# COMPORTEMENT A LA CORROSION DES REVETEMENTS A BASE DE NICKEL ET DE CHROME SUR DES SUBSTRATS DE CUIVRE

# S. MARMI, A. CHALA, H. MARMI, C. SIAD

Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications Université de Biskra, BP 145 RP, 07000 Biskra s.marmi9@gmail.com

# **RESUME**

Le besoin d'améliorer les revêtements pour une meilleure résistance à la corrosion a permis le développement des dépôts électrolytiques composites par l'incorporation de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  dans la structure du nickel.

L'objet de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des dépôts composites nickel-chrome sur un substrat en cuivre afin d'étudier leurs comportement à la corrosion. Ces dépôts sont obtenus à partir de bains de watts d'électrodéposition.

La caractérisation est faite par des méthodes conventionnelles telles que la diffraction des RX, la microscopie électronique à balayage MEB et l'EDS.

Les tests de corrosion ont été faits dans une solution de 3,5% NaCl. Les techniques utilisées sont celles de la polarisation et de l'impédance. Les résultats obtenus ont révélé une résistance à la corrosion élevée des dépôts composites.

MOTS CLES: Corrosion, nickel - chrome, électrodéposition.

#### 1 INTRODUCTION

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal. Le principe de réalisation d'un dépôt électrolytique est simple : la pièce à recouvrir est placée dans un bac à électrolyse pour jouer le rôle d'une cathode sur laquelle viennent se déposer des ions métalliques. L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique et cela, aussi bien en ce qui concerne sa structure que ses propriétés. Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont la résistance à la corrosion.

# 2 PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les dépôts composites ont été réalisés sur des échantillons de cuivre. Les éprouvettes sont de forme cylindrique de 40 mm de longueur et de 3 mm de diamètre. Elles sont utilisées comme cathode. L'anode est une pièce de nickel pur (99,99 %). L'électrodéposition est réalisée à une température de 44 °C dans une solution contenant : NiCl $_2$ -6H $_2$ O 40 g/l ; NiSO $_4$ -6H $_2$ O 240 g/l ; acide borique 30 g/l et Cr $_2$ (SO $_4$ ) $_3$ ; 6H $_2$ O. Le pH de cette solution est égal à 4.4. La densité de courant utilisée est de 4 A/dm $^2$  [1].

Les substrats ont été polis mécaniquement avec des papiers abrasifs (600,800, 1000 et 1200) puis traités chimiquement avant le dépôt [2]. Après ces étapes de prétraitement, les

substrats ont été nettoyés dans l'acétone puis rincés à l'eau distillée.La distance entre l'anode et la cathode est maintenue à 2 cm pour assurer l'uniformité de dépôt.

L'adhérence représente la caractéristique la plus recherchée par les opérateurs dans le domaine des revêtements des métaux. Dans le cas présent, elle a été contrôlée par l'essai de choc thermique. Des échantillons de cuivre revêtu d'un dépôt électrolytique de Nickel ont été chauffés dans un four à une température de 250 °C pendant 10 min, puis trompés dans l'eau à température ambiante. Le décollement ou la fissuration des dépôts sont la preuve d'une mauvaise adhérence.

L'intérêt des méthodes électrochimiques tient au fait qu'il est possible en quelques heures de réaliser plusieurs essais, dont les principes sont basés sur la mesure des courants i en fonction de la variation de la tension appliquée à l'échantillon. La courbe de polarisation dans un milieu aqueux est la somme de deux réactions électrochimiques [3] :

- sur la courbe cathodique, celle de la réduction des ions,
- sur la courbe anodique, celle de l'oxydation.

Les mesures électrochimiques sont effectuées au moyen d'un ensemble Voltalab Radiometer Analytical, constitué de potentiostats PGP201 et PGZ301 (muni d'un analyseur de fréquences) pilotés par le logiciel Voltamaster 4.0.

Pour la détermination de la courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat, une source de courant

qui, au moyen d'un amplificateur, maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égal à la valeur désirée par l'opérateur. Le potentiostat utilisé, de type PGP201, est relié directement à un ordinateur équipé d'un logiciel (Voltamaster4) qui sert à tracer et traiter les courbes I=f (E). Le milieu est une solution à 3.5% NaCl.

Le logiciel VoltaMaster4 permet notamment de calculer l'important paramètre appelé taux de corrosion ( $T_{Corr}$ ) selon la formule suivante [4] :

$$T_{corr} = 0.00327 \frac{i_{corr} M}{n \rho}$$

Et la résistance de polarisation  $(R_p)$  selon la formule de Stren - Geary [5]:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.3 \times i_{corr} (b_a + b_c)}$$

Avec i<sub>corr</sub> la densité de courant de corrosion, M la masse équivalente du matériau qui se corrode et ρ sa masse volumique. Le choix des potentiels de dépôt pour l'élaboration des couches minces de Ni-Cr par voltamètre s'est fait à partir d'expériences de pot : linear avec les substrats comme électrodes de travail. À pH constant, cette gamme de potentiels va de -0.5 V à -0.1 V/ECS (ECS : électrode au calomel saturé). Car, au-delà, le dégagement d'hydrogène gazeux devient perceptible et conduit à des dépôts pulvérulents. Ainsi, nous avons choisi des valeurs de potentiels de dépôt en mode potentiostat dans la zone la plus cathodique par rapport au pic de changement de pente de la courbe de pot : linear.

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées au potentiel en circuit ouvert dans un domaine de fréquence allant de 10<sup>5</sup>-10<sup>-2</sup> Hz, avec une tension sinusoïdale d'amplitude 10 mV, et avec 10 points de mesure par décade.

Les dépôts réalises ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM-6390 LV au niveau du Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications à l'Université de Biskra.

Pour identifier les structures cristallines des couches minces, la synthèse de diffraction des rayons X a été effectuée au niveau du même laboratoire à l'aide d'un diffractomètre de type BRUKER-AXS type D8, en utilisant le rayonnement  $CuK_{\alpha}$  avec  $\lambda = 1.5406$  Å.

Entre autre, l'épaisseur de la ligne de diffraction peut être reliée à la taille des cristallites, selon l'équation de Debby-Scherrer [6]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où:

D(Å): taille des particules

K : Facteur de forme de valeur 0,9

1 (Å): Longueur d'onde rayon X incident.

b (rad): Largeur totale à mi-hauteur du pic (FWHM)

q : Angle de Bragg du pic de diffraction

La mesure de la microdureté a été effectuée par la méthode de Vickers à l'aide d'un Microduromètre de type Wolpert Wilson Instruments model 402UD.

#### 3 RESULTATS ET INTERPRETATIONS

# 3.1 La morphologie

La figure 1 montre les différentes morphologies obtenues par le microscope électronique à balayage des couches électrolytiques de Ni-Cr sur les substrats de cuivre. On remarque que la morphologie évolue différemment selon la concentration de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  (0, 23.3 ml/l, 33.3 ml/l et 53.3 ml/l).

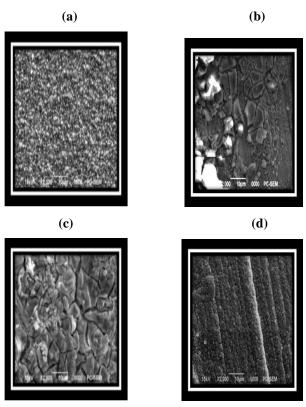


Figure01: Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-Cr (a) Nickel pur (b) 23,3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$ , (c) 33,3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  (d) 53,33 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$ 

Pour un film de nickel pur (figure 1-a), la structure métallique est de type homogène et compacte et ne présente aucune anomalie ou dendritiques. La figure (1-b) présente les films Ni-Cr déposés à une concentration de 23,3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ . La morphologie de la surface dans ce cas se trouve à faible homogénéité avec des fissures et des grains de forme cubique. La taille moyenne des grains est comprise entre 0.06 - 0.03 µm. L'image obtenue d'un film mince de Ni-Cr déposé à une concentration de 33.3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  est présentée dans la figure (1-c). La morphologie est composée de grands nœuds de type et de structures homogènes, compactes et très brillants.

L'augmentation de la concentration de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  jusqu'à 33.3 ml/l conduit à une augmentation de la taille de grains. Les petites cristallites sont regroupées en nœuds plus grands avec une taille moyenne variant entre 0.04  $\mu$ m et 0.045  $\mu$ m.

Enfin, l'examen de la microstructure du film résultant du bain à 53,33 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  (figure 1-d) montre à nouveau une structure homogène et compacte ce qui laisse penser que cette concentration est la concentration optimale.

#### 3.2 Structure cristalline des couches minces de Ni-Cr

L'analyse des spectres des rayons X a confirmé aussi la formation des dépôts composites Ni- Cr. L'orientation des cristaux dans les dépôts dépend très fort de la composition du bain de nickelage.

Le dépôt de nickel pur montre des orientations préférentielles des pics (111), (200) et (220) (figure 2-B).

Les pics de diffraction des rayons X des couches minces de Ni-Cr déposées à 6.6 ml/l ; 13.3 ml/l ; 23.3 ml/l; 33.3 ml/l et 53.3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ; 6  $H_2O$ , sont indiqués sur les figures (2-C, D, E, F et G).

En présence du  $Cr_2(SO_4)3$ ; 6  $H_2O$  dans le bain de nickelage, l'orientation préférentielle des cristaux de Ni change, le pic de diffraction (200) diminue, tandis que le pic (111) augmente en intensité par rapport au dépôt de Ni pur (fig. 2.a). On constate une diminution remarquable des intensités des pics avec l'augmentation de la concentration de  $Cr_2(SO_4)3$ ; 6  $H_2O$ .

Ceci est dû probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur [7, 8]. Les pics de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  sont difficilement détectables pour toutes les concentrations de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$ .

Les diffractogrammes précédents montrent que la structure est bien cristalline et elle est de type CFC pour le dépôt (6.6 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$ ) fig. (2.C). L'augmentation de la concentration de chrome a conduit à une diminution les intensités des pics de Nickel et fait apparaître les pics de chrome (fig. (2-D). On peut aussi remarquer pour le dépôt 13.3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  une diminution importante des intensités des pics qui est probablement dû à une structure compacte par rapport aux autres dépôts.

Enfin, l'augmentation de la concentration de chrome a conduit à une meilleure cristallisation dans le dépôt 53.3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  (fig. 2-f). Un résultat qui vient confirmer les résultats obtenus par MEB.

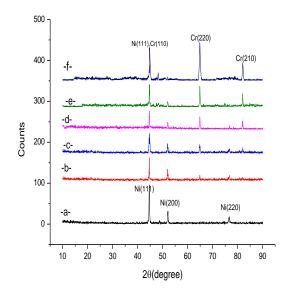


Figure 02: Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-Cr (a) Nickel pur (b) 6.6 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$ , (c) 13.3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$ . (d) 23.3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$ , (e) 33.3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$ , (f) 53.3 ml/l de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$ 

Ces résultats sont en concordance avec les résultats de la littérature qui ont indiqué un changement de l'orientation préférentielle de la matrice comme résultat des changements dans le mécanisme de la déposition du métal

En ce qui concerne la taille des grains de nickel pour les dépôts composites obtenus calculée à partir de la largeur du pic de diffraction, on a observé qu'elle est influencée par la concentration de chrome. Avec l'augmentation de la concentration de Cr dans le bain de nickelage, on observe une diminution de la taille des grains de nickel (60 nm pour le Ni pur, 50 nm pour Ni-6.6 ml/l Cr, 38 nm pour Ni-13.3 ml/l Cr, 36 nm pour Ni-23.3 ml/l Cr, 32 nm pour Ni-33.3 ml/l Cr et 42 nm pour Ni-53.3 ml/l Cr).

Même si les changements dans la taille des grains ne sont pas significatifs, on observe une tendance de diminution qui peut être corrélée avec le changement de la compétition entre la nucléation et la croissance des cristaux en présence du Cr.

# 3.3 Résultats de la polarisation électrochimique

Les courbes de polarisation tracées dans l'intervalle de potentiel de circuit ouvert (-500 my, -100 my) (figure 3) ont

permis d'obtenir, par interprétation Tafel, les paramètres cinétiques du processus de corrosion présentés dans le tableau 1.

L'analyse des paramètres obtenus par l'interprétation des courbes de polarisation a mis en évidence des valeurs ECorr moins négatives, une valeur icorr plus petite, une valeur Rp plus grande et une diminution progressive du taux de corrosion jusqu'à une valeur minimale correspondant à une concentration de 53.3 ml/l de  $\rm Cr_2(SO_4)_3$ ;  $\rm 6H_2O$  (figure 4) qui occupent les pores du revêtement, conduisant ainsi à la réduction des attaques par piqûres des anions agressifs de chlore.

Suite aux observations à l'œil nu des échantillons après immersion dans une solution à 3.5 % NaCl, et vue la nature du revêtement de nickel sur cuivre (revêtement cathodique), ces résultats nous indiquent une activité électrochimique réduite et une résistance à la corrosion plus grande dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Ni pur, étant confirme l'effet bénéfique de l'incorporation du Cr dans la matrice de Ni.

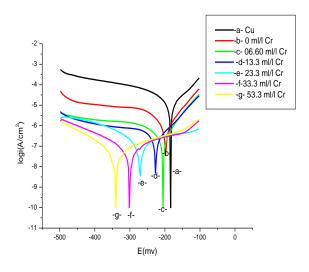


Figure 03: Courbe de polarisation correspondant à la corrosion des dépôts composition en solution 3.5% NaCl; vitesse de balayage 1mv/S

Tableau 01 paramètres cinétiques du processus de corrosion des revêtements composites

Concentration de Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; 6H <sub>2</sub> O (ml/l)	E <sub>Corr</sub> (mv)	i <sub>corr</sub> (μA/Cm <sup>2</sup> )	$R$ $(K\Omega.Cm^2)$	T <sub>corr</sub> (μm/an)
Cu	-188	9.5402	1.19	111.5
0	-201.04	0.7834	12.04	9.162
6.6	-209.9	0.3414	49.57	3.993
13.3	-230.2	0.1975	57.01	2.310

23.3	-274.8	0.14568	168.35	1.704
33.3	-304.8	0.0945	347.09	1.105
53.3	-344.6	0.048602	449.26	0.5685

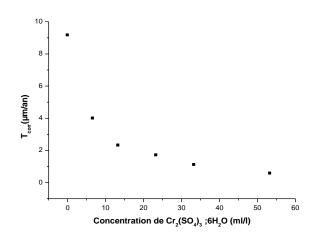


Figure 04: Taux de corrosion des éprouvettes revêtues en fonction de la concentration de Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 6H<sub>2</sub>O

# DETERMINATION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION

Pour déterminer la résistance à la corrosion nous avons enregistré les courbes de polarisation dans le domaine de potentiel de - 500 mV - 100 mV. Nous avons calculé l'inverse de la pente obtenue par la linéarisation des courbes. Les valeurs des résistances de polarisation pour les différents dépôts sont présentées dans la figure 5.

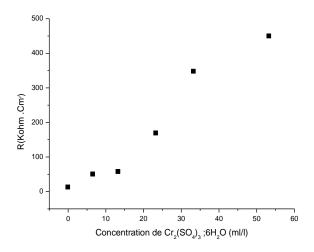


Figure 05 : résistance à la corrosion des éprouvettes revêtues en fonction de la concentration de Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 6H<sub>2</sub>O

# 3.4 Résultats de l'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique en mode

potentiostatique ont été effectuées pour caractériser le comportement électrochimique du revêtement de Ni et Ni - Cr sur des échantillons de Cu en milieu de chlorure de sodium  $3.5\,\%$ .

Les figures 6 représentent les diagrammes d'impédance électrochimique de échantillons Cu avec les dépôts Ni et Ni –Cr pour différents concentration de Cr. On observe une augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge Rt, pendant que la capacité de la double couche C<sub>d</sub> diminue par rapport au dépôt de Ni pur, ce qui peut être expliqué par la diminution de la surface active en contact direct avec le milieu corrosif, comme résultat de l'incorporation des particules, ou par la croissance de l'épaisseur de la couche de produits de corrosion. Les variations des valeurs de la résistance et de la capacité de la double couche Rt et C<sub>d</sub>, suggère un développement de la couche de produits corrosion qui se forme pendant les temps longs de mesure et qui augmente la résistance à la corrosion.

Les résultats d'impédance sont en concordance avec les résultats extraits des courbes de polarisation, les meilleures valeurs étant observées dans le cas des dépôts composites Ni-Cr, pour la concentration de 53.5 ml/l Cr. Les résultats de la résistance de polarisation (Rp) sont calculés comme la somme  $R_{\rm s}\!+\!R_{\rm t}$ 

Table 02 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'impédance, dans une solution de NaCl 0.6 M, pour le Ni et Ni-Cr

Concentration de $Cr_2(SO_4)_3$ ; $6H_2O (ml/l)$	$R_s$ $(\Omega.cm^2)$	$R_{ct}$ $(k\Omega.cm^2)$	$C_d$ ( $\mu F/cm^2$ )	η			
Cu	2	0.984	28.804	/			
0	4	4.427	8.992	77.772			
6.6	148	4.822	4.307	79.054			
13.3	22	9.000	1.118	89.066			
23.3	3	14.977	0.155	93.4299			
33.3	50	35.462	0.224	97.225			
53.3	163	369.4	0.0754	99.7265			

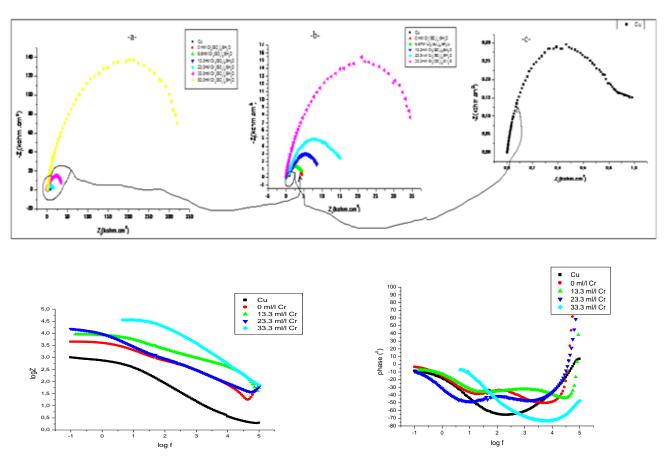


Figure 06 : Diagrammes d'impédance du Ni et Ni- Cr dans une solution de NaCl 0.6 M. (a, b et c) en représentation de Nyquist ( (a) Ni-Cr (b) (0-53.5 ml/l) Cr et (c) Cu (d et e) en représentation de Bode

L'efficacité d'addition de la corrosion de cuivre est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge Rt selon la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{R_t(D/cuivre) - R_t(cuivre)}{R_T(D/cuivre)}$$

Où  $R_t$  (D/cuivre) et  $R_t$  (cuivre) sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge de cuivre avec et sans dépôt.

Ce qui est confirmé par la présence d'une seule constante de temps sur les diagrammes de Bode en fonction de l'angle de phase (Figure 6.c). Sur le diagramme de Bode en fonction du module (Figure 6.b), nous remarquons l'augmentation de la résistance de transfert ( $R_{ct}$ ) en fonction de l'augmentation de la concentration de Cr. La taille de la boucle augmente avec l'addition de Cr jusqu'à la concentration 53.33 ml/l, où on atteint une valeur maximale de la Rt (369.4 kOhm.cm2) à laquelle correspond la meilleure efficacité (99.7265%) et la plus faible capacité de la double couche (0.0754  $\mu$ F/cm).

# CIRCUITS ELECTRIQUES EQUIVALENTS

Pour simuler le comportement électrochimique, les diagrammes d'impédance peuvent être ajustés de façon satisfaisante et l'interface électrochimique peut être représentée par un circuit équivalent simple (Figure 7). Les spectres d'impédance ont été ajustés avec le logiciel Zview. Ce circuit équivalent a été aussi vérifié dans la littérature [9-12].

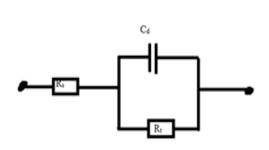


Figure 07: Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser l'interfacemétal/ solution

# 3.5 Résultats de la dureté

Ces résultats montrent que, les revêtements préparés à partir du bain choisi possèdent une bonne dureté, et l'addition de particules liquides  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  dans la matrice de nickel augmente la microdureté d'où la fragilité des revêtements. Cette augmentation est due essentiellement à

l'hétérogénéité du revêtement, et par conséquent améliore les propriétés mécaniques des dépôts

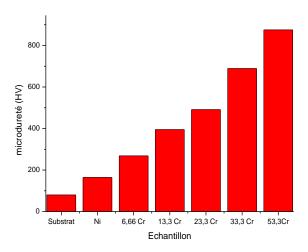


Figure 08: Variation de la microdureté des dépôts composites élelectrodéposés

#### 4 CONCLUSION

L'électrodéposition des alliages électrolytiques de Ni-Cr a été effectuée par la chrono ampérométrie pour examiner la dépendance de la structure, la composition, la propriété électrique et morphologique à différentes concentrations de chrome.

Aux concentrations de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  égale à 23.3 ml/l on a observé une structure amorphe à mesure que le contenu de Cr dans le dépôt est augmenté. Les études par MEB des alliages de Ni-Cr ont indiqué une augmentation de la taille des grains avec une augmentation de la concentration de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$  dans le bain de dépôt et que l'épaisseur a varié entre 150 nm jusqu'à environ 25 nm.

Les propriétés des alliages de Ni-Cr ont été fortement influencées par la concentration de  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $6H_2O$ . Les études de pot : linear ont indiqué la variation de la polarisation inter faciale au différents contenus de chrome dans le bain de solution.

La Résistance à la corrosion était grande dans le cas des dépôts composites par rapport au dépôt de Ni pur, étant confirmé l'effet bénéfique de l'incorporation du Cr dans la matrice de Ni. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une concentration de 53.33 ml/l de Cr.

La diminution du taux de corrosion est due à l'incorporation des particules de Cr dans les pores du revêtement.

Les mesures de la microdureté sur les différents revêtements éléctrodéposés ont révélé une bonne dureté, qui augmente avec l'augmentation du Cr dans la matrice métallique. Cette augmentation est due essentiellement à l'hétérogénéité du revêtement.

# REFERENCES

- [1] J. K. Dennis, T. E. Such, in: Nickel chromium plating, Butterworth & Co. Publishers Ltd, London, 1972, Ch. 4 and 5.
- [2] S. Zhao, E. Wäckelgård, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90, 2006, p. 243-261.
- [3] M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 56.
- [4] Manuel de VoltaMaster 1-Version 3.04 (RADIOMETER, Copenhagen).
- [5] A. Ciubotariu, L. Benea, M. Varsanyi, V. Dragan, J. Electrochim. Acta 53 (2008) 4557.
- [6] P. Zhang, P. S. Kim, and T. K. Sham, J. Appl. Phys. 91, 6038 (2002).

- [7] M. A. A. Valsa, thèse de doctorat, Université Babeç-Bolay, Cluy-Napoca, Roumanie et Université deFranche-Comté, Besançon, France, 2011.
- [8] W. Shao, D. Nabb, N. Renevier, I. Sherrington, J. k. Luo, International Conf. on Structural, nanocomposites, NANOSTRUC 2012, Cranfield University, UK.
- [9] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, WerkstKorros. 39 (1988) 487.
- [10] S. Manov, A.M. Lamazouère, L. Ariès, Corros. Sci. 42 (2000) 1235.
- [11] M. C. Li, M. Royer, D. Stien, Corros. Sci. 50 (2008) 1975.
- [12] T. Kosec, D.K. Merl, I. Milosev, Corros. Sci. 50 (2008) 1987.