Bode, est présentée sur la figure I.8 dans le cas d'un transfert de charge.



**Figure I.8 :** Représentation du diagramme d'impédance dans le plan de **a)** Nyquist, **b)** Bode dans le cas d'un processus de transfert de charge

- **La force de cette technique :** les hautes fréquences reflètent les phénomènes rapides, tandis que les basses fréquences couvrent l'ensemble du processus, permettant de séparer les contributions liées aux étapes de transfert de charges, diffusion, adsorption et désorption... [14]

- La **modélisation des phénomènes interfaciaux** utilise des **circuits électriques équivalents** à l'interface métal/électrolyte, tels que :

- la **résistance de l'électrolyte** :  $R_e (\Omega \cdot \text{cm}^2) = \lim_{f \rightarrow \infty} (Z_{Re}(f))$
- la **résistance à la corrosion** (ou de polarisation) :  $R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2) = \lim_{f \rightarrow 0} (Z_{Re}(f))$
- La **résistance de transfert de charges** :  $R_t = R_p - R_e$
- la **capacité de double couche** :  $C_{dc} (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}) = \frac{1}{R_t \omega_c}$
- les **processus diffusifs et cinétiques**.

L'EIS est très précieuse pour évaluer la **durabilité de revêtements métalliques**, la stabilité de couches passives, ou l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion dans le temps.



# **CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE**

### II.1 Présentation des matériaux

#### II.1.1 Nature du substrat

Dans cette recherche, le substrat employé est de l'acier au carbone, un matériau fréquemment utilisé dans l'industrie des appareils électroménagers. Ce genre d'acier offre un équilibre satisfaisant entre coût, solidité et capacité de mise en forme, ce qui le rend approprié pour les composants structurels et d'assemblage.

Les pièces traitées ici gardent leur configuration d'origine, étant donné qu'elles sont destinées à être directement intégrées dans les assemblages finaux des appareils. Ainsi, les formes diffèrent en fonction de leur rôle dans l'équipement (supports, fixations, structures, etc.), et le traitement de surface est effectué sur des pièces complètes, sans nécessité de découpe préalable.

L'acier au carbone (ou acier non allié) est un type d'acier dont la composition chimique est dominée par le fer et le carbone, avec très peu d'éléments d'alliage. Sa composition exacte peut varier selon le type (faible, moyen ou haut carbone). Le **tableau II.1** montre la composition typique de l'acier au carbone :

| Élément        | Teneur approximative | Rôle principal                        |
|----------------|----------------------|---------------------------------------|
| Fer (Fe)       | Base (>98 %)         | Élément principal                     |
| Carbone (C)    | 0,05 % à 1,7 %       | Augmente la dureté et la résistance   |
| Manganèse (Mn) | 0,3 % à 1,65 %       | Renforce la résistance et la ténacité |
| Silicium (Si)  | <0,6 %               | Améliore la résistance à l'oxydation  |
| Soufre (S)     | ≤ 0,05 % (impureté)  | Généralement indésirable (fragilise)  |
| Phosphore (P)  | ≤ 0,04 % (impureté)  | Réduit la ductilité                   |

**Tableau II.1** : Composition typique de l'acier au carbone.

#### II.1.2 Produits chimiques utilisés durant le traitement de surface

Le traitement de surface des pièces en acier carboné a été réalisé à l'aide d'une chaîne de bains successifs, chacun ayant une fonction spécifique dans la préparation de la surface avant le dépôt électrolytique de nickel et de zinc

### II.1.2.1 Chaîne de traitement par zingage

- **Dégraissage par immersion chimique**

Le but de cette étape initiale est de supprimer les impuretés organiques comme les huiles industrielles, les huiles de coupe ou encore les particules solides en suspension. Elle est réalisée dans un bain alcalin dont la composition varie en fonction du fournisseur. Il est crucial d'avoir une surface propre pour garantir une adhérence optimale du dépôt métallique.

- **Rinçage à l'eau**

Le rinçage sert à retirer les traces alcalines pour éviter de perturber les bains ultérieurs. Ce processus de nettoyage intermédiaire s'effectue à l'aide d'eau du robinet, par débordement continu.

- **Décapage acide**

Il s'agit d'un processus qui vise à éliminer les oxydes de fer et autres impuretés métalliques présents sur la surface de l'acier, en le plongeant dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique. Ce processus rend la surface chimiquement active pour favoriser le dépôt.

- **Dégraissage électrolytique (anodique)**

Cette phase implique de soumettre l'élément à un courant électrique en qualité d'anode. L'émission d'oxygène à la surface contribue à l'élimination des particules résiduelles et à l'amélioration de la propreté de surface.

- **Rinçage et rinçage acide**

Ces deux lavages consécutifs garantissent d'un côté la neutralisation des agents électrolytiques, et de l'autre, une activation finale de la surface métallique avant l'application du zinc.

- **Zingage électrolytique**

Le dépôt de zinc s'effectue par électrolyse dans un bain acide qui contient du sel de zinc, ainsi que des additifs organiques pour le brillant et la finition. La pièce sert de cathode, et le dépôt de zinc se fait progressivement. Ce revêtement offre une protection sacrificielle : le zinc se corrode prioritairement à l'acier en présence d'humidité ou de substances corrosives.

- **Bain mort**

C'est un bain statique qui contient aussi des ions de zinc, favorisant une uniformité thermique et chimique du dépôt. Cette phase permet de stabiliser l'élément avant les opérations finales.

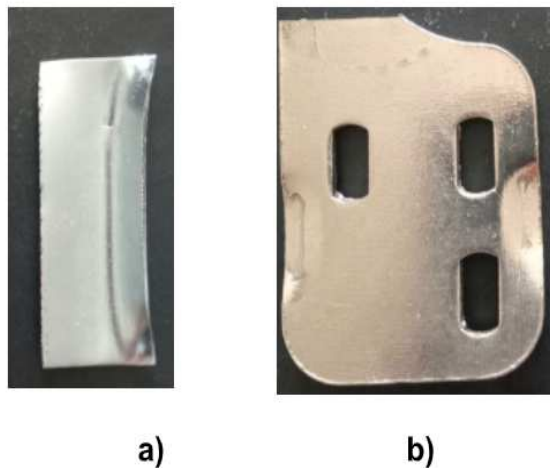
- **Rinçages et passivation bleutée**

Une fois déposée, la pièce est rincée et ensuite submergée dans un bain de passivation qui renferme un sel particulier. Ce procédé chimique génère une pellicule de surface transparente à teinte bleutée qui freine considérablement l'émergence de corrosion blanche (oxydation du zinc).

- **Rinçage chaud et séchage**

Un rinçage à l'eau chaude arrête le processus chimique de passivation, et un dernier séchage à l'air chaud supprime l'humidité afin de consolider la totalité du traitement.

A la fin de ces différents traitements, l'aspect des pièces est tel que présenté en **Figure II.1**.



**Figure II.1** : Aspect des pièces revêtues après a) zingage et b) nickelage

### II.1.2.2 Paramètres de fonctionnement de la chaîne de zingage

Les principaux paramètres de fonctionnement de la chaîne de zingage sont cités dans le **tableau II.2**.

| Traitement              | Volume<br>m <sup>3</sup> | Température<br>°C                             | Concentration                                 | Temps<br>d'immersion | Produits    |
|-------------------------|--------------------------|---|---|----------------------|-------------|
| Dégraissage<br>chimique | 3                        | Selon la fiche<br>technique du<br>fournisseur | Selon la fiche<br>technique du<br>fournisseur | 5min 25s             | persol 7030 |
|                         |                          |   |   |                      | Mouillant   |

## Chapitre II : Etude expérimentale

|                      |     |   |   |           |  |
|----------------------|-----|---|---|-----------|--|
| Rinçage              | 2.6 | Ambiante                                |   | 3min 30s  | Eau de robinet                         |
| Décapage             | 5.2 | Ambiante                                | 10% volume                              | 12min 30s | Acide sulfurique                       |
|                      |     |   | 5% volume                               |           | Acide chlorhydrique                    |
|                      |     |   | 3,1N à 5N                               |           | Inhibiteur de décapage                 |
| Rinçage              | 2.6 | Ambiante                                |   | 4min 40s  | Eau de robinet                         |
| Dégraissage anodique | 3.5 | Selon la fiche technique du fournisseur | Selon la fiche technique du fournisseur | 4min      | Dégraissant électrolytique + mouillant |
| Rinçage              | 2.6 | Ambiante                                |   | 1min 25s  | Eau de robinet                         |
| Rinçage acide        | 2.6 | Ambiante                                | 2%                                      | 1min      | Acide chlorhydrique                    |
| Rinçage              | 2.6 | Ambiante                                |   | 1min 15s  | Eau de robinet                         |
| Zingage acide        | 7×2 | 18 à 40                                 | 156 à 170                               | 25min 40s | Sel conducteur                         |
|                      |     |   | 70                                      |           | Sel de zinc acide                      |
|                      |     |   | 1mL/L pour 10000Ah                      |           | Brillanteur de base                    |
|                      |     |   | 1mL à 3mL/L pour 10000Ah                |           | Brillanteur zingage                    |
| Bain mort            | 2.6 | Ambiante                                |   | 1min 15s  | Contient la solution de zinc           |
| Rinçage              | 2.6 | Ambiante                                |   | 25s       | Eau de robinet                         |
| Rinçage acide        | 2.6 | Ambiante                                | 2%                                      | 12s       | Acide chlorhydrique                    |
| Passivation bleutée  | 2.6 | Ambiante                                | Selon la fiche technique du fournisseur | 12s       | Sel de passivation                     |
| Rinçage              | 3   | 60                                      |   | 2min      | Eau chaude                             |
| Séchage              | 2.7 | 100                                     |   | 5min 40s  | Air chaud                              |

**TABLEAU II.2** : Variables et paramètres de la chaîne de zingage

### II.1.2.3 Chaîne de traitement par Nickelage

- **Dégraissage cathodique**

L'élément est plongé dans une solution alcaline et agit en tant que cathode. Cette polarisation entraîne une émulsion d'hydrogène à sa surface, ce qui facilite le détachement des impuretés et garantit un nettoyage en profondeur.

- **Rinçage**

Il élimine les traces d'alcalinité et les impuretés décrochées lors de l'électrolyse.

Décapage acide (acide chlorhydrique)

Ce procédé élimine les oxydes métalliques susceptibles de demeurer sur l'acier. Il active aussi la surface pour garantir une meilleure adhésion du nickel.

- **Rinçage à l'eau**

Il permet d'évacuer les acides et prépare la surface à l'électrolyse suivante.

- **Dégraissage anodique**

Dans un bain semblable, la pièce devient anodique, ce qui vient compléter le nettoyage électrolytique en intervenant par le biais de l'oxydation.

Rinçage, puis rinçage acide (souvent à base d'acide sulfurique)

Ces étapes assurent la neutralité chimique de la surface et son activation immédiate avant dépôt.

- **Nickelage électrolytique**

Le dépôt de nickel se réalise dans un bain constitué de sulfate et chlorure de nickel, d'acide borique (tampon pH) et d'une gamme d'additifs (agents brillants, agents de nivellement). Le nickel offre au substrat une excellente protection contre la corrosion, une dureté de surface et une finition décorative.

- **Rinçages successifs**

Ils sont nécessaires pour éviter toute interaction indésirable entre le bain de nickel et celui de chrome.

- **Rinçages et bains morts**

Ils stabilisent les dépôts métalliques, éliminent les ions en excès, et préviennent les attaques chimiques résiduelles.

- **Séchage final**

L'étape finale consiste à sécher les pièces pour éviter toute corrosion par rétention d'humidité et préparer leur conditionnement ou assemblage.

### II.1.2.4 Paramètres de la chaîne de nickelage

Le **tableau II.3** présente les différents paramètres de fonctionnement de la chaîne de nickelage

| Traitement             | Volume m <sup>3</sup> | Température °C | Concentration g/L      | Temps d'immersion | Produits                   |
|------------------------|-----------------------|----------------|------------------------|-------------------|----------------------------|
| Dégraissage cathodique | 2,350                 | 40 à 60        | 80 à 85                | 2min 50s          | Dégraissant électrolytique |
|                        |                       |                | 2L/Bain                |                   | Mouillant                  |
| Rinçage                | 1,176                 | Ambiante       |                        | 1min 10s          | Eau de robinet             |
| Décapage               | 4,7                   | Ambiante       | 40% en V<br>3 à 4N     | 6min              | Acide chlorhydrique        |
| Rinçage                | 1,176                 | Ambiante       |                        | 1min 10s          | Eau de robinet             |
| Dégraissage anodique   | 2,350                 | 40 à 60        | 80 à 85                | 2min 50s          | Dégraissant électrolytique |
|                        |                       |                | 2L/Bain                |                   | Mouillant                  |
| Rinçage                | 1,176                 | Ambiante       |                        | 1min 10s          | Eau de robinet             |
| Rinçage acide          | 1,176                 | Ambiante       | 2 à 4L/Bain            | 1min 10s          | Acide sulfurique           |
| Rinçage                | 1,176                 | Ambiante       |                        | 1min 10s          | Eau de robinet             |
| Nickelage              | 11,750                | 45 à 60        | 280                    | 13min             | Sulfates de nickel         |
|                        |                       |                | 60                     |                   | Chlorures de nickel        |
|                        |                       |                | 40 à 45                |                   | Acide borique              |
|                        |                       |                | 3 à 5mL/L pour 10000Ah |                   | Brillanteur primaire       |
|                        |                       |                | 1 à 2mL pour           |                   | Brillanteur                |

|           |       |          |                             |          |                                   |
|-----------|-------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------------|
|           |       |          | 10000Ah                     |          | secondaire                        |
|           |       |          | 0,5 à 1mL/L<br>pour 10000Ah |          | Additif nivelant                  |
|           |       |          | 1mL/L pour<br>10000Ah       |          | Agent<br>stabilisateur            |
| Bain mort | 1,176 | Ambiante | 8,12                        | 1min 10s | Contient la<br>solution de nickel |
| Rinçage   | 1,176 | Ambiante |                             | 1min 10s | Eau de robinet                    |
| Rinçage   | 1,176 | Ambiante |                             | 2min 50s | Eau de robinet                    |
| Rinçage   | 1,176 | 60       |                             |          | Eau de robinet                    |
| Séchage   | 3,528 | 100      |                             |          | Air chaud                         |

**TABLEAU II.3** : Paramètres de fonctionnement de la chaîne de nickelage

### II.1.3 Analyses des bains de traitements

Pendant le stage, plusieurs bains utilisés pour le zingage et le nickelage ont été analysés afin de vérifier leur efficacité et leur stabilité. Ces contrôles sont importants pour garantir un dépôt de bonne qualité et éviter les défauts liés à une composition déséquilibrée du bain.

Le but principal était de garantir que chaque bain maintenait une concentration appropriée en substances actives (telles que le zinc ou le nickel) et un pH adéquat. Un mélange inadéquat pourrait conduire à un dépôt excessivement mince, poreux ou faiblement adhésif, diminuant ainsi la protection contre la corrosion.

La technique utilisée était le titrage chimique, une approche facile qui implique l'ajout d'un réactif à un échantillon de bain jusqu'à obtenir une réaction observable (modification de la couleur). Elle offre la possibilité d'identifier avec précision la quantité de certains éléments présents dans le bain.

#### II.1.3.1 Analyses des bains de chaîne de zingage

##### II.1.3.1.a Analyses de bain de dégraissage

## Chapitre II : Etude expérimentale

---

Concentration de travail :

1/ dégraissant chimique 60 à 66 g/L

2/ dégraissant anodique 50 à 57 g/L

- **Mode opératoire**

On prélève 10 mL du bain

On dilue dans 50 mL d'eau distillée

On ajoute 04 gouttes de phénolphtaléine

On titre avec l'acide chlorhydrique 1 N jusqu'à disparition de la couleur rouge.

### II.1.3.1.b Analyses de bain de décapage

- **Mode opératoire :**

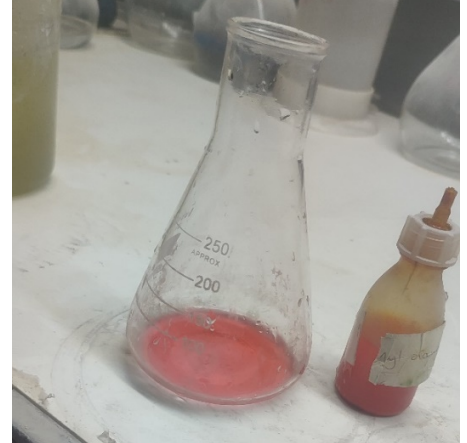
On prélève 5 mL du bain

On ajoute 4 gouttes de méthyle-orange

On titre avec NaOH 1 N jusqu'à disparition de la couleur orange

$$\text{Normalité} = \frac{\text{Volume de NaOH} \times \text{Normalité de NaOH}}{\text{Volume d'acide (prise d'essai)}}$$

Pour 1 normalité manquante on rajoute 10% du montage initiale de chaque produit



### II.1.3.1.c Analyses de bain de zingage acide

**Dosage de zinc :**

- **Mode opératoire**

A pipeter 2 mL du bain de zingage dans un erlenmeyer de 250 mL, diluer à 50-100 mL avec de l'eau distillée, ajouter 15 mL environ de solution d'ammoniaque, une pointe de spatule d'indicateur noir erichrome et 2 mL environ de formaldéhyde  
Titrer avec la solution 0,1 M d'EDTA jusqu'à ce que la couleur passe de violet au bleu

**Observation faite :**

Lors de notre essai, la couleur bleue attendue n'est pas apparue, même après l'ajout d'une quantité importante



## Chapitre II : Etude expérimentale

---

d'EDTA. Cela signifie que la solution ne contenait pas ou très peu d'ions  $Zn^{2+}$  disponibles, ce qui indique que le bain était épuisé ou mal préparé.

Une correction était donc nécessaire (reconstitution partielle ou renouvellement complet). Ce type d'analyse permet d'anticiper les défaillances et d'éviter des dépôts de mauvaise qualité.

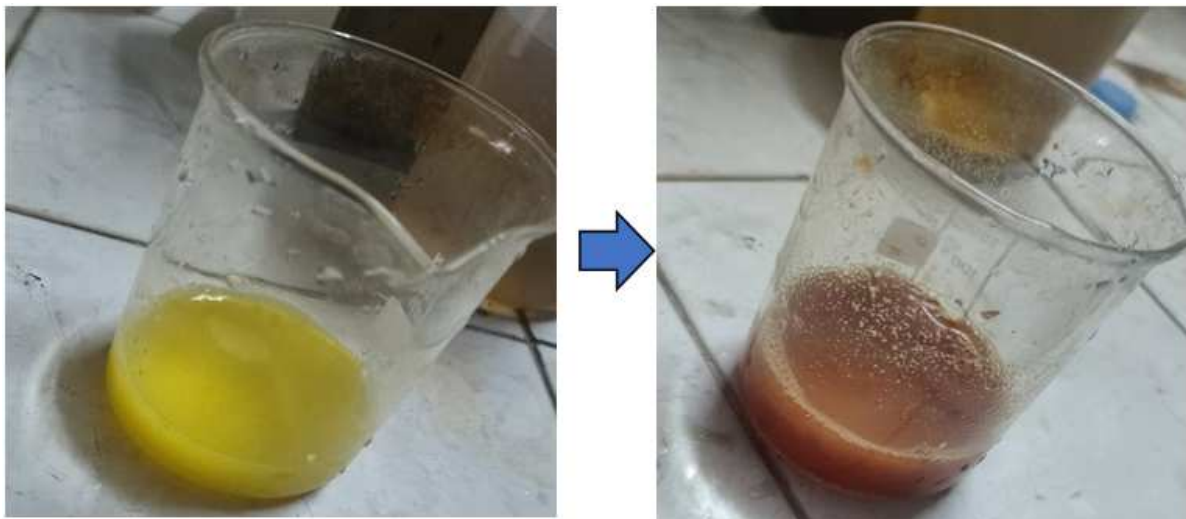
### Dosage des chlorures

- **Mode opératoire**

Prélever 5 mL du bain de zinc, introduire dans une fiole jaugée de 50 mL et compléter jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée.

Transférer 5 mL de cette solution dans un erlenmeyer de 250 mL, diluer à 50 mL avec de l'eau distillée, ajouter une demi-spatule d'acétate de sodium et une pince de chromate de potassium

Titrer par le nitrate d'argent 0,1 N jusqu'à ce qu'une coloration rougeâtre soit obtenue



### II.1.3.1.d Résultats des analyses des bains de la chaîne de zingage

Le **tableau II.4** résume les résultats des analyses des bains de la chaîne de zingage :

| Bain        | Réactifs | Concentration trouvée (g/L) | Concentration de travail (g/L) |
|-------------|----------|-----------------------------|--------------------------------|
| Dégraissage | Chimique | 69.22                       | 60 a 66                        |

|          |   |        |           |
|----------|---|--------|-----------|
|          | Anodique                                    | 59.21  | 50 a 57   |
| Décapage |   | 2.94   | 3.1 a 5 N |
| Zinc     | Zinc  | --     | --        |
|          | Chlorures de zinc                           | 90.55  | 70        |
|          | Ions chlorure totale                        | 156.23 | --        |
|          | Ions chlorure <u>du</u> au chlorure de zinc | 74.57  |           |
|          | Chlorure d'ammonium                         | 146    | 156-170   |

**TABLEAU II.4** : Résultats des analyses des bains de la chaîne de zingage

### II.1.3.2 Analyses des bains de chaîne de nickelage

Les modes opératoires des bains de dégraissage et de bain de décapage sont identiques aux ceux de chaîne de zingage

#### II.1.3.2.a Analyses de bain de nickelage

##### Dosage de nickel :

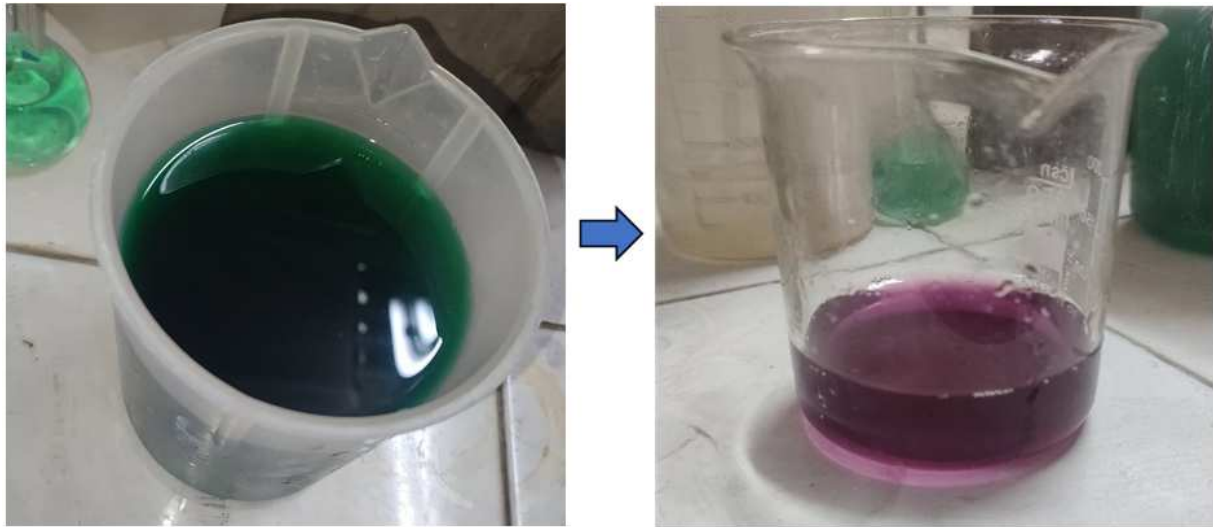
- **Mode opératoire :**

Pipeter 5 mL de la solution de nickelage, les introduire dans une fiole jaugée de 50 mL, compléter au trait de jauge par l'eau distillée.

Transférer 10 mL de cette solution dans un erlenmeyer de 250 mL et diluer à 100 mL environ avec de l'eau distillée.

Ajouter une pointe de spatule de fluorure de sodium, 15 mL environ de solution d'ammoniaque et une pointe de spatule d'indicateur murexide.

Titrer avec la solution 0,1 M d'EDTA jusqu'à apparition d'une couleur pourpre violacée.



### II.1.3.2.b Résultats des analyses des bains de la chaîne de nickelage

Le tableau II.5 résume les résultats obtenus lors des analyses des bains de la chaîne de nickelage :

| Bains       | Réactifs                         | Concentration trouvée (g/L) | Concentration de travail (g/L) |
|-------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Dégraissage | Chimique                         | 64.36                       | 80 à 85                        |
|             | Anodique                         | 89.48                       | 80 à 85                        |
| Décapage    |                                  | 3.8                         | 3 à 4 N                        |
| nickel      | Nickel                           | 67.5                        | --                             |
|             | Nickel du au chlorures de nickel | 15.4                        | --                             |
|             | Sulfates de nickel               | 249.03                      | 280                            |
|             | Chlorures de nickel              | 62.3                        | 60                             |
|             | Ions chlorures                   | 18.98                       | --                             |
|             | Acide borique                    | 40.6                        | 40 à 45                        |

TABLEAU II.5 : Résultats des analyses des bains de la chaîne de nickelage

## II.2 Essai au brouillard salin

Le brouillard salin est un test de corrosion accéléré largement utilisé pour évaluer la résistance des matériaux ou des revêtements métalliques à la corrosion.

### II.2.1 Principe de fonctionnement de l'appareil

L'appareil (**figure II.2**) fonctionne selon une série d'étapes successives, qui se résument comme suit : il s'agit d'une sorte de conteneur étanche où l'on insère les échantillons métalliques à examiner.



**FIGURE II.2** : Dispositif de brouillard salin

**La chambre d'essai** : il s'agit d'une sorte de conteneur étanche où l'on insère les échantillons métalliques à examiner.

**Solution saline** : une combinaison d'eau distillée et de chlorure de sodium (NaCl), généralement à 5%. Cette solution est l'élément central du test.

#### **Pulvérisation :**

- Un dispositif de nébulisation convertit cette solution saline en une brume ultra-fine grâce à l'utilisation d'un compresseur à air.
- Un brouillard constamment alimenté est introduit dans la chambre, générant une ambiance chargée de sel et d'humidité.

#### **Condition**

- Sous une température régulée (habituellement à 35 °C).
- Surveillance du taux de dépôt de sel.
- Test sur une période déterminée (par exemple 24 heures, 96 heures, 240 heures ou plus en fonction de la norme).

### II.2.2 Résultats obtenus lors de l'essai au brouillard salin

Lors de l'essai au brouillard salin réalisé sur une pièce zinguée, une apparition de rouille blanche (**figure II.3**) a été observée après seulement 24 heures d'exposition.



**FIGURE II.3 :** Apparition de la rouille blanche après 24 heures sur une pièce zinguée

### II.3 Etude électrochimique des dépôts de Zn et Ni

Dans le cadre de ce travail, une analyse électrochimique a été effectuée pour décrire comment les ions zinc ( $Zn^{2+}$ ) et nickel ( $Ni^{2+}$ ) se comportent lors de leur réduction en milieu aqueux. L'objectif était d'évaluer les potentiels de réduction des deux métaux, afin de mieux saisir les conditions requises pour leur dépôt maîtrisé sur un substrat conducteur.

#### II.3.1 Dispositif expérimentale

Les expériences ont été effectuées en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes, qui comprend :

Une électrode de travail en platine (Pt), sélectionnée pour sa stabilité électrochimique ainsi que son inertie chimique.

Une électrode auxiliaire (aussi appelée contre-électrode), également constituée de platine.

Une électrode de référence Ag/AgCl saturée est employée afin de maintenir un potentiel stable tout au long des mesures.

La cellule a été remplie de solutions électrolytiques, contenant soit des ions  $Zn^{2+}$ , soit des ions  $Ni^{2+}$ , dissous dans des milieux aqueux appropriés et maintenue à une température ambiante.

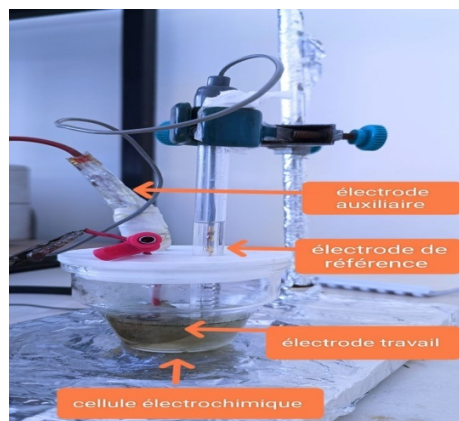


FIGURE II.4 : Cellule de mesures électrochimiques

### II.3.2 Méthodes électrochimiques appliquées

Avant chaque mesure, le potentiel à circuit ouvert (OCP) a été enregistré afin de laisser le système atteindre un état d'équilibre électrochimique stable. Ce potentiel a servi de **point de référence** pour le choix des plages de balayage dans les expériences suivantes :

#### II.3.2.1 Voltamétrie cyclique

La figure II.4 regroupe les courbes de voltamétrie cyclique obtenues sur platine dans le bain contenant les ions  $Zn^{2+}$  et celui de  $Ni^{2+}$  à vitesse de balayage 50 mV/s.

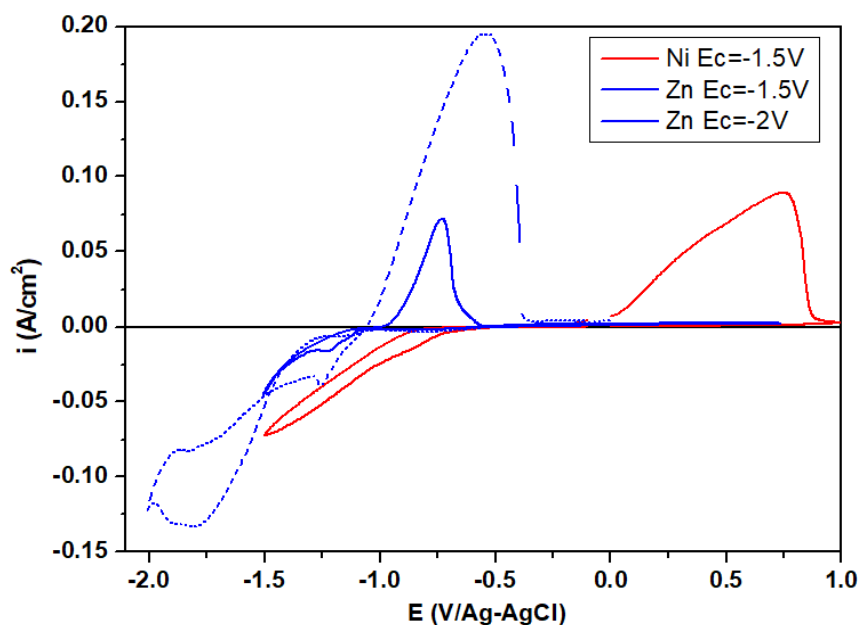


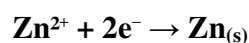
FIGURE II.5 : Courbes de voltamétrie cyclique du dépôt de nickel et de zinc obtenus sur platine à 50 mV/s.

Les courbes de voltammétrie cyclique enregistrées pour les ions  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  ont permis d'identifier les potentiels de réduction caractéristiques de chaque métal sur une électrode de platine.

Dans le cas de la solution contenant des ions  $Ni^{2+}$ , un pic cathodique a été observé à environ  $-0,83$  V vs Ag/AgCl, indiquant le début de la réduction électrochimique du nickel selon la réaction :



Pour la solution contenant les ions  $Zn^{2+}$ , la courbe montre un pic de réduction à un potentiel plus négatif que celui de Ni, situé aux environs de  $-1,292$  V vs Ag/AgCl pour une borne cathodique de  $-1,5$  V, ce qui correspond à la réaction suivante :



Un second pic à  $-1,806$  V vs Ag/AgCl est obtenu pour la borne cathodique de  $-2$  V, donnant une quantité de dépôt plus (au vue du pic d'oxydation le plus grand).

### II.3.2.2 Chrono-ampérométrie

Afin d'identifier les potentiels de réduction des ions métalliques, une étude par voltampérométrie cyclique (CV) a été réalisée séparément sur des solutions contenant  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . Cette méthode a permis de mettre en évidence les pics de réduction caractéristiques de chaque métal, indiquant les potentiels auxquels leur dépôt commence à s'effectuer.

À partir de ces résultats, les potentiels de réduction obtenus par CV ont été utilisés comme base pour réaliser les expériences de chronoampérométrie. Cette dernière technique a consisté à appliquer ces potentiels de manière constante sur l'électrode, afin de suivre l'évolution du courant en fonction du temps. L'objectif était d'analyser le comportement du dépôt métallique et de déterminer si le dépôt était contrôlé par la diffusion ou par la cinétique électrochimique.

#### II.3.2.2.a Chrono-ampérométrie pour le zinc

Pour étudier l'évolution du courant au cours du temps lors de la réduction des ions  $Zn^{2+}$ , une expérience de chronoampérométrie a été réalisée à un potentiel fixe de  $-0,77$  V. La **figure II.6** présente la courbe obtenue.

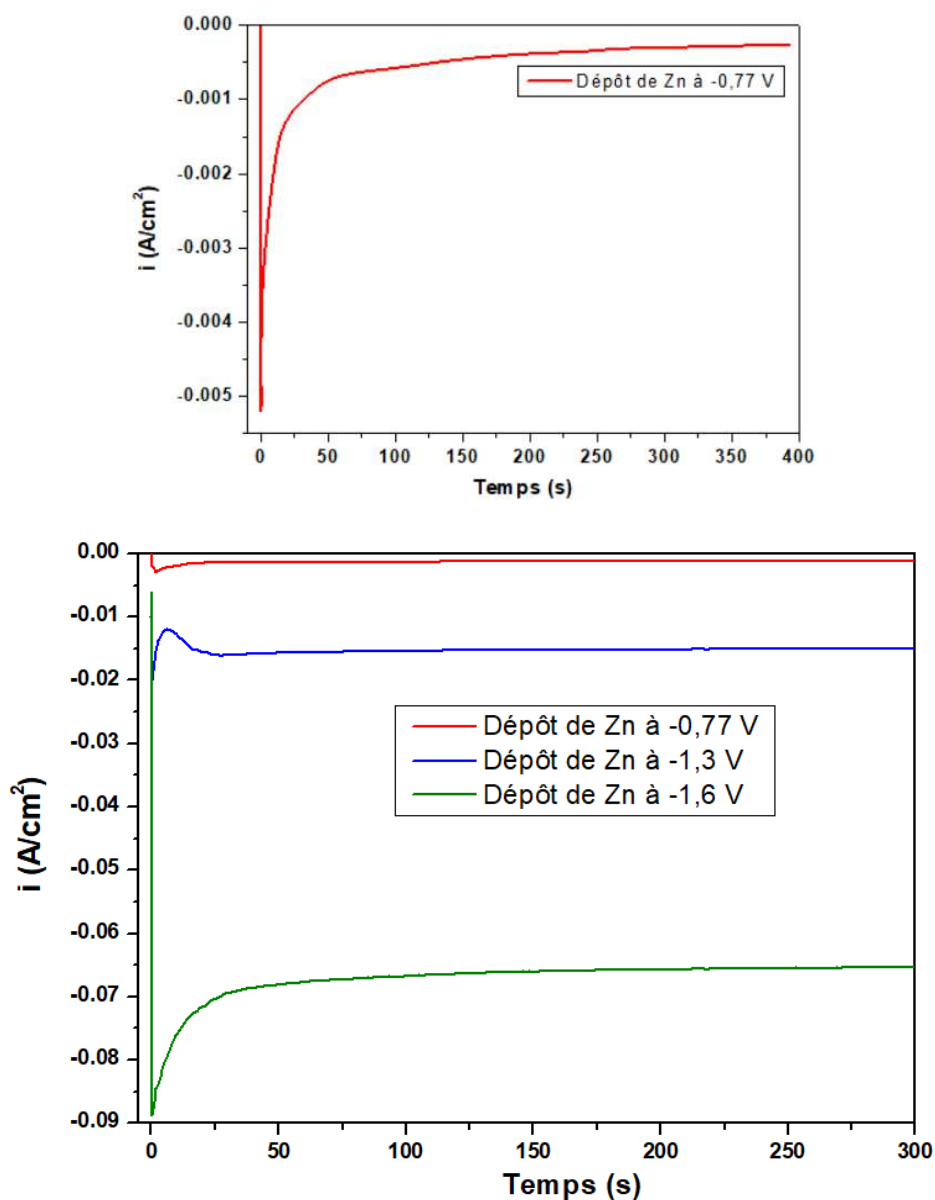


FIGURE II.6 : Courbes de chronoampérométrie de l'électrodéposition de zinc

On remarque une phase initiale de la courbe ( $t \approx 0$ s) un pic de courant élevé lors de l'application du potentiel. Ce pic est dû à la **double couche électrique** qui se forme rapidement à l'interface électrode/solution et à la **réduction initiale rapide des ions  $Zn^{2+}$**  présents à proximité immédiate de l'électrode.

Cette phase est suivie d'une diminution rapide du courant (**quelques millisecondes à secondes**), typique d'un appauvrissement local en ions  $Zn^{2+}$ . Cela correspond à la **diffusion** des ions  $Zn^{2+}$  depuis la solution vers l'électrode, conformément à la loi de Cottrell.

À mesure que le temps augmente, le courant **tend vers une valeur quasi-stable** si la concentration en  $Zn^{2+}$  est bien maintenue. Cette valeur représente le **courant de diffusion limité**, où la vitesse de dépôt est uniquement contrôlée par l'apport diffusif des ions

### II.3.2.2.b Chronoampérométrie pour le nickel

De la même manière, une chronoampérométrie a été réalisée pour les ions  $Ni^{2+}$  à un potentiel fixe de  $-0.85V$ , afin d'observer la cinétique de dépôt du nickel. La **figure II.7** montre comme pour le zinc, une augmentation rapide du courant au début de l'expérience, suivie d'une phase de diminution puis de stabilisation indiquant un recouvrement du platine par la diffusion des ions  $Ni(II)$ .

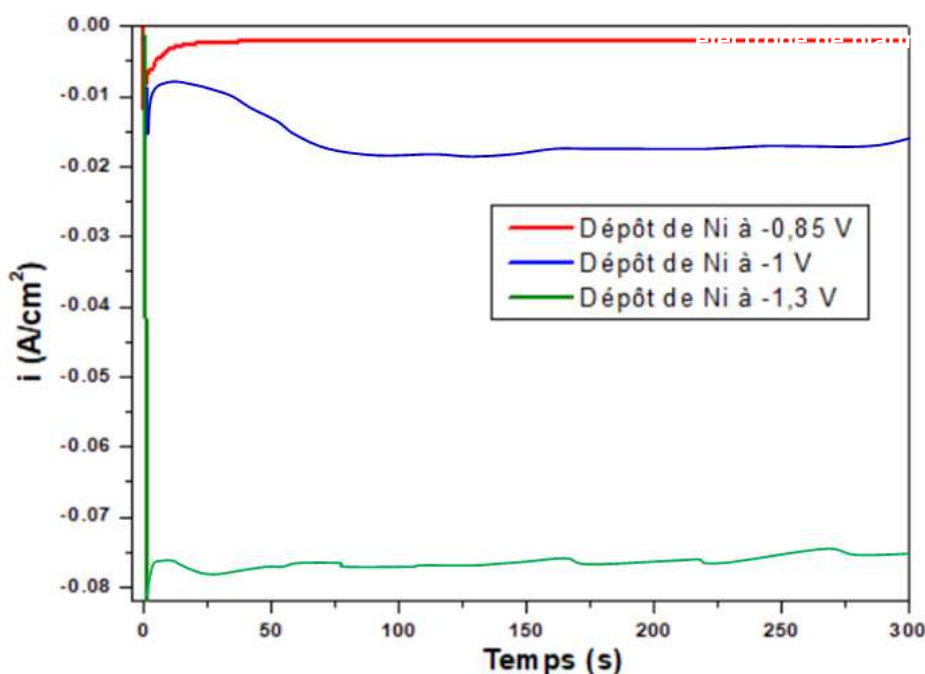


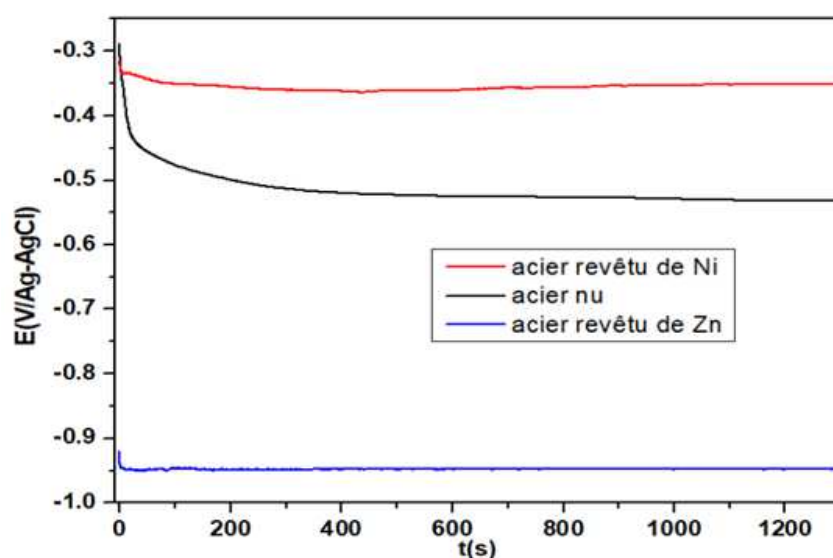
FIGURE II.7 : Courbes de chronoampérométrie de l'électrodéposition du nickel

## II.3.3 Etude électrochimique de corrosion

### II.3.3.a Mesures OCP

La **figure II.8** présente les variations du potentiel à circuit ouvert (OCP) des échantillons acier nu, revêtement de zinc et revêtement de nickel durant 30 min d'immersion dans  $NaCl$  à 3% en poids. Ces courbes de potentiel à circuit ouvert (OCP) présentent une allure similaire pour l'acier revêtu de zinc et de nickel. L'OCP (ou potentiel de corrosion,  $E_{corr}$ ) diminue rapidement dans les

premières heures et tend à se stabiliser à une valeur quasi-stationnaire. Cette allure indique une dissolution spontanée de l'échantillon. La valeur de l'OCP de l'acier avoisine  $-0,52$  V/Ag-AgCl, celle de l'acier revêtu de zinc affiche une valeur de potentiel nettement plus négative ( $-0,95$  V/Ag-AgCl) ce qui traduit un comportement anodique. Cela indique que le zinc agit comme anode sacrificielle, se corrodant préférentiellement pour protéger l'acier sous-jacent. À l'inverse, le revêtement en nickel présente un OCP plus noble ( $-0,35$  V/Ag-AgCl), que celui de l'acier nu, reflétant une meilleure résistance à la corrosion. Toutefois, contrairement au zinc, le nickel ne protège pas l'acier en cas de fissure du revêtement, car il ne joue pas de rôle sacrificiel.

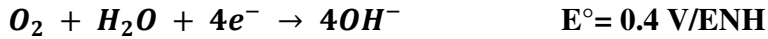


**FIGURE II.8 :** Evolution du potentiel de corrosion de l'acier nu et revêtu durant 30 min d'immersion dans NaCl à 3%.

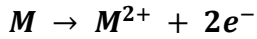
### II.3.3.b Méthodes de Tafel

La méthode de Tafel repose sur l'étude des courbes de polarisation, en représentant le potentiel électrochimique ( $E$ ) en fonction du logarithme du courant ( $\log i$ ). Elle offre la possibilité de décrire la dynamique des réactions de corrosion et d'apprécier l'efficacité des revêtements. La **figure II.9** regroupe les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier nu et des revêtements de Zn et Ni, obtenues à vitesse de balayage de  $1$  mV/s après 30 min d'immersion dans NaCl à 3%. Le tracé est effectué à partir des potentiels cathodiques ( $-300$  mV/OCP) vers les potentiels anodiques. Il est composé de deux branches :

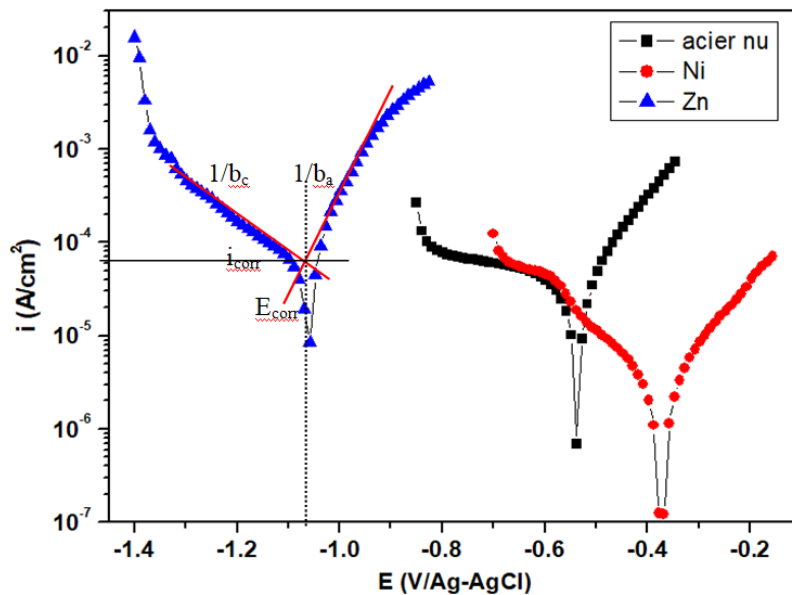
- branche cathodique ( $|i_c| \gg i_a$ ) correspondant à la réaction de réduction de  $O_2$  selon :



- branche anodique ( $|i_c| \ll i_a$ ) correspondant à la dissolution du métal de surface :



Les paramètres cinétiques extraits de ces courbes sont regroupés dans le **tableau II.6**. La courbe de Tafel de l'acier présente un profil symétrique proche du potentiel de corrosion situé autour de -0,53 V. Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) ainsi que la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) de l'acier indiquent une corrosion relativement élevée par rapport au nickel, ce qui indique que l'acier nu est plus réactif en milieu électrolytique. En l'absence de revêtement protecteur, il est donc fortement sujet à la corrosion. Cela confirme sa faible durabilité dans les environnements agressifs.



**FIGURE II.9** : Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier nu et des revêtements de Zn et Ni obtenues après 30 min d'immersion dans NaCl à 3%.

La courbe de Tafel du zinc se distingue par un potentiel très négatif, proche de -1,1 V comme la l'indique la **figureII.9**. Ce faible potentiel indique que le zinc est un métal très réductible, agissant comme anode sacrificielle. Il se corrode préférentiellement pour protéger le métal sous-jacent, en particulier l'acier. Bien que sa densité de courant soit relativement élevée, cette propriété est bénéfique puisqu'elle assure une protection cathodique efficace contre la corrosion de l'acier.

Pour le nickel, la courbe montre une activité électrochimique réduite. Le potentiel de corrosion est plus noble, situé vers -0,3 V et la densité de courant de corrosion est significativement plus faible. Ce comportement traduit une bonne résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche passive à la surface du dépôt de nickel. Ce revêtement agit comme une barrière physique et ralentit les échanges ioniques, prolongeant ainsi la durée de vie du substrat métallique.

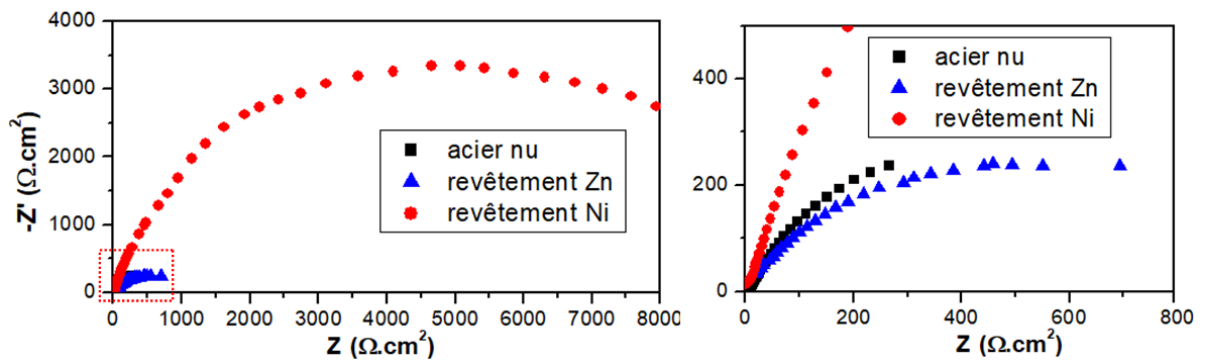
Le tableau ci-dessous résume les principaux paramètres obtenus à partir des courbes de Tafel pour les différents matériaux étudiés (acier nu, zinc, nickel), en utilisant la technique du potentiel mixte (intersection des pentes cathodique et anodique à  $E_{corr}$ ). Les valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), de la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) ainsi que de la vitesse de corrosion ont été extraites à l'aide du logiciel d'analyse électrochimique. Ces résultats permettent de comparer l'efficacité des dépôts métalliques dans la protection contre la corrosion.

| Matériau | $E_{corr}$ observé<br>(V/Ag-AgCl) | $E_{corr}$ calculé<br>(V/Ag-AgCl) | $i_{corr}$<br>(A/cm <sup>2</sup> ) | $V_{corr}$<br>(mm/an) |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Acier nu | -0,535 V                          | -0,539 V                          | $1,955 \times 10^{-5}$             | 0,2357                |
| Zinc     | -1,060 V                          | -1,054 V                          | $4,676 \times 10^{-5}$             | 0,6214                |
| Nickel   | -0,369 V                          | -0,371 V                          | $2,019 \times 10^{-5}$             | 0,2154                |

**TABLEAU II.6** : Paramètres électrochimiques extraits des courbes de Tafel pour les différents matériaux.

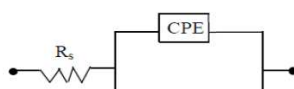
### II.3.3.c Mesure d'impédance électrochimique

Afin d'étudier le comportement cinétique de l'interface, des mesures d'impédance ont été réalisées sur l'acier nu et sur l'acier revêtu de Zn et Ni après 30 min dans NaCl à 3% en poids. Les diagrammes ont été tracés dans la gamme de fréquence de 100 KHz à 10 mHz avec une amplitude de 10 mV. Les diagrammes de Nyquist obtenus sont regroupés dans la figure suivante (**FIGURE II.10**). Ces diagrammes sont représentés en coordonnées de Nyquist et corrigés de la chute ohmique en retranchant la résistance de la solution,  $R_s$ , des valeurs de la composante  $Z_{Réelle}$  de l'impédance:  $Z_{corrigée} = Z_{Réelle} - R_s$  avec,  $R_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_{Réelle}(\omega)$



**FIGURE II.10** : Diagramme d'impédance de l'acier en représentation de Nyquist au potentiel de corrosion, Agrandissement hautes fréquences.

Les diagrammes sont composés d'une seule boucle capacitive, liée au transfert de charge. Les valeurs des paramètres électriques de la boucle capacitive HF, rassemblés dans le **tableau III.7**, ont été obtenus après ajustement des diagrammes avec le circuit électrique équivalent simple (**FIGURE II.11**), appelé circuit de Randels qui est composé de la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ), en série avec une résistance de transfert de charges ( $R_{tc}$ ) qui est parallèle à une pseudo-capacité (CPE).



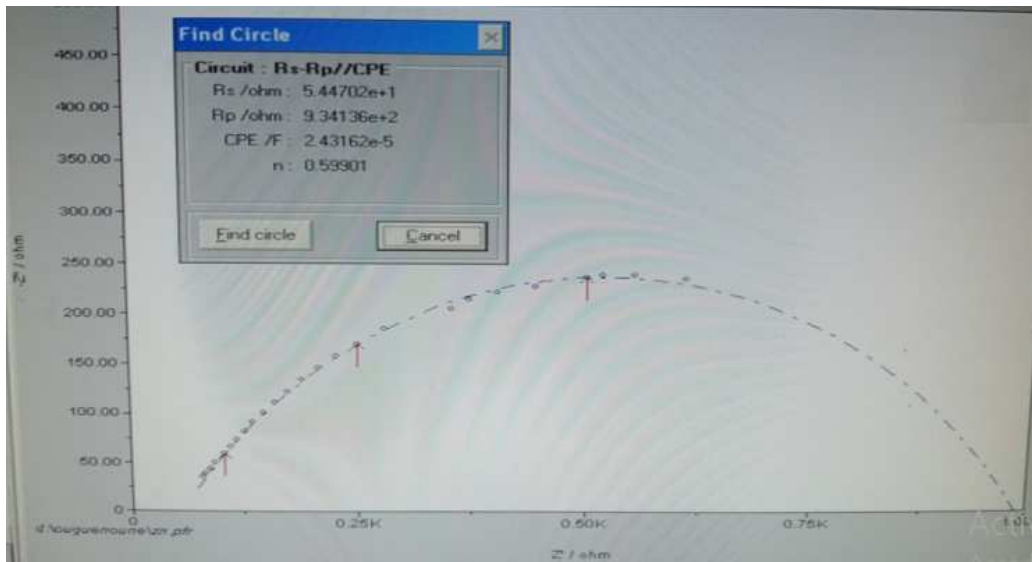
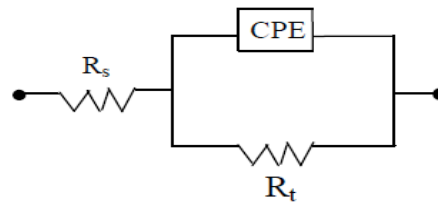


Figure II.11 : Circuit électrique équivalent modélisant l'interface des échantillons d'acier, exemple d'analyse de diagramme par le logiciel FRA

| Acier                      | nu     | Revêtu de Zn | Revêtu de Ni |
|----------------------------|--------|--------------|--------------|
| $R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )    | 25,54  | 54,47        | 76,53        |
| $R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ ) | 815,33 | 934,14       | 10194,2      |
| CPE ( $\mu F.cm^{-2}$ )    | 29,6   | 24,32        | 20,23        |
| n                          | 0,73   | 0,60         | 0,73         |

TABLEAU II.7 : Valeurs des paramètres électriques obtenus à partir d'un circuit équivalent  $R_s-R_{tc} //CPE$



# **Conclusion générale et perspectives**

## Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié les mécanismes de protection anticorrosion de l'acier par dépôt électrolytique de deux métaux couramment utilisés en industrie : le zinc et le nickel. Cette étude a combiné une approche théorique sur les phénomènes de corrosion et les principes de protection, une analyse expérimentale des procédés de traitement de surface, ainsi qu'une investigation électrochimique visant à caractériser la réduction des ions  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ .

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence les rôles spécifiques de chaque métal :

- Le **zinc** agit principalement comme **anode sacrificielle**. Il se corrode préférentiellement à l'acier, même si le revêtement est localement endommagé. Ce mécanisme rend le zinc particulièrement efficace dans les environnements humides et salins. Toutefois, le dépôt de zinc nécessite une polarisation plus négative, et la qualité du dépôt dépend fortement de la préparation de surface et de la composition du bain.
- Le **nickel**, quant à lui, assure une **protection par barrière**. Il forme un revêtement dense, brillant et chimiquement plus stable, qui empêche l'accès des agents oxydants à l'acier. Son potentiel de réduction étant plus positif que celui du zinc, son dépôt est plus facile à contrôler et donne généralement une finition esthétique de haute qualité. En revanche, il n'offre pas de protection cathodique en cas de défaut dans le revêtement.

L'étude **électrochimique** menée sur une électrode de platine a permis d'identifier les potentiels de réduction caractéristiques pour chaque ion métallique. Les courbes de voltamétrie cyclique ont confirmé que le **zinc** se réduit à un potentiel plus négatif que le **nickel**, ce qui est cohérent avec leur position respective dans la série électrochimique. La méthode de Tafel a également fourni des informations sur la cinétique de corrosion, et a permis de comparer les vitesses de corrosion des deux revêtements. Par conséquent on trouve que le nickel protège mieux que le zinc.

Par ailleurs, les **analyses des bains électrolytiques** ont révélé l'importance du contrôle régulier de la concentration en ions métalliques et du pH. Un bain déséquilibré compromet l'efficacité du dépôt, comme observé lors de l'absence de virage colorimétrique avec l'EDTA pour le bain de zinc.

L'essai de corrosion au brouillard salin a confirmé la performance des deux types de revêtements. Le dépôt de zinc a montré une bonne tenue dans un environnement agressif, tandis que le nickel a présenté une meilleure résistance superficielle, sans traces visibles d'oxydation.

## Perspectives et recommandations

- La densité de courant, la température et le temps de dépôt influencent directement l'épaisseur et la structure du dépôt. Des conditions mal maîtrisées donnent un revêtement fragile. Il faut donc maintenir des plages de travail bien définies pour garantir un dépôt compact et uniforme.
- Des traitements comme la passivation (avec ou sans chrome) ou l'application d'un vernis protecteur améliorent significativement la résistance à la corrosion en créant une barrière supplémentaire contre l'humidité et l'oxygène.
- Les alliages Zn-Ni offrent une bien meilleure protection que le zinc seul. Il est aussi possible d'ajouter des particules céramiques (comme SiC) pour renforcer la dureté du dépôt. Ces techniques rendent les revêtements plus performants, surtout en milieu agressif.
- Un chauffage contrôlé (habituellement entre 120°C et 200°C pour une durée de 30 à 60 minutes) aide à réduire les tensions internes du dépôt, optimiser l'accroche métal/substrat et parfois encourager la création d'une couche passive défensive, particulièrement dans le cas des dépôts alliés Zn-Ni. Cette procédure améliore la pérennité du revêtement, particulièrement dans des conditions de corrosion.



# Références

## Références

---

- [1] K. M. e. M. SCETAR, Chapitre 10 - Additifs, auxiliaires et revêtements pour les matériaux d'emballage, Zagreb, Croatie: ISTE Group, 2022.
- [2] B. Einar, Corrosion and protection, Trondheim, Norway: Springer, 2003.
- [3] F. M., corrosion et protection des métaux, Paris: Dunod, 2009.
- [4] R. C., oxydoréduction-électrochimie, thermodynamique et cinétique, Paris: Éditions Ellipses, 2021.
- [5] I. Dieter, corrosion and surface chemistry of metals, LAUSANNE, SWITZERLAND: EPFL Press, 2003 .
- [6] N. P. C. R. M. W. Bernard Normand, prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique, LYON, LAUSANNE, SUISSE: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [7] J. Levasseur, «Le zinc, propriétés et applications,» *Matériaux & Techniques*, vol. 81, n° 16, p. 43, 1993.
- [8] D. G. Barceloux, *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, vol. 37, n° 12, pp. 239-258, 1999.
- [9] B. P. M. R. e. J. S. Jacques GRILLIAT, «NICKEL : PROPRIÉTÉS,» Encyclopædia Universalis France, 29 janvier 2025. [En ligne]. Available: <https://www.universalis.fr/encyclopedie/nickel/2-proprietes/>.
- [10] «Les applications du nickel-SLN,» eramet, [En ligne]. Available: <https://sln.eramet.com/sln/notre-chaine-de-valeurs/nos-produits-nickel/les-applications-du-nickel/>.
- [11] T. W. Swaddle, Applied inorganic chemistry, 1990.
- [12] M.-G. Olivier, Electrochimie et applications, 2009.
- [13] G. A. DI BARI, «Electrodeposition of nickel,» chez *modern electroplating*, 2000, pp. 79-114.
- [14] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.), New York: Wiley (2001).
- [15] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993) 553. ISBN 2-88074-245-5.
- [16] Macdonald, D. D. *Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 51(8-9), (2006) 1376-1388. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.107>